

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Boudiaf de M'sila



*Faculté des sciences
Département de chimie*

Numéro de série :.....

THÈSE

Présentée par

SAOUDI Ouarda

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences

Option : **Chimie des matériaux non organique**

THÈME

Effet des tensioactifs sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de l'électrode Pb/PbO₂ en milieu sulfurique.

Soutenue le :13 / 02 / 2021

Devant le jury :

Merrouche Abdellah	Professeur	Univ. M. Boudiaf M'sila	Président
Zerroual larbi	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Rapporteur
Telli laid	Professeur	Univ. M. Boudiaf M'sila	Examineur
Fitas Rachid	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Examineur
Zouaoui Ahmed	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Examineur
Chelali Nacereddine	Professeur	Univ. B-B-A	Invité

Je dédie ce travail

A

Mon père.

Ma mère.

Mon mari.

Mes filles.

Mes sœurs et frères.

Tous mes nièces et neveux.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au :

- *Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Univ. M. Boudiaf M'sila.*
- *Laboratoire d'Energétique et Electrochimie du Solide, Univ. F. Abbas Sétif-1.*
- *Laboratoire "CLEPS" de l'Institut d'Electrochimie des Système Energétique, Sofia, Bulgarie.*

Je tiens, à remercier mon encadreur: Pr. Zerroual larbi qui a dirigé cette thèse pendant toute l'année.

Je suis très reconnaissant au membre de jurés :Pr.Merrouche Abdellah, Pr.Telli laid, Pr.Fitas Rachid, Pr.Zouaoui Ahmed et Pr. Chelali Nacereddine qui ont bien accepté de juger notre travail .

*Je tiens aussi à remercier vivement Pr. **K. Rebbas** (Univ. M. Boudiaf M'sila), Dr.**M.Foudia** (Univ. F. Abbas Sétif-1) **et** Dr.**M.Matrkova** (CLEPS Sofia Bulgarie)*

Enfinement le grand merci a tous ce qui ont participés de prés ou de loin à la réalisation de ma thèse.

Saoudi ouarda

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES.....	i
LISTE DES FIGURES.....	ii
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
INTRODUCTION	1

Chapitre I

Revue bibliographique sur l'accumulateur au plomb

I-1 Le plomb et ses oxydes.....	4
I-2 Thermodynamique du système électrochimique Pb/H ₂ O/H ₂ SO ₄	4
I-3 Systèmes d'électrodes durant la polarisation du Pb dans H ₂ SO ₄	5
I-3-1 Système d'électrode Pb/PbO/PbSO ₄	7
I-3-1-1 Mécanisme de croissance de PbO	7
I-3-1-2 Les oxydes intermédiaires de Pb.....	9
I-3-1-2-1 Stœchiométrie.....	9
I-3-2 Système de l'électrode Pb/PbO ₂ /PbSO ₄	10
I-3-2-1 Propriétés physico-chimiques de PbO ₂	10
I-3-2-1-1 Polymorphisme	10
I-3-2-1-2 Stœchiométrie.....	15
I-3-2-1-3 Conductivité électrique.....	16
I-4 Réduction électrochimique de PbO ₂ sur électrode lisse immergée dans H ₂ SO ₄	16
I-5 Structure de la plaque positive	19
I-5-1 Grille.....	19
I-5-2 Couche de corrosion.....	19
I-5-2-1 Caractéristiques de la couche de corrosion	19
I-5-3 Masse active	21
I-5-3-1 Structure de la masse active	21
I-6 Processus irréversibles dans la plaque positive, ayant lieu au cours du fonctionnement de l'accumulateur au plomb	23
I-6-1 Mécanisme de décharge de la masse active et sa relation avec la structure de la plaque	25
I-6-1-1 Structure de la plaque.....	25

I-6-1-2 Processus élémentaires au cours de la décharge de la masse active	26
I-6-1-3 Changement de la réactivité électrochimique de la masse active au cours des cycles de charge décharge	27

Chapitre II

Aperçu bibliographique sur les tensioactifs

II-1 Historique	29
II-2 Définition	29
II-3 Structures des tensioactifs	30
II-4 Classification des tensioactifs	31
II-4-1 Les tensioactifs anioniques	31
II-4-2 Les tensioactifs cationiques	32
II-4-3 Les tensioactifs amphotères	33
II-4-4 Les tensioactifs non ioniques	34
II-4-5 Les tensioactifs naturels	34
II-5 Propriétés des tensioactifs	35
II-5-1 Comportement des tensioactifs en solution	35
II-5-2 Morphologie des agrégats de tensioactifs	38
II-5-3 Balance lipophile-hydrophile (HLB)	39
II-5-4 La tension de surface (γ)	40
II-5-5 Concentrations micellaire critique	43
II-5-5-1 Facteurs influençant la Concentration Micellaire Critique.....	43
II-5-5-1-1 La structure du tensioactif.....	43
II-5-5-1-2 La température de la solution	44
II-5-5-1-3 Effet des solutés	44
II-6 Les adjuvants.....	44

Chapitre III

Techniques de caractérisation

III-1 La conductimétrie	46
III-2 La chronopotentiométrie	47
III-3 La chronoampérométrie	48
III-4 Voltammétrie cyclique (VC).....	49
III-5 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	52
III-6 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	56

Chapitre IV

Etude électrochimique

IV-1 Détermination de la CMC des tensioactifs	58
IV-2 Etude de l'effet des tensioactifs sur le comportement électrochimique de PbO ₂	61
IV-2-1 Préparation des dépôts	61
IV-2-2 Evolution de la densité de courant au cours de la polarisation anodique.....	62
IV-2-3 Examen de l'état de surface de l'électrode après polarisation anodique.....	63
IV-2-4 Etude de l'effet des tensioactifs sur le dégagement de l'oxygène.....	65
IV-2-5 Etude de l'effet des tensioactifs sur le dégagement de l'hydrogène	66
IV-2-6 Etude de l'effet des tensioactifs sur la capacité électrochimique de PbO ₂	67
IV-2-6-1 Voltamétrie cyclique	67
IV-2-6-2 Décharge galvanostatique	71
IV-2-7 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	72
IV-2-8 Micro morphologie des électrodes PbO ₂	76
IV-3 Etude de l'effet des tensioactifs sur la masse active positive	78
IV-3-1 Préparation de la masse active positive	78
IV-3-2 Etude galvanostatique.....	78
CONCLUSION	80
Références bibliographiques	82

LISTE DES ABREVIATIONS

PAM: Masse active positive.

MEB: Microscopie électronique à balayage.

CMC: concentration micellaire critique .

SDS: Sodium dodécyl sulfate.

CTAB: bromure de cétyltriméthylammonium.

STPP: Tripolyphosphate de sodium.

HLB: Balance lipophile-hydrophile.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1	Diagramme E/pH du système Pb/H ₂ O/H ₂ SO ₄ à 25 °C en présence d'ions SO ₄ ²⁻ et HSO ₄ ⁻ .	05
Figure I-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 ₂ SO ₄ .	08
Figure I-3	Relation entre la structure et la cellule élémentaire de tet-PbO et les oxydes pseudo cubiques.	10
Figure I-4	Cellules unitaires de a) α-PbO ₂ et b) β-PbO ₂	11
Figure I-5	Entassement des octaèdres dans α-PbO ₂ et β-PbO ₂	12
Figure I-6	Éléments structuraux de la plaque positive.....	25
Figure II-1	Représentation schématique d'un monomère de tensioactif.....	29
Figure II-2	Structure chimique d' SDS.....	32
Figure II-3	Exemples de tensioactifs cationiques (CTAB).....	33
Figure II-4	Schéma de dodécylbétaine.....	34
Figure II-5	structure du polyoxyéthylène (POE).....	34
Figure II-6	Exemples de tensioactifs naturels.....	35
Figure II-7	Tensioactifs en solution à faible concentration , et forte concentration au delà de la CMC .	36
Figure II-8	Tensioactifs en milieu gras.....	37
Figure II-9	Partage des tensioactifs entre un milieu gras et un milieu aqueux....	37

Figure II-10	Représentation schématique d'un tensioactif et de l'espace qu'il occuperait dans un agrégat.	38
Figure II-11	Schématization des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface.	41
Figure II-12	Courbe de tension de surface en fonction de $\log c$ d'un tensioactif dans l'eau.	42
Figure II-13	Evolutions de différentes propriétés physico- chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs.	43
Figure II-14	Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau.....	44
Figure II-15	Schéma de tripolyphosphates sodique.....	45
Figure III-1	Représentation de la micellisation suivie par conductimétrie.....	47
Figure III-2	Allure générale d'une courbe courant-temps.....	49
Figure III-3	Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.	50
Figure III-4	Principe de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	52
Figure III-5	Représentation graphique de l'impédance	54
Figure III-6	Plan de Nyquist pour un processus sous activation pure.....	55
Figure III-7	Impédance d'une cinétique mixte dans le cas d'une réaction avec transfert de charge suivi d'une diffusion.	56
FigureIV-1	Variation de la conductivité en fonction de la concentration de SDS...	59
FigureIV-2	Variation de la conductivité en fonction de la concentration de CTAB	59
FigureIV-3	Variation de la conductivité en fonction de la concentration de STPP	60

FigureIV-4	Schéma du dispositif électrochimique utilisé.....	62
FigureIV-5	Evolution de la densité de courant lors de la polarisation anodique de l'électrode à un potentiel constant de 1,7 V.	63
FigureIV-6	Images MEB à différents grossissements de l'état de surface après polarisation de l'électrode à un potentiel de 1,7 V (H_2SO_4 4.5 M + SDS).	64
FigureIV-7	Images MEB à différents grossissements de l'état de surface après polarisation de l'électrode à un potentiel de 1,7 V (H_2SO_4 4.5 M + CTAB).	64
FigureIV-8	Images MEB à différents grossissements de l'état de surface après polarisation de l'électrode à un potentiel de 1,7 V (H_2SO_4 4.5 M + STPP).	65
FigureIV-9	Voltamétrie linéaire de l'alliage Pb-Sb-Sn à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 4,5 M H_2SO_4 sans et avec SDS, CTAB et STPP comme additifs (polarisation anodique).	66
FigureIV-10	Voltamétrie linéaire de l'alliage Pb-Sb-Sn à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 4,5 M H_2SO_4 sans et avec SDS, CTAB et STPP comme additifs (polarisation cathodique).	67
FigureIV-11	Voltammogrammes cycliques de l'électrode Pb-Sb-Sn dans une solution 4,5 M H_2SO_4 en présence de SDS à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.	68
FigureIV-12	Voltammogrammes cycliques de l'électrode Pb-Sb-Sn dans une solution 4,5 M H_2SO_4 en présence de CTAB à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.	68
FigureIV-13	Voltammogrammes cycliques de l'électrode Pb-Sb-Sn dans une solution 4,5 M H_2SO_4 en présence de STPP à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.	69
FigureIV-14	Voltammogrammes cycliques de l'électrode Pb-Sb-Sn dans une solution 4,5 M H_2SO_4 à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.	69
FigureIV-15	Variation de la capacité de PbO_2 en fonction du nombre de cycles	70

sans et avec les tensioactifs SDS et CTAB.

- FigureIV-16** Décharge galvanostatique de PbO_2 à courant constant de -1 mA dans H_2SO_4 4.5 M sans et avec les tensioactifs SDS et CTAB. **71**
- FigureIV-17** Diagrammes de Nyquist pour les électrodes de PbO_2 dans H_2SO_4 4.5M : à différentes valeurs de polarisation cathodique . **74**
- FigureIV-18** Variation de la résistance de transfert de charge des électrodes PbO_2 en présence et en absence des différents tensioactifs avec la surtension. **75**
- FigureIV-19** Images MEB des différentes électrodes PbO_2 obtenues après polarisation anodique des alliages Pb-Sb-Sn en présence et en l'absence des tensioactifs. **76**

ISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1	Densité de α -PbO ₂ et β -PbO ₂ Les différents types de tensioactifs.	14
Tableau II-1	Les différents types de tensioactifs	30
Tableau II-2	Caractéristiques physiques de SDS à 25°C.	32
Tableau II-3	Caractéristiques physiques de CTAB à 25°C.	33
Tableau II-4	Morphologie des agrégats en fonction de la valeur d'empilement des tensioactifs.	39
Tableau II-5	Classification des surfactifs en fonction de la valeur de leur HLB.	40
Tableau II-6	Principaux adjuvants et leurs propriétés	45
Tableau IV-1	Variation de la CMC pour SDS, CTAB et STPP en fonction de la température.	60
Tableau IV-2	Valeurs de la capacité de décharge de la masse active positive en absence et en présence des tensioactifs.	79

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La batterie au plomb / acide tire sa puissance de l'énergie électrochimique libérée lors de la conversion de (α - et β - PbO_2 en PbSO_4), sur la plaque positive, et Pb en PbSO_4 , sur la plaque négative.

