

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUES**

**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF DE M'SILA**

**FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**MEMOIRE DE SOUTENANCE DE  
MAGISTER**

**EN PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX  
OPTION: CHIMIE DES MATERIAUX**

**Présenté par:**

**BEN AZOUZ KHEIRA**

**THEME:**

**"Effet photoélectrochimique et influence de l'étain sur les  
propriétés semi-conductrices du PbO de la plaque  
positive de l'accumulateur au plomb"**

**Soutenu le: 27/ 11/2004**

**Devant le jury composé de:**

<b>Mr: N. Chelali</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>	<b>C.U.BBA</b>
<b>Mr: A. Dakhouche</b>	<b>Maître de conférence</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>U.M.B M'sila</b>
<b>Mr: A. Merrouche</b>	<b>Maître de conférence</b>	<b>Examineur</b>	<b>U.M.B M'sila</b>
<b>Mr: A. Zouaoui</b>	<b>Maître de conférence</b>	<b>Examineur</b>	<b>U.F.A Sétif</b>

## SOMMAIRE

	<i>Page</i>
<b>INTRODUCTION</b> .....	01
 <b>CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
I.1. THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME ELECTRODIQUE Pb/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ....	03
I.2. SYSTEMES D'ELECTRODES DURANT LA POLARISATION DU Pb DANS H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	04
I.2.1. Le système d'électrode Pb/PbO /PbSO <sub>4</sub> .....	05
I.2.1.1. Mécanisme de croissance de PbO .....	05
I.2.2. Les oxydes intermédiaires de Pb .....	07
I.2.2.1. Stœchiométrie.....	07
I.2.2.2. Conductivité électrique .....	08
I.3. REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE PbO <sub>2</sub> SUR ELECTRODE LISSE IMMERGEE DANS H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	10
I.4. STRUCTURE DE LA PLAQUE POSITIVE.....	12
I.4.1. Grille.....	12
I.4.2. Couche de corrosion .....	13
I.4.2.1. Caractéristiques de la couche de corrosion .....	13
I.4.3. Masse active .....	14
I.4.3.1. Structure de la masse active .....	14
I.5. PROCESSUS IRREVERSIBLES DANS LA PLAQUE POSITIVE, AYANT LIEU AU COURS DE L'EXPLOITATION DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB .....	16
I.5.1. Les paramètres qui influent sur la DPC .....	18
I.5.1.1. Additifs dans l'alliage de la grille.....	18
I.5.1.2. Densité de la masse active.....	18
I.5.1.3. Régime de charge et décharge .....	18
I.5.2. Conditions d'apparition de la DPC.....	19
I.5.3. Mécanisme de décharge de la masse active et sa relation avec la structure de la plaque .....	19
I.5.3.1. Structure de la plaque .....	19
I.5.3.2. Processus élémentaires au cours de la décharge de la masse active .....	20
I.5.3.3. Eléments de la structure de la plaque, dans les quels ont lieu les phénomènes provoquant la DPC .....	22
I.6. GROUPE DE CONCEPTIONS TRAITANT LES CAUSES D'APPARITION DE LA DPC .....	23
I.6.1. Premier groupe conceptions .....	23
I.6.1.1 Changement de comportement de la MAP pendant les cycles de charges décharges .....	23
I.6.1.1.1. Changement de propriétés des contacts entre les agglomérats de la MAP pendant les cycles de charges décharge .....	23
I.6.1.1.2. Changement de la réactivité électrochimique de la masse active au cours. des cycles de charges décharges .....	24
I.6.2. Deuxième groupe de conceptions .....	25

I.6.2.1. Changement de la composition et des caractéristiques de la couche de corrosion au cours des cycles de charges décharges.....	25
I.6.2.1.1. Formation d'une couche barrière de PbSO <sub>4</sub> au cours des cycles de charges décharges .....	25
I.6.2.1.2. Formation d'une couche barrière de tet-PbO .....	26
I.6.2.1.3. Fissuration mécanique de la couche de corrosion .....	26
I.7. PHOTOELECTROCHIMIE SUR SEMICONDUCTEURS .....	27
I.7.1 INTRODUCTION .....	27
I.7.2. ELECTRODES SEMI-CONDUCTRICES.....	27
I.7.3. PHOTOEFFETS SUR ELECTRODES SEMI-CONDUCTRICES .....	35
I.8. INFLUENCE DE L'ETAIN SUR LA DIMINUTION PRECOCE DE LA CAPACITE .....	38
<b>CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
II .1. CELLULE ELECTROCHIMIQUE .....	40
II.1.1. ELECTRODE DE TRAVAIL .....	40
II.1.2. CONTRE ELECTRODE .....	40
II.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE .....	40
<b>II.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION .....</b>	<b>42</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>65</b>

## *INTRODUCTION*

Les accumulateurs au plomb fabriqués avec des alliages des grilles en PbSb exigent souvent un maintient fréquent à cause de la décomposition de l'eau en oxygène au pôle positif et en hydrogène au pôle négative pendant la charge dû à la diminution des surtension des dégagement de ces deux gaz. Cette diminution est la cause de la présence de l'antimoine à des teneurs plus que 2%.

Il a fallu remplacer l'antimoine par d'autres éléments assurant à la fois de bonnes caractéristiques mécaniques et de performance similaires à celles montrées par l'antimoine. Deux éléments ont fait l'objet de recherches de plusieurs chercheurs; le calcium qui a pu assurer à un certain degré des caractéristiques mécaniques meilleures, mais il a provoqué ce qu'on appelle "diminution précoce de la capacité". La capacité de l'accumulateur fabriqué avec des grilles en PbCa chute rapidement par rapport à celle de l'accumulateur avec des grilles en PbSb.

L'introduction de l'étain a donné de bons résultats vis-à-vis de la suppression des phénomènes causant la diminution précoce de la capacité (DPC). Son influence sur ces phénomènes reste ambiguë à cause de leur complexité. De plus, la teneur minimale en Sn bénéfique économiquement (vue la cherté de l'étain) et rentable de point de vue énergétique reste inconnue et contradictoire.

Le but principal de ce présent mémoire est:

- 1- d'étudier l'influence de l'étain sur le monoxyde de plomb de la couche de corrosion par la méthode photoélectrochimique,
- 2- déterminer la teneur minimale en Sn suffisante pour la suppression de la diminution précoce de la capacité.

Pour mener à bien ce travail, nous consacrons le premier chapitre à une étude bibliographique sur la théorie de l'accumulateur au plomb, phénomènes de la diminution précoce de la capacité et les principes de la photo électrochimie.

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

## I.1. THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME ELECTRODIQUE Pb/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

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/H<sub>2</sub>O est construit par Pourbaix [1] fig.1, mais le diagramme pour le système Pb/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est construit par Ruetschi et Angstadt [2], Barnes et Mathieson [3].

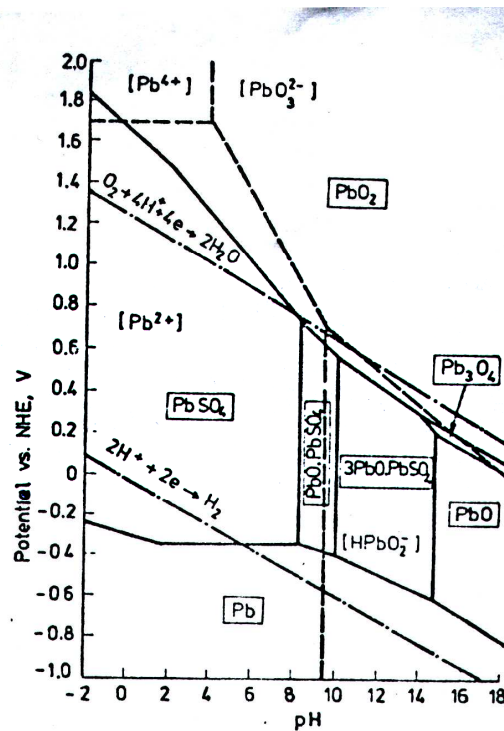


Fig.1 : Diagramme E/pH du système Pb/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 °C en présence d'ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> à une activité égale à l'unité [1].

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

Sur la fig.1 est représenté le diagramme E/pH du système Pb/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à une activité totale (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>)= 1.

## **I.2. SYSTEMES D'ELECTRODES DURANT LA POLARISATION DU Pb DANS H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Un intervalle de potentiel de 2 V a lieu entre les potentiels d'équilibre des systèmes Pb/PbSO<sub>4</sub> et Pb/PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub>. Un intérêt a été concentré sur, ces deux seuls systèmes d'électrodes qui définissent le caractère du Pb immergé dans des solutions de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Lander [4,5] et Burbank [6-8] ont établi que du tet-PbO est formé dans la couche de corrosion durant la polarisation du Pb ; ce qui est en contradiction avec ce qui sort du diagramme E/pH (fig. 1). De plus Ruetschi et Cahan [9,10] ont identifié la présence de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> dans la couche anodique malgré que  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> soit formé préférentiellement 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  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (d=3.21 Å)  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> et  $\beta$  (d= 2.79 Å) et cela a convaincu Ruetschi et Cahan de nier la formation de tet-PbO.

Pavlov et ses collaborateurs [11-13], en combinant des techniques d'analyse chimique de routine et de diffraction des rayons X ont déterminé la composition de la couche anodique à des différents potentiels entre les régions Pb/PbSO<sub>4</sub> et PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub>

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/PbSO<sub>4</sub>)*. Il est stable de -0.97 V jusqu'à -0.40V /Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, un intervalle qui termine le " *potentiel de la région de PbSO<sub>4</sub>* " ;
- (ii) *le système d'électrode d'oxyde de plomb/ sulfate de plomb (Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub>)*. Il est stable de -0.40 V jusqu'à +0.95V Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et connu comme le " *potentiel de la région de PbO* " ;

(iii) *le système d'électrode de bioxyde de plomb (Pb/PbO<sub>2</sub>)*. Celui-ci a lieu vers 0.95V /Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, contient  $\alpha$ - et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> et nommé "potentiel de la région de bioxyde de plomb".

Chacun de ces systèmes électrodiodes exerce ses propres propriétés déterminées par les phases participantes dans le système d'électrode. La formation du système Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub> a lieu soit durant la polarisation potentiostatique, soit durant la polarisation galvanostatique, mais l'étendue relative des couches de PbO et PbSO<sub>4</sub> dépend du mode de polarisation.

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

Le système d'électrode Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub> est formé entre les électrodes PbO/PbSO<sub>4</sub> et PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub>. Une inspection du diagramme E<sub>h</sub>/pH dans la fig.1 montre que cette électrode n'a pas de région de stabilité. Dans des solutions acides, les deux systèmes d'électrodes Pb/PbSO<sub>4</sub> et PbSO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> sont thermodynamiquement stables, tandis que dans des solutions alcalines, le système Pb/PbSO<sub>4</sub> est impossible. La formation du système d'électrode Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub> est donc due à la structure spécifique du dépôt anodique, qui empêche la migration des ions sulfates à la surface métallique ce qui rend la solution alcaline dans cette couche formée sur le plomb. Ce processus d'alcalinisation joue un rôle très important durant les phénomènes de décharge des électrodes Pb/PbSO<sub>4</sub> et PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> des accumulateurs au plomb.

## **I.2 .1. Système d'électrode Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub>**

### **I.2.1.1. Mécanisme de croissance de PbO**

Le système d'électrode Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub> est formé lorsqu'une électrode en plomb est immergée dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et polarisée dans l'intervalle de potentiel : -0.40 à +0 .95 V par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pavlov et Iordanov [13] ont étudié la relation entre l'épaisseur des couches de PbO et PbSO<sub>4</sub> et la quantité d'électricité passée à travers le système. Il a été établi, qu'une couche de PbSO<sub>4</sub> était initialement formée, et plus le potentiel est positif, plus la période avant le commencement de la formation d'oxyde et les sulfates de plomb basiques PbO.PbSO<sub>4</sub> est courte. Ces observations confirment qu'un tet-PbO est localisé sous la couche de PbSO<sub>4</sub> et que la membrane de PbSO<sub>4</sub> 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.PbSO<sub>4</sub> n'est pas fortement changée, et son effet sur le processus de déposition anodique peut par conséquent être négligé.

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

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

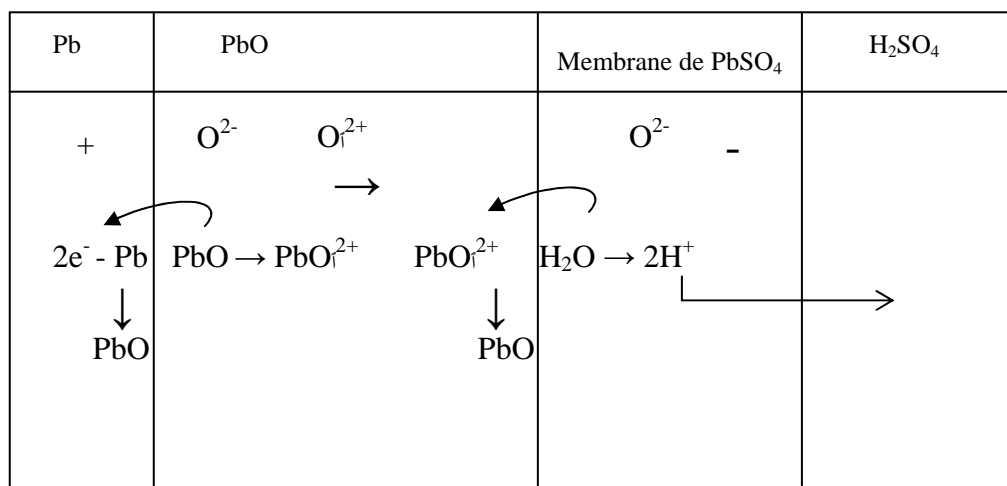


Fig.2 : Schéma réactionnel des processus élémentaires ayant lieu durant le passage de courant à travers la couche anodique formée dans le domaine de potentiel de l'oxyde de plomb pendant l'oxydation de Pb dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [12]

Le mouvement des ions  $O^{2-}$  à travers le réseau de PbO peut procéder soit par mécanisme des lacunes, soit par mouvement interstitiel. Thompson et Strong [15] ont établi que l'énergie d'activation de l'oxydation thermique de Pb est approximativement 1.0 eV. Cette valeur indique que le mouvement des ions  $O^{2-}$  à travers l'oxyde est par mécanisme des lacunes. Pavlov et Ruevski [16] ont mesuré la relation entre la température et le courant traversant le système Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub> pendant la polarisation potentiostatique et ont déterminé que l'énergie d'activation est environ 0.5 eV. Cette valeur est extrêmement basse, donc Pavlov [12] a proposé que le transport des ion  $O^{2-}$  dans la couche de PbO formée par oxydation

électrochimique procède aussi via le mécanisme des lacunes. Ce mécanisme est présenté dans la fig.2.

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

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

## **I.2. 2. Les oxydes intermédiaires de Pb**

**I.2.2.1. stœchiométrie.** Anderson et Sterns [17] ont suivi les phases intermédiaires formées durant l'oxydation de tet-PbO avec l'oxygène à 310 °C pour des temps de réaction différents ainsi que durant la désintégration de  $PbO_2$  à 300-330 °C sous vide ou en azote. Ces températures sont relativement basses ce qui permet l'étude des altérations structurales lentes avant l'établissement de l'équilibre. Les oxydes intermédiaires sont présentés sur le schéma de la fig.3. A des rapport O : Pb,  $x=1.08$  à 1.41, un système biphasé est formé, appelé tet-PbO +  $PbO_n$ . Le dernier composé est un oxyde non stœchiométrique avec une composition variable et une cellule élémentaire pseudo-cubique. Pendant la décomposition thermique du  $PbO_2$  dans la région  $x = 1.57$  à 1.98, un système biphasé  $PbO_2 + \alpha-PbO_x$  est formé. Il a été suggéré que la cellule élémentaire de  $\alpha-PbO_x$  est monoclinique avec une formule à l'état idéal similaire à  $Pb_{12}O_{19}$  ( $PbO_{1.583}$ ) qui contient une certaine concentration des lacunes d'oxygène.

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

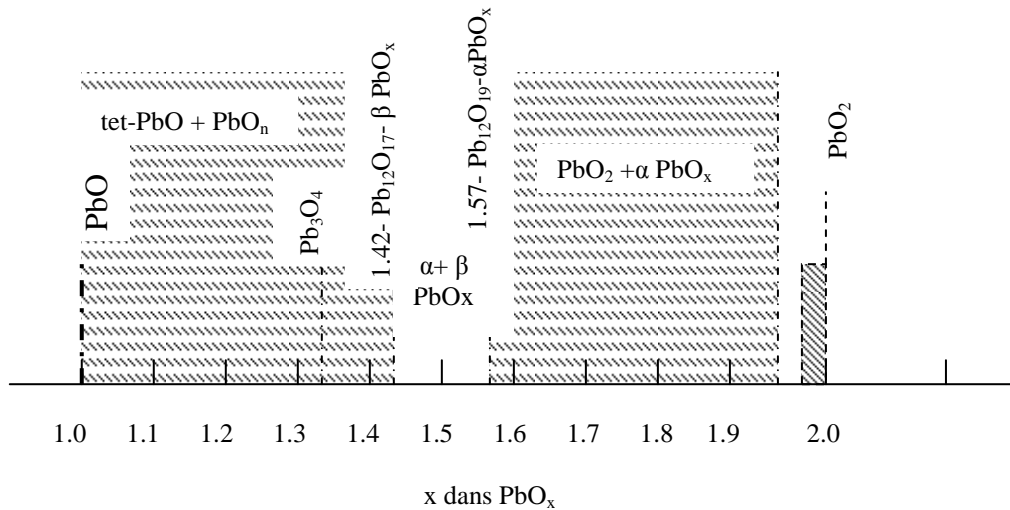


Fig.3 : Schéma de diagramme des oxydes intermédiaires dans le domaine PbO-PbO<sub>2</sub>

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

### 1.2.2.2. Conductivité électrique

Lappe [18] a préparé des oxydes de plomb avec différentes teneurs d'oxygène par arc électrique dans des atmosphères contenant différentes proportions oxygène-argon. D'après ses résultats, le bioxyde PbO<sub>2</sub> 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.

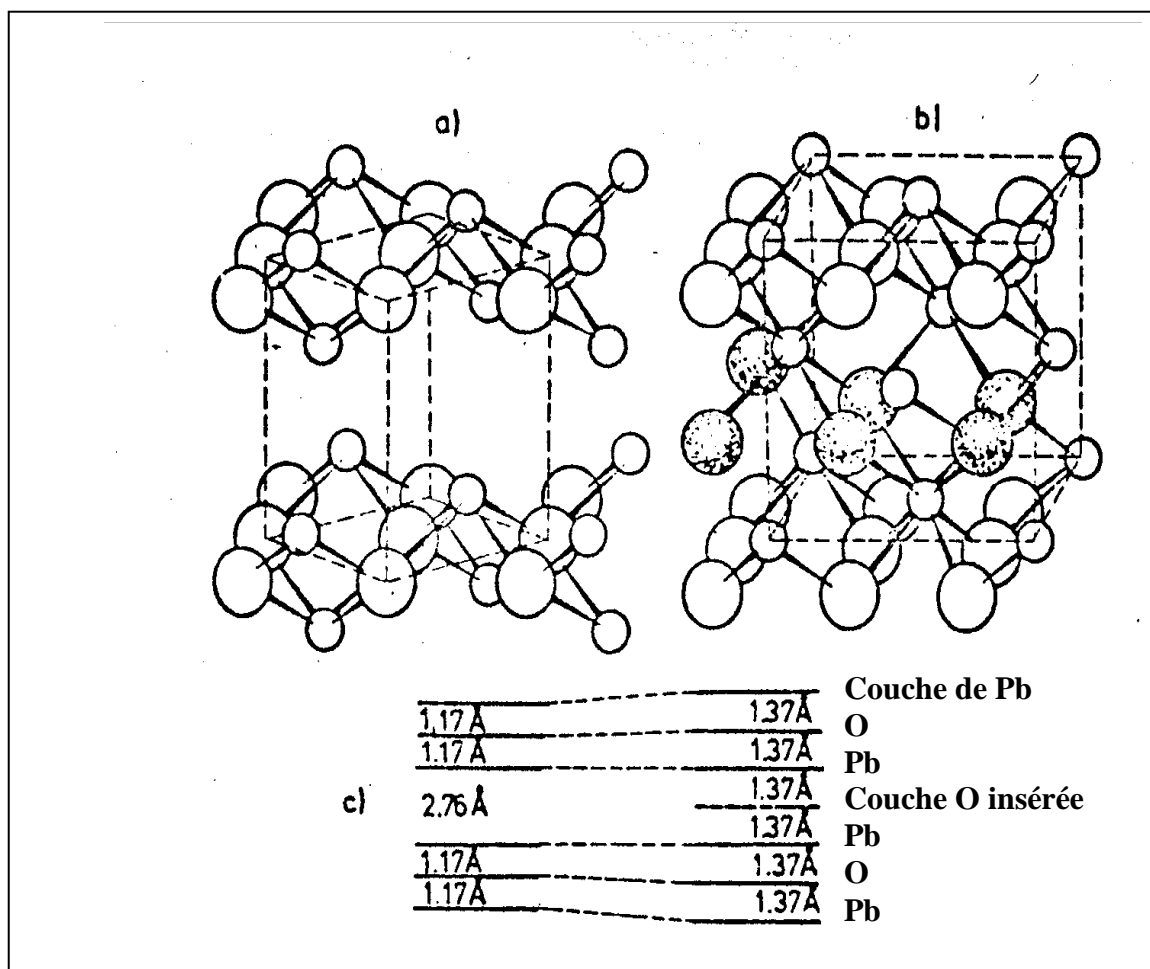


Fig.4 : Relation entre la structure et la cellule élémentaire de *tet-PbO* et les oxydes pseudo cubiques. (a) Structure de *tet.PbO* ; (b) Structure de l'oxyde pseudo cubique, montrant des couches d'oxygène intercalées et un changement de la coordination autour de Pb et O ; (c) Séquence et les changements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

### I.3. REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE PbO<sub>2</sub> SUR ELECTRODE LISSE IMMERGEE DANS H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

L'électrode poreuse de PbO<sub>2</sub> est un système dynamique dont la structure se change sans arrêt pendant la décharge, par la suite des transformations de phase empêche une étude bien détaillée du mécanisme de décharge. Pour cela, il est intéressant de citer quelques travaux de base sur la réduction de PbO<sub>2</sub> obtenu sur des électrodes lisses.