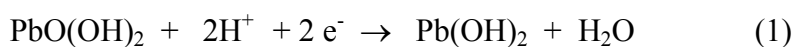
Les plaques de batterie conventionnelles sont fabriquées à partir de poudre de plomb (Pb , $\text{PbO}(\alpha$ et $\beta)$). Cette poudre est mélangée avec l'eau et l'acide sulfurique pour former une pâte qui est ensuite appliquée sur une grille en alliage de plomb. De nombreuses réactions chimiques complexes ont lieu lors du mélange de cette pâte réactive donnant PbSO_4 , PbO.PbSO_4 , $3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$ et 4PbO.PbSO_4 , avec différentes concentrations relatives selon: (i) la composition du matériau de départ, (ii) les quantités d'eau et d'acide ajoutées, (iii) et la température de mélange.

Les plaques empâtées sont généralement stockées pendant plusieurs jours à l'air libre avant d'être immergées dans l'acide sous courant pour former du dioxyde de plomb au pôle positif et du plomb spongieux au pôle négatif et ceci pendant une période de 20 h selon un programme bien défini au préalable. Pendant la formation, la pâte positive est convertie en une matière active positive (PAM), qui consiste en un mélange de deux polymorphes α - et β - PbO_2 . Le mécanisme de formation du PAM et son activité électrochimique ont été largement documentés dans la littérature.

Il a été constaté que la formation commence à l'interface grille / électrolyte dans la couche de corrosion puis progresse vers l'intérieur de la plaque. Elle se déroule en deux étapes, lors de la première, à la suite de réactions chimiques et électrochimiques PbO tétragonal et le sulfate de plomb basique sont convertis en PbSO_4 et α - PbO_2 . Au cours de la deuxième étape, le sulfate de plomb est oxydé en β - PbO_2 . En outre, des études récentes ont montré que le PbO_2 formé par voie électrochimique est considéré comme un système gel-cristal avec une valeur de conductivité électronique et protonique importante. Le PAM formé par oxydation électrochimique des sulfates de plomb basiques et de l'oxyde de plomb présente d'excellentes performances de cyclage. Il est généralement admis qu'un équilibre est établi dans les particules de PAM entre les zones cristallines de PbO_2 et les zones (gel) hydratées de $\text{PbO}(\text{OH})_2$. L'influence du PbO_2 hydraté dans la réduction du

PAM a été discutée et grâce à la mesure combinée de la capacité et de l'analyse thermique, il est bien démontré que l'eau de structure dans les zones du gel joue un rôle important dans le mécanisme de réduction de PbO_2 et a une grande influence sur la capacité de PAM. Son élimination par chauffage affecte considérablement les propriétés électrochimiques et électriques du PAM.

Lors de la décharge de la matière active positive, la réduction de $\text{PbO}(\text{OH})_2$, présent dans les zones du gel, en PbSO_4 se déroule en deux étapes: la première est électrochimique et se produit dans la majeure partie des agglomérats et particules. Elle peut être exprimée par l'équation (1):



La seconde est une réaction chimique entre $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et H_2SO_4 qui conduit au PbSO_4 selon l'équation (2):



Le principal facteur contribuant à la diminution de la capacité de la plaque positive pendant le cycle charge-décharge a été considéré comme une diminution progressive du degré de contact électrique entre les particules de PbO_2 dans la plaque et entre ces particules et la grille. La diminution de la conductivité est principalement due aux effets combinés de la corrosion de la grille et d'un ramollissement progressif de la masse de la plaque qui conduit à un détachement des particules de PbO_2 . La durée de vie des plaques positives de la batterie au plomb dépend à la fois des performances électriques de la grille et du matériau actif PbO_2 .

Le comportement électrochimique du plomb et des alliages de plomb dans l'acide sulfurique est d'une importance capitale dans le mécanisme de formation de PbO_2 . Pendant la formation, la grille positive de la batterie au plomb est oxydée et ainsi une couche limite est formée entre la grille et la masse active. La croissance de la couche d'oxyde est due à la diffusion d'oxygène à travers la couche. Les travaux publiés proposaient différents mécanismes, l'oxygène généré à l'interface électrolytique diffuse dans la couche sous forme d'atomes d'oxygène ou de radicaux et oxyde de plomb sous-

jaçant en PbO tétragonal qui donne en outre des oxydes intermédiaires PbO_x et enfin ces oxydes non stoechiométriques sont convertis en α - PbO_2 .

La composition de la couche anodique dépend du potentiel et de la quantité d'électricité qui a traversé l'électrode. Des observations combinées SEM et TEM et l'analyse thermique de la couche de corrosion obtenue lors de l'oxydation potentiostatique des électrodes de plomb dans une solution de H_2SO_4 ont montré qu'une couche de dioxyde de plomb est formée avec des structures cristallines et gélatineuses (hydratées).

Dans le présent travail nous allons étudier l'effet des tensioactifs comme le Dodécyl sulfate de sodium (SDS), le Cétyltriméthylammonium bromure (CTAB) et le Tripolyphosphate de sodium (STPP) sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de l'électrode Pb/ PbO_2 en milieu sulfurique.

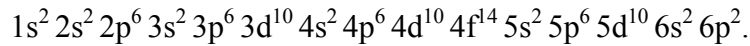
Pour cela nous consacrons le premier chapitre à une étude bibliographique sur le plomb, ses oxydes et la théorie de l'accumulateur au plomb. Dans le deuxième chapitre nous donnons un aperçu sur les tensioactifs utilisés dans l'électrolyte. Dans le troisième chapitre, nous présenterons les techniques de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques mises en œuvre pour caractériser la masse positive formée. L'exposition des résultats et la discussion feront l'objet du quatrième chapitre. Une conclusion générale est donnée dans la dernière partie de ce travail.

CHAPITRE I

**Revue bibliographique
sur l'accumulateur au plomb**

I-1 Le plomb et ses oxydes

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



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

I-2 Thermodynamique du système électrochimique $Pb/H_2O/H_2SO_4$

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_2O est tracé par Pourbaix [1] fig. I-1, mais le diagramme pour le système $Pb/H_2O/H_2SO_4$ est établi par Ruetschi et Angstadt [2], Barnes et Mathieson [3].

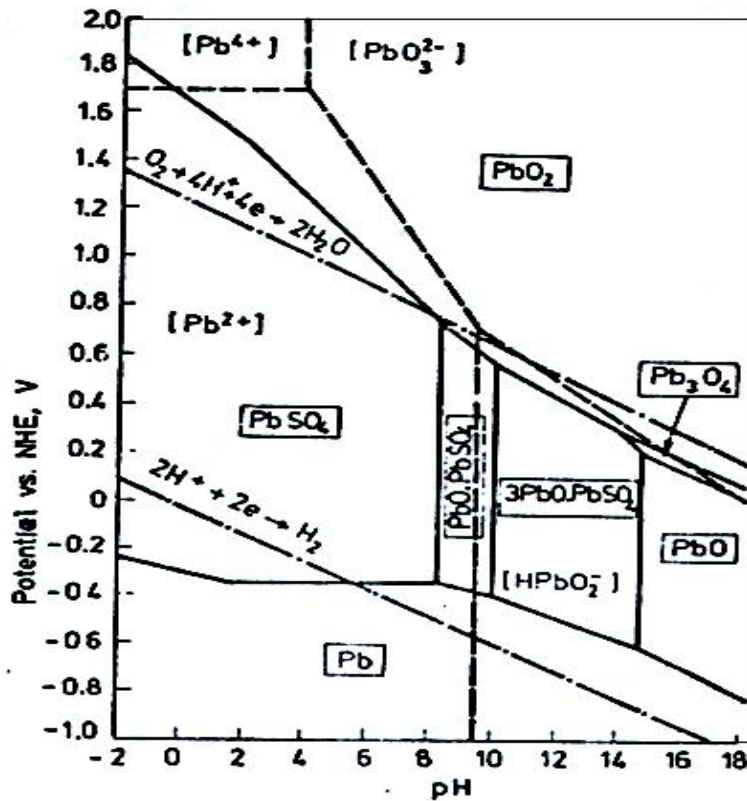


Figure I-1: Diagramme E/pH du système Pb/H₂O/H₂SO₄ à 25 °C en présence d'ions SO₄²⁻ et HSO₄⁻ à une activité égale à l'unité [1].

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

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

I-3 Systèmes d'électrodes durant la polarisation du Pb dans H₂SO₄

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

Lander [4,5] et Burbank [6-8] ont établi que le 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.I-1). De plus Ruetschi et Cahan [9,10] ont identifié la présence de α -PbO₂ dans la couche anodique malgré que α -PbO₂ soit formé préférentiellement dans des solutions alcalines et non acides. Les lignes de diffraction caractéristiques tet-PbO (d=3.21 et 2.79 Å) coïncident avec celles de α -PbO₂ (d=3.21 Å) β -PbO₂ et β (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 différents potentiels entre les régions Pb/PbSO₄ et PbO₂/PbSO₄

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

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

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

L'existence de trois potentiels de région a été démontrée dans des études sur des

électrodes en plomb par Pavlov et al. [14].

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

I-3-1 Système d'électrode Pb/PbO/PbSO₄

I-3-1-1 Mécanisme de croissance de PbO

Le système d'électrode Pb/PbO/PbSO₄ est formé lorsqu'une électrode en plomb est immergée dans H₂SO₄ et polarisée dans l'intervalle de potentiel : -0.40 à + 0.95 V par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄. Pavlov et Iordanov [13] ont étudié la relation entre l'épaisseur des couches de PbO et PbSO₄ et la quantité d'électricité passée à travers le système. Il a été établi, qu'une couche de PbSO₄ était initialement formée, et plus le potentiel est positif, plus la période avant le commencement de la formation d'oxyde et les sulfates de plomb basiques PbO.PbSO₄ est courte. Ces observations confirment que tet-PbO est localisé sous la couche de PbSO₄ et que la membrane de PbSO₄ isole PbO du contact avec l'acide sulfurique de la solution.

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

Par analyse aux rayons-X 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 ions O^{2-} et non par les ions Pb^{2+} [13].

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

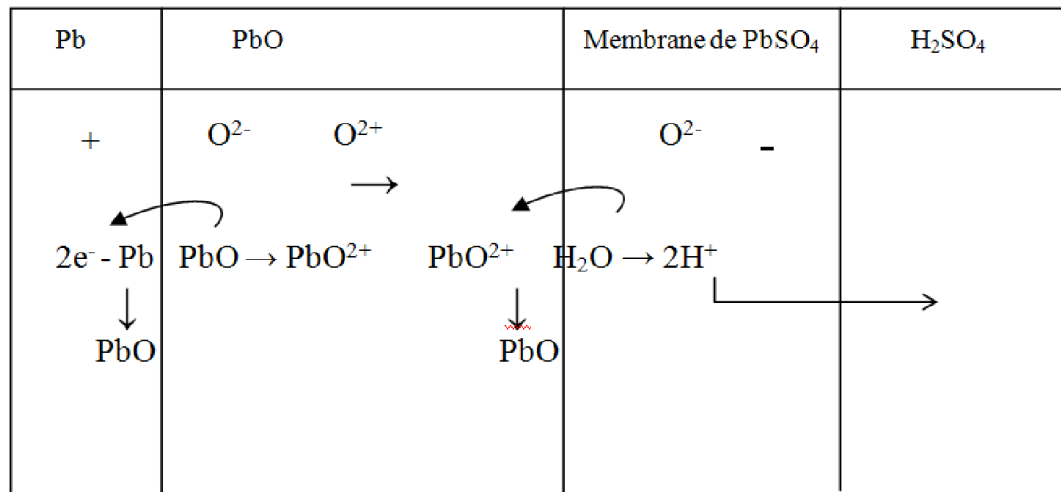


Figure I-2: Schéma réactionnel des processus élémentaires ayant lieu durant le passage de courant à travers la couche anodique formée dans le domaine de potentiel de l'oxyde de plomb pendant l'oxydation de Pb dans H_2SO_4 [12].