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



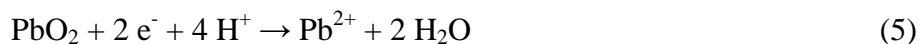
Le diagramme E/pH de la (fig.1) montre que dans l'acide sulfurique, PbO<sub>2</sub> doit être en équilibre avec PbSO<sub>4</sub>. Mais le mécanisme des processus impliqué par cet équilibre est assez compliqué. Par rapport au lieu de la réaction électrochimique élémentaire, on peut distinguer trois types de mécanismes :

#### a/ mécanisme superficiel

Le Blank [19] a proposé avant tout une dissociation de PbO<sub>2</sub> en Pb<sup>4+</sup> et une réaction ultérieure de ces ions sur la surface de PbO<sub>2</sub> :



Feitknecht et Gauman [20], Thirsk et Wunne-Jonnes [21] proposent un mécanisme d'après lequel des ions Pb<sup>2+</sup> passent en solution pendant cette dissociation :



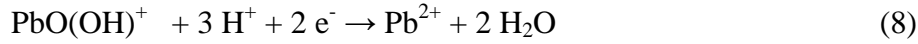
Et se déposent sous forme de PbSO<sub>4</sub>.

Vaikova, Isaeva et Kabanov [22] ont établi que le PbO<sub>2</sub> se dissocie en deux étapes :





D'après Dasoyan et Aguf [23], les ions  $\text{PbO (OH)}^+$  peuvent être réduits en ions  $\text{Pb}^{2+}$  sur la surface de  $\text{PbO}_2$  :



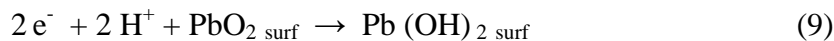
Les ions  $\text{Pb}^{2+}$  réagissent par la suite avec l'acide sulfurique en donnant  $\text{PbSO}_4$ .

### **b/ mécanisme en phase solide**

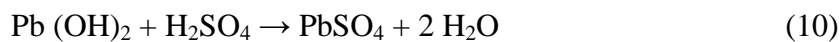
Ikari et Yoshizawa [24-26] ont accepté que les mécanismes durant la réduction de  $\text{PbO}_2$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  soient similaires à ceux qui ont lieu durant sa décomposition thermique. Au départ, on obtient un produit réactionnel solide  $\text{PbO}_x$  ( $1.6 \geq x \geq 1.3$ ). Ce produit intermédiaire réagit avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et se disproportionne en  $\text{PbSO}_4$  et  $\text{PbO}_2$ . Le potentiel de l'électrode se détermine du rapport des fractions molaires de  $\text{PbO}_2$  et  $\text{PbO}_x$ .

### **c/ mécanisme électro-protonique**

La réduction de  $\text{PbO}_2$  peut avoir lieu par mécanisme électro-protonique proposé par Pavlov [27]. Dans ce mécanisme, le processus a lieu par une réaction d'oxydo-réduction électrochimique avec passage d'un proton à travers la limite oxyde-électrolyte. Durant ces réactions, sur la surface de  $\text{PbO}_2$  se forment des groupes  $\text{OH}^-$  et des ions  $\text{Pb}^{2+}$ . Sur cette limite, les électrons diminuent la valence des ions  $\text{Pb}^{4+}$  en  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{3+}$  et ils se forment par la suite des ions  $\text{O}^{2-}$ . Pour conserver l'électroneutralité de l'oxyde, des protons doivent passer de l'électrolyte sur l'oxyde. La vitesse d'oxydation de  $\text{PbO}_2$  se détermine du flux des électrons qui viennent de la grille métallique et du flux de protons qui électroneutralisent les charges négatives des ions  $\text{O}^{2-}$  libérés suite à la réduction des ions  $\text{Pb}^{4+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ .



Durant la deuxième étape, le  $\text{Pb (OH)}_2$  réagisse chimiquement avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :



La réaction (9) se déroule dans une couche de  $\text{PbO}_2$  dans laquelle les protons sautent des molécules de  $\text{PbO.OH}$  à la surface sur les molécules de  $\text{PbO}_2$  dans le volume de l'oxyde et se réduisent par la suite. Le mouvement lent des protons conduit à l'apparition de la polarisation de concentration dans l'oxyde. Le caractère principal de ce type de polarisation se montre lorsque après ouverture du circuit, la polarisation disparaît plus lentement que la polarisation de concentration dans l'électrolyte. Cela se remarque pratiquement lors de la réduction de l'électrode de bioxyde.

#### **I.4. STRUCTURE DE LA PLAQUE POSITIVE**

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

##### **I.4.1. Grille**

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

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

b/ Pb-Ca-Sn.

c/ Pb pur

Il a été établi [9, 10, 28-35], 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 [30] ont affirmé que lors d'une polarisation à courant constant, la vitesse de corrosion augmente lentement avec le temps de polarisation et avec l'augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille. La vitesse de corrosion augmente fortement lors de la polarisation à potentiel constant et avec augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille [10].

## **I.4.2. Couche de corrosion**

### **I.4.2.1. Caractéristiques de la couche de corrosion**

La couche de corrosion se forme durant l'exploitation de l'accumulateur et représente la zone la plus sensible et la plus critique de la plaque positive. D'un côté, la couche de corrosion est un lien mécanique entre la grille et la masse active, capable de supporter des tensions qui naissent à la charge et décharge. D'autre côté, la couche de corrosion doit posséder une conductivité, capable à des pertes infinitésimales de laisser passer dans les deux directions des courants de grandes intensités. Les électrons participant dans les réactions électrochimiques passent à travers cette couche de corrosion pendant la charge et la décharge. Ces électrons circulent dans le volume de la totalité de la masse active poreuse. La surface réactionnelle d'une plaque de 100 grammes de masse active est entre 300 à 700 m<sup>2</sup>. 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 cm<sup>2</sup>. Il est évident que la densité des flux des électrons dans la couche de corrosion avant d'entrer dans la grille métallique, soit augmentée.

La couche de corrosion possède les caractéristiques suivantes :

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

**b/** La composition chimique des oxydes dans la couche de corrosion, ainsi que sa structure et ses contacts avec le métal et la masse active doivent être inchangés durant le temps de décharge. Pratiquement, cela est possible uniquement chez des petites polarisations et des décharges peu profondes. A des potentiels de décharge, les oxydes de plomb et le bioxyde de la couche de corrosion sont thermodynamiquement instables et se réduisent. Si la vitesse de réduction du PbO<sub>2</sub> et les autres oxydes dans la couche de corrosion sont supérieurs à celle de la réduction du PbO<sub>2</sub> 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  $\text{PbO}_2$  et des oxydes de la couche de corrosion sont inférieures à celles de la masse active, leur conductibilité électrique sera assez grande pour assurer une pleine exploitation de la masse active pour délivrer le courant électrique. La capacité de la plaque positive se détermine de la capacité de la masse active.

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

### **I.4.3. MASSE ACTIVE**

#### **I.4.3.1. Structure de la masse active**

La structure de la masse active a été décrite dans les travaux de Pavlov et Bashtavelova [36]. Elle est édiflée de petites particules de  $\text{PbO}_2$  (600-3000Å) qui sont liées entre elles en formant des agglomérats microporeux (niveau de microstructure). D'autre coté, les agglomérats sont liés sous forme d'un squelette macroporeux (niveau de macrostructure). Pavlov et Balkanov [37] 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  $\text{PbSO}_4$ . A ce moment, l'homogénéité et la continuité de la structure se détruisent. Pendant la charge, la partie supérieure de la structure de la masse active se restaure complètement de nouveau. Ces processus se caractérisent par le phénomène de réversibilité pouvant atteindre 1200-1500 cycles de charge-décharge.

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

- 1) la structure du bioxyde de plomb doit être de nouveau restaurée. Cela exige :
  - a) une organisation nécessaire des pores dans lesquels circulent les flux des ions qui participent aux réactions ;
  - b) une surface active suffisante sur laquelle se déroule les réactions électrochimiques de la décharge ;
  - c) un squelette solide sur lequel circulent les électrons jusqu'à n'importe quel point de la masse active pour être continue.
- 2) une structure de la couche de corrosion qui puisse assurer le contact mécanique et électrique entre la grille et la masse active.
- 3) les nouvelles particules et agglomérats formés suite à l'oxydation de  $\text{PbSO}_4$  en  $\text{PbO}_2$ , doivent être en bon contact mécanique et électrique avec les particules de  $\text{PbO}_2$  qui n'ont pas été réduites durant la décharge précédente dans la structure de couche de corrosion et la masse active.

Yamashita et Matsumaru [38] ont conclu que la masse active non cyclée de la plaque positive contient deux types de  $\text{PbO}_2$  : l'un se décompose thermiquement en  $\text{PbO}$  avec formation de  $\beta\text{-PbO}_x$ , l'autre sans formation de ce type de phase intermédiaire. Constable et ses collaborateurs [39] rapportent que la plaque positive de l'accumulateur au plomb contient du  $\text{PbO}_2$  amorphe et qu'il par la suite inactif après des cycles progressifs de charge-décharge. Les mêmes auteurs confirment que le  $\text{PbO}_2$  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 [40] nient la présence de  $\text{PbO}_2$  amorphe et proposent le modèle de la perte d'hydrogène comme ils acceptent que l'activité électrochimique de  $\text{PbO}_2$  est en fonction de la quantité d'hydrogène qui pénètre dans le  $\text{PbO}_2$ . Mosely [41] arrive à la conclusion que l'hydrogène se trouve sur la surface hydratée des particules de  $\text{PbO}_2$  qui limitent sa réactivité. Simon et ses collaborateurs [40], Hill [42-47] ont conclu la présence d'hydrogène comme protons ou eau dans les cristaux de  $\text{PbO}_2$ . Caulder [48-49] a publié que le contenu d'hydrogène dans les particules de  $\text{PbO}_2$  obtenu électrochimiquement est plus grand que celui dans les particules de  $\text{PbO}_2$  obtenu chimiquement. Hill et ses collaborateurs [45-47] ont constaté que l'hydrogène se trouve principalement sur la surface cristalline. Une partie se trouve sous forme de groupes  $\text{OH}^-$  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 [50] a constaté que la morphologie des cristaux de  $\text{PbO}_2$  à l'intérieur et l'extérieur de la plaque positive est différente. Yamashita [38] affirme que dans le cas des plaques positives non cyclées, les cristaux de  $\text{PbO}_2$  dans la couche superficielle possèdent un degré de cristallinité plus bas que celui que possèdent ceux de l'intérieur. Cette différence de cristallinité, progressivement disparaît avec l'avancement des cycles de charge-décharge.

Bohl [51-54] a constaté que la réactivité électrochimique de la couche superficielle de  $\text{PbO}_2$  est fortement influencée par la stabilité du réseau cristallin de  $\text{PbO}_2$  décrit par  $\text{PbO}_{2-x} (x\text{H}_2\text{O})$ .

Yamashita [38] conclue que la stabilité de  $\text{PbO}_2$  augmente avec l'augmentation des dimensions des cristaux de  $\text{PbO}_2$ .

Simon et Jones [55] ont constaté que la masse active est composée des cristaux prismatiques ou sous forme d'aiguilles et de petits cristaux polyèdres avec des dimensions approximativement égales. Boher et ses collaborateurs [56-57] affirment que les cristaux de  $\text{PbO}_2$  contiennent des zones avec une structure idéales, des octaèdres  $\text{Pb}_{24}\text{O}_{48}$  sans protons et des zones avec protons,  $\text{Pb}_{24}\text{O}_{40}(\text{OH})_8$ .

### ***1.5. PROCESSUS IRREVERSIBLES DANS LA PLAQUE POSITIVE, AYANT LIEU AU COURS DE L'EXPLOITATION DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB***

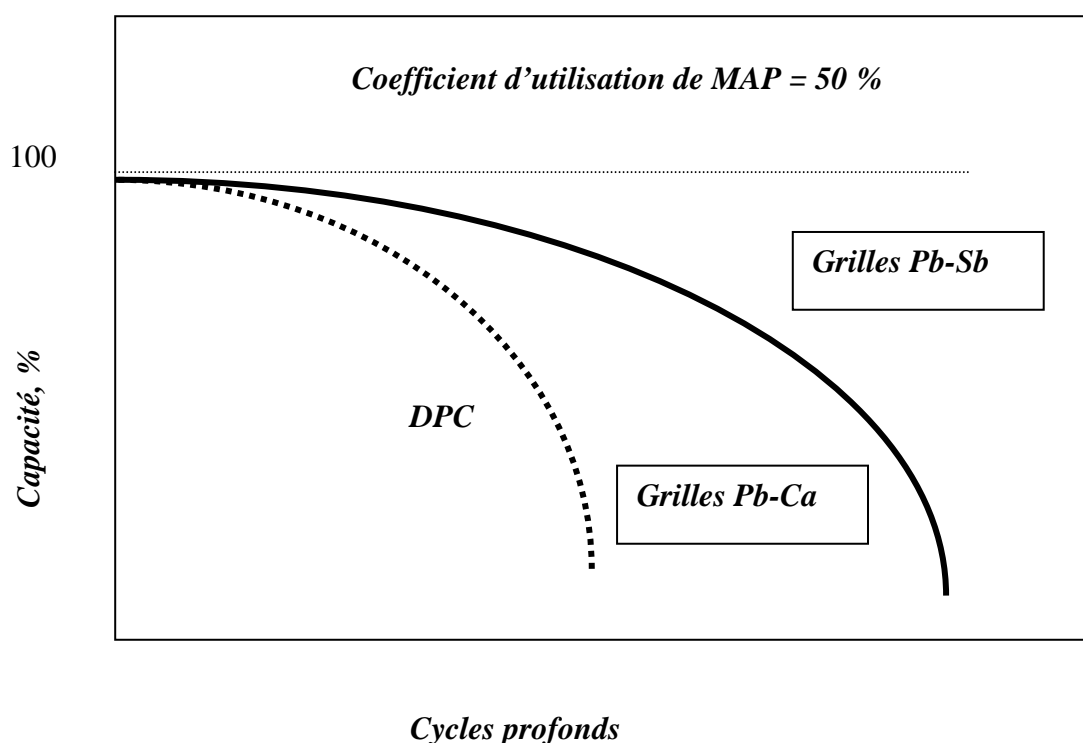
Durant l'exploitation de l'accumulateur au plomb, à part les processus réversibles qui ont eu lieu pendant la charge et décharge, d'autres processus irréversibles qui déterminent la durée de vie de l'accumulateur peuvent se dérouler aussi.

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

- a)- Corrosion de la grille. La grille en Pb travaille à une forte instabilité thermodynamique. A peu près de 2 V au dessus de la zone de stabilité thermodynamique de Pb. A cause de cela, la grille positive est soumise à une oxydation continue. Mais, ce processus est fortement gêné par la corrosion de la grille.
- b) Changements dans la structure de la masse active. Au cours des cycles de charges décharges, la MAP palpite et en relation avec la profondeur de la décharge jusqu'à 50%, la masse active positive se transforme au cours d'un cycle en  $\text{PbSO}_4$  et  $\text{PbO}_2$ . Dans ce cas, la

structure de MAP change. Comme la densité diminue, la masse active devient mole, sa cristallinité augmente, le contact entre les particules s'affaiblit et la masse active s'amollit et chute.

Lorsque des grilles Pb-Sb des accumulateurs au plomb sont changées par d'autres en Pb-Ca et les accumulateurs sont soumis à des décharges profondes, la durée de vie de ces accumulateurs se raccourcit subitement (fig.2) [58].



*Fig.5: Dépendance de la capacité des électrodes construites avec des grilles en Pb-Sb et Pb-Ca du nombre des cycles profonds*

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

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

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

### **I.5.1. LES PARAMETRES QUI INFLUENT SUR LA DPC**

#### **I.5.1.1. Additifs dans l’alliage de la grille**

L’antimoine a le plus grand effet sur la DPC. Il a été constaté que la durée de vie diminue presque linéairement avec la diminution de la concentration en Sb dans l’alliage de la grille de 6 à 1%Sb [58].

#### **I.5.1.2. Densité de la masse active**

Chang [59] a constaté que la durée de vie des accumulateurs augmente au cours des cycles de charges décharges avec l’augmentation de la densité de la masse active et l’épaisseur des plaques. Les plaques les plus denses les épaisses ont une plus longue durée de vie, mais possèdent de basses capacités. Il a aussi constaté, que lorsque le bloc actif est pressé par une pression définie, la durée de vie des accumulateurs Pb-Ca-Sn augmente, alors que la capacité diminue.

#### **I.5.1.3. Régime de charge et décharge**

Nelson et Wisdom [60] ont rapporté que la DPC peut être suspendue, si on réalise une ou quelques décharges profondes. A la première décharge la capacité est basse due au phénomènes de DPC. Après une décharge profonde et à la décharge suivante, les plaques montrent leur pleine capacité, mais plus tard, elles la perdent de nouveau à cause de l’apparition des phénomènes de la DPC.

Hullmeine et al. [61] 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.

### ***1.5.2. CONDITIONS D'APPARITION DE LA DPC***

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

- i) absence de quelques additifs dans les grilles, à partir desquelles se fabriquent les plaques positives comme Sb, Sn et autres ;
- ii) le coefficient d'utilisation de la MAP élevé ( $\eta$ ) 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.

### ***1.5.3. MECANISME DE DECHARGE DE LA MASSE ACTIVE ET SA RELATION AVEC LA STRUCTURE DE LA PLAQUE***

#### ***1.5.3.1. Structure de la plaque***

La plaque positive de l'accumulateur au plomb est composée de: grille métallique en plomb (Me), couche de corrosion (CC) et masse active de bioxyde (MAP) fig.6

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

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

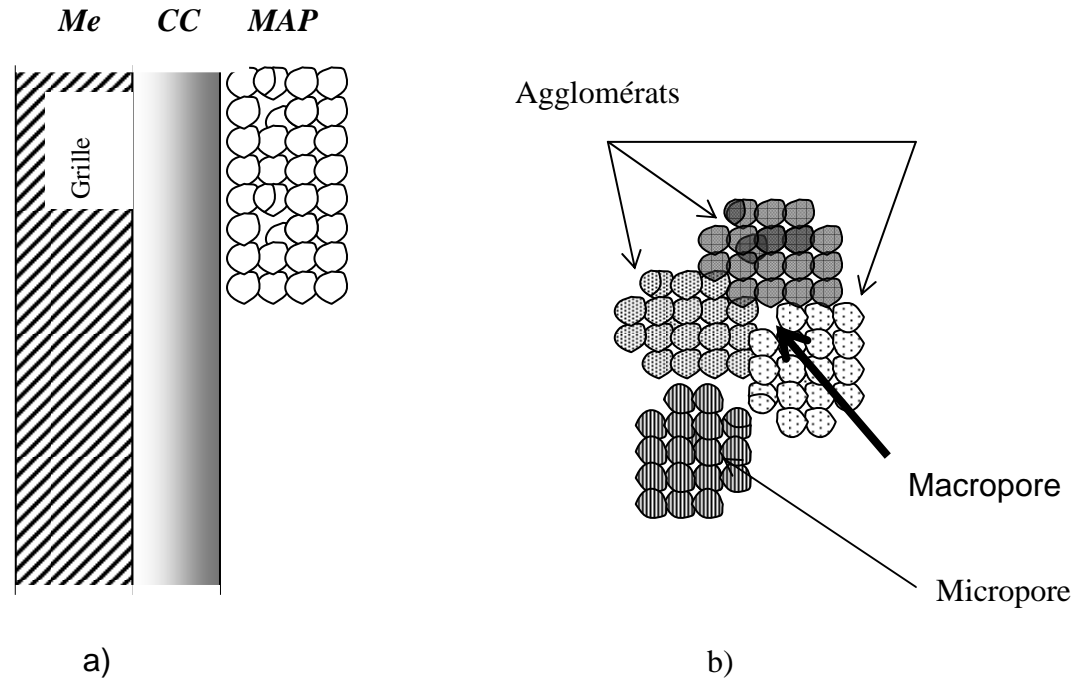


Fig.6 : *Eléments structuraux de la plaque positive*

La structure de la masse active est constituée de deux niveaux fig.6b [62] :

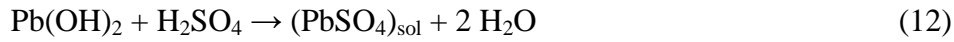
- a) Microstructure au niveau des agglomérats. Ses plus petits constituants sont les particules de bioxyde de plomb. Un grand nombre des particules  $PbO_2$  se relie entre elles dans un agglomérat microporeux. C'est sur ce niveau, que se déroule la réaction électrochimique pendant la décharge de l'accumulateur.
- b) Macrostructure (squelette). C'est dans ce niveau que se déroulent des processus de transport des ions et la formation des cristaux de  $PbSO_4$ .

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

Au cours de la décharge, la réaction de réduction de  $PbO_2$  se déroule en deux étapes [63]. Au début, une réaction électrochimique se déroule dans l'agglomérat :



En deuxième étape,  $\text{Pb(OH)}_2$  entre en contact avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans les macropores, où se déroule une réaction chimique :



Les réactions (11) et (12) se déroulent dans différents lieux à cause de la différence de la pénétration de  $\text{H}^+$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans les différents niveaux structuraux de la masse active.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ne peut pas pénétrer dans les micropores de l'agglomérat à cause de son petit diamètre et la dimension relativement grande des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  (effet de la membrane).

La réaction (11) représente ce qu'on appelle "processus de double injection). Cela signifie que, pour que la réaction de réduction de  $\text{PbO}_2$  ait lieu, il faut une quantité équivalente des ions  $\text{H}^+$  au sein de l'électrolyte et que des électrons de la grille de la plaque puissent arriver jusqu'aux agglomérats de la masse active.

Pour qu'une réaction de réduction se déroule dans un agglomérat (A) qui se trouve au fond du volume de masse active, il faut que les processus élémentaires suivants aient lieu fig7.

- a) passage des électrons du métal dans la couche de corrosion et à travers elle dans la MAP ;
- b) Passage des électrons à travers les agglomérats de squelette de la MAP jusqu'à l'agglomérat (A) ;
- c) Passage des  $\text{H}^+$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  du fond de l'électrolyte dans les macropores de la MAP
- d) Passage des  $\text{H}^+$  dans les micropores de l'agglomérat (A) ;
- e) Déroulement de la réaction électrochimique 1 ;
- f) Déroulement de la réaction chimique 2 et formation de  $(\text{PbSO})_{\text{sol}}$  ;
- g) Formation et croissance des cristaux de  $\text{PbSO}_4$  dans les micropores de la MAP ;
- h) Evacuation de l'eau de l'agglomérat (A) à travers les macropores jusqu'au volume de l'électrolyte.

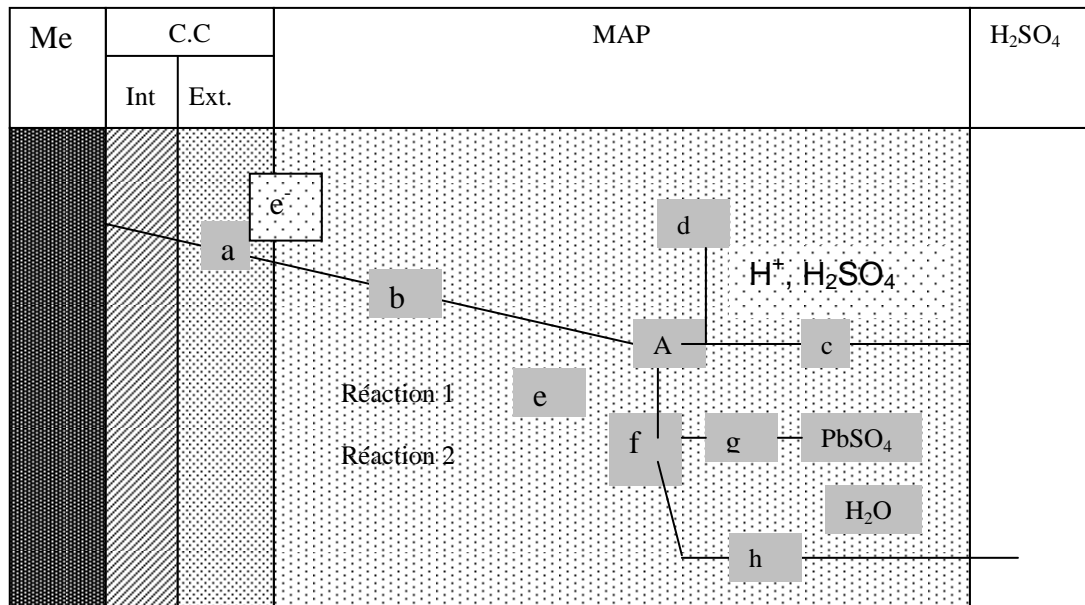


Fig. 7 : *Processus élémentaires lors de la réduction de PbO<sub>2</sub> dans un agglomérat (A) dans la masse active*

### ***1.5.3.3. Eléments de la structure de la plaque, dans lesquels ont eu lieu les phénomènes provoquant la DPC.***

La capacité de la plaque se détermine du processus élémentaire possédant la plus petite vitesse pendant la décharge. Pendant le déroulement de la réaction de décharge sans effet de la DPC, les processus qui limitent la capacité sont liés aux difficultés de transport des ions H<sup>+</sup> et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans les pores de la masse active (processus élémentaires (c) et (d)). La cause principale réside dans la diminution de la section des pores suite à la formation des cristaux de PbSO<sub>4</sub> [64-65]. Cette étape est atteinte, lorsque 50 à 60% de la masse active est transformée en PbSO<sub>4</sub> (à un régime de 20 heures).

Cependant, le phénomène de DPC commence considérablement plus tôt, lorsque 20 à 30 % de la masse active a déjà réagi. Cela signifie que les processus élémentaires (c), (d), (g) et (h) de transport des ions H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O et la formation des cristaux de PbSO<sub>4</sub> dans les pores ne sont pas la cause de la DPC [59].

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

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

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

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

## ***1.6. GROUPES DE CONCEPTION TRAITANT LES CAUSES D'APPARITION DE LA DPC***

### ***1.6.1. Premier groupe de conception*** (Phénomènes ayant lieu dans la masse active)

#### ***1.6.1.1. Changement de comportement de la MAP pendant les cycles de charges décharges***

##### ***1.6.1.1.1. Changement des propriétés des contacts entre les agglomérats de la MAP pendant les cycles de charges décharges***

D'après Burbank [66-67] et Ritchie [68-69], lorsque la masse active est édiflée des cristaux PbO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> au cours des cycles de charges décharges. Ce phénomène est observé dans le cas des plaques avec des grilles en Pb et Pb-Ca.

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

Winsel et Voss [70] ont suggéré une manière inverse. Ils acceptent que les particules soient sphériques, ce qui signifie que leur type et leur morphologie ne jouent aucun rôle sur la DPC. Ils ont attribué aux contacts entre les sphères (neck zones) quelques propriétés spécifiques qui déterminent la DPC. La DPC est due à l'augmentation de la résistance électrique dans le "neck zones" qui est le résultat de la diminution de la section transversale à cause de la formation de  $\text{PbSO}_4$ . 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 [71] a relié la diminution de la capacité au cours des cycles de charges décharges prolongés à la formation d'une structure dite ; "corallienne" qui peut ne participer que partiellement dans le processus de génération du courant.

Constable et al. [39] ont supposé à leur tour, que la perte du matériau actif est liée à l'augmentation de la quantité de  $\text{PbO}_2$  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 [72]. Dans la même étude, l'auteur souligne que le processus de décharge exige non seulement une grande surface, mais encore une distribution convenable des pores par dimensions.

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

Caulder et al. [48, 49, 73, 74] ont proposés un model d'après lequel, la perte d'hydrogène de  $\text{PbO}_2$  diminue sa réactivité. La réactivité électrochimique est en fonction de la quantité d'hydrogène inséré dans le réseau cristallin des particules  $\text{PbO}_2$ . La masse active contient deux types d'hydrogène : l'un est lié à l'eau, l'autre est sous forme d'ions  $\text{OH}^-$ . 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  $\text{PbO}_2$  ainsi que la capacité diminuent.

Bohl, Rickert et al. [52, 75-77] ont proposés un modele de stœchiométrie et activé variables. Les atomes d'hydrogène ( $\text{H}^+ + \text{e}^-$ ) pénètrent dans le réseau cristallin de  $\text{PbO}_2$  et

changent le rapport Pb : O = 1 : 2 avec une valeur "b". On obtient par la suite un composé non stœchiométrique  $Pb_{(2-b)}(H_2O)_b$ . Les caractéristiques électrochimiques dépendent des endroits dans le réseau cristallin occupé par l'hydrogène. L'hydrogène non aqueux se comporte comme catalyseur des réactions d'oxydation et de réduction de  $PbO_2$  et avec cela, détermine sa réactivité électrochimique [76]. Jorgensen et al. [78] et Hill et al. [45-47, 79] constatent que l'hydrogène se trouve principalement sous forme d'eau adsorbée et d'ions hydroxydes [45-47]. Ces auteurs n'ont pas constaté une corrélation entre la réactivité électrochimique et la quantité d'hydrogène [45, 78]. Aucune relation entre le désordre structural et la capacité de la plaque qui n'a pas été constatée [47, 79].

Maskalick [80] relie la réactivité électrochimique avec les lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin de  $PbO_2$ .

## **I.6.2. Deuxième groupe de conceptions** (Phénomènes ayant lieu dans la couche de corrosion)

### **I.6.2.1. Changement de la composition et des caractéristiques de la couche de corrosion au cours des cycles de charge décharge.**

#### **I.6.2.1.1. Formation d'une couche barrière de $PbSO_4$ au cours des cycles de charge décharge**

Tudor et ses collaborateurs [81] constatent au cours des cycles de charge décharge de la batterie avec des grilles en Pb-Ca, une concentration de  $PbSO_4$  autour de la grille qui provoque la DPC. Weininger et Siwek [82] 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. [83] constatent que la couche de  $PbSO_4$  est discontinue. Au cours des cycles de charge décharge, l'épaisseur de la couche de corrosion augmente et forment deux sous-couches. Cependant la sous couche à coté de la masse active se transforme en  $PbSO_4$  pendant la décharge. Nakashima et Hattori [84] acceptent que les cristaux de  $PbSO_4$  forment une membrane semi imperméable [10, 85, 86] 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 [87] confirme que la basse admittance à la charge des électrodes avec des grilles en Pb-Ca peut être expliquée par l'oxydation difficile de la couche de passivation  $PbSO_4$  en  $PbO_2$ . A part cela, une formation des bulles à  $O_2$  dans la matrice poreuse a eu lieu. Cela provoque la

coupure de contact entre la grille et la masse active et par conséquent, l'électrode ne se charge pas à fond.

#### ***1.6.2.1.2. 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 [8,88]. 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 [89].

L'accroissement de la résistance diminue la réversibilité et le rendement en charge durant les cycles ultérieurs [60]. Hamcenoja et al. [90] ont observé des difficultés similaires dans les cellules qui ont été profondément déchargées. Fleming et al. [91] confirment que la composition de la couche passive est une mixture de  $PbSO_4/PbO_x$  ( $1 < x < 2$ ). L'effet cumulatif de ces différents films d'oxydes et de sulfates permet d'empêcher les flux électronique et ionique et par conséquent, gêne les cycles de charge-décharge de l'anode [60, 89-90].

La diminution précoce de la capacité est attribuée à la formation d'un film d'oxyde peu conducteur entre la grille et la masse active qui a été identifié comme tétragonal  $\alpha$ -PbO [13,92-94]. La présence de  $\alpha$ -PbO est induite par la présence d'une couche de sulfate de plomb qui agit comme une membrane semi-perméable et qui augmente le pH à l'interface grille/ $PbSO_4$  jusqu'à 9 [86, 95-96]. Après, le film de PbO croît par un processus de diffusion d'état solide des anions  $O^{2-}$  à travers le film [97].

#### ***1.6.2.1.3. Fissuration mécanique de la couche de corrosion.***

Douglas et Mao [98] ont rapporté que la couche de corrosion d'une plaque avec grille sans Sb soumise aux cycles de charges décharges augmente. Dans cette dernière, naissent des tensions mécaniques. Le volume de  $PbO_2$  est alors de 20% plus grand que celui de Pb, à partir duquel il est obtenu. La couche de corrosion se fissure et le contact entre la MAP et la grille se détériore. Ainsi, la DPC apparaît. Mahato [99] 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. [39] ont constaté que les fissures dans la couche de corrosion dans les grilles en Pb-Sb sont dans la direction radiale, alors que dans le cas de celles des

grilles en Pb-Ca, elles sont concentriques. Hattori et al. [100] ont confirmé que la dureté de la couche de corrosion obtenue du Pb-4%Sb est de 54 kg/mm<sup>2</sup>, celle de la couche de corrosion obtenue du Pb-009% Ca est 88 kg/mm<sup>2</sup>. L'antimoine rend la couche de corrosion plus élastique et la protège de la formation des fissures.

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

## **I.7. PHOTOELECTROCHIMIE SUR SEMI-CONDUCTEURS**

### **I.7.1 INTRODUCTION**

Dans les expériences photoélectrochimiques, l'irradiation d'une électrode par une lumière absorbée par le matériau de l'électrode, produit un courant (le photocourant) qui dépend de la longueur d'onde, du potentiel de l'électrode et de la composition de la solution. Ces corrélations apportent des informations sur la nature du processus photoélectrochimique, les grandeurs énergétiques associées et la cinétique. Les études photoélectrochimiques sont souvent engagées pour parvenir à une meilleure connaissance de la nature de l'interface électrode/solution. Cependant, ces phénomènes sont également considérés pour leurs applications pratiques potentielles, parce que la production d'un photocourant représente la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique et chimique. Etant donné que la plupart des réactions photoélectrochimiques se produisent sur des électrodes semi-conductrices, il convient d'examiner brièvement la nature des semi-conducteurs et de leur interface avec la solution.

### **I.7.2. ÉLECTRODES SEMI-CONDUCTRICES**

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles de bandes, qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [101, 102, 105]. Considérons la formation d'un réseau solide, tel que **Cu**, **Si** ou **TiO<sub>2</sub>**. Lorsque les atomes isolés, qui sont caractérisés par des orbitales vides et des orbitales remplies, sont assemblés en un réseau contenant environ  $5 \cdot 10^{22}$  atomes/cm<sup>3</sup>, de nouvelles orbitales moléculaires se créent. Ces orbitales sont si voisines qu'elles forment essentiellement des bandes continues; les orbitales liantes, remplies, constituent la bande de valence, et les orbitales antiliantes vides, la

bande de conduction (Figure 8). Ces bandes sont séparées par une région interdite ou bande vide d'énergie  $E_g$ , qui est habituellement de l'ordre de quelques électrons-volts. Lorsque  $E_g \ll kt$ , ou lorsque les bandes de valence et de conduction se recouvrent, le matériau est un bon conducteur de l'électricité (par ex:  $C_u$ ,  $A_g$ ). Dans ces conditions, il existe dans le solide des niveaux d'énergie électronique qui sont remplis et vides pratiquement à la même énergie, si bien qu'un électron peut passer d'un niveau à l'autre avec seulement une faible énergie d'activation. Pour des valeurs plus élevées de  $E_g$  (par ex: dans le cas de **Si**, pour lequel  $E_g = 1.1\text{eV}$ ), la bande de valence (BV) est presque remplie et la bande de conduction (BC) presque vide.

C'est l'excitation thermique des électrons qui produit le transfert de BV à BC, et libère un trou dans BV qui peut être rempli par un électron de BV. Un tel matériau est appelé semi-conducteur intrinsèque. La densité  $n_i$  d'électrons BV et la densité  $p_i$  de trous dans BV sont donnés par l'expression [101]:

$$n_i = p_i \approx 2.5 \times 10^{19} \exp\left(\frac{-E_g}{2KT}\right) \text{cm}^{-3} \quad (14)$$

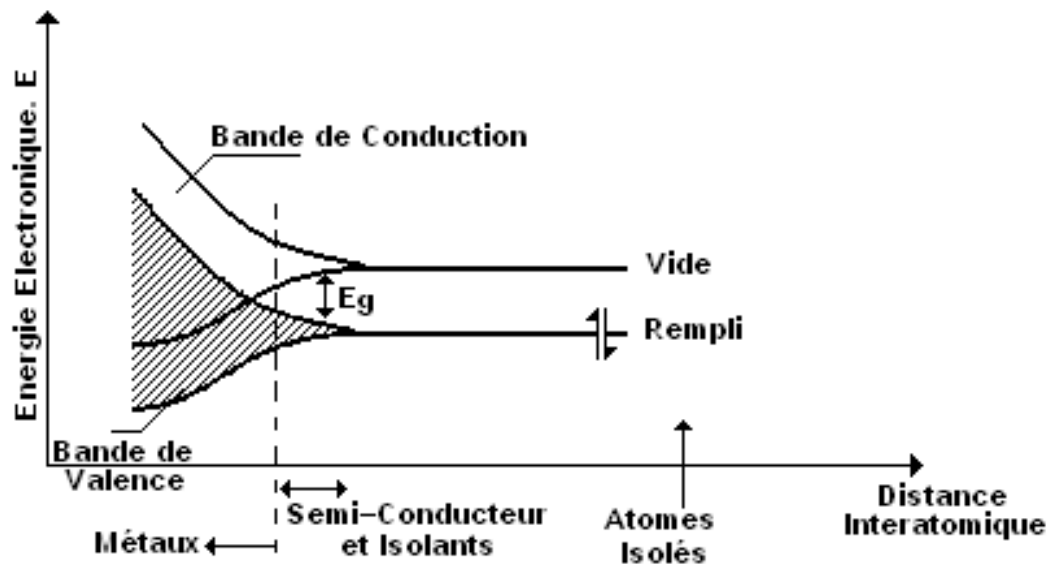


Fig.8: Formation de bandes dans les solides par réunion des atomes isolés en un réseau

Les transporteurs mobiles (électrons et trous) se déplacent dans le semi-conducteur de la même manière que les ions en solution. Les mobilités  $u_n$  et  $u_p$  de ces espèces sont supérieures de plusieurs puissances de 10 à celles des ions en solution. Par exemple, pour le silicium,  $u_n = 1350$  et  $u_p = 480 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour les matériaux tels que  $E_g > 1.5 \text{ eV}$ , il y a si peu de transporteurs créés par excitation thermique à température ambiante qu'à l'état pur, ces solides sont des isolants électrique (par ex: GaP et  $\text{TiO}_2$ , pour lesquels  $E_g$  vaut respectivement 2.2 et 3.0 eV).