Le mouvement des ions O^{2-} à travers le réseau de PbO peut être décrit selon un mécanisme lacunaire ou interstitiel. Thompson et Strong [15] ont montré 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 de lacunes. Pavlov et Ruevski [16] ont mesuré la relation entre la température et le courant traversant le système $Pb/PbO/PbSO_4$ pendant la polarisation potentiostatique et ont déterminé que l'énergie d'activation est environ 0.5 eV. Cette valeur est extrêmement basse, donc Pavlov [12] a proposé que le transport des ions O^{2-} dans la couche de PbO formée par oxydation électrochimique procède aussi via le mécanisme des lacunes. Ce mécanisme est présenté sur la fig. I-2.

Pb est oxydé en Pb^{2+} et durant ce processus des lacunes O^{2+} d'oxygène sont formées. Elles diffusent vers la membrane à travers la couche de PbO sous l'effet du champ électrique. Sur la membrane, les lacunes d'oxygène réagissent avec H_2O , formant 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 de PbO est plus grand que celui de Pb, des forces mécaniques sont initiées à l'interface avec le $PbSO_4$. Sous l'influence de ces forces, quelques cristaux de $PbSO_4$ sont déplacés, les pores entre eux sont élargis 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 formé. 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-3-1-2 Les oxydes intermédiaires de Pb

I-3-1-2-1 Stœchiométrie.

Anderson et Sterns [17] ont suivi les phases intermédiaires formées durant l'oxydation de tet-PbO avec l'oxygène à 310 °C pour des temps de réaction différents ainsi que durant la décomposition de PbO_2 à 300-330 °C sous vide ou sous azote. Ces températures sont relativement basses ce qui permet l'étude des altérations structurales lentes avant l'établissement de l'équilibre. A des rapports 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 en lacunes d'oxygène.

La formation de l'oxyde pseudo-cubique PbO_n à partir de tet-PbO est un processus électrochimique intéressant. La fig.I-3 donne la relation entre la structure des cellules élémentaires de tet-PbO et PbO_n .

Tet-PbO possède une structure sous forme de couches (fig.I-3a). Les cellules élémentaires contiennent des couches de Pb et d'oxygène ainsi que des couches vides. Dans le cas de PbO_n (fig.I-3b), ces couches sont partiellement remplies par O²⁻. Dans ce cas, la coordination autour des ions Pb et O est faiblement changée. Le réarrangement structural de tet-PbO en PbO_n est montré sur la fig. I-3c.

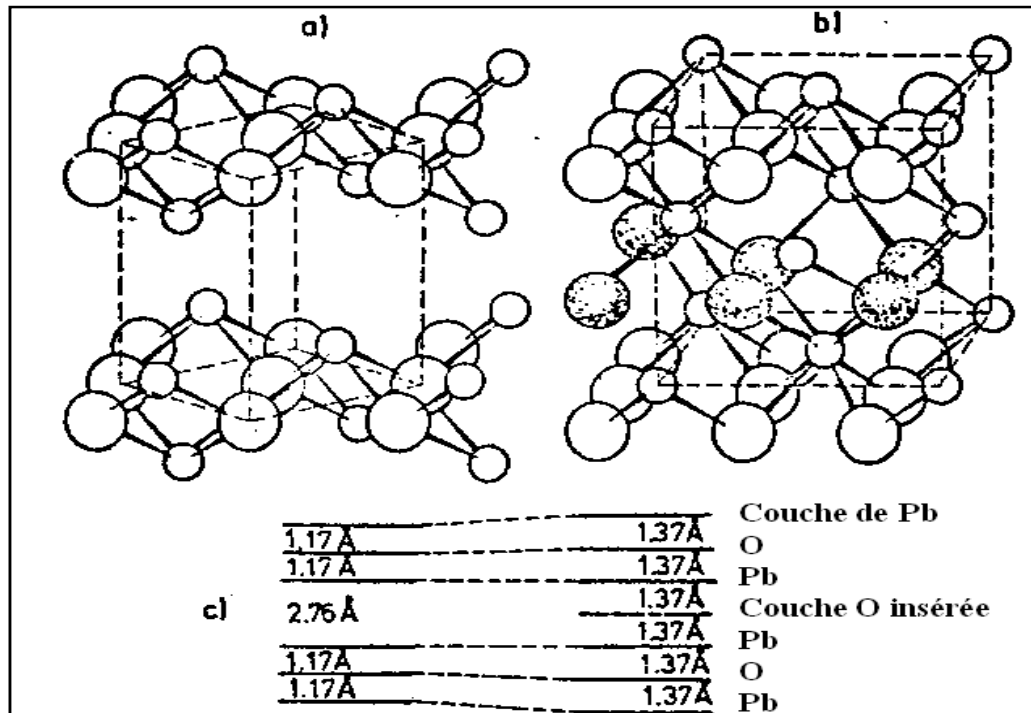


Figure I-3: Relation entre la structure et la cellule élémentaire de tet-PbO et les oxydes pseudo cubiques. (a) Structure de tet.PbO , (b) Structure de l'oxyde pseudo cubique, montrant des couches d'oxygène intercalées et un changement de la coordination autour de Pb et O , (c) Séquence et les principaux changements dimensionnels [18].

I-3-2 Système de l'électrode Pb/PbO₂/PbSO₄

I-3-2-1 Propriétés physico-chimiques de PbO₂

I-3-2-1-1 Polymorphisme

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

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

La cellule élémentaire de $\beta\text{-PbO}_2$ est déterminée par Tolkachev [24] et Leciejewicz et Padlo [25] en utilisant la méthode de diffraction R-X, et par D'Antonio et Santoro [26] par analyse neutronique. La figure I-4 montre respectivement les systèmes cristallins pour $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$.

$\alpha\text{-PbO}_2$ se cristallise dans un système orthorhombique avec une structure similaire à celle de la Columbite avec des paramètres de maille :

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

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

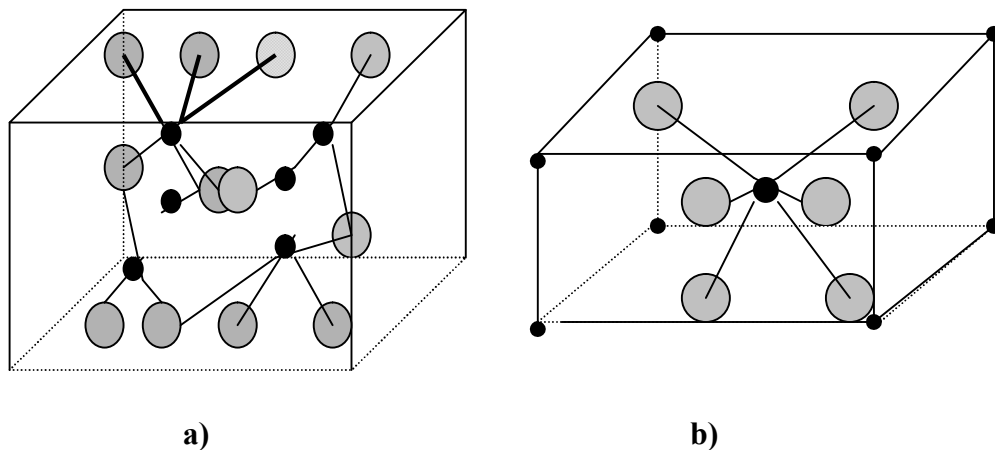
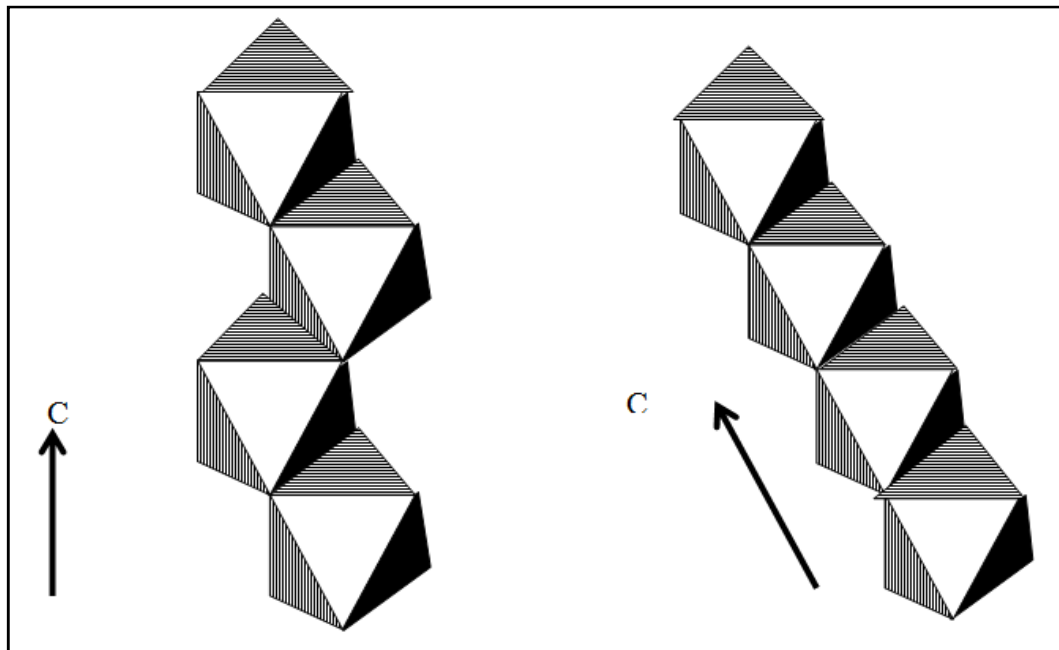


Figure I-4: Cellules unitaires de a) $\alpha\text{-PbO}_2$ et b) $\beta\text{-PbO}_2$.

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

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

Pauling et Sturdivant [27] et Mindt [28] ont montré qu'il existe une relation étroite entre les deux réseaux cristallins. La différence est dans le mode dont les octaèdres des deux modifications sont attachés l'un à l'autre. La Fig. I-5 montre les entassements respectifs.



α -PbO₂

(Orthorhombique)

$$6x (\text{Pb-O}) = 2.16 \text{ \AA}$$

$$2x (\text{O-O}) = 2.59 \text{ \AA}$$

$$10x (\text{O-O}) = 2.92-3.35 \text{ \AA}$$

β -PbO₂

(Rutile)

$$4x (\text{Pb-O}) = 2.15 \text{ \AA}$$

$$2x (\text{Pb-O}) = 2.16 \text{ \AA}$$

$$2x (\text{O-O}) = 2.67 \text{ \AA}$$

$$8x (\text{O-O}) = 3.03 \text{ \AA}$$

$$2x (\text{O-O}) = 3.38 \text{ \AA}$$

Figure I-5: Entassement des octaèdres dans α -PbO₂ et β -PbO₂ [28].

Dans le cas de β -PbO₂, les octaèdres voisins se touchent par les cotés opposés, ce qui donne une formation des chaînes d'octaèdres linéaires. Chaque chaîne est connectée à

la suivante par des angles communs. Dans le cas de α - PbO_2 , les octaèdres voisins ne se touchent pas par les cotés opposés de manière à obtenir des chaînes en zigzag. Comme avec β - PbO_2 , chaque chaîne est connectée avec la suivante par des angles communs. Les deux modifications ont approximativement des distances Pb-O égales. A partir de cette comparaison, il semble que la différence dans la structure cristalline est due essentiellement aux arrangements des octaèdres dans les chaînes. Dans le cas de β - PbO_2 tétragonal, des couches d'oxygène bien définies sont observées qui résultent évidemment du mouvement des ions oxygène dans ce réseau cristallin qui est plus grand que celui de α - PbO_2 .

Des valeurs expérimentales de la densité de PbO_2 sont données dans le tableau I-1. On remarque que la densité de α - PbO_2 est plus grande que celle de β - PbO_2 . Le tableau montre aussi que PbO_2 dans la masse active possède substantiellement une plus basse densité que celle du dépôt cristallin formé par oxydation électrochimique dans des solutions contenant des ions de Pb. Fleischmann [29] suggère que cela est dû au faible degré de cristallinité, tandis que Micka et ses collaborateurs [30] proposent la présence de PbO_2 amorphe. La formation d'une troisième modification amorphe de PbO_2 dans la masse active de la plaque positive des accumulateurs au plomb a été établie par Kordes [31], Caulder et Simon [32], Reinhardt et ses collaborateurs [33] et Handtmann et Reuter [34].

Tableau I-1: Densité de α -PbO₂ et β -PbO₂

Auteur (s)	Référence	α-PbO₂	β-PbO₂	Méthode	forme de PbO₂
Zaslavskii et Tolkachev	[35]	9.53	9.37	pycnométrie	dépôt cristallin
Bode et Voss	[21]	9.87	9.70	RX	
Bone et Fleischmann	[36]	9.76	9.65	RX	
Burbank	[37]	-	9.63		masse active
Fleischmann	[29]	-	8.6	pycnométrie	masse active
Hodman	[38]	-	9.37		
Ness	[39]	9.49	-		
Bode, Penesar et Voss	[40]	9.87			
Micka, Svata et Koudelka	[30]		8.76	pycnométrie	masse active

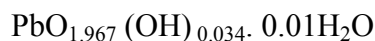
I-3-2-1-2 Stœchiométrie.

Malgré que l'oxyde de plomb est indiqué comme PbO_2 , tous les chercheurs sont unanimement d'accord du fait qu'il soit un composé non stœchiométrique. Les différences entre les auteurs concernant la valeur du coefficient stœchiométrique $x = \text{O}/\text{Pb}$. A part deux exceptions (Burbank [8], Bone et Fleischmann [36]), tous les chercheurs qui ont étudié le PbO_2 confirment que le coefficient stœchiométrique de cet oxyde est inférieur à 2.

Bustrom [41] détermine la stœchiométrie de l'oxyde comme $\text{PbO}_{1.95}$. Katz [42] prétend que, l'intervalle dans lequel le coefficient stœchiométrique x peut varier sans apparition d'une nouvelle phase est : $1.875 \leq x \leq 1.99$. Lorsque x atteint des valeurs plus basses que la limite inférieure, une phase pseudo-cubique avec une composition $\text{PbO}_{1.57}$ commence à se former. Duisman et Giaque [43] ont déterminé la stœchiométrie de $\beta\text{-PbO}_2$ naturel comme $\text{PbO}_{1.84}$. Rao et Udupe [44] ont établi la composition du produit commercial comme $\text{PbO}_{1.85-1.86}$.

La composition du bioxyde de la masse active de l'accumulateur au plomb peut être écrite comme $\text{PbO}_{1.85-1.88}$. Butler et Copp [45] confirment que le PbO_2 comprend de l'eau et déterminent sa composition comme : $\text{PbO}_{1.98} \cdot 0.04 \text{H}_2\text{O}$. Ils ont indiqué que la limite inférieure du domaine d'homogénéité est $\text{PbO}_{1.95}$. Anderson et Sterns [17] confirment que l'eau dans PbO_2 est fortement liée.

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



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

Bagshaw, Clare et Halliwell [22] ont trouvé que $\alpha\text{-PbO}_2$ possède des valeurs du coefficient stœchiométrique plus petites que celles de $\beta\text{-PbO}_2$. Il est clair que la structure

cristalline influe sur le coefficient stœchiométrique.

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

I-3-2-1-3 Conductivité électrique

Thomas [46], Pamfilov [47], Lappe [18] et Mindt [48] ont rapporté que le PbO_2 possède une conductibilité électrique qui lui permet d'avoir des caractéristiques électriques similaires à ceux des métaux. D'après Lappe [18], PbO_2 est un semi-conducteur de type-n avec une bande interdite de 1.5 eV et une densité des transporteurs de charge égale à $5 \cdot 10^{19}$ - 10^{20} cm^{-3} . Mindt [28] a étudié les relations entre la conductibilité spécifique, la mobilité et la concentration des transporteurs de charges et l'épaisseur de la couche de corrosion. Les résultats obtenus montrent que la concentration des porteurs des charges pour α - PbO_2 est plus grande que celle pour β - PbO_2 . La mobilité des charges de β - PbO_2 est 1.5 ordre de grandeur plus grande que celle de α - PbO_2 . Il découle que la conductibilité spécifique de α - PbO_2 possède un ordre de grandeur plus grand que celui de β - PbO_2 . Il a été établi [28] que des mélanges de α - PbO_2 et β - PbO_2 ont une conductibilité spécifique un peu plus grande que celle de β - PbO_2 pur. Mindt [28] a déterminé la largeur de la bande interdite de 1.45 eV pour α - PbO_2 et 1.40 eV pour β - PbO_2 . Ces résultats sont plus proches que ceux obtenus par Lappe [18] 1.5 eV et Shapiro [49] 1.85 eV. Mais dans la littérature, il existe de plus grandes valeurs pour la largeur de la bande interdite.

I-4 Réduction électrochimique de PbO_2 sur électrode lisse immergée dans H_2SO_4

L'électrode poreuse de PbO_2 est un système dynamique dont la structure change sans arrêt pendant la décharge, par suite des transformations de phase l'étude bien détaillée du mécanisme de décharge devient de plus en plus difficile. Pour cela, il est intéressant de citer quelques travaux de base sur la réduction de PbO_2 obtenu sur des électrodes lisses.

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



Le diagramme E/pH de la (fig. I-1) montre que dans l'acide sulfurique, PbO_2 doit être en équilibre avec PbSO_4 . Mais le mécanisme du processus impliqué par cet équilibre est assez compliqué. En plus de la réaction électrochimique élémentaire, on peut distinguer trois types de mécanismes :

a/ mécanisme superficiel

Le Blank [50] a proposé avant tout une dissociation de PbO_2 en Pb^{4+} et une réaction ultérieure de ces ions sur la surface de PbO_2 :

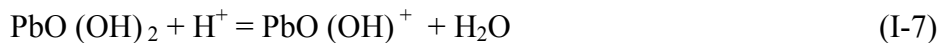


Feitknecht et Gauman [51], Thirsk et Wunne-Jonnes [52] proposent un mécanisme d'après lequel des ions Pb^{2+} passent en solution pendant cette dissociation :

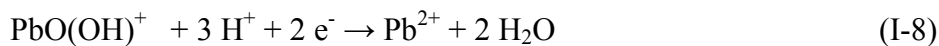


Et se déposent sous forme de PbSO_4 .

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



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



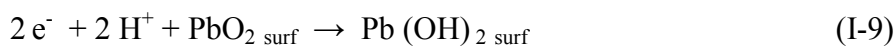
Les ions Pb^{2+} réagissent par la suite avec l'acide sulfurique en donnant $PbSO_4$.

b/ mécanisme en phase solide

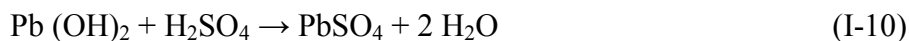
Ikari et Yoshizawa [55-57] ont démontré que les mécanismes durant la réduction de PbO_2 dans H_2SO_4 soient similaires à ceux qui ont lieu durant sa décomposition thermique. Au départ, on obtient un produit réactionnel solide PbO_x ($1.6 \geq x \geq 1.3$). Ce produit intermédiaire réagit avec H_2SO_4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

c/ mécanisme électro-protonique

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



Durant la deuxième étape, le $Pb(OH)_2$ réagit chimiquement avec H_2SO_4 selon:



La réaction (9) se déroule dans une couche de PbO_2 dans laquelle les protons sautent des molécules de $PbO.OH$ à la surface sur les molécules de PbO_2 dans le volume de l'oxyde et se réduisent par la suite. Le mouvement lent des protons conduit à l'apparition de la polarisation de concentration dans l'oxyde. Le caractère principal de ce type de polarisation apparaît 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-5 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 durée de vie de la batterie.

I-5-1 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 est composée principalement de deux types d'alliage :

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

b/ Pb-Ca-Sn.

Il a été établi [9, 10, 59-66], qu'avec l'augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille, la vitesse de la corrosion augmente et la surtension de dégagement de l'oxygène diminue. Ruetschi [9, 10] et Krivolapova [61] ont affirmé que lors d'une polarisation à courant constant, la vitesse de corrosion augmente lentement avec le temps de polarisation et avec l'augmentation de la concentration de l'Antimoine dans la grille. La vitesse de corrosion augmente fortement lors de la polarisation à potentiel constant et avec augmentation de la concentration de l'Antimoine dans la grille [10].

I-5-2 Couche de corrosion

I-5-2-1 Caractéristiques de la couche de corrosion

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

La couche de corrosion possède les caractéristiques suivantes :

a/ Elle est composée d'oxydes de plomb avec différents coefficients stœchiométriques. Les oxydes de plomb sont conducteurs. Leurs caractéristiques électriques dépendent du coefficient stœchiométrique et des additifs compris dans leurs structures. Lorsque le coefficient stœchiométrique x est égale à l'unité, la résistivité de l'oxyde est 10^{-10} ohm/cm, mais lorsque x est proche ou supérieur à 1.4, l'oxyde se transforme en 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 dans le cas des petites polarisations et des décharges peu profondes. A des potentiels de décharge, les oxydes de plomb et le bioxyde de la couche de corrosion sont thermodynamiquement instables et se réduisent. Si la vitesse de réduction du PbO₂ et les autres oxydes dans la couche de corrosion sont supérieurs à celle de la réduction du PbO₂ dans la masse active, la résistance de la couche de corrosion augmente rapidement. Par conséquent, la masse active ne sera pas exploitée jusqu'à ses performances réelles. La plaque positive se polarise assez fortement ce qui bloque le courant. Lorsque la vitesse de réduction du PbO₂ 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 part, la masse active est obtenue à partir d'une pâte composée d'oxyde de plomb et des oxydes sulfatés de plomb. De cette manière, la couche de corrosion et la masse active ont différentes compositions chimiques, structures et caractéristiques électriques. Cela détermine leur différent comportement lors de la charge et la décharge de la plaque positive.

I-5-3 Masse active

I-5-3-1 Structure de la masse active

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

Lorsque la batterie est utilisée comme source d'énergie, 35 à 50 % de la masse active participe dans les processus électrochimiques pendant la décharge. Cela signifie que la partie supérieure de la structure de la masse active (particules, agglomérats, squelette) se détruit en se transformant en cristaux de PbSO_4 . A ce moment, l'homogénéité et la continuité de la structure se détruisent. Pendant la charge, la partie supérieure de la structure de la masse active se restaure complètement de nouveau. Ces processus se caractérisent par le phénomène de réversibilité pouvant atteindre 1200-1500 cycles de charge-décharge.

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

- 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.
- une structure de la couche de corrosion qui puisse assurer le contact mécanique et électrique entre la grille et la masse active.
- les nouvelles particules et agglomérats formés suite à l'oxydation de PbSO_4 en PbO_2 , doivent être en contact mécanique et électrique avec les particules de PbO_2 qui n'ont pas été réduites durant la décharge précédente dans la structure de couche de corrosion et la masse active.

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

Simon et ses collaborateurs nient la présence de PbO_2 amorphe et proposent le modèle de la perte d'hydrogène comme ils acceptent que l'activité électrochimique de PbO_2 est en fonction de la quantité d'hydrogène présente dans le PbO_2 . Mosely [71] arrive à la conclusion que l'hydrogène se trouve sur la surface hydratée des particules de PbO_2

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

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

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

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

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

I-6 Processus irréversibles dans la plaque positive, ayant lieu au cours du fonctionnement de l'accumulateur au plomb

Durant le fonctionnement 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 charges décharges, la masse active positive se transforme au cours d'un cycle en PbSO_4 et PbO_2 . Dans ce cas, la structure de MAP change. Comme la densité diminue, la masse active devient mole, sa cristallinité augmente, le contact entre les particules s'affaiblit et la masse active s'amollit et chute.

Lorsque les 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. I-2) [89].

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

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

Des études ont montré que cet effet est lié premièrement à la plaque positive et deuxièmement qu'il a eu lieu, non à cause de la présence du calcium, mais à cause de l'absence de l'Antimoine. Pour cette raison on a appelé ce phénomène "antimony free effect". Plus tard, ce même phénomène est observé dans le cas des plaques positives contenant 1-2% d'Antimoine.