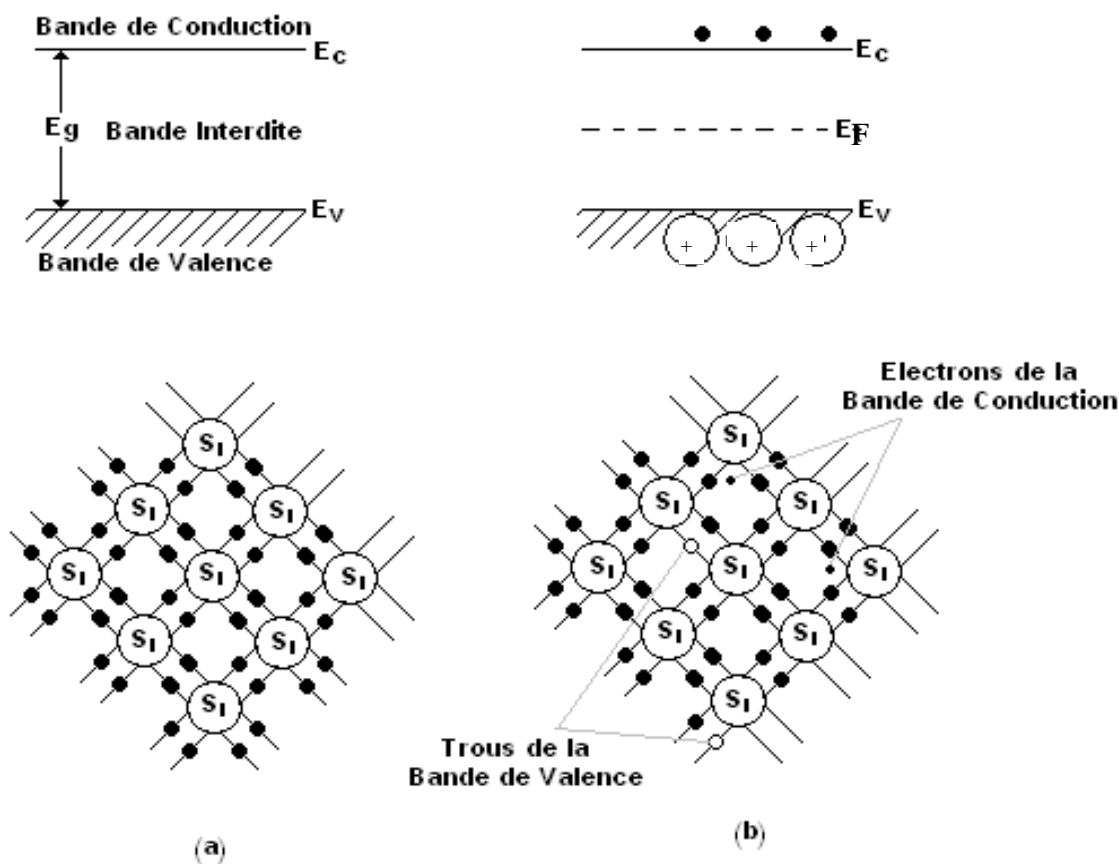


Fig.9: Bandes d'énergie et représentation bidimensionnelle d'un réseau de semi-conducteur intrinsèque. (a): Au zéro absolu (ou pour  $E_g \gg kT$ ) et pour un réseau parfait, il n'y a ni trous ni électrons. (b): A une température pour laquelle quelques liaisons du réseau sont rompues, produisant des électrons dans BC et des trous dans BV

$$p = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (15)$$

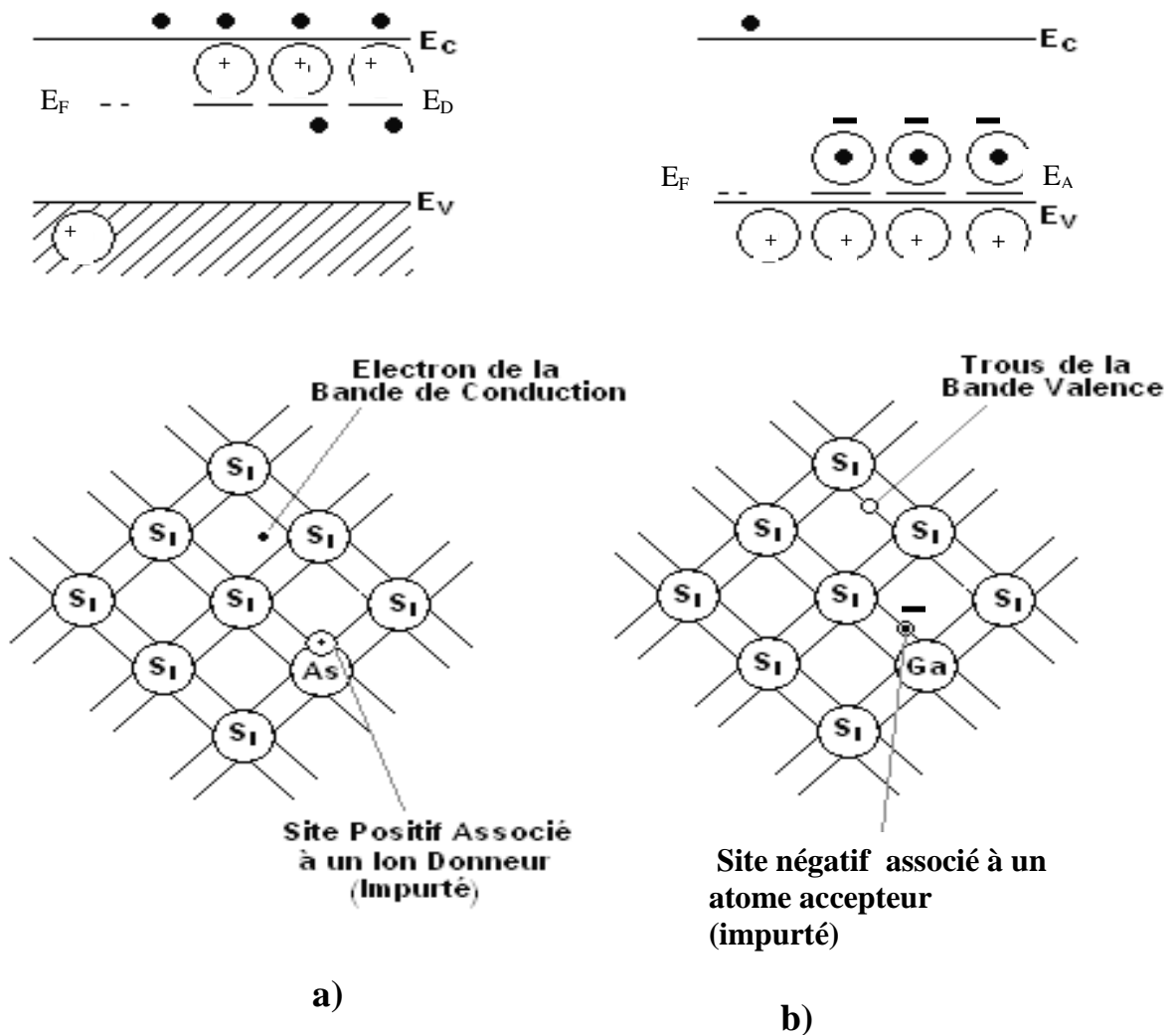


Fig. 10: Bandes d'énergie et représentation bidimensionnelle d'un réseau de semi-conducteur extrinsèque. (a): Semi-conducteur de type n. (b): Semi-conducteur de type p

Des électrons dans la BC et des trous dans la BV peuvent aussi être introduits dans le matériau pour produire des semi-conducteurs extrinsèques, par addition d'accepteurs ou de donneurs (d'électrons) appelés dopants. Ainsi, l'arsenic (élément du groupe V) se conduit-il comme un matériau donneur d'électrons lorsqu'il est adjoint au silicium (élément du groupe IV); il introduit un niveau énergétique  $E_D$  proche (à 0,05 eV environ) du bas de la BC. A la température ambiante, la plupart des atomes donneurs vont être ionisés, chacun fournissant un électron dans la BC et laissant un site déficitaire positif sur le noyau de l'atome donneur (Figure 10a). Si, par exemple, la quantité de dopant est de l'ordre de **1ppm**,

la densité  $N_D$  de donneurs sera environ  $5.10^{16} \text{cm}^{-3}$ ; ce sera essentiellement la densité  $n$  d'électron dans BC. La densité  $p$  de trous, beaucoup plus petite, est donnée par:

Ainsi, dans l'exemple du silicium dopé à l'arsenic,  $p \approx 4000 \text{cm}^{-3}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Il est clair que pour un tel matériau, la conductivité électrique peut être essentiellement attribuée aux électrons de la BC, qui sont les transporteurs principaux. Les trous, qui participent dans une moindre mesure à la conductivité sont appelés transporteurs secondaires. Un matériau dopé avec un atome donneur est appelé semi-conducteur de type **n**.

Si un accepteur (tel que le gallium, qui est un élément du groupe III) est ajouté au silicium, il introduit un niveau d'énergie  $E_A$  proche du haut de la bande de valence (Figure 12b). Dans ce cas, les électrons excités thermiquement passent de la BV à ces sites accepteurs; ils laissent derrière eux des trous mobiles dans la BV et il y a formation de sites accepteurs isolés chargés négativement. Ainsi la densité  $N_A$  d'accepteurs, lorsqu'on a ajouté  $5.10^{16}$  atomes d'accepteur par  $\text{cm}^3$ , est-elle la même que la densité  $p$  des trous. La densité  $n$  des électrons de BC est alors donnée par :

$$n = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (16)$$

Et, dans l'exemple ci-dessus,  $n \approx 4000 \text{cm}^{-3}$ . Les trous sont ainsi les transporteurs principaux, les électrons, les transporteurs secondaires et le matériau est un semi-conducteur de type **p**.

Un concept important qui intervient pour les électrodes semi-conductrices est celui de niveau de Fermi,  $E_F$ . On le définit comme l'énergie pour laquelle la probabilité d'occupation d'un niveau énergétique est 1/2 (c'est-à-dire qu'il est également probable que ce niveau soit occupé ou non). Pour un semi-conducteur intrinsèque à la température ambiante,  $E_F$  se situe dans la bande interdite, à mi-chemin entre BV et BC. Il faut noter qu'au contraire des métaux, pour lesquels les états libres et occupés ont une énergie proche de  $E_F$ , ni des électrons ni des niveaux vides n'existent au voisinage de  $E_F$  dans un semi-conducteur intrinsèque. Pour un matériau dopé, la place de  $E_F$  dépend du niveau de dopage  $N_A$  ou  $N_D$ ; pour des solides de type n fortement dopés ( $N_D > 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ),  $E_F$  se trouve légèrement au-dessous de la limite de BC (Figure 10a). De même, pour des matériaux de type **p** modérément ou fortement dopés,  $E_F$  se trouve juste au-dessus de la limite de BV (Figure

10b).

Il est commode de définir  $E_F$  d'une façon plus thermodynamique de sorte que les propriétés électriques du semi-conducteur puissent être reliées à celles des solutions. On y parvient aisément puisque le niveau, de Fermi  $E_F^\alpha$  d'une phase  $\alpha$  peut être identifié au potentiel électrochimique  $\bar{\mu}_e^\alpha$  d'un électron dans  $\alpha$  [106, 107]:

$$E_F^\alpha = \bar{\mu}_e^\alpha = \mu_e^\alpha - e\Phi^\alpha \quad (\text{en eV}) \quad (17)$$

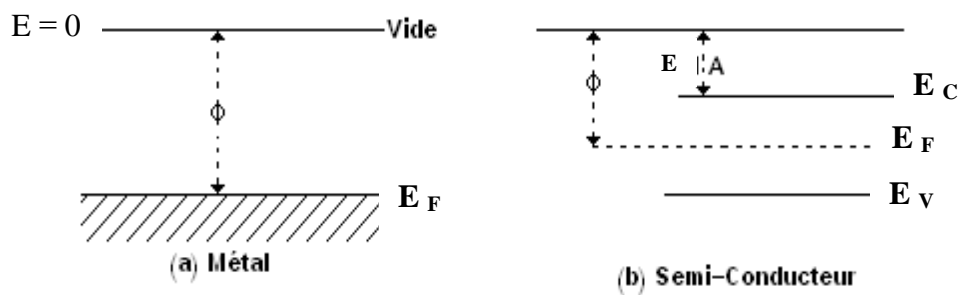


Fig.11 : Relation entre niveau d'énergie,  $\Phi$  (travail d'extraction) et EA (Affinité électronique) pour un métal (a) et pour un semi-conducteur (b)

La valeur absolue de  $E_F$  dépend du choix de l'état de référence :  $E_F$  est fréquemment pris égal à zéro pour un électron libre dans le vide et les niveaux  $E_F$  dans les métaux et les semi-conducteurs peuvent être déterminés à partir des mesures du travail d'extraction ou d'affinités électroniques (Figure 11). Du fait qu'un électron se trouve à un niveau énergétique plus bas dans presque tous les matériaux que dans le vide, les valeurs de  $E_F$  sont généralement négatives (par ex.: -5.1eV environ pour **Au** et -4,8eV pour **Si** intrinsèque).

Considérons la formation de l'interface semi-conducteur/solution. Le niveau de Fermi dans la solution  $s$ , identifié à  $\bar{\mu}_e^S$  par (16), est calculé en termes de potentiel  $E^0$ . Tandis que pour la plupart des besoins de l'électrochimie, il est commode de rapporter les valeurs de  $E^0$  à l' ENH ou à d'autres électrodes de référence, il est plus instructif de les estimer par rapport au niveau dans le vide. Ceci peut être réalisé théoriquement et

expérimentalement, avec moins de rigueur qu'en thermodynamique, et l'on obtient une valeur de  $E^0$  pour l'ENH d'environ  $-4,6 \pm 0,1\text{eV}$  sur l'échelle ayant le vide comme référence [108, 109] (Figure 12a). Soit la formation d'une jonction entre un semi-conducteur de type **n** et une solution contenant un système redox O/R (Figure 12b). Lorsque le semi-conducteur et la solution sont mis au contact, si l'équilibre électrostatique est atteint,  $\bar{u}_e$  doit être le même pour les deux phases (ou, de façon équivalente, les niveaux de Fermi doivent devenir identiques), et ceci peut être réalisé par un transfert de charges entre les phases. Dans le cas illustré par la figure 12b, pour lequel le  $E_F$  du semi-conducteur se trouve au-dessus de celui de la solution, les électrons vont se mouvoir du semi-conducteur (qui prend une charge positive) vers la solution (qui se charge négativement). L'excès de charge dans le semi-conducteur ne réside pas sur la surface, comme ce serait le cas pour un métal mais il se trouve distribuée dans une région de charge d'espace. Cette distribution de charge est analogue à celle de la double couche qui se forme en solution. Le champ électrique résultant qui se forme dans la région de charge d'espace se manifeste par une courbure des bandes. Celles-ci sont courbées vers le haut (par rapport à leur niveau au sein du semi-conducteur) lorsque la charge du semi-conducteur est positive par rapport à la solution. Un excès de trous dans la région de charge d'espace se déplace vers l'interface. Le potentiel pour lequel il n'y a pas d'excès de charge dans le semi-conducteur est évidemment le potentiel de charge nul  $E_Z$ . Puisqu'il n'y a pas de champ électrique ni de charge d'espace dans ces conditions, les bandes ne sont pas courbées. Pour cette raison, ce potentiel d'électrode est appelé potentiel de bande plate  $E_{fb}$ .

Les calculs qui découlent des relations entre l'excès de charge dans le semi-conducteur et le potentiel, la distribution du potentiel dans la région de charge d'espace et la capacité différentielle, suivent tous étroitement ceux qui ont été établis pour la double couche diffuse en solution [101, 102].

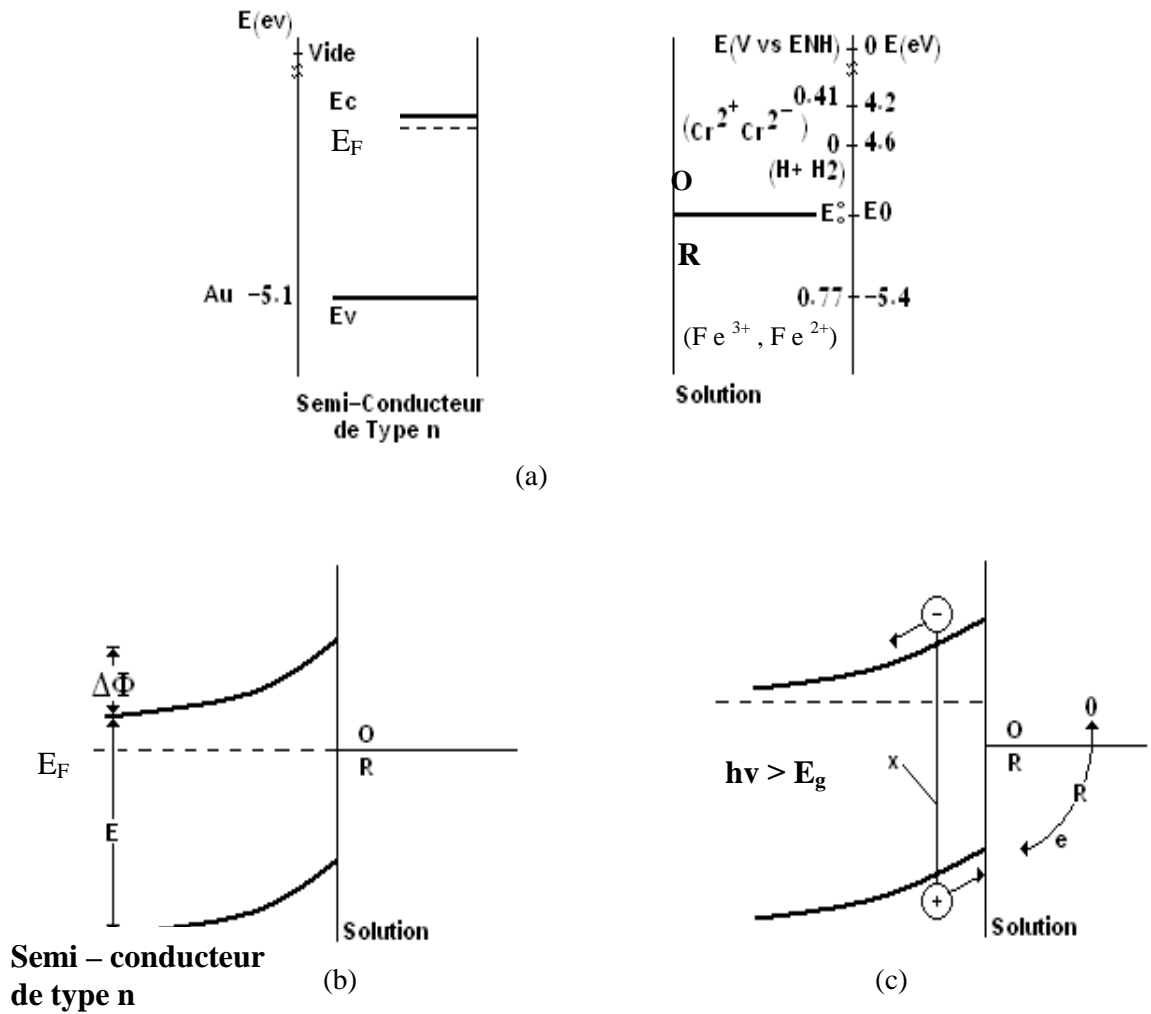


Fig.12: Formation de la jonction entre un semi-conducteur de type n et une solution contenant un couple O/R: a) Avant contact et à l'obscurité. Les valeurs caractéristiques des niveaux d'énergie sont repérés par rapport à l'ENH ( $E^\circ$ ) et par rapport au vide  $E$ . (b): Après mise au contact à l'obscurité. (c): Jonction sous irradiation

### I.7.3. PHOTOEFFETS SUR ELECTRODES SEMI-CONDUCTRICES

Reprenons le cas d'un semi-conducteur de type **n**, mis au contact d'une solution contenant le couple **O/R**, qui est illustré par la figure 12. Ainsi qu'il a été montré dans le paragraphe précédent, on constate qu'une région de charge d'espace large de **50 à 2000Å** (selon le niveau de dopage et  $\Delta\phi$ ) s'est formée dans le semi-conducteur, à l'interface. La direction du champ électrique dans cette région est telle que tous les trous créés en excès se déplacent de cette région vers la surface, et que tous les électrons en excès se déplacent vers le sein du semi-conducteur. Lorsque l'interface est irradiée avec une lumière d'énergie supérieure à la bande vide  $E_g$ , les photons sont absorbés et des paires électron-trou sont créées (Figure 12c). Quelques unes d'entre elles, en particulier celles qui sont formées au-delà de la région de charge d'espace, se recombinent en produisant un effet thermique. Cependant, le champ de charge d'espace facilite la séparation entre électrons et trous. Ceux-ci sont distribués sur la surface à un potentiel effectif équivalent à la limite de la bande de valence, ils rendent possible l'oxydation de **R** en **O**, tandis que les électrons se déplacent dans le circuit extérieur en suivant le câble de l'électrode. L'irradiation d'une électrode semi-conductrice de type **n** favorise ainsi la photo-oxydation (ou bien, elle donne naissance à un courant photoanodique). Ce fait est illustré par les courbes **i-E** représentées sur la figure 13a. Lorsque, à l'obscurité (courbe 1), on augmente le potentiel de l'électrode semi-conductrice, on n'observe aucun courant parce qu'il y a peu de trous dans le semi-conducteur susceptibles d'accepter les électrons de la forme réduite du couple redox, situés à des potentiels compris dans la bande interdite. (Pour des potentiels très positifs cependant, un courant anodique d'obscurité peut être créé par des phénomènes de claquage) Une irradiation (courbe 2) entraîne l'apparition d'un courant photoanodique ( $i_{ph}$ ) aussi longtemps que le potentiel de l'électrode reste supérieur à  $E_{fb}$ , de sorte que la séparation trou/électron peut avoir lieu. Ainsi l'apparition du photocourant se produit-elle pour un potentiel proche de  $E_{fb}$  (bien que les processus de recombinaison en surface puissent repousser ce potentiel d'apparition vers des valeurs plus positives). La photo-oxydation de **R** en **O** a lieu lorsqu'on applique des potentiels moins positifs que ceux qui sont nécessaires pour effectuer l'opération sur une électrode de métal inerte (courbe 3). Cette oxydation apparemment plus facile représente la contribution de l'énergie lumineuse à l'amorce du processus

d'oxydation; pour cette raison, de tels processus sont fréquemment appelés réactions "photoassistées" à l'électrode.