I-6-1 Mécanisme de décharge de la masse active et sa relation avec la structure de la plaque

I-6-1-1 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. I-6.

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

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

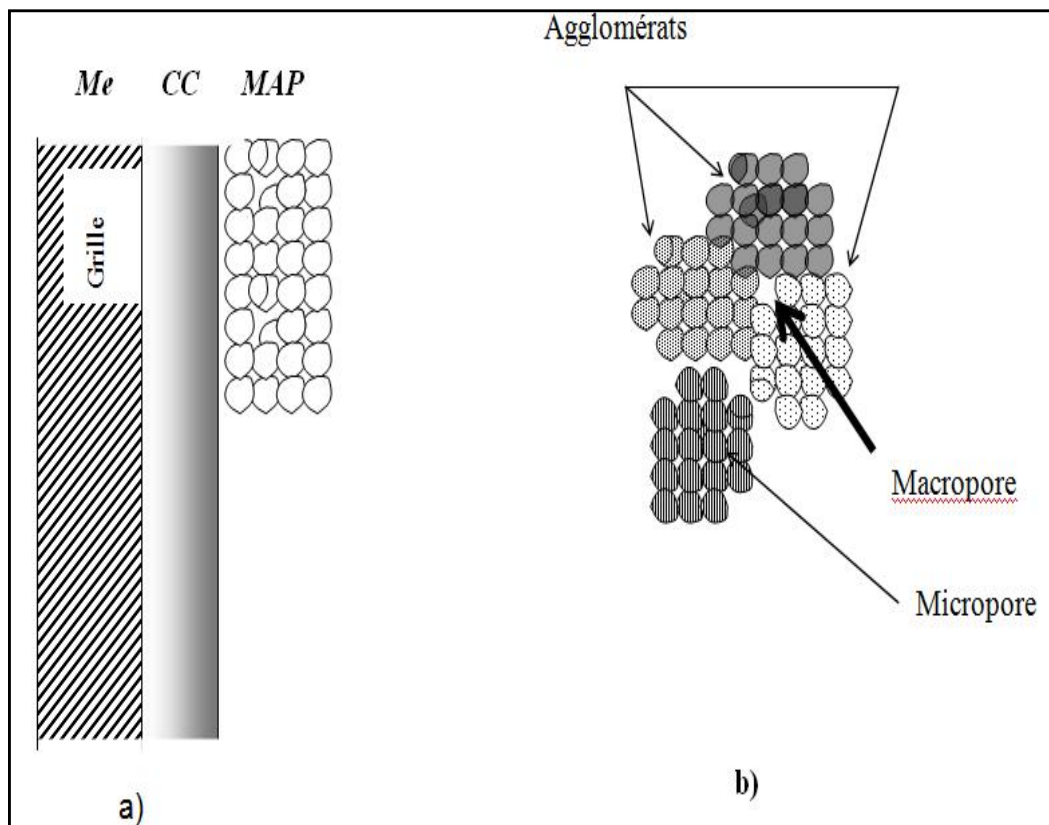


Figure I-6: Eléments structuraux de la plaque positive.

La structure de la masse active est constituée de deux niveaux fig. I-6b [90] :

- Microstructure au niveau des agglomérats. Ses plus petits constituants sont les

particules de bioxyde de plomb. Un grand nombre des particules PbO_2 se relient entre elles dans un agglomérat microporeux. C'est sur ce niveau, que se déroule la réaction électrochimique pendant la décharge de l'accumulateur.

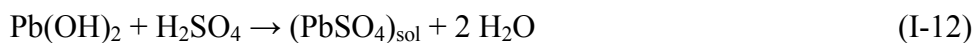
- Macrostructure (squelette). C'est dans ce niveau que se déroulent des processus de transport des ions et la formation des cristaux de PbSO_4 .

I-6-1-2 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. Au début, une réaction électrochimique se déroule dans l'agglomérat :



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



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

La réaction (11) représente ce qu'on appelle 'processus de double injection). Cela signifie que, pour que la réaction de réduction de PbO_2 ait lieu, il faut une quantité équivalente des ions H^+ au sein de l'électrolyte et que les électrons 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 :

- passage des électrons du métal dans la couche de corrosion et à travers elle dans la MAP.

- Passage des électrons à travers les agglomérats de squelette de la MAP jusqu'à l'agglomérat (A).
- Passage des H^+ et H_2SO_4 du fond de l'électrolyte dans les macro-pores de la MAP
- Passage des H^+ dans les micropores de l'agglomérat (A).
- Déroulement de la réaction électrochimique 1.
- Déroulement de la réaction chimique 2 et formation de $(PbSO)_{sol}$.
- Formation et croissance des cristaux de $PbSO_4$ dans les micropores de la MAP.
- Evacuation de l'eau de l'agglomérat (A) à travers les macro-pores jusqu'au volume de l'électrolyte.

I-6-1-3 Changement de la réactivité électrochimique de la masse active au cours des cycles de charge décharge

Caulder et al. [79, 32, 91, 92] ont proposé un model d'après lequel, la perte d'hydrogène de PbO_2 diminue sa réactivité. La réactivité électrochimique est en fonction de la quantité d'hydrogène inséré dans le réseau cristallin des particules PbO_2 . La masse active contient deux types d'hydrogène : l'un est lié à l'eau, l'autre est sous forme d'ions OH^- . Le dernier provoque un désordre dans le réseau cristallin. Au cours des cycles de charges décharges, la quantité de l'hydrogène non aqueux diminue. Cela conduit à une réorganisation structurale du composant amorphe. La réactivité électrochimique de PbO_2 ainsi que la capacité diminuent.

Bohl, Rickert et al. [83, 93-95] ont proposé un modèle de stœchiométrie et activé variables. Les atomes d'hydrogène ($H^+ + e^-$) pénètrent dans le réseau cristallin de 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 [94]. Jorgensen et al. [96] et Hill et al. [77,

78, 80, 97] constatent que l'hydrogène se trouve principalement sous forme d'eau adsorbée et d'ions hydroxyles [77, 78, 80]. Ces auteurs n'ont pas constaté une corrélation entre la réactivité électrochimique et la quantité d'hydrogène [77, 96]. Aucune relation entre le désordre structural et la capacité de la plaque qui n'a été constatée [80, 97].

Maskalick [98] relie la réactivité électrochimique aux lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin de PbO_2 .

CHAPITRE II

Aperçu bibliographique sur les tensioactifs

II-1 Historique

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède. Il faut attendre le Moyen-Age pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le « Nokal », fut créé en Allemagne (Mathis 1992). A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes [99]. Les tensioactifs de nos jours sont donc relativement récents.

II-2 Définition

Un tensioactif ou agent de surface ou encore surfactant (Surface Active Agents) est un composé qui modifie les propriétés de surfaces ou des interfaces d'un système (liquide-gaz, liquide-liquide ou liquide-solide). Les tensioactifs sont des molécules possédant une chaîne à caractère lipophile et apolaire (ou queue hydrophobe qui retient les matières grasses) liée à un groupement à caractère hydrophile appelée tête polaire (miscible dans l'eau) comme illustré sur la figure II-1. Ces molécules constituées de deux parties d'affinité opposée sont dites amphiphiles [100].

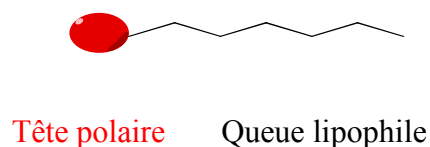
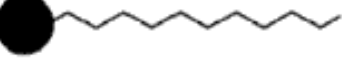
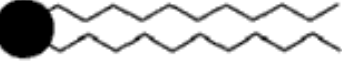

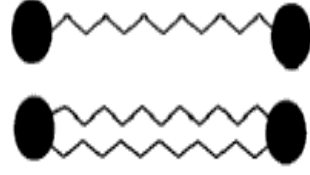
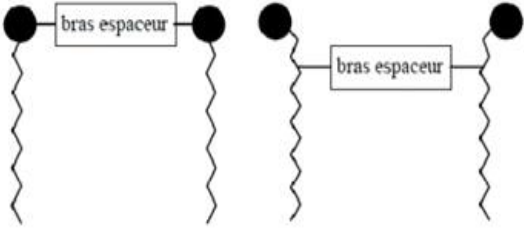
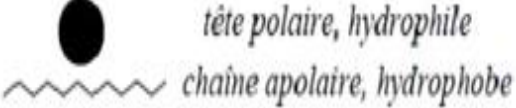


Figure II-1: Représentation schématique d'un monomère de tensioactif.

II-3 Structures des tensioactifs

On peut diviser les tensioactifs, en plusieurs catégories en fonction de leur structure (tableaux II-1). Dans le cas des tensioactifs monocaténaire, bicaténaire et tricaténaire, les têtes polaires portent respectivement une, deux et trois chaînes carbonées. Les bolaformes, quant à eux, sont constitués de deux têtes polaires reliées par un ou deux Chaîne hydrophobe Tête polaire segments hydrophobes. Enfin, les tensioactifs géminé sont constitués de deux têtes polaires portant chacune une chaîne alkyle et reliées par un segment hydrophile ou hydrophobe appelé espaceur [101].

Tableau II-1: Les différents types de tensioactifs.

Nom	Structure du tensioactif
Monocaténaire.	
Bicaténaire.	
Tricaténaire.	
Bolaforme monocaténaire. Bolaforme bicaténaire.	
Géminés.	
Légende.	

II-4 Classification des tensioactifs

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction

- de la nature de leur tête polaire [102] (les tensioactifs anioniques chargés négativement, les cationiques chargés positivement, les zwitterioniques possédant à la fois une charge positive et une charge négative et les non ioniques, non chargés).
- de la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C8-C10), détergents (C12-C16), émulsionnants ou adoucissants (C18-C22) [103].
- de leur origine, naturelle ou synthétique.

II-4-1 Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont actuellement les tensioactifs les plus utilisés notamment dans le domaine de la détergence. Ils se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium et se dissocient en milieu aqueux en libérant des ions chargés négativement. De nombreux groupes polaires peuvent conférer un caractère anionique à des molécules amphiphiles. Parmi ceux-ci, les sulfates (ex. les lauryléther sulfates), sulfonates (ex. alkylbenzène sulfonates), carboxylates (ex. savons) et phosphates sont les principales fonctions chimiques utilisées. tels que le sodium alkyl sulfate $R-OSO_3^-Na^+$, dont le plus connu est le dodécyl sulfate de sodium [104] désigné par l'abréviation SDS dérivée de son nom anglais) encore appelé Laurylsulfate de sodium (ou SLS) est un tensio-actif anionique très utilisé comme agent moussant dans les shampoings, mousses à raser, dentifrices, bains moussants. Sa molécule est constituée d'une chaîne aliphatique hydrocarbonée avec 12 atomes de carbone, et d'une tête polaire formée d'un groupement sulfate. La tête polaire se dissocie dans l'eau, le groupement reste attaché à la chaîne, tandis que le contre-ion Na^+ est libéré en solution [105].

Sa formule chimique ainsi que certaines de ses caractéristiques physiques sont données sur la figure II-2 et le tableau II-2 respectivement.

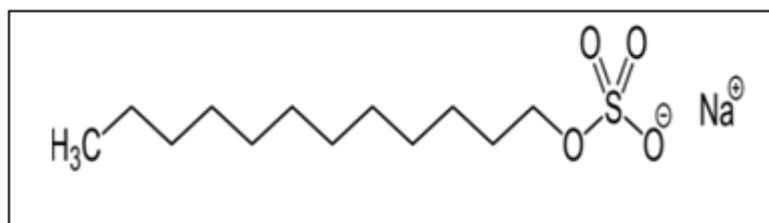


Figure II-2: Structure chimique d' SDS.

Tableau II-2: Caractéristiques physiques de SDS à 25°C [106].

Masse molaire	288,38 g/mol.
Concentration micellaire critique (CMC)	8,670553 mM.
Nombre d'agrégation N à la CMC	40,8900
Balance Hydrophile-Lipophile HLB	40
Degré d'ionisation micellaire α	82,46 %
Température de krafft dans l'eau	16 °C

Ce surfactant est généralement utilisé pour augmenter la durée de vie des mousses ou comme détergent, ce qui explique sa présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampooings et les dentifrices ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle et à lessive.

II-4-2 Les tensioactifs cationiques

Contrairement aux tensioactifs anioniques, les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile (tête polaire) chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaire, ou des alkyls pyridinium. Leurs propriétés exceptionnelles sont dues à leur charge positive qui leur permet de s'adsorber facilement sur les surfaces solides qui sont généralement chargées négativement. D'autre part, beaucoup d'entre eux possèdent des propriétés bactéricides. Ils sont utilisés dans des désinfectants chirurgicaux, et dans des produits de rinçage de linge, de cheveux et de textiles en général. Parmi les tensioactifs cationiques, on peut compter : le chlorure de triméthyloléyl ammonium , le chlorure de dioléyldiméthyl

ammonium, et le bromure de cetyltriméthylammonium CTAB utilisé dans le domaine de la détergence [107]. Sa molécule est constituée d'une chaîne aliphatique hydrocarbonée avec 16 atomes de carbone, et d'une tête polaire formée d'un groupement azote. La tête polaire se dissocie dans l'eau, le groupement reste attaché à la chaîne, tandis que le contre-ion Br^- est libéré en solution.

Sa formule chimique ainsi que certaines de ses caractéristiques physiques sont données sur la figure II-3 et le tableau II-3 respectivement.

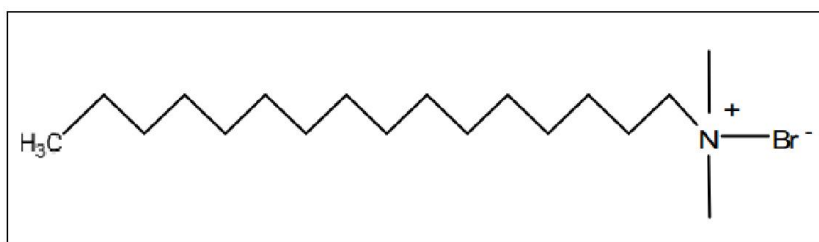


Figure II-3 : Exemple de tensioactifs cationiques: le CTAB.

Tableau II-3: Caractéristiques physiques de CTAB à 25°C [106].

Masse molaire	364,45 g/mol.
Concentration micellaire critique (CMC)	0,966138 mM.
Nombre d'agrégation N à la CMC	72,0471
Balance Hydrophile-Lipophile HLB	10
Degré d'ionisation micellaire α	24,23%
Température de krafft dans l'eau	24 °C

II-4-3 Les tensioactifs amphotères

Les tensioactifs Zwitterioniques ou amphotères (fig. II-4), sont des molécules qui possèdent une partie hydrophile ayant deux groupements de polarités opposées. La nature de la charge varie en fonction du pH, ils se comportent comme des tensioactifs anioniques à pH alcalin ou comme des tensioactifs cationiques à pH acide. En milieu neutre, ils portent les deux charges qui se neutralisent. On peut citer les dérivés de la bétaine (groupement ammonium quaternaire et acide carboxylique), les dérivés de

l'imidazoline et les polypeptides[108]. Ils ont tous l'avantage d'être compatibles avec les autres types de tensioactifs.

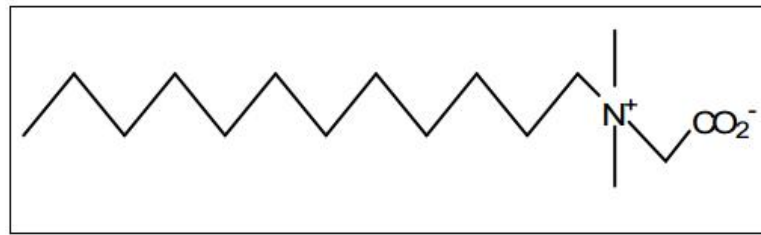


Figure II-4: Schéma du dodécylbétaine.

II-4-4 Les tensioactifs non ioniques

Ces tensioactifs sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse (ne comportent aucune charge). Leur partie lipophile est constituée par une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée à laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires de type éther, alcool, carbonyle, amine ou une chaîne polymérique en particulier une chaîne polyoxyéthylénée POE (fig. II-5) et polyglucoside , leur partie hydrophile est elle aussi variable (alcool ou acide gras) [109].

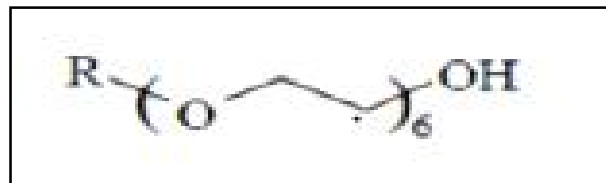


Figure II-5: structure du polyoxyéthylène POE .

II-4-5 Les tensioactifs naturels

Un tensioactif naturel (appelé aussi bio-tensioactif) [110] est issu de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux

propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents naturels en faibles quantités et les procédés de séparation sont laborieux. Les principaux tensioactifs commercialisés sont: les dérivés de polyols comme les alkylpolyglucosides (APG), les sucroesters et les alkylglucamides et dérivés d'acides aminés. Les tensioactifs dérivés de polyol sont non ioniques, contrairement aux dérivés d'acides aminés. Les exemples de tensioactifs naturels sont représentés sur la figure II-6 [99].

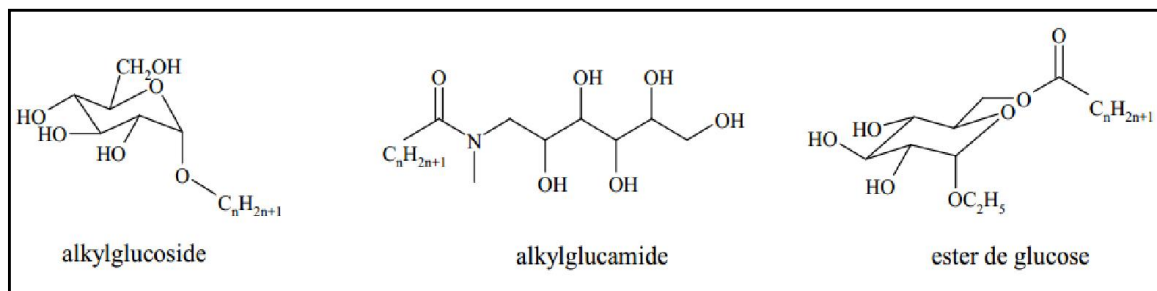


Figure II-6: Exemples de tensioactifs naturels.

II-5 Propriétés des tensioactifs

II-5-1 Comportement des tensioactifs en solution

i) Milieu aqueux

La partie hydrophile a une forte affinité avec les molécules d'eau grâce aux interactions de van der Waals et de Lewis. La partie hydrophobe ne peut établir que des interactions de type van der Waals donc l'eau a moins d'affinité avec cette partie de la molécule tensioactive car elles ne peuvent établir des liaisons hydrogènes (Lewis). Cependant la partie hydrophobe a plus d'affinité pour l'eau que l'air car il n'y a pas d'interaction de van der Waals avec les molécules d'air. A faible concentration en tensioactif (figure II-7), un équilibre va s'établir entre tensioactif en solution et tensioactif adsorbé à l'interface eau-air. Lorsque plusieurs tensioactifs se regroupent à la surface, ils forment une brosse ce qui satisfait les interactions de van der Waals entre chaînes grasses. Plus la concentration en tensioactif augmente dans l'eau et plus la surface est saturée ce qui nécessite un surplus d'énergie pour que le tensioactif s'adsorbe à la surface.

Au-delà d'une certaine concentration la surface est complètement saturée et l'énergie à fournir pour qu'un tensioactif s'adsorbe à la surface est trop grande, il y a alors formation d'agrégats des tensioactifs qui s'associent en micelles (b). Les têtes hydrophiles restent en contact avec l'eau mais les queues lipophiles se regroupent entre elles, ce phénomène est renforcé par la non compatibilité de l'eau avec les chaînes grasses des tensioactifs. En milieux aqueux, les micelles peuvent regrouper plusieurs centaines de molécules tensioactives [111].

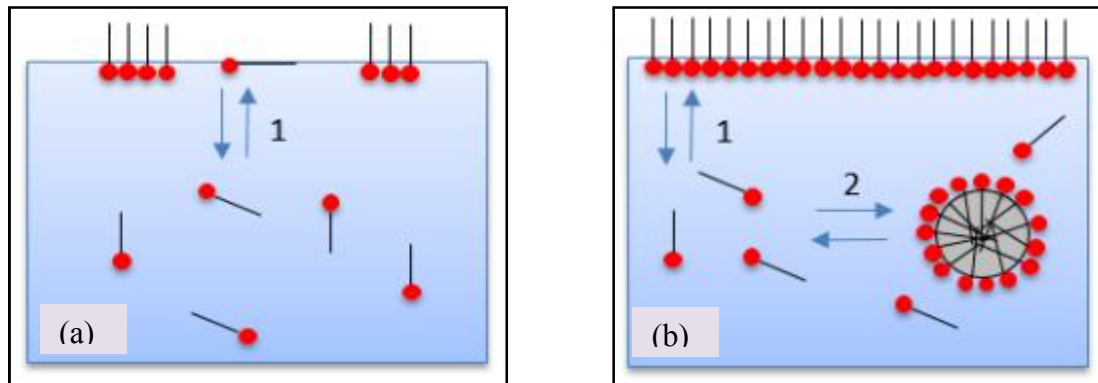


Figure II-7: Tensioactifs en solution à faible concentration (a), et forte concentration au delà de la CMC (b).

ii) Milieu gras ou huileux

En solution dans un corps gras, appelé huile, les tensioactifs ne sont pas repoussés vers la surface (Figure II-8). La queue grasse du tensioactif et l'huile sont compatibles alors que la tête hydrophile a moins d'affinité pour l'air que pour l'huile à cause de l'absence d'interaction de van der Waals avec l'air. Par contre la partie hydrophile d'un tensioactif peut établir des liaisons hydrogènes avec d'autres tensioactifs et s'agréger pour trouver un état d'énergie plus favorable.

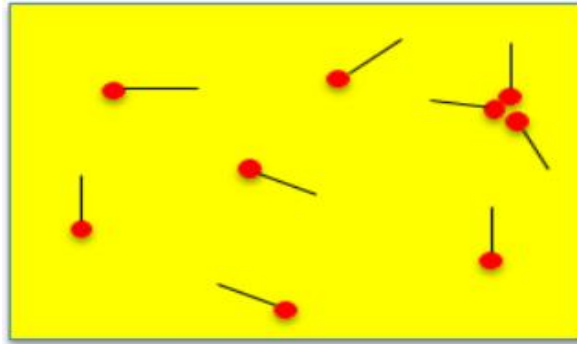


Figure II-8: Tensioactifs en milieu gras.

ii) Partage entre un milieu aqueux et un milieu gras

Lorsque deux phases non miscibles eau et huile sont en contact (fig. II-9), le tensioactif peut se distribuer dans les deux phases du liquide et s'absorber à l'interface eau-huile. En fonction de la nature du tensioactif (structure et HLB) il peut avoir plus d'affinité pour une phase ou l'autre et avoir une très faible adsorption à l'interface. Les micelles peuvent favoriser une solubilisation de la phase huile qui va se retrouver en émulsion dans la phase eau [111].

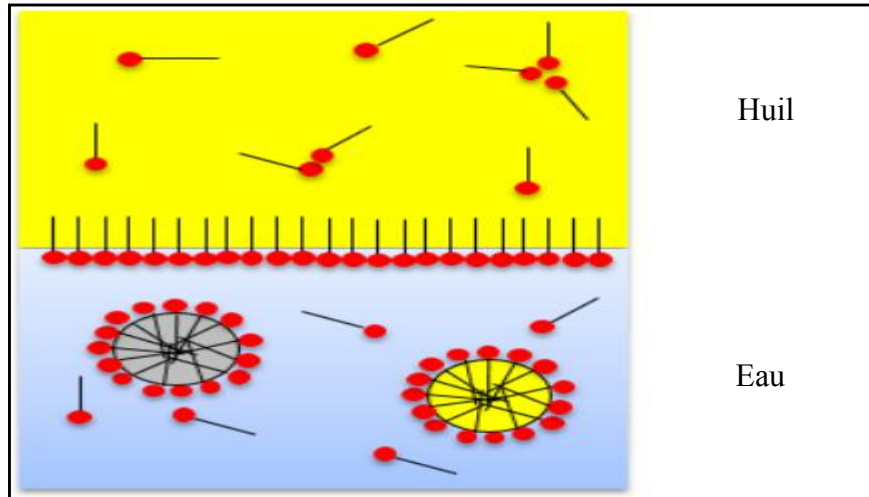


Figure II-9: Partage des tensioactifs entre un milieu gras et un milieu aqueux.