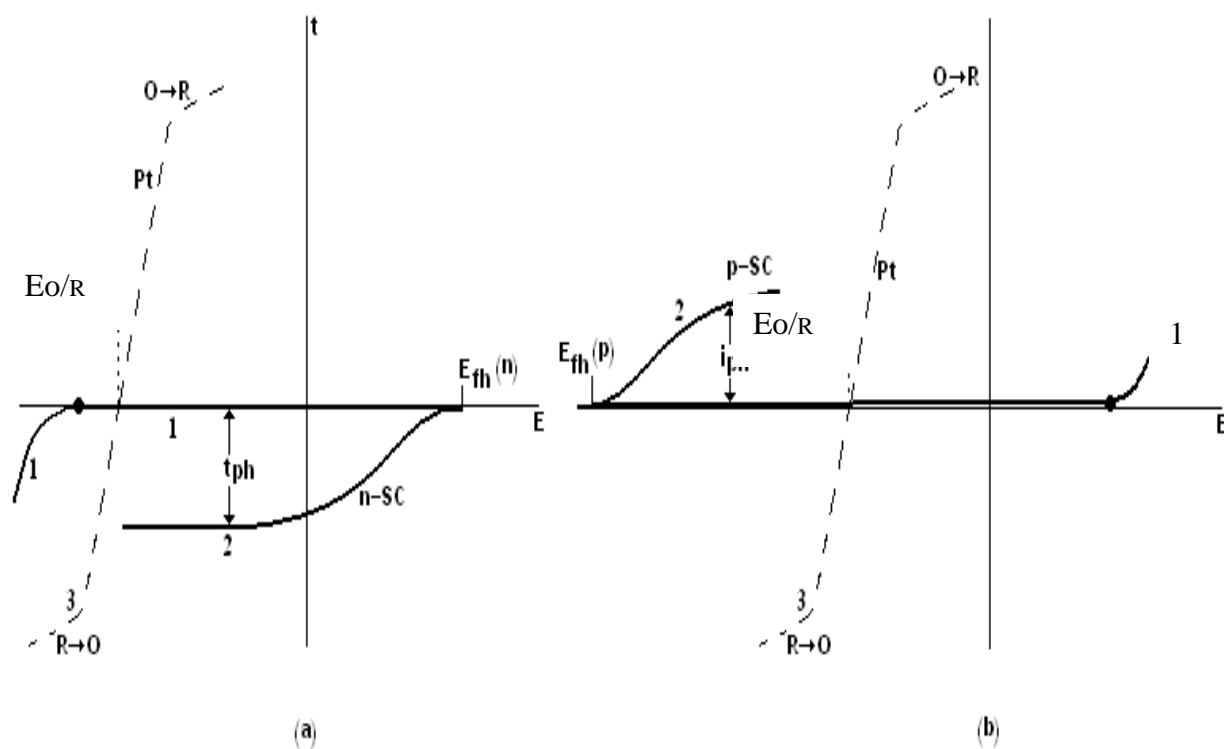


Fig.13: Courbe intensité-potential pour une solution contenant le couple  $O/R$ . (a): Semiconducteur de type  $n$ , à l'obscurité (courbe 1) et sous irradiation (courbe 2). (b) Semiconducteur de type  $p$ , à l'obscurité (courbe 1) et sous irradiation (courbe 2). Pour (a) et (b), la courbe 3 est la courbe  $i$ - $E$  sur électrode de platine

Le comportement d'un semi-conducteur de type  $p$  en présence d'un couple redox dont le potentiel est situé dans la bande interdite est analogue à celui d'un matériau de type  $n$  (Figure 14). Dans ce cas, le champ dans la région de charge d'espace déplace les électrons vers la surface et les trous vers le sein du matériau. Ainsi, l'irradiation d'un matériau de type  $p$  donne-t-elle naissance à un courant photocathodique et à des photoréductions photoassistées. Dans ces conditions, des courbes  $I$ - $E$  typiques sont représentées sur la figure 14b.

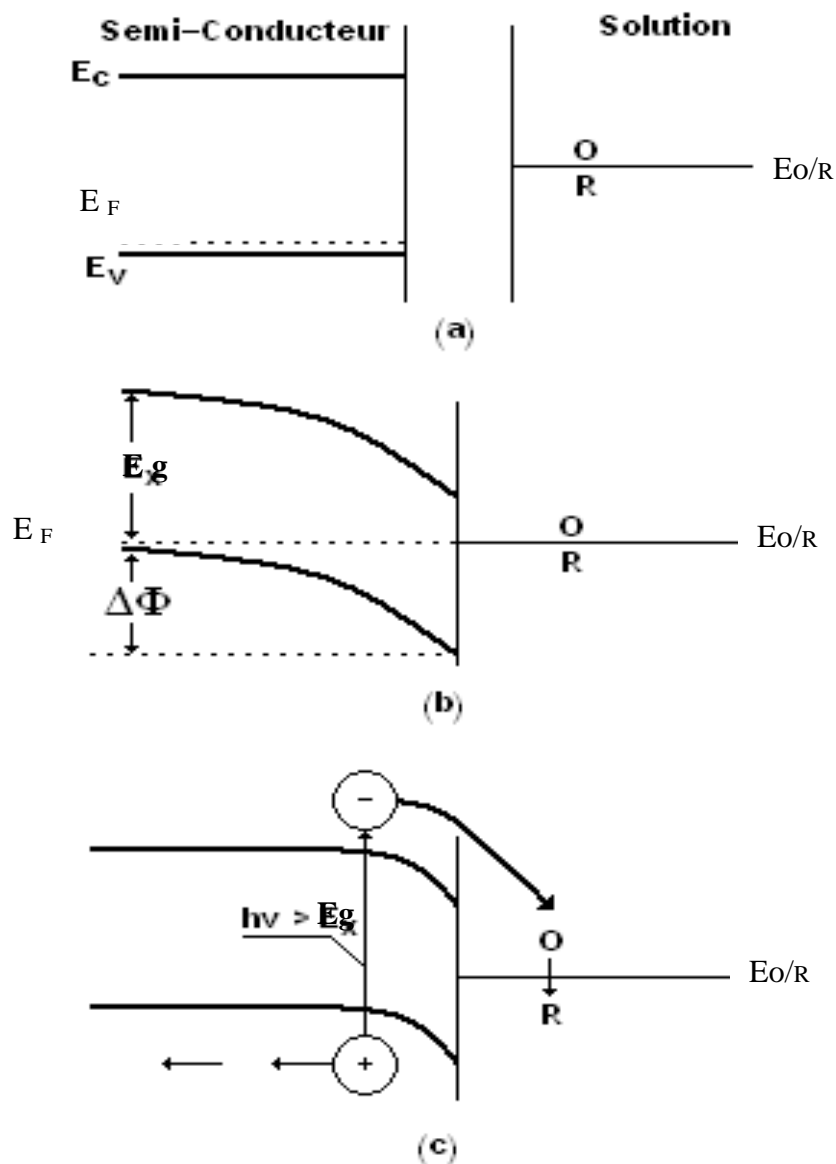


Fig.14: Formation d'une jonction entre un semi-conducteur de type p et une solution contenant le couple O/R. (a): Avant mise au contact et à l'obscurité. (b): Après mise au contact (à l'obscurité). (c): Jonction sous irradiation.

Il faut noter que les photoeffets ne sont généralement pas observés sur des matériaux de type n pour des couples redox dont le potentiel est plus négatif que  $E_{fb}$ . Dans ce cas, les bandes sont courbées vers le bas; les transporteurs principaux tendent à s'accumuler près de la surface (c'est-à-dire qu'une couche d'accumulation se

forme) et le comportement du semiconducteur tend vers celui d'une électrode de métal inerte. De la même façon, une couche d'accumulation (de trous) se forme dans un matériau de type p pour des couples dont le potentiel est supérieur à  $E_{fb}$ .

### ***1.8. 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 [91,113].

D'après les travaux [114-117], 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 [118] et n'a pas d'influence sur leur caractère électrochimique [119].

D'après les données thermodynamiques [120], 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 [121], l'étain empêche la transformation de Pb en  $\alpha$ -PbO. Des conclusions similaires ont été faites par Pavlov et al. [11], qui suggèrent le Sn est incorporé dans le réseau cristallin de PbO/PbO<sub>x</sub>. D'après Takachi et al. [122], l'étain accélère la croissance de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> qui empêche la formation d'une couche de sulfate de plomb à la surface de la grille. Cependant, Carter et al. [123] 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 Widson [124] 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. [125] 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 [82] n'ont pas remarqué de concentration de PbSO<sub>4</sub> autour de la grille Pb-Ca-Sn. Ils confirment que l'étain ralentit la réduction de la couche de corrosion

A l'aide des techniques électrochimiques et des analyses métallographiques, Rocca et al. [126] ont révélé que la quantité en Sn doit être contrôlée pour éviter la formation d'une barrière électrique sur la surface de la grille. Ils ont divisé les alliages Pb-Sn en trois groupes distincts selon leurs contenus en Sn seulement :

***1- alliages contenant 0.25 à 1%Sn en poids***

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

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

***3- alliages riches en Sn contenant plus de 2%***

Des études récentes [121, 127-129] 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.

Nakaschima et Hattori [84] rapportent, que chez des alliages Pb-Sn-Ca, Sn empêche la formation du film barrière. Giess [121] a aussi trouvé que l'étain diminue la vitesse de formation de PbO. Il montre que lorsqu'une plaque positive est soumise à une charge galvanostatique, les plaques avec Pb-Ca ont une polarisation plus grande que celle des plaques avec Pb-1.5%Sb. Cela signifie que la DPC est due non seulement à l'absence de l'antimoine, mais aussi à l'absence de l'étain (Sn-free-effet). Pablov et Monakhov [130] explique l'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 [131] en utilisant ce model, a constaté que la résistance électrique surgisse dans les interface Me/CC et CC/MAP en formant des contacts n-p-n.

## **II. PARTIE EXPERIMENTALE**

### **II.1. CELLULE ELECTROCHIMIQUE**

La cellule électrochimique est constituée d'un Becher contenant de l'acide sulfurique pur pour analyse de concentration 1N dans lequel sont immergées une électrode de travail construite d'un alliage binaire PbSn (de 0 à 5%Sn) et une contre électrode en plomb pur. Une électrode de référence  $\text{Hg/HgSO}_4/\text{SO}_4^{2-}$  est montée dans la cellule.

#### **II.1.1- ELECTRODE DE TRAVAIL**

Du plomb de pureté 99.999% et du Sn (99.95) ont été utilisés pour la fabrication des alliages PbSb ( 0-5% en poids) pour les électrodes de travail. Leur fabrication est effectuée dans une matrice pour une seule électrode. La température de la matrice est maintenue à  $150 \pm 10$  °C. Celle de la coulée est maintenue à  $450 \pm 10$  °C. L'électrode obtenue est de forme cylindrique de 1.5 cm de diamètre et de longueur égale à 2 cm. Le diamètre de cette électrode est ensuite réduit mécaniquement jusqu'à 1 cm (Figure15.a). Après soudure à l'étain d'un fil conducteur blindé sur l'une des faces du cylindre, l'électrode est introduite dans un tuyau en caoutchouc de 2 cm de diamètre et de 4 cm de longueur couvrant d'un côté une partie du fil conducteur et dépassant la limite transversale de l'électrode (deuxième face du cylindre). Le tuyau est ensuite rempli avec de la résine en prenant précautions de chasser les bulles d'air dedans. Après durcissement de la résine, le tuyau est enlevé, l'électrode est coupée en deux parties. C'est la partie avec le fil conducteur qui servira comme électrode de travail (Figure 15.b). La surface géométrique de cette électrode était  $0.785 \text{ cm}^2$ .

#### **II.1.2- CONTRE ELECTRODE**

L'électrode auxiliaire est construite d'une plaque de plomb pur de surface trois fois celle de l'électrode de travail.

### **II.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE**

La cellule électrochimique est mise dans la boîte noire et raccordée au potentiostat PGS201T. La lampe est orientée de manière que la lumière visible soit perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail. Le couvercle noir de la boîte noire est fermé de façon qu'il ne laisse pénétrer la lumière de l'extérieur de la boîte.

Une fois le montage est terminé, l'électrode de travail est soumise à une anodisation potentiostatique à 700 mv/ Hg/HgSO<sub>4</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pendant 72 heures. Des irradiations répétitives (lumière blanche) de la surface de l'électrode de travail de trois minutes chacune sont faites. L'intervalle entre deux irradiations (obscurité) est 30 minutes.

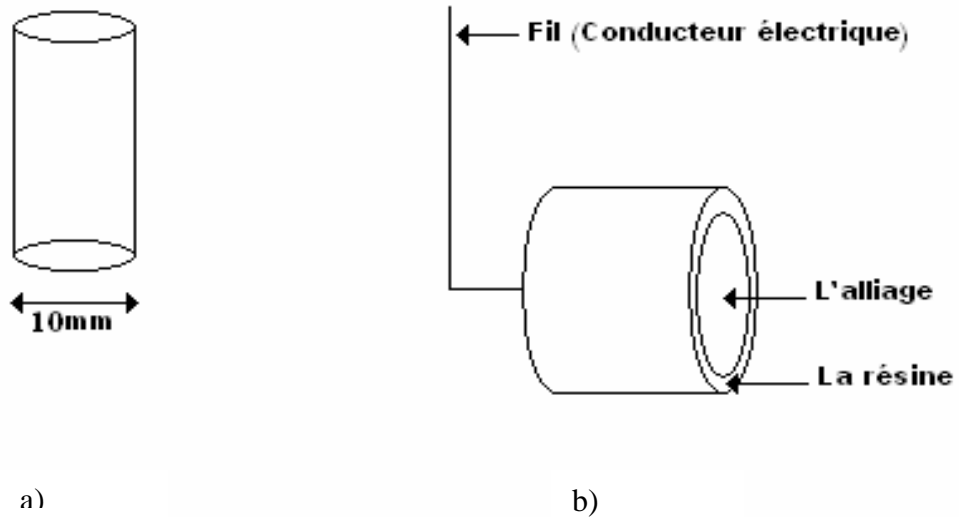


Fig.15: Schéma représentatif de l'électrode de travail après sa construction

On trace la courbe relative au photo- courant en fonction du temps.

## II. 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### II. 3.1. Importance de la couche de corrosion dans la plaque positive de l'accumulateur au plomb.

La surface spécifique de la masse active est de l'ordre de 3-7 m<sup>2</sup>/g. Une plaque positive de l'accumulateur au plomb de 100 grammes de poids possède une grille de 40-70 cm<sup>2</sup> de surface fig. 16

Si l'on prend 500 m<sup>2</sup> comme valeur moyenne pour la surface de la masse active et 50 cm<sup>2</sup> pour la surface de la grille de cette plaque, nous constatons que le rapport des surfaces MAP/Grille est égal à 10<sup>6</sup> ( S<sub>MAP</sub>/S<sub>Grille</sub>= 10<sup>6</sup>). Pendant la décharge, cela rendra la couche de corrosion et la couche mince autour d'elle, les éléments les plus critiques dans la plaque positive de l'accumulateur au plomb. Pendant la décharge, la densité de courant sera très élevée

dans la couche de corrosion. Cela empêche le processus de décharge de se dérouler aisément. C'est pour cette raison que la couche de corrosion et la couche adjacente autour d'elle possèdent une grande importance pour la performance de l'accumulateur au plomb.

Il est connu que la résistance totale ( $R$ ) de la plaque positive est la somme de toutes les résistances des différents éléments constituant celle-ci; masse active, couche de corrosion, grille et les résistances des différentes interfaces; couche de corrosion/grille et couche de corrosion/ masse active positive (MAP). D'après la structure et les propriétés physicochimiques de la masse active d'un côté et la nature métallique (conducteur de première espèce) de l'autre côté, leurs résistances sont faibles par rapport à la résistance de la couche de corrosion.

### **II.3. 2. Oxydation photo- électrochimique de Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub>**

Tet-PbO est un n-type semi-conducteur avec une bande d'énergie,  $E_g$ , de 1.9 – 2.0 eV [132, 133]. D'autres données prétendent que la bande d'énergie est de l'ordre de 2.7 eV. Cette énergie correspond à l'énergie du spectre de la lumière visible. Donc, tet- est photo-actif. Les cristaux de PbSO<sub>4</sub> sont optiquement transparents que la structure du système d'électrode Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub> offre la possibilité pour que la lumière puisse atteindre la couche de PbO et donner une électrode photo- active.

La photo- activation du PbO consiste à le former par oxydation potentiostatique dans le domaine de la formation de PbO à 700 mV/ Hg/HgSO<sub>4</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans de l'acide sulfurique 1N pendant 72 heures et à l'irradier répétitivement à l'aide d'une lumière blanche. Le photo-courant est enregistré sur une table traçante. L'intervalle entre chaque deux illumination était 30 minutes.

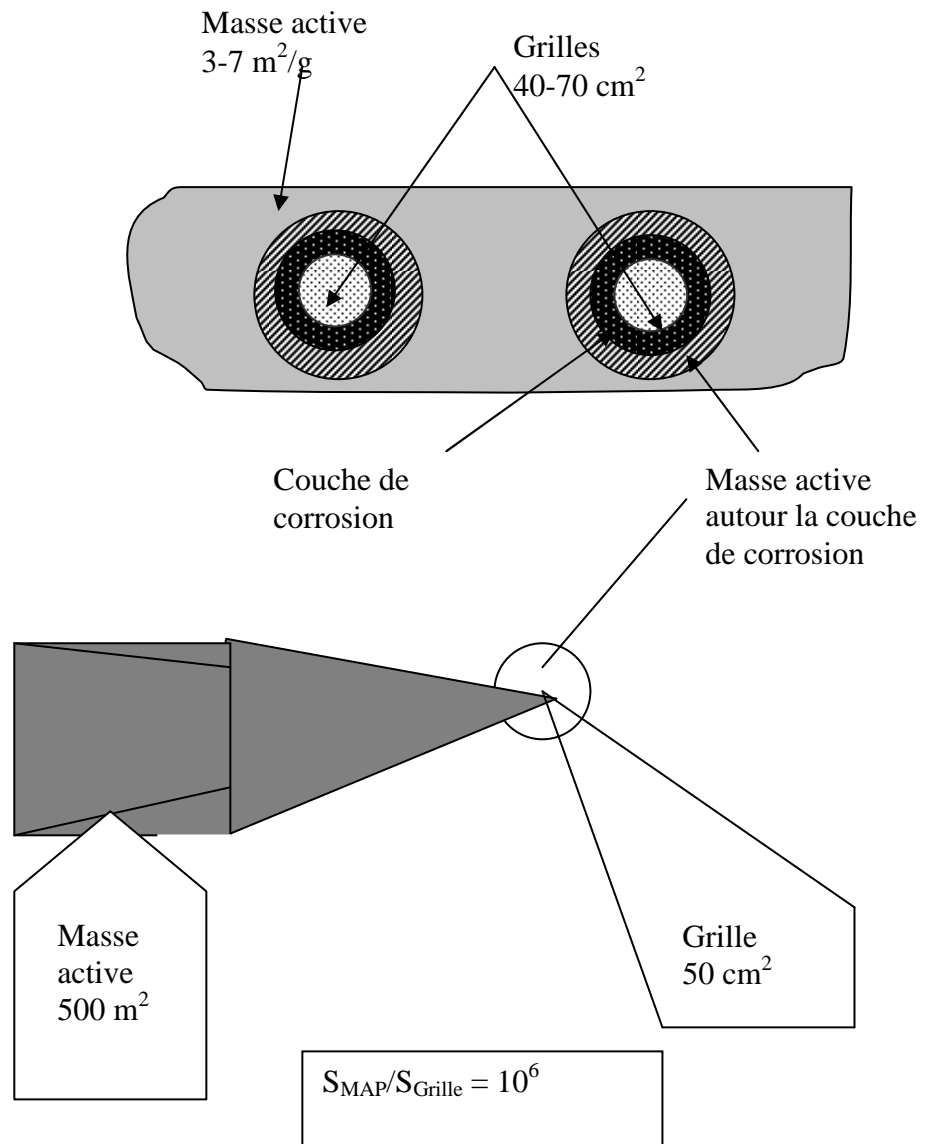


Fig16 : Schéma donnant une coupe d'une plaque positive

Une courbe typique du photo-courant en fonction du temps est donnée sur la fig16. Nous désignons par  $I_{0(N)}$  le courant à l'obscurité juste avant l'illumination et par  $I_{m(L)}$  le courant maximal juste avant l'extinction de la lumière.

### II 3. 3. FACTEURS INFLUENÇANT SUR LA PHOTOATIVATION

Il est connu que le photocourant dépend de:

- L'énergie de la lumière incidente sur l'électrode;
- L'intensité de la lumière incidente sur l'électrode;
- La durée et le nombre des illuminations;
- La période d'oxydation dans le noir;
- Le potentiel de l'électrode;
- La concentration et la nature de l'électrolyte;
- Les additifs dans la grille;
- La composition de la phase et l'épaisseur de la couche de corrosion

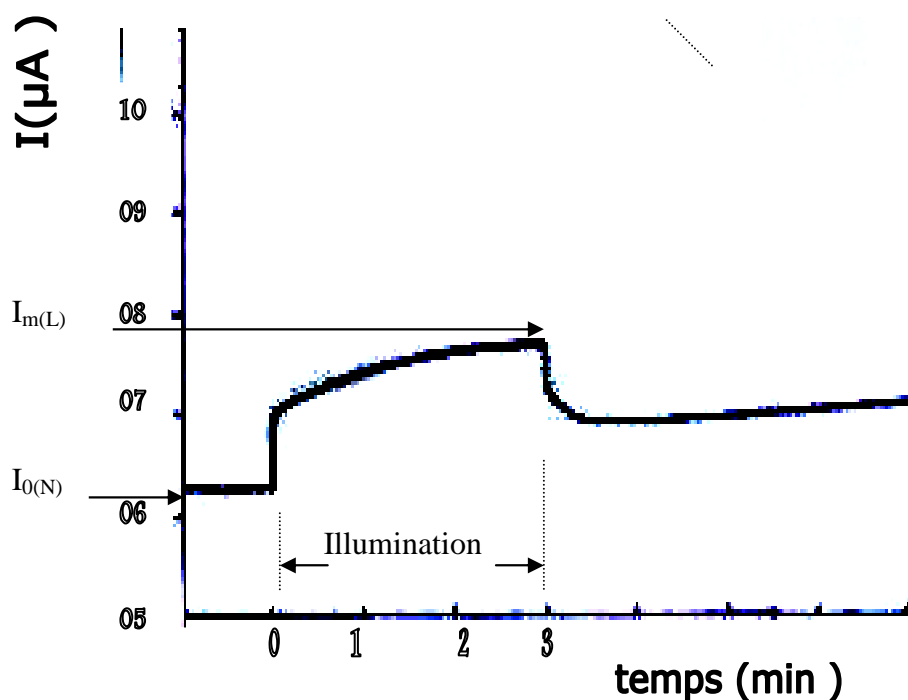


Fig.17: Courbe du photo- courant en fonction du temps

Les résultats obtenus sont exposés sur les figures 18-23 respectivement pour les électrodes avec les pourcentages en poids: 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 5%Sn

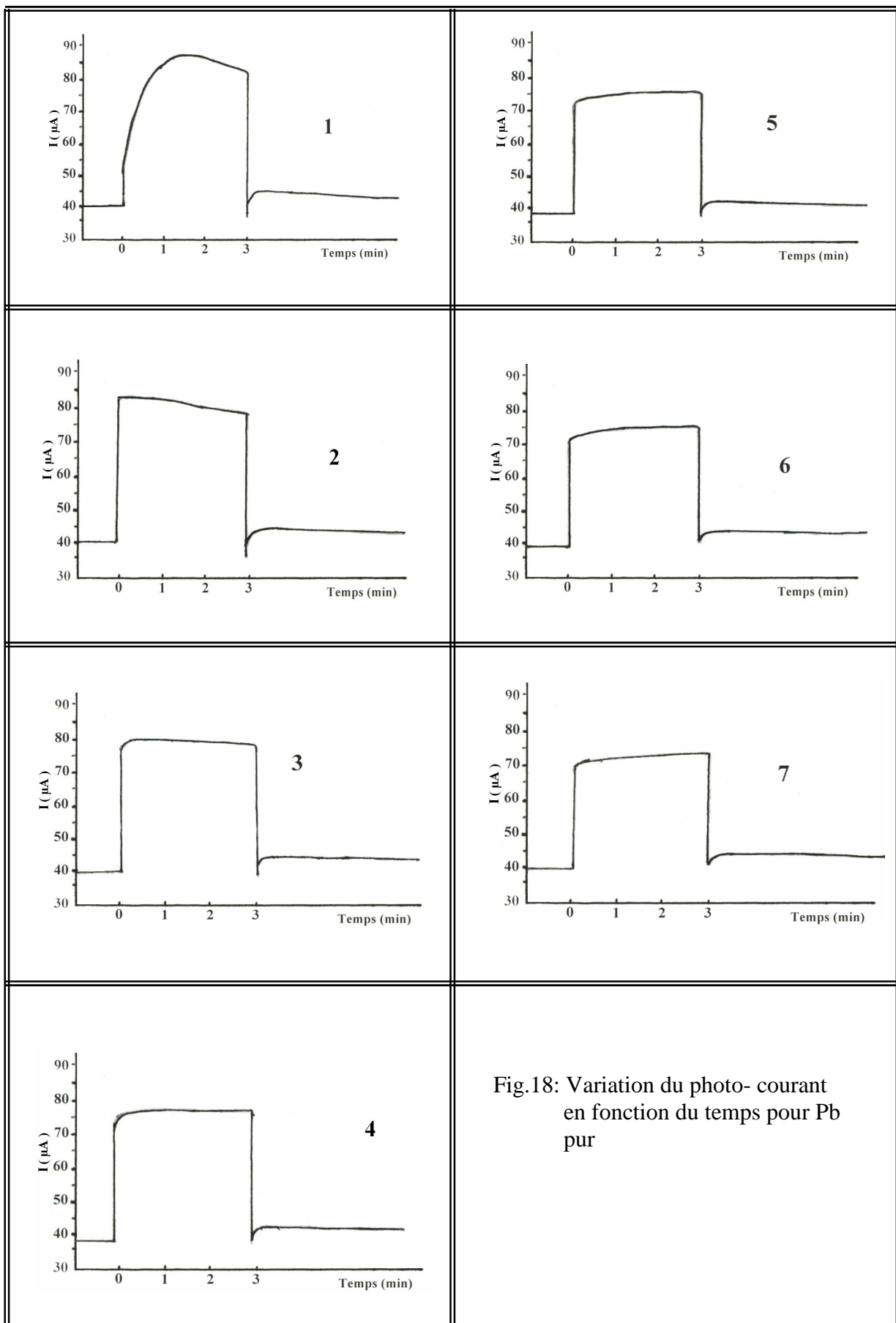


Fig.18: Variation du photo- courant en fonction du temps pour Pb pur

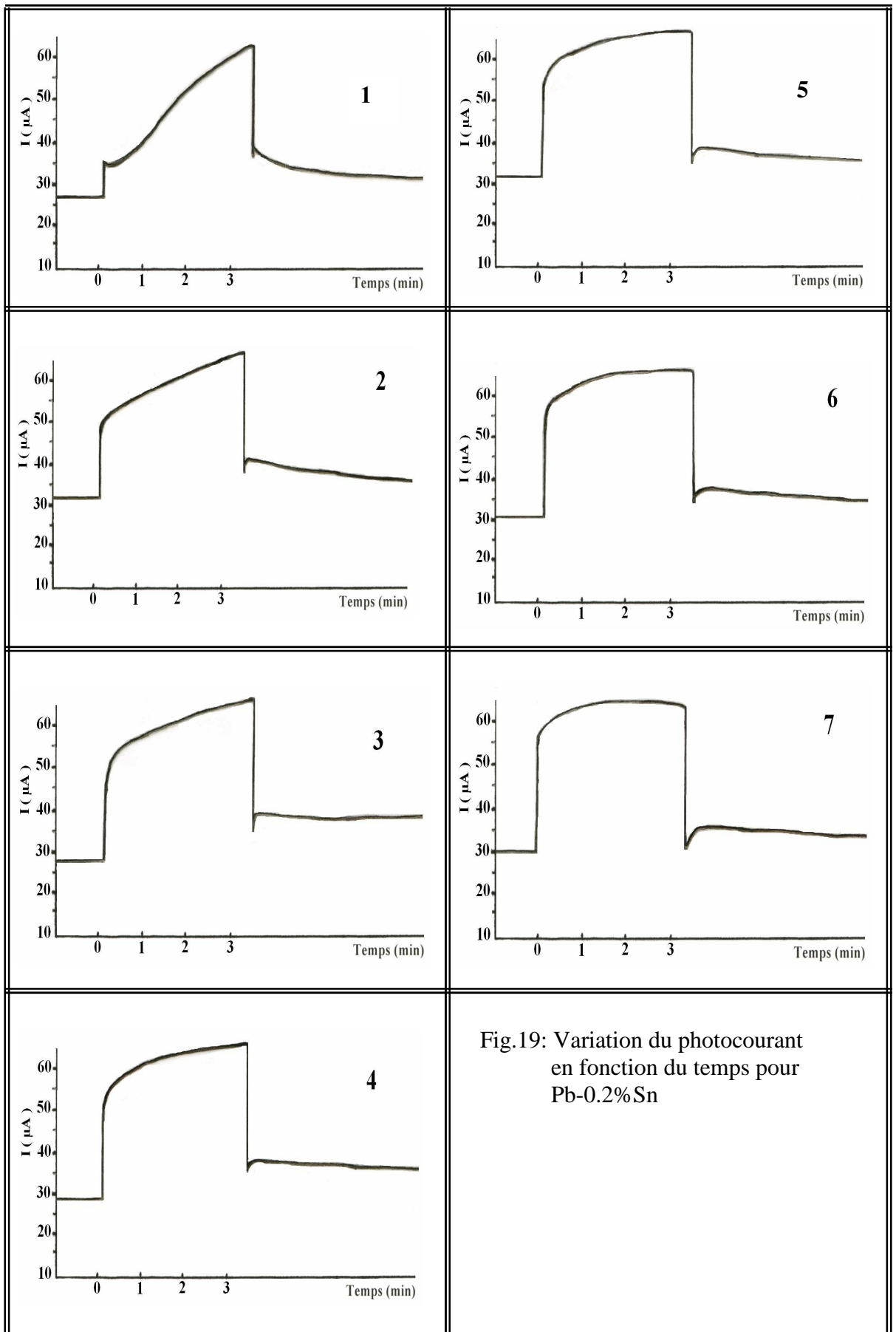
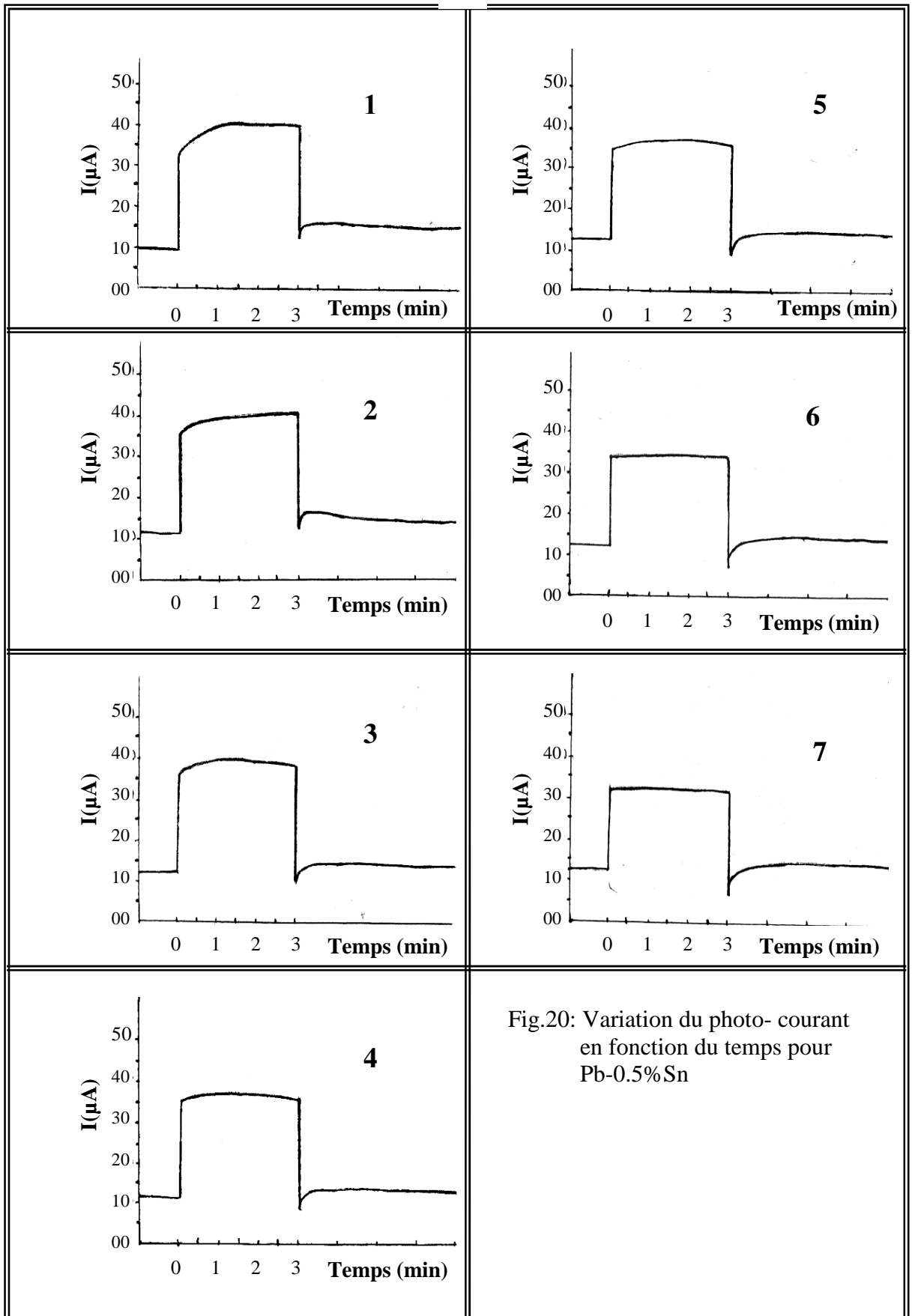


Fig.19: Variation du photocourant en fonction du temps pour Pb-0.2%Sn



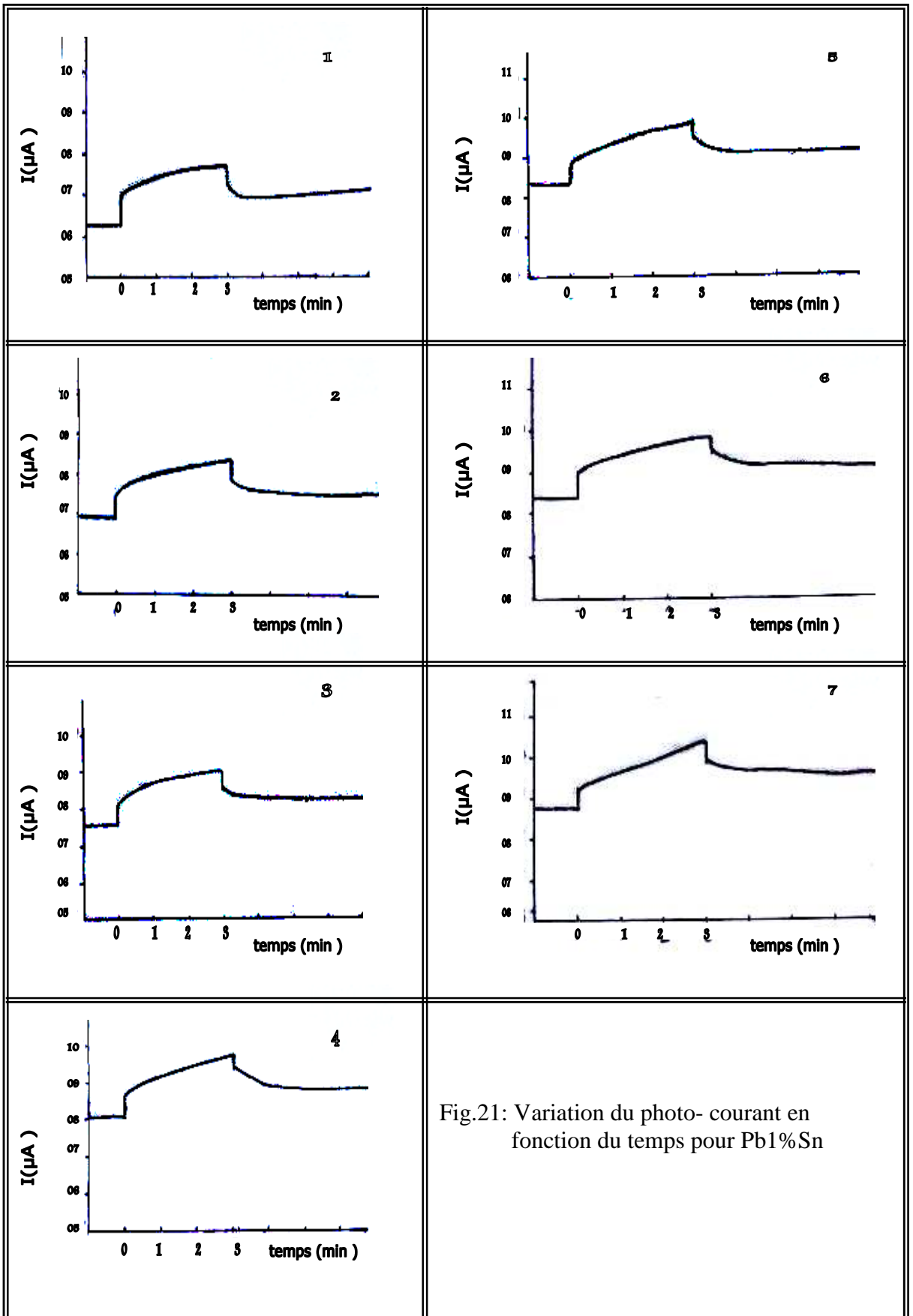


Fig.21: Variation du photo- courant en fonction du temps pour Pb1%Sn

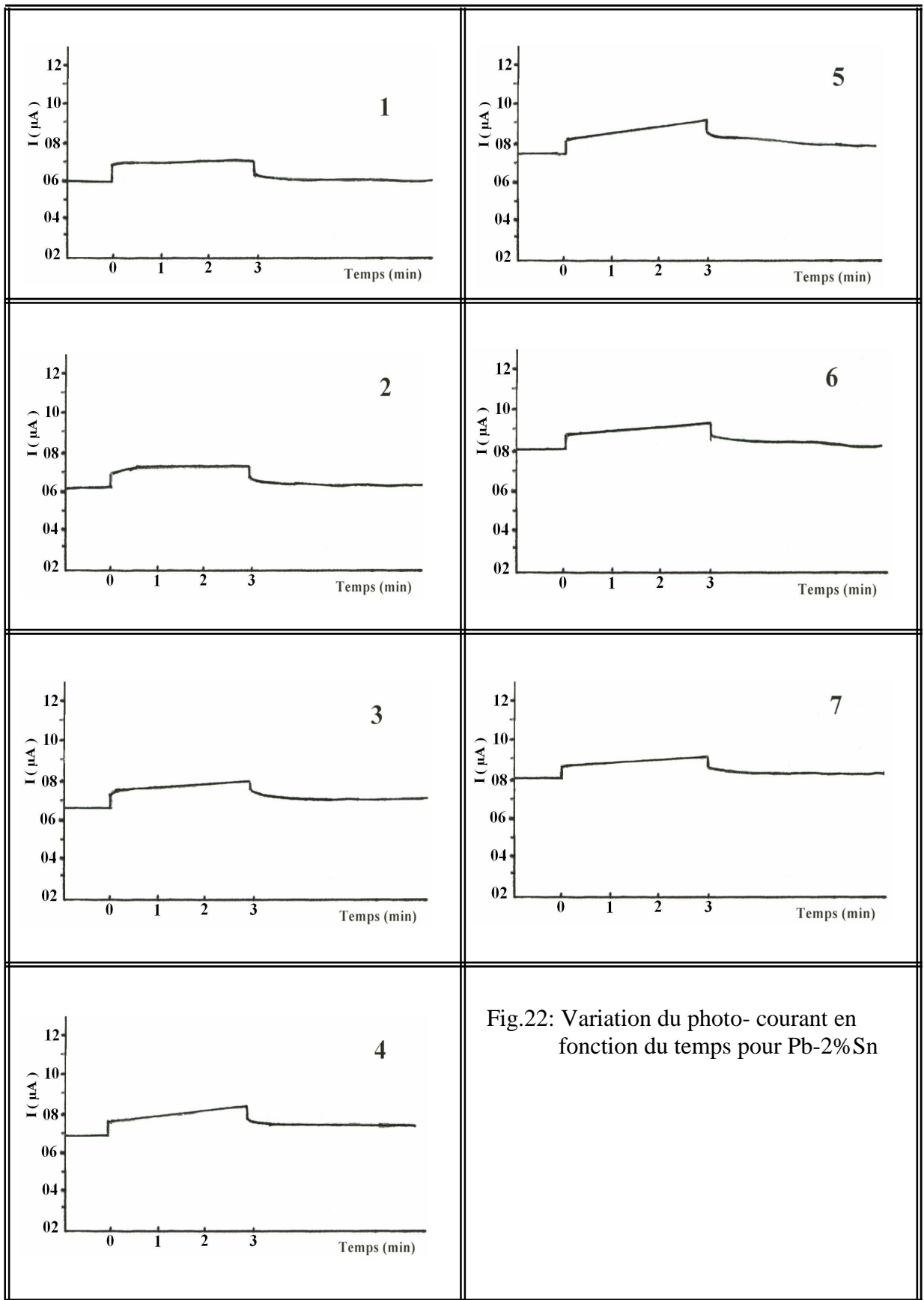


Fig.22: Variation du photo-courant en fonction du temps pour Pb-2%Sn

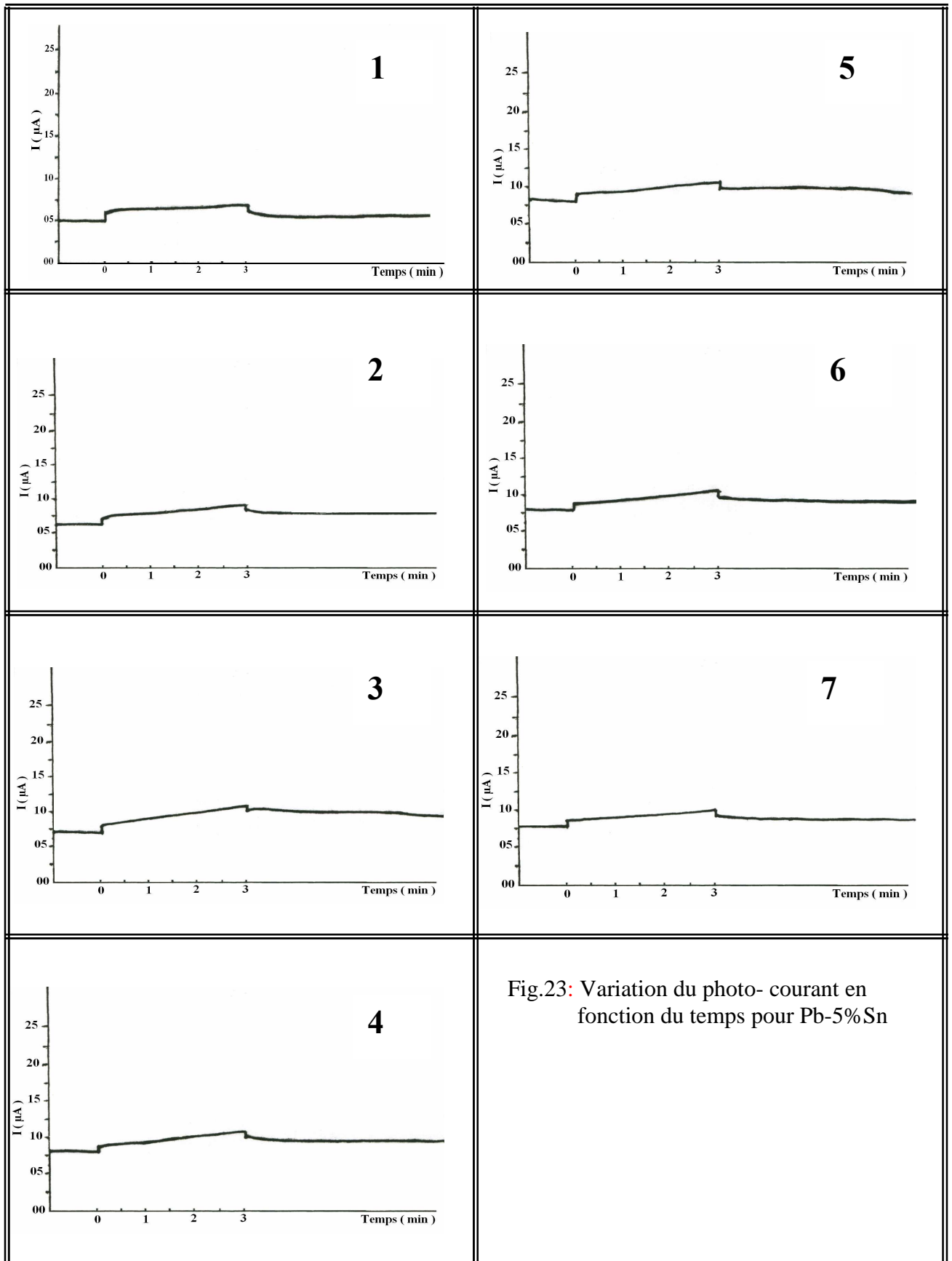


Fig.23: Variation du photo- courant en fonction du temps pour Pb-5%Sn

Les courbes obtenues ont des allures presque similaires avec quelques différences à noter d'après :