II-5-2 Morphologie des agrégats de tensioactifs

Il existe différents types de micelle, sphéroïdes, cylindriques avec des extrémités hémisphériques, discoïdes ou inversées. Ninham et al [112] ont proposé un paramètre d'empilement P d'un détergent, déterminé par l'équation suivante :

$$P = V / l \cdot a_0 \quad (\text{II-1})$$

$$[V = 27.4 + 26.9 (n_c - 1)] \quad (\text{II-2})$$

$$[l = 1.5 + 1.265 (n_c - 1)] \quad (\text{II-3})$$

V : volume de la chaîne du détergent (\AA^3)

l : longueur de la chaîne (\AA).

a_0 : surface de la section à l'interface (\AA^2) (figure II-10).

n_c : nombre de carbones de la chaîne alkyle.

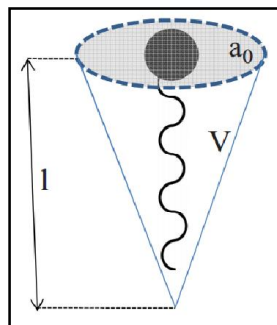
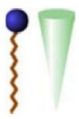
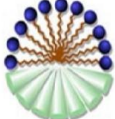
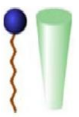

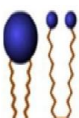

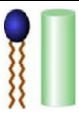
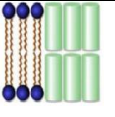




Figure II-10 : Représentation schématique d'un tensioactif et de l'espace qu'il occuperait dans un agrégat.

Grâce à ce paramètre d'empilement P , la structure des agrégats peut être déduite de la structure géométrique des tensioactifs (tableau II-4) [113].

Tableau II-4: Morphologie des agrégats en fonction de la valeur du paramètre d'empilement des tensioactifs

Amphiphile	Paramètre $P = V / l.a_0$	Forme Géométrique	Organisatio n	Phase
Tensioactif monocaténaire à large tête polaire	$p < 1/2$			Micelles directes
Tensioactif monocaténaire type non ionique	$p \approx 1/2$			Micelles globulaires Phase hexagonale I
Tensioactif bolaforme, ou bicaténaire à large tête polaire	$1/2 < p < 1$			Phase lamellaire flexible = vésicules
Tensioactif Bicaténaire	$p \approx 1$			Phase cubique Phase lamellaire
Tensioactif bicaténaire à tête polaire petite	$p > 1$			Micelles inverses Phase hexagonale II

II-5-3 Balance lipophile-hydrophile (HLB)

Les propriétés des tensioactifs dépendent de l'équilibre existant entre les parties hydrophile et hydrophobe de la molécule. Cet équilibre entre deux groupements antagonistes a été qualifié par Griffin en 1949 sous le terme « Hydrophilic-Lipophilic-Balance » (HLB) ou balance hydrophile-lipophile. Selon ce chercheur la HLB varie de 0 à 20 [114]. Les valeurs de HLB peuvent être déterminées expérimentalement par des techniques variées comme la RMN [115] et la CPG [116] ou estimées par différents calculs empiriques. Griffin a proposé aussi de calculer la HLB des tensioactifs non ioniques suivant la formule:

$$\text{HLB} = 20 \cdot M_h / M_r \quad (\text{II-4})$$

M_h : masse moléculaire de la fraction hydrophobe.

M_r : masse moléculaire totale de la molécule.

Cette relation n'est pas adaptée aux autres tensioactifs car elle ne prend pas en compte des contre-ions dans le cas des tensioactifs ioniques, ni de l'existence d'insaturations ou de groupes fonctionnels sur la chaîne hydrophobe. Davies et Rideal[117] ont proposé une relation (éq. II-5) dans laquelle chaque groupe fonctionnel hydrophile ou lipophile représentait une valeur à incrémenter aux autres .

$$\text{HLB} = 7 + \sum \text{incrémentés hydrophiles} + \sum \text{incrémentés lipophiles.} \quad (\text{II-5})$$

La valeur de la HLB permet de prévoir les propriétés et donc le domaine d'application du composé considéré (tableau II-5) [118].

Tableau II-5: Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de leur HLB.

HLB	Solubilité dans l'eau	Propriétés
<1	Insolubles (ou solubles dans l'huile).	Produits non tensioactifs.
2-3	Insolubles (ou solubles dans l'huile).	Antimoussants.
4-6	Grossièrement dispersibles.	Emulsifiants eau huile.
7-9	Dispersion laiteuse.	Mouillants.
10-12	Dispersion translucide.	Emulsifiants huile dans l'eau.
13-15	Soluble.	Détergents.
15-20	Solution limpide.	Solubilisants.

II-5-4 La tension de surface (γ)

La tension de surface ou tension superficielle est un phénomène qui résulte des forces intermoléculaires qui agissent sur les molécules de la surface entre un liquide et un gaz (figure II-11).

Ce phénomène permet d'expliquer la forme sphérique des bulles de savon.

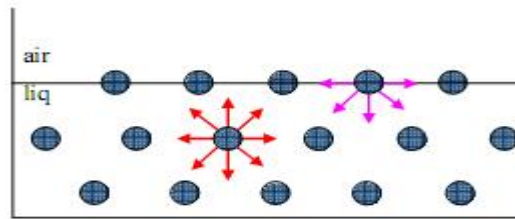


Figure II-11: Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface.

II-5-5 Concentrations micellaire critique

Comme nous l'avons indiqué précédemment, un comportement auto-associatif des molécules amphiphiles est mis en évidence à partir d'une certaine concentration critique. Cette dernière est définie comme étant la concentration au dessus de laquelle l'addition de monomères conduit à la formation de micelles [118]. Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau [119].

La micellisation peut être monitorée de différentes manières. Ceci permet la détermination de la CMC. La méthode expérimentale la plus utilisée est la tensiométrie qui enregistre la diminution de la tension de surface en fonction de concentrations croissantes de tensioactifs jusqu'à une limite au-delà de laquelle la tension superficielle ne diminue plus [120] (figure II-12).

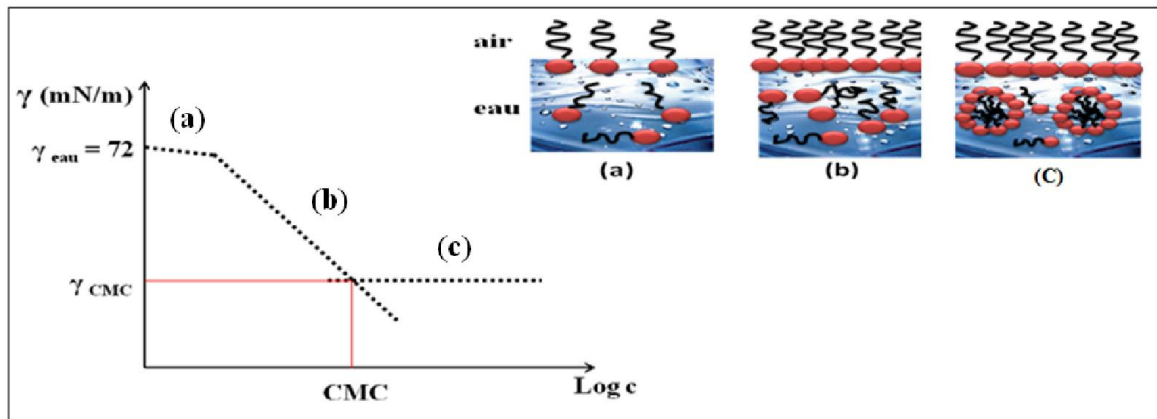


Figure II-12: Courbe de tension de surface en fonction de $\log c$ d'un tensioactif dans l'eau.

La CMC peut être déterminée par diverses méthodes comme la conductimétrie pour les tensioactifs anioniques ou cationiques, ou la viscosimétrie, la spectrofluorimétrie et la spectrophotométrie d'absorption UV Visible. Chaque méthode possède une sensibilité propre par rapport au phénomène de la micellisation ce qui se traduit généralement par des valeurs de CMC légèrement différentes d'une technique à une autre, mais se situant dans un domaine commun (fig. II-13).

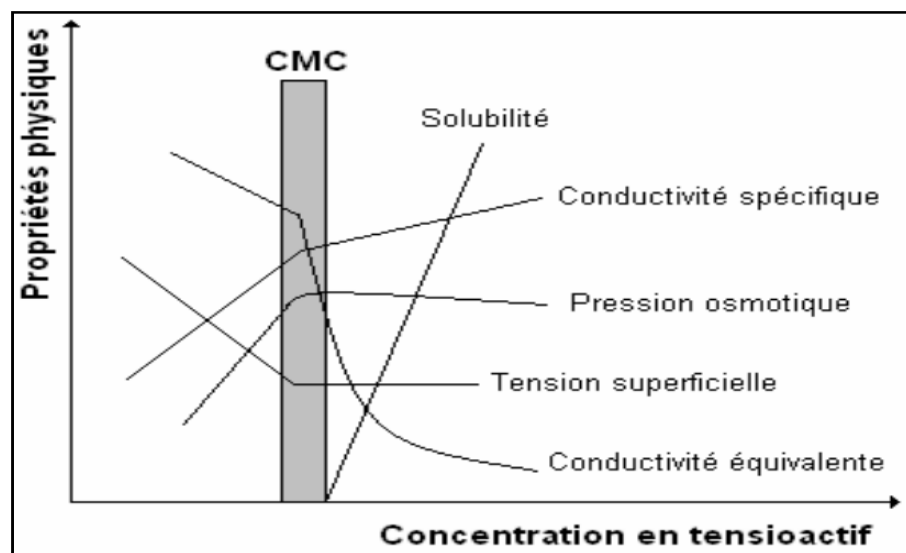


Figure II-13: Evolutions de différentes propriétés physico- chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs [121].

II-5-5-1 Facteurs influençant la Concentration Micellaire Critique

II-5-5-1-1 La structure du tensioactif

i) Le groupe hydrophobe

Pour une série de tensioactifs avec une même tête polaire, la CMC va tendre à diminuer quand la longueur de la chaîne hydrophobe augmente. Dans ce sens, les travaux de Klevens et al. [122] ont mis en évidence une diminution de manière logarithmique de la CMC pour les surfactants ioniques, non ioniques et zwiterioniques avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone des chaînes hydrocarbonées selon la relation suivante:

$$\text{Log CMC} = A - B n \quad (\text{II-6})$$

Où n représente le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne, A et B sont des constantes liées à la nature du tensioactif.

ii) Le groupe hydrophile

Le groupe hydrophile définit la plupart du temps la classe à laquelle le tensioactif appartient. Cette donnée est importante car la CMC des tensioactifs ioniques est généralement plus élevée de deux ordres de grandeur par rapport à celle des tensioactifs non-ioniques avec des concentrations micellaires critiques respectives de l'ordre de 10^{-2} et $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ [123].

II-5-5-1-2 La température de la solution

La température a également un effet sur la solubilisation des tensioactifs ioniques en solution. A partir d'une certaine température, appelée « point de Krafft » [124], la solubilité augmente beaucoup plus rapidement (figure II-14). Ce phénomène correspond au début de la formation micellaire dans la solution. Dans la plus part des cas, la connaissance de ce paramètre permet le choix d'un tensioactif possédant un point de Krafft inférieur à leur température d'utilisation.