- le photo- courant enregistré sur Pb pur, nous remarquons qu'à la première illumination que la photo -activation est un peu lente. A partir de la deuxième illumination jusqu'à la 7<sup>ème</sup>, le photo- courant augmente instantanément et reste constant.
- pour 0.2 % Sn, nous constatons que la photo- activation a lieu progressivement dès la première illumination..
- Pour 0.5%Sn, mêmes remarques que celles pour 0%Sn.
- A partir de 1%Sn, nous constatons que pour toutes les illuminations, le photo- courant est très faible. La couche de corrosion est faiblement activée

Si l'on trace les courbes: courant initial  $I_{0(N)}$  en fonction de la teneur en Sn dans l'alliage de la grille (Figure23), courant maximal  $I_{m(L)}$  en fonction de la teneur en Sn dans l'alliage de la grille (Figure24), ainsi que le photo- courant qui est la différence entre  $I_{m(L)}$  et  $I_{0(N)}$  (Figure25), nous pouvons en tirer quelques connaissances sur l'influence de l'étain sur la conductibilité de la couche de corrosion

De ces figures, nous pouvons remarquer que les courbes relatives au  $I_{0(N)}$ ,  $I_{m(L)}$  et le photo- courant  $I_{PH}$  en fonction de la teneur en Sn dans l'alliage présentent une diminution rapide pour les électrodes contenant de 0 à 1% Sn ,les paramètres précédents restent constants avec l'augmentation de l'étain dans l'alliage .

A partir des courbes 26-28, relatives à la relation entre  $I_{0(N)}$ ,  $I_{m(L)}$  et le photo- courant  $I_{PH}$  et le nombre des illuminations, nous constatons que le courant initial d'oxydation potentiostatique reste presque constant pour tous les alliages et à toutes les illuminations, mais ceux pour 0% et 0.2% Sn sont largement plus grands que le reste des alliages. Plus la teneur en Sn dans l'alliage est grande, plus le courant de passivation est petit. Cela signifie que la passivation de l'électrode avec 0% et 0.2%Sn est continue.

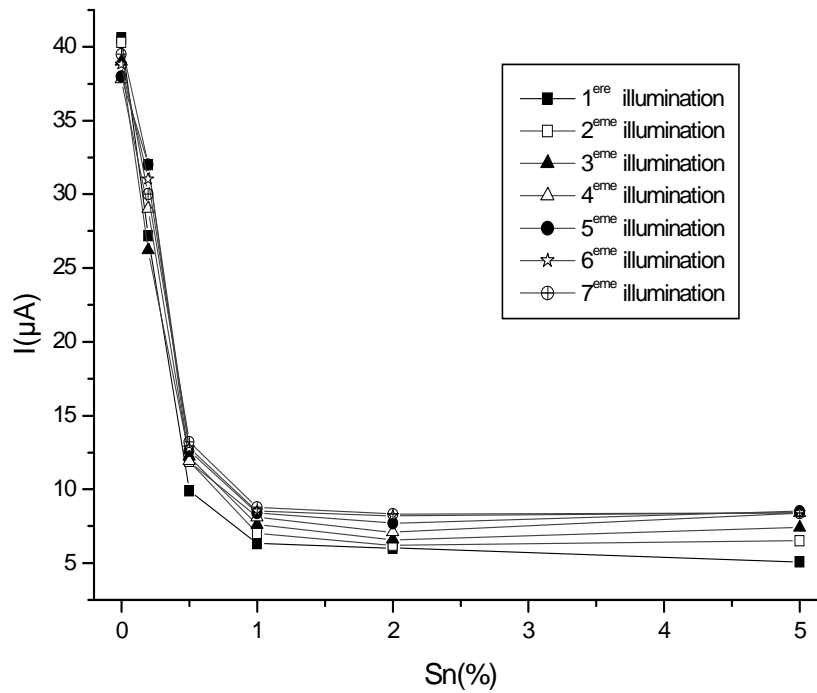


Fig.24: Courbes du courant initial  $I_{0(N)}$  - %Sn pour les différentes illuminations

Quant l'alliage contient plus de 1 % Sn, la couche de corrosion obtenue est conductrice et comme il n'existe aucune substance électroactive au potentiel appliqué (700 mV) le courant avant illumination est faible.

La figure 27 montre le  $I_{m(L)}$  diminue légèrement avec le nombre d'illumination pour les électrodes contenant 0-0.5 % Sn, tandis qu'il reste constant pour les électrodes contenant 1 - 5 % Sn.

Le photo- courant  $I_{PH}$  fig. 26 a le même comportement que celui de  $I_{m(L)}$

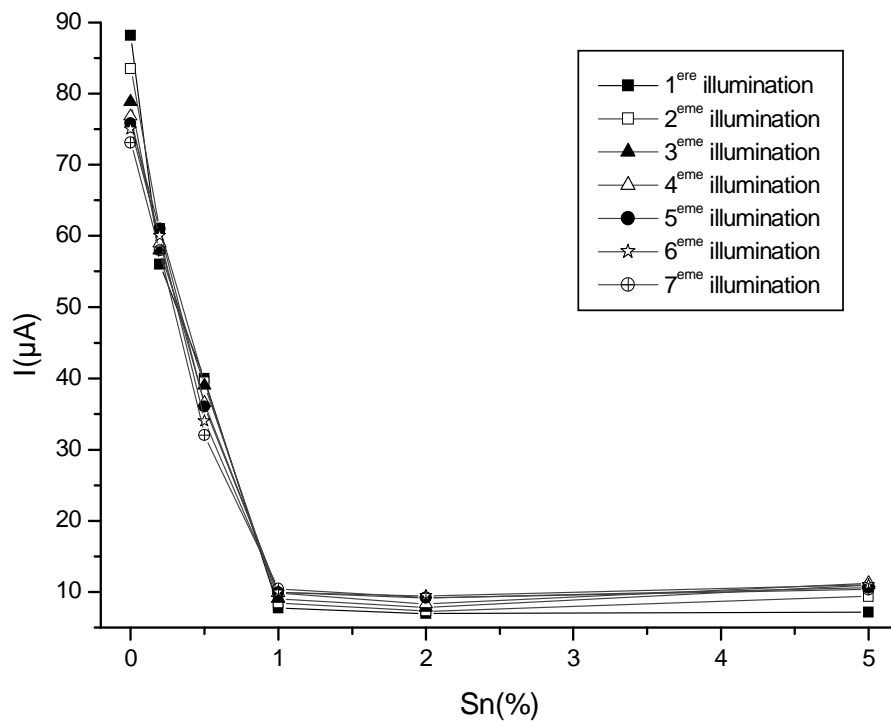


Fig.25: Courbes du courant maximal  $I_{m(L)}$  - %Sn pour les différentes illuminations

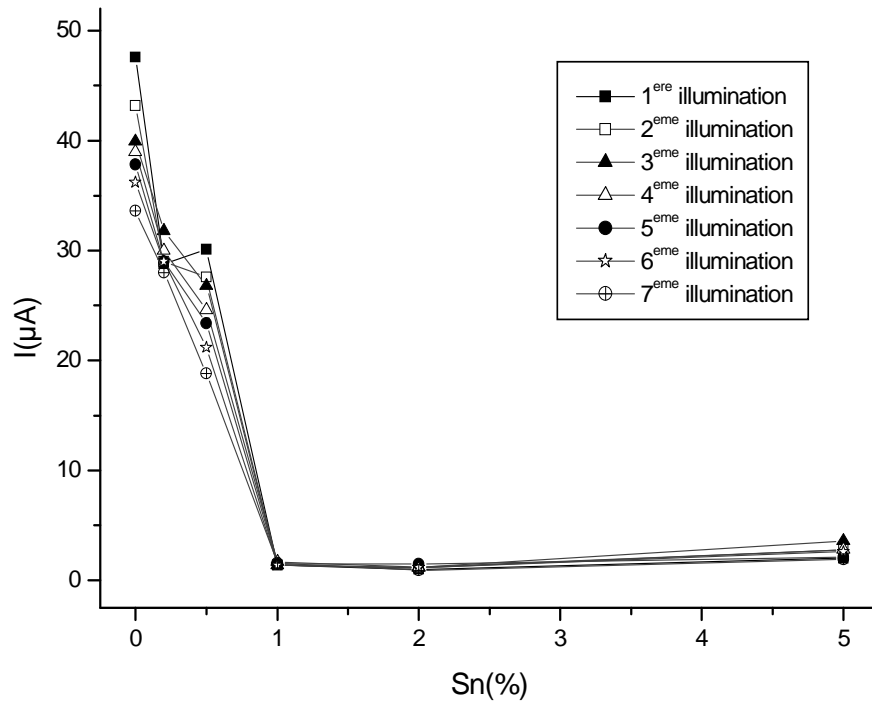


Fig.26: Courbes du photo courant ( $I_{m(L)} - I_{0(N)}$ )- %Sn pour les différentes illuminations

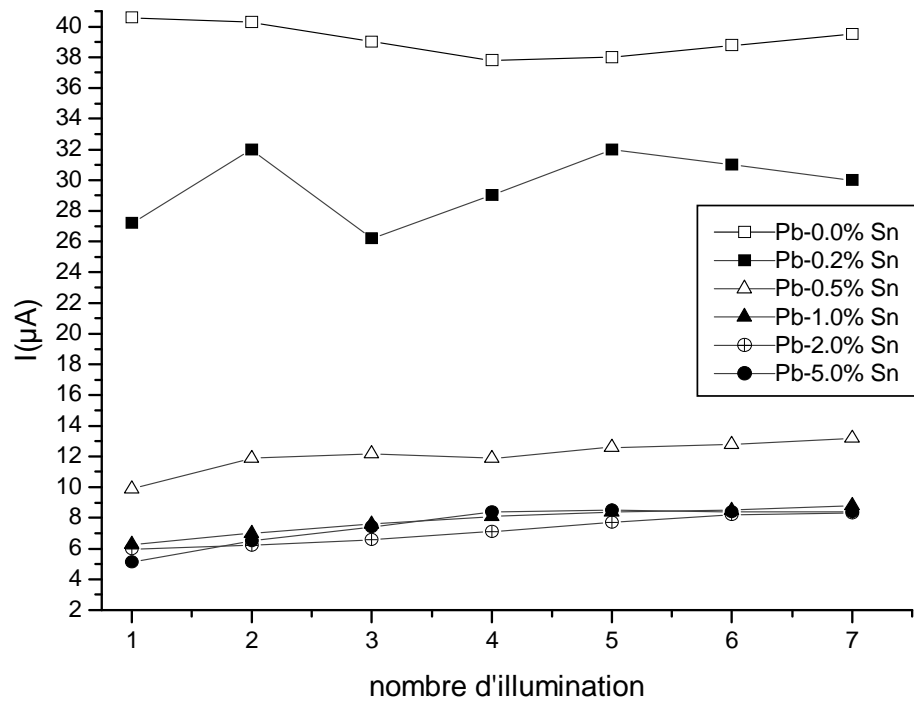


Fig.27: Courbes du Courant initial en fonction de nombre d'illumination

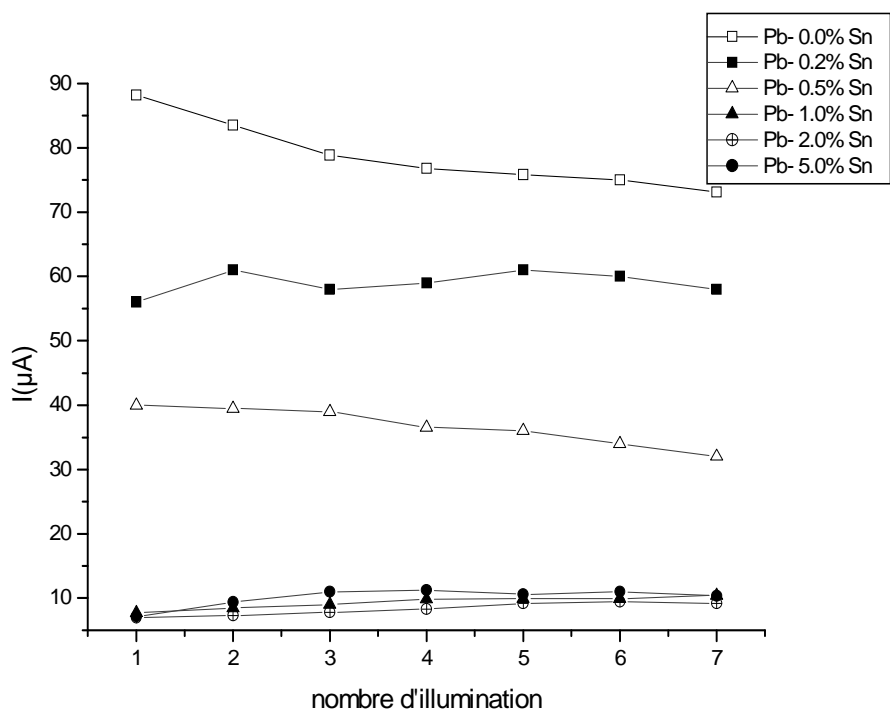


Fig. 28 : Courbes du courant maximale en fonction de nombre d'illumination

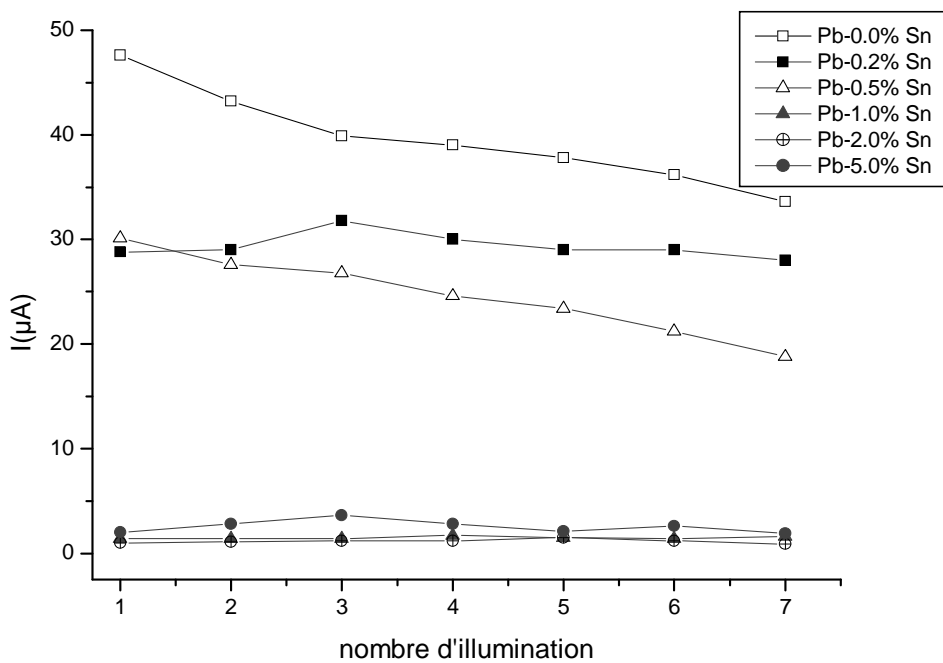


Fig.29: Courbes du photo courant en fonction de nombre d'illumination

### II. 3. 4. Model de la photo- activation

Pavlov [134] a proposé le model suivant pour le processus photoélectrochimique ayant lieu sur l'électrode Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub>. Lorsqu'un photon d'énergie  $h\nu$  est absorbé par les molécules de PbO, une paire d'électron  $e^-$  et trou sera créé:



Si l'énergie de l'électron est supérieure que l'énergie de la bande interdite, l'électron passera dans la bande de conduction, et sous l'effet du champ électrique il entrera dans le métal.

Lorsque le potentiel de l'électrode est plus positif que 0.00 V, les trous peuvent réagir avec les ions OH<sup>-</sup> adsorbés sur la surface de PbO, une réaction aura lieu sur l'interface PbO/membrane.



Avec l'augmentation de la concentration, les radicaux OH<sub>ad</sub> se recombinent entre eux ou avec les ions OH<sub>ad</sub><sup>-</sup> et O<sup>-</sup> pour donner des atomes d'oxygène :



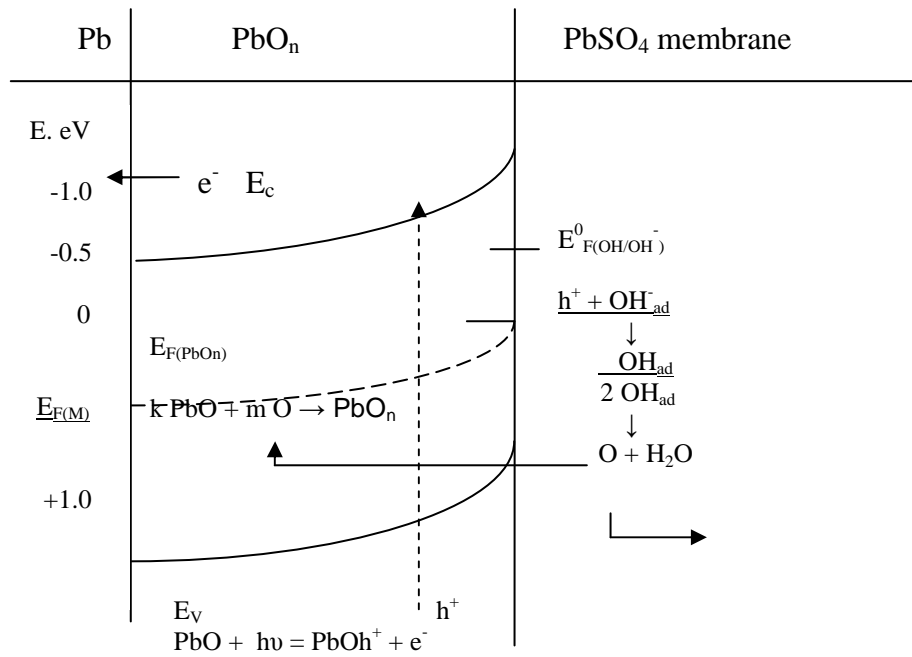
Les atomes d'oxygène sont fortement accepteurs, et attirent les électrons de PbO formant un oxyde non- stœchiométrique:



Les atomes d'oxygène peuvent aussi se recombinaer entre eux formant des molécules d'O<sub>2</sub>.



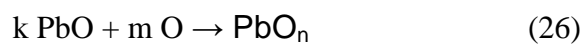
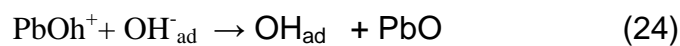
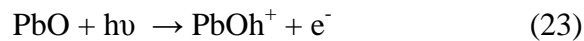
Ces molécules se déplacent dans les pores de PbSO<sub>4</sub> et causent une suppression du flux inverse de l'eau et des ions. Ainsi, le photo-courant diminue et des oscillations du courant sont initiées.



**Fig.30 : Schéma du model de la bande interdite de l'électrode Pb/PbO/PbSO<sub>4</sub> [134]**

Pour qu'un photo-courant soit enregistré, il faut que les conditions suivantes soient vérifiées:

- La couche doit être transparente à la lumière visible
- Le semi-conducteur absorbe la lumière (l'énergie de la lumière > E<sub>g</sub> du semi-conducteur.
- Le potentiel appliqué doit être supérieur à E<sub>fb</sub> pour assurer la séparation des paires électron-trou.
- Déroulement des équations suivantes:



On se rappelant que le photo-courant dépend de l'épaisseur de la couche de semi-conducteur [135], la diminution du photo-courant chez les électrodes contenant 1 à 5% Sn doit être attribuée aux faits suivants :

1) diminution de l'épaisseur (quantité de PbO) avec augmentation de Sn notamment pour Sn supérieur à 1%

2) augmentation de l'épaisseur (quantité de PbO) avec augmentation de Sn pour Sn inférieur à 1%

- En augmentant la teneur en Sn dans l'alliage, la couche de corrosion change de phase et de structure comme a été publié par Rocca et ses collaborateurs [126].

D'après Rocca et al. [126], la couche de passivation obtenue sur électrodes contenant 0.25 à 1%Sn en poids est composée essentiellement d'une couche épaisse et dense  $\alpha$ -PbO ayant la même quantité en étain que dans la grille. D'autre part, El-Ghachcham et al. [136] et Steyer [137] confirment que l'étain dans l'oxyde est essentiellement oxydé en ions  $\text{Sn}^{4+}$ . En outre, l'épaisseur de la couche PbO augmente avec l'augmentation de la teneur en Sn dans la grille et cette couche devient électriquement isolante. D'après [12, 138], l'accroissement de PbO résulte d'une migration d'état solide des ions  $\text{O}^{2-}$ . Si les interstitiels des ions  $\text{O}^{2-}$  sont les défauts essentiels dans le PbO [139], la présence des cations  $\text{Sn}^{4+}$  provoque une augmentation des défauts interstitiels, ainsi qu'une augmentation de la vitesse de croissance de PbO.

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 [114] 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 [136, 137] probablement comme un des trois oxydes conducteurs suivants :  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{SO}_4$  [140],  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  (solution solide  $\text{PbO}_2$ - $\text{SnO}_2$ ) [18, 141].

La structure métallographique de ce type d'alliages ( $1 < \text{Sn} < 1.5\%$ ) est différente due à la précipitation de la phase  $\beta$ -Sn. Cependant ces précipités sont rapidement solubles dans l'acide

sulfurique, le film superficiel reste suffisant pour stabiliser sous une couche superficielle de  $\text{PbSO}_4$ , un film d'oxyde mixe contenant les deux ions tétravalents de Pb et Sn.

Donc, l'oxyde formé sur les alliages riches en Sn est un bon conducteur électronique et la croissance de Pb peut être complètement inhibée au détriment d'une couche conductrice constituée d'un oxyde riche  $\text{Pb}^{\text{IV}}(\text{Sn}^{\text{IV}})$  comme une solution solide  $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$  ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ) [18, 141]

Nous pouvons constaté qu'à partir de 1% Sn dans l'alliage de la grille, le monoxyde de plomb cesse de se comporter comme semiconducteur par formation d'oxydes conducteurs :  $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$  ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ) qui déplace  $E_{\text{ox}}^{\text{F}}$  vers la bande de valence (conductance de type).

Une chose est certaine, que l'étain conduit à la formation d'oxydes conducteurs qui diminue la résistance de la couche de corrosion  $R_{\text{CC}}$  ci-dessus et de cette manière améliore la capacité de la plaque positive de l'accumulateur au plomb. En d'autres mots, l'étain dépassive la couche de corrosion par:

- 1- Amincissement de la couche de corrosion.
- 2- Formation d'oxydes conducteurs ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ) diminuant ainsi la résistance de la couche de corrosion.

## *CONCLUSION*

---

L'influence de l'étain sur les propriétés semi-conductrices de la couche de corrosion de la plaque positive de l'accumulateur au plomb a été étudiée en utilisant la méthode de la photoélectrochimie. A partir des résultats relatives à la variation du courant initial, courant maximal et le photocourant, il a été prouvé que l'étain amincisse la couche de corrosion et forme différents oxydes conducteurs ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ).

Pour la suppression des phénomènes de diminution précoce, nous constatons que la quantité de l'étain dans l'alliage des grilles des plaques positives de l'accumulateur au plomb ne doit pas tomber au-dessous de 1%.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. M . Pourbaix, Atlas D'Equilibres Electrochimiques, Gauthiers-Villars, Paris, 1963, p. 485
- [2]. P. Ruetschi and R .T. Angstadt , J. Electrochem. Soc.,111 (1964) 1323.
- [3]. S. C. Barnes and R. T. Mathieson, in D.H. Collins(ed.), Batteries 2, Pergamon Press,Oxford,1965,pp.41-52.
- [4]. J. J. Lander, J. Electrochem. Soc., 98 (1951) 213 -220.
- [5]. J. J. Lander, J. Electrochem .Soc.,103 (1956) 1.
- [6]. J. Burbank, J. Electrochem .Soc., 103 (1956) 87.
- [7]. J. Burbank, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 693.
- [8]. J. Burbank, J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 396.
- [9]. P. Ruetschi and B. Cahan, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 406.
- [10]. P. Ruetschi and B.Cahan, J. Electrochem. Soc., 105 (1958) 396.
- [11]. D. Pavlov, C. N. Poulieff, E.Klaya and N. Iordanov, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 316.
- [12]. D. Pavlov, Electrochim. Acta , 23 (1978) 845.
- [13]. D. Pavlov and N. Iordanov, J. Electrochim. Soc., 117 (1970) 1103.
- [14]. D. Pavlov and St.Ruevski, Electrochemical Power Sources, Praha Zari, Czechoslovakia, 1975, p. 69
- [15]. B. A .Thompson and R. L. Strong, J. Phys. Chem., 67 (1963) 594.
- [16]. D. Pavlov and St. Ruevski, CLEHIT, BAS, Sofia, Bulgaria, Lead-Acid Annual Report 1977.
- [17]. J. S. Anderson and M .Sterns, J. Inorg. Nucl. Chem., 11 (1959) 272.
- [18]. F. Lappe, J. Phys. Chem. Solids., 23 (1962) 1563.  
. Tech., 41 (1969) 878.
- [19]. Le Blank, Lehrbuch der. Electrochimie, (1. Auflage) 223.
- [20]. W. Feitknecht, A. Gauman, J. Chem. Phys., 49 (1952) 135.
- [21]. Thirsk., Wunne-Jonnes, J. Chem. Phys., 49 (1952) 131.
- [22]. Vaikova, Isaeva, Kabanov, Rapport, Académie des Sciences, URSS., 143 (1962) 377
- [23]. M. Dasoyan and I. Aguf, "Théorie contemporaine des accumulateur au plomb"  
Léningrade, (1975) 22.
- [24]. Ikari. Sh., Yoshizawa, J. Electrochem. Soc., Japan, 28 (1960) 224.
- [25]. Ikari. Sh., Yoshizawa , E . Electrochem. Soc. , Japan , 29(1960)E , 138.

- [26]. Ikari Sh., Yoshizawa, J. *Electrochem. Soc.*, Japan, 29(1961)E,186.
- [27]. D. Pavlov. *Power Sources for Electric Vehicles*, Eds. Mc Nicol, Rand D., Elsevier, (1984)194.
- [28]. J. Burbank et A. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, 100 (1953)11.
- [29]. J. J. Lander, *J. Electrochem. Soc.*, 49 (1952) 460.
- [30]. B. V. Krivolapova, *Akad. Nauk USSR, Otd. Khim. Nauk*, 1950 (1953) 539.
- [31]. J. Jmai, *Metal Finish Soc. Japan*, 10 (1959) 21.
- [32]. V. P. Machovets and A. Z. Lianders, *JPX*, 21 (1948) 441.
- [33]. D. Pavlov, M. Botton et M. Stoyanova, *Publications de l'institut de chimie physique, Académie Bulgare des Sciences*, B (1965) 55.
- [34]. M.P. J. Brennan, B. N. Stirrup et N. A. Hampson, *J. Appl. Electrochem.*, 4 (1974) 49.
- [35]. J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 525.
- [36]. D. Pavlov, E. Bashtavelova, V. Manev and A. Nasalevska, *J. Power Sources.*, 19 (1987) 15.
- [37]. D. Pavlov and I. Balkanov, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1830-1835.
- [38]. J. Yamashita, Y. Matsumaru, *J. Appl. Electrochem.*, 18 (1988) 595.
- [39]. D. C. Constable, J. Dardner, J. A. Hamilton, K. Harris, R. J. Hill, D. A. Rand, S. Swan and L. B. Zalzman, *ILZRO Project LE-290 progress Report N=6* (1982).
- [40]. A. C. Simon, P. D'Antonio, S. M. Caulder, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 1451[72]
- [41]. P.T. Mosely, J. L. Hutchison and M. A.M. Bourk, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 876.
- .
- [42]. R. J. Hill, *Mat. Res. Bull.* 17 (1982) 769.
- [43]. R. J. Hill. *J. Power. Sources.*, 11 (1984) 19.
- [44]. K. Harris, R. J. Hill and D.A. J. Rand, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 474
- [45]. R. J. Hill and I. C. Madsen, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1486
- [46]. R. J. Hill and M. R. Houchin, *Electrochim. Acta* 30 (1985) 559
- [47]. R. Hill, A. M. Jessel, and I.C. Madsen, in " *Advances in Lead-Acid Batteries*", (PV 84-14) K. R. Bullock and D. Pavlov, Editors, P.44 The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1984).
- [48]. S. M. Caulder and A.C. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, 121(1974)1546
- .
- [49]. S. M. Caulder, J.S. Murday and A. C. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1515.

- [50]. H. Bode, "Lead-Acid Batteries", R. J. Brodd and K. V. Kordesch, Translators, P. 252-255, The Electrochemical Society Series, John Wiley & Sons, New York (1977).
- [51]. J.P. Pohl and H. Rickert, *Power. Sources.* 5 (1974) 15.
- [52]. J.P. Pohl and G.L. Schlectriemen, *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 521.
- [53]. J. P. Pohl and S. Atlung, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 392.
- [54]. J.P. Pohl and S. Atlung, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 873.
- [55]. A. C. Simon and E. L. Jones, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 760.
- [56]. P. Boher, P. Garnier, J. R. Gavarri and D. Weigel, *J. Solid State Chem.*, 55 (1984) 54.
- [57]. P. Boher, P. Garnier, J. R. Gavarri, *J. Solid State Chem.*, 52 (1984) 146.
- [58]. 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.
- [59]. 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.
- [60]. R.F. Nelson and D. M. Wisdom, *J. Power. Sources.*, 33 (1991) 165-18 5.
- [61]. U. Hullmeine, E. Voss and A. Winse *J. Power Sources.*, 30 (1990) 99-105.
- [62]. D. Pavlov, E. Bashtavelova, *J. Electrochem. Soc.*, 131(1984) 1468-1476; 133 (1986) 241-248.
- [63]. D. Pavlov, I. Balkanov and P. Rachev, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2390-2398.
- [64]. J.S. Newman and C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 1183-1191.
- [65]. K. Micka and I. Rousar, *Electrochem. Acta*, 18 (1973) 629; 21 (1979) 921-930.
- [66]. J. Burbank , *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 1112
- [67]. J. Burbank , *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 765.
- [68]. E.T. Ritchie and J. Purbank, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 125-133.
- [69]. E.T. Ritchie and J. Purbank, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 299-305.
- [71]. A. Simon, *Batteries 2*, Perg. Press, Ny (1965) 63.
- [72]. T.Chang, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1755.
- [73]. S.M. Caulder, A. C. Simon and J.T. Stemmler, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975)461- ; 122 (1975) 1640-1648.
- [74]. A.C. Simon, and S.M. Caulder, in D.H. Collins(ed.), *Power Sources*, 5, Academic Press, London, UK, 1975, p. 109-121.
- [75]. J.P. Pohl and H.Rickert, in D.H. Collins(ed.), *Power Sources*, 5, Academic Press, London, UK, 1975, p.15-21.

- [76]. G.P. Papazov, J.P. Pohl and H. Rickert, in D. H. Collins(ed.), *Power Sources*, 7, 1979, p. 37-43.
- [77]. J.P. Pohl, *Prog. in Battery And Solar Cells*, 5 (1984) 174-182.
- [78]. J.D. Jorgensen, R. Varma, F.J. Rotella, G. Kook and N.P. Yao, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1678-1681.
- [79]. 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.
- [80]. N.J. Maskalick, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 19-30.
- [81]. S. Tudor, A. Weisstuch and S. H. Dowang, *Electrochem. Technol.*, 3 (1965) 90-94; 4 (1966) 406-411; 5 (1967) 21-26.
- [82]. J.L. Weininger and E. G. Siwek, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 602-606.
- [83]. 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.
- [84]. H. Nakashima and S. Hattori, *Proc. Pb 80 Int. Lead Conf.*, Madrid, 1980, p. 80.
- [85]. D. Pavlov and R. Popova, *Electrochim. Acta*, 15 (1970) 1483-1491.
- [86]. P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 331-337.
- [87]. S. Kelly, N. Hampson, and K. Peters., *J. Appl. Electrochem*, 11 (1981) 595.
- [88]. Z. Takehara, *J. Power Sources* 85 (2000) 29.
- [89]. B. Culpin, A.F. Hollenkamp, D.A.J. Rand, *J. Power Sources*, 38 (1992) 63.
- [90]. E. Hamcenoja, T. Laitinen, G. Sundholm, A. Yli-Pentti *Electrochim Acta* 34 (1989) 233.
- [91]. F.A. Fleming, G.J. May, X. Muneret, White paper on the use of lead-tin alloys in VRLA batteries for extreme telecommunication applications .
- [92]. D. Pavlov, C. N. Pouliev, E. Klaja, N. Iordanov, *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 359.
- [93]. D. Pavlov, Z. Dinev, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 855.
- [94]. K.R. Bullock, M.A. Buter, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1085.
- [95]. P. Rüetschi. R.T. Angstadt, *J. Electrochem. Soc* 111 (1964) 1323.
- [96]. N. Stein, E. Rocce, R. Kleim, J.M. Lecuire, T. McRae, *Electrochim. Acta.* 44 (1998) 445.
- [97]. E. Rocca , J. Steinmetz, S . Weber, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 54.
- [98]. D.L. Douglas and G.W. Mao, in D. H. Collins(ed.), *Power Sources*, 4, Oriel Press Newcastle upon Tyne, 1973, p. 561-567.
- [99]. B. K. Mahato, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 365-370.

- [100]. S. Hattori, M. Yamaura, M. Kono, M. Yaman, H. Nakashima, J. Yamashita and J. Nakayama, ILZRO Project LE-276, Report No. 5 , 1980.
- [101]. V. A. Myamlin and Yu. V. Pleskov, " Electrochemistry of Semiconductors, " Plenum Press, New York, 1967
- [102]. A. Many, Y. Goldstein, and N. B. Grover, " Semiconductor Surfaces, " No. Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965.
- [103]. A. K. Jonscher, "Principles of Semiconductor Device Operation," Wiley, New York, 1960
- [104]. D. Madelung, in "Physical Chemistry- An Advanced Treatise," Vol. X, W. Jost, Ed., Academic Press, New York, 1970, Chap. 6.
- [105]. G. Ertl and H. Gerischer, *ibid*, Chap. 7.
- [106]. H. Gerischer, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engr.*, **1**,139 (1961).
- [107]. H. Gerischer, in "Physical Chemistry – An Advanced Treatise, " Vol. IXA, H. Eyring, D. Henderson, and W. Jost, Eds., Academic Press, New York, 1970, p. 463.
- [108]. F. Lohmann, *Z. Naturforsch., Teil A*, **22**, 843 (1967).
- [109]. R. Gomer and G. Trypson, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4413 (1977).
- [110]. W. Schottky, *Z. Phys.*, **113**, 367 (1939); **118**, 539 (1942).
- [111]. N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A171**, 27 (1939).
- [112]. E. C. Dutoit, F. Cardon, and W. P. Gomes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 1285 (1976).
- [113]. I. Peterson, E. Ahlberg, *J. Power Sources.*, 91 (2000) 143.
- [114]. D. Pavlov, B. Monahov, M. Maja, N. Penazzi , *J. Electrochem.Soc.*, 136 (1989) 27.
- [115]. M. N.C. Ijomah, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2960.
- [116]. M. Bojinov, K. Salvi, *J. Electrochem. Soc* 39 (1994) 719.
- [117]. P. Mattesco, N. Bui, P. Simon., *J. Electrochem. Soc* 144 (1997) 443.
- [118]. J. Hertz, C. Forniaseri, JP. Hilger, M. Notin , *J. Power Sources.*, 46 (1993) 199.
- [119]. E. Rocca, Ph. D. Thesis, Nancy, France (1999)
- [120]. I.U.A.C., in: A.J. Bard, R. Parsons, Jordan (Eds) *Standard Potentials in Standard Solutions* Dekker Inc , 1985.
- [121]. 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.

- [122]. K.Takahashi, N. Hoshihara, H. Yasuda, T. Ishii, H. Jinbo. *J. Power Sources* 30 (1999) 23.
- [123]. B.J. Carter, S.D. Stefano, L. Whitcanack, Ext. Abst. No. 94, Vol. 86-2, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 1986, p.133.
- [124]. R.F. Nelson, D.M. Wisdom, *J. Power Sources*, 33 (1991) 165 .
- [125]. D. Slavov, B.S. Haran, B.N. N. Popov. F. Fleming., *Journal of Power sources* 112 (2002 ) 199- 208
- [126]. E. Rocca, J. Steinmetz, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4611-4618.
- [127]. R. Miraglio, L. Abert, EI Ghachcham Amrani, J. Steinmetz, JP. Hilger, *J. Power Sources* 53 (1995) 53.
- [128] E. Rocca, Ph. Steyer, J. Steinmetz, 4. Ulmer Electrochemische Tage, Tagungsband, 347 (1996).
- [129]. N.Bui, P. Mattesco, P. Simon, J. Steinmetz, E. Rocca, *J. Power Sources* 67 (1997) 61
- [130]. D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja and N. Penazzi., *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 27-33.
- [131]. H. Doring, J. Garche, H. Dietz and K. Wiessener, *J. Power Sources*, 30 (1990) 41-46.
- [132]. V. A. IZVOZtchikov, *SOV. phys. Solid. States*, 3 (1961) 2060; 3229.
- [133]. V. A. IZVOZtchikov, *ibid.*, 4 (1962) 2014.
- [134]. PAVLOV, *J. Electroanal. chem.*, 118, 167 (1981).
- [135]. M. Dimitrov, K. Kochev et D.PAVLOV; *J Electroanal. Chem.*, 183 (1985) 145-153.
- [136]. A. EI Ghachcham, Ph. Steyer, J. Steinmetz, P. Delacroix G. Le Caer, *Power Sources* 64 (1997) 35.
- [137]. Ph. Steyer, E. Rocca, J.P. Hilger , J. Steinmetz., *Corrosion* 98 Paper no.732 San Diego, CA (1998).
- [138]. E. Rocca, J. Steinmetz, S. Weber, *Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 54.
- [139]. D. Risold, J.I. Nagata, R.O. Suzuki, *J. Phase Equilibria* 19 (1998) 213.
- [140]. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, in: *The American Ceramic, Inc (Ed), Phase Diagrams for Ceramists* (1964).
- [141]. A. Czaplá, M. Jachimowski, E. Kusior, J. Szczyrbowski, *Phys. Status Solidi A* 45 (1978) 537.

## ملخص

تمت دراسة تأثير القصدير على الخصائص شبه التوصيلية لطبقة التآكل للصفحة الموجبة لمدخرة الرصاص باستعمال الإلكتروليت الضوئية. لقد توصلنا إلى نتيجة مفادها أن القصدير يقلص من سمك هذه الطبقة كما أنه يكون أكاسيد ناقلة في هذه الطبقة. الكمية المحسوبة من خلال هذا العمل يجب أن لا تقل على 1 %.

## ABSTRACT

The influence of tin on the semiconductor properties of the layer of corrosion of the positive plate of the lead accumulator was studied by using the method of the photoelectrochimy. It was proven that tin thins the layer of corrosion and form various oxides conducting.

The quantity of tin estimated should not fall below 1%

Mots clés: Photoélectrochimie, semi-conducteur, oxydation, couche de corrosion, photocourant.

## RESUME

L'influence de l'étain sur les propriétés semi-conductrices de la couche de corrosion de la plaque positive de l'accumulateur au plomb a été étudiée en utilisant la méthode de la photoélectrochimie. Il a été prouvé que l'étain amincisse la couche de corrosion et forme différents oxydes conducteurs.

La quantité de l'étain estimée ne doit pas tomber au-dessous de 1%