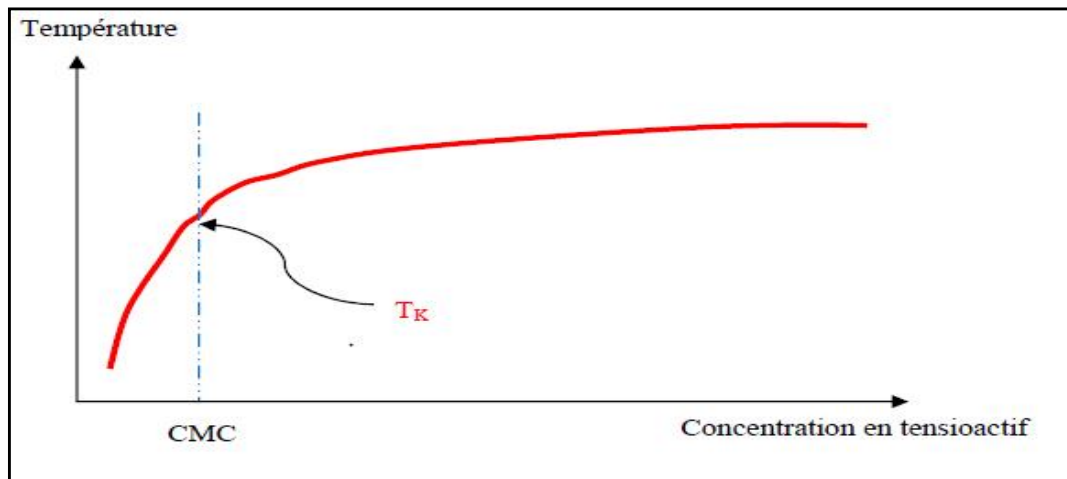


Figure II-14: Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau.

II-5-5-1-3 Effet des solutés

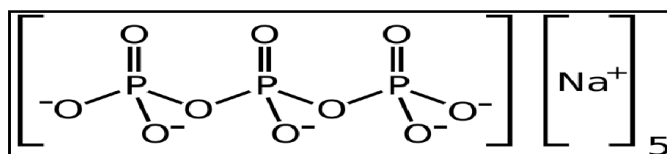
La présence de solutés dans la phase aqueuse peut modifier les interactions qui favorisent ou pas la micellisation. L'addition d'électrolytes a tendance à diminuer la solubilité des substances dans l'eau et donc à diminuer la solvation de la partie hydrophile du tensioactif. De même, l'addition d'électrolyte produit une plus grande concentration d'ions au voisinage de la surface des micelles et donc un effet d'écran qui réduit les répulsions entre les parties hydrophiles. Ces deux effets favorisent la formation des micelles, la présence d'électrolyte tend à diminuer la CMC. Cet effet est plus fort pour les tensioactifs ioniques alors que pour les tensioactifs non ioniques et amphotères la diminution de la CMC est plus due à la désolvation du groupe hydrophile et à une augmentation des interactions entre la chaîne grasse et la solution aqueuse. [111].

II-6 Les adjuvants

Les détergents sont composés généralement par un tensioactif (qui représente la matière active) et d'un ensemble des produits chimiques appelés adjuvants (tableau II-6) [125].

Tableau II-6 Principaux adjuvants et leurs propriétés.

Adjuvants	Propriétés
Sels alcalins d'acide inorganique faible : -Carbonate de sodium. -Bicarbonate de sodium. -Tétraborate de sodium. -Perborate de sodium.	Améliorent la détergence et augmentent l'alcalinité de l'eau. -Adoucit l'eau. -Agit sur le blanchissement. -Anti corrosion.
Les phosphates : -phosphates trisodique. -tripolyphosphates sodique (sa formule chimique donnée en figure II-15). -pyrophosphates tétrasodique.	Les phosphates adoucissent l'eau par précipitation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ils augmentent le pouvoir moussant et contrôlent le pH en tamponnant la solution, ce sont des agents dispersants.
Bases fortes : -Hydroxyde de sodium. -Hydroxyde de potassium.	Maintiennent l'alcalinité du milieu.
Sels inorganiques : -Sulfate de sodium. -Chlorure de sodium.	Electrolytes à faibles concentrations. Ils abaissent la tension interfaciale et ont une action peptisante.
Carboxyméthylcellulose.	Maintien la saleté en suspension et adoucit l'eau.
Antiseptique.	Inhibe la pollution bactérienne.
Additifs : -Parfums, antioxydants.....	Améliorent l'odeur et la stabilité.

**Figure II-15:** Schéma de tripolyphosphates sodique.

CHAPITRE III

Techniques de caractérisation

III-1 La conductimétrie

La conductimétrie est une technique simple, rapide et précise pour déterminer la concentration micellaire critique (CMC) des tensioactifs ioniques. La conductivité σ est définie à partir de la conductance S d'une solution électrolytique comme suit [126]:

$$G = \frac{1}{R} = \sigma \frac{A}{d} \quad (\text{III-1})$$

G : conductance en Siemens (S) (inverse de la résistance R de la solution en Ω).

A : surface de chaque électrode (en cm^2).

d : distance en (cm) entre les deux électrodes.

d/A : est appelée « constante de cellule », et elle est fréquemment de (1/cm), ce qui permet alors l'identification entre la conductivité et la conductance.

On sait que la conductivité d'une solution possède une évolution en fonction des concentrations de chaque espèce ionique en solution. Les concentrations du tensioactif ionique et de son contre-ion sont modifiées, lors de la formation des micelles ce qui influe sur la conductivité de cette solution.

La figure III-1 montre la micellisation et son impact sur la conductivité de la solution du tensioactif. Avant la CMC en absence d'agrégation pré-micellaire ou de formation des paires d'ions, la conductivité évolue linéairement en fonction de la concentration du tensioactif, elle est la somme des conductivités partielles du tensioactif ionique et de son contre-ion [127] :

$$\sigma = \lambda_A c_A + \lambda_X c_X \quad (\text{III-2})$$

Après la CMC, la diminution de la mobilité des amphiphiles agrégés dans les micelles ainsi que le confinement des contre-ions provoquent une rupture de pente. Donc la micelle étant chargée, elle est une espèce ionique conductrice possédant une conductivité ionique molaire λ_M . $\sigma_{>CMC}$ comprend un terme supplémentaire correspondant à la contribution des micelles :

$$\sigma = \lambda_A c_A + \lambda_X c_X + \lambda_M c_M \quad (\text{III-3})$$

C_A : est la concentration du tensioactif ionique.

C_X : est la concentration du contre-ion.

C_M : est la concentration des micelles.

C : représente la concentration totale en mol.l⁻¹ des molécules du tensioactif.

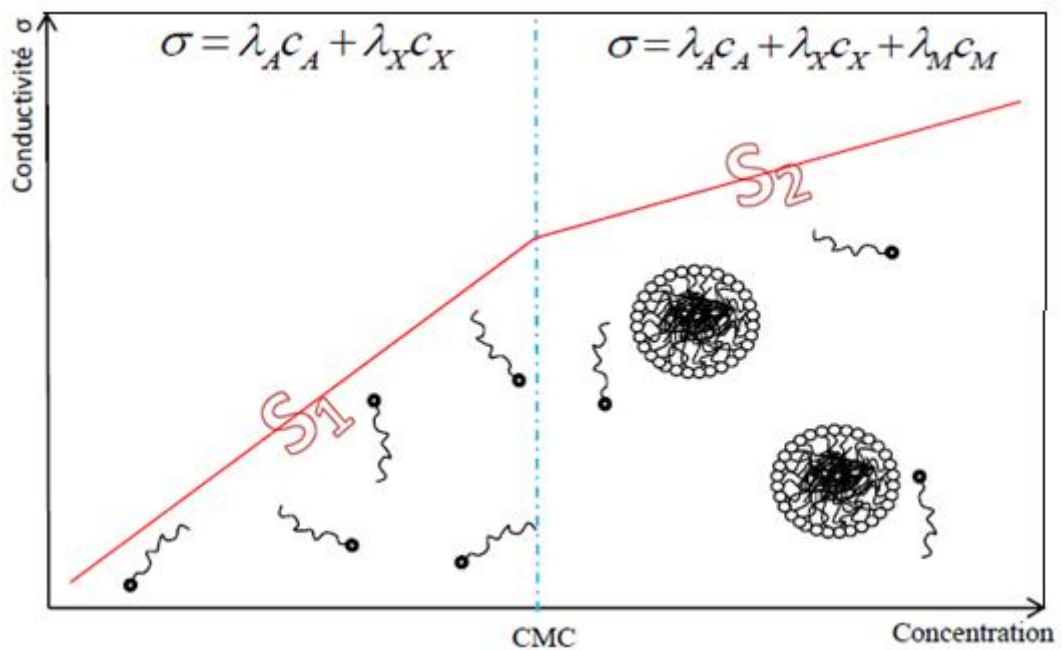


Figure III-1: Représentation de la micellisation suivie par conductimétrie.

III-2 La chronopotentiométrie

Dans cette méthode on impose un courant d'intensité constante puis on suit l'évolution du potentiel du système en fonction du temps et on trace ensuite la courbe (potentiel-temps), cette méthode permet la détermination de la quantité de charge de la masse étudiée, appelée aussi la capacité de décharge. A cet effet nous avons utilisé un potentiostat-galvanostat (votalab type PGZ400).

III-3 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie fait partie des techniques transitoires apparentes à la voltampérométrie en régime de convection naturelle. Lors de l'étude voltampérométrique, la variation continue du potentiel de l'électrode, en régime (non stationnaire) de convection naturelle, rend difficile l'analyse de la réponse $i = f(t)$. Pour mieux appréhender l'interprétation quantitative de la réponse électrochimique de notre système, on fixe l'une des deux grandeurs électriques contrôlées. Cette technique consiste à imposer un potentiel pendant un temps t et à enregistrer le courant résultant en fonction du temps. Le graphe ainsi obtenu est appelée transitoire de courant (fig. III-2). Une telle transition est toujours suivie par la variation du courant décrite par l'équation de Cottrell [128].

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{III-4})$$

Où:

i : densité de courant ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

n : nombre d'électrons échangés.

F : constante de Faraday 96500 (C As).

D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

C : concentration ($\text{mole}\cdot\text{cm}^{-3}$).

t : temps (s).

- Zone I : le courant augmente brusquement avant de chuter. Ce courant correspond à celui de la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de dépôt.
- Zone II : le courant croît en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur i_{max} au moment t_{max} .
- Zone III : le courant est limité par la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte.

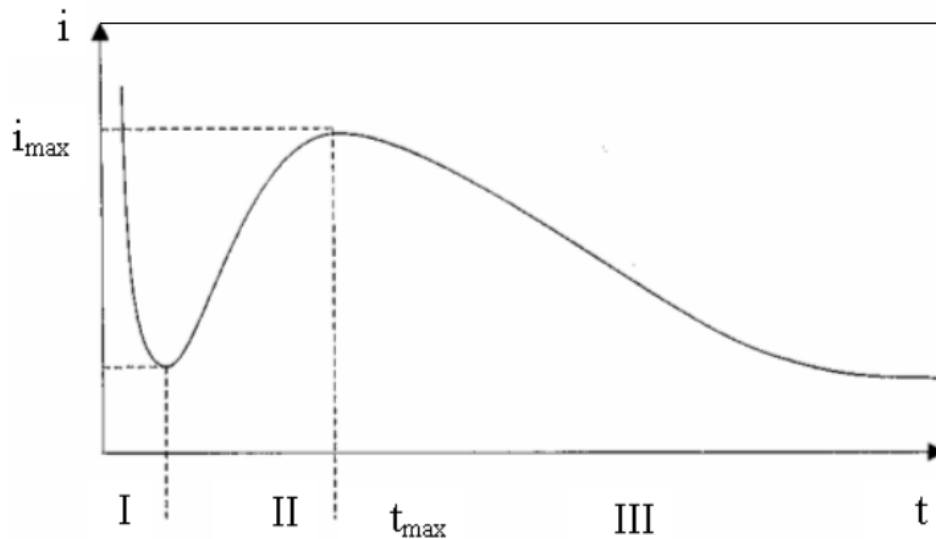


Figure III-2: Allure générale d'une courbe courant-temps.

III-4 Voltammétrie cyclique (VC)

La technique de voltammétrie est basée sur l'étude de la relation qui s'établit entre le potentiel d'électrode E et le courant I qui parcourt une cellule électrochimique lorsque ce potentiel est imposé. Le courant mesuré reflète le mécanisme et le taux des différentes réactions associées à un processus d'électrode. En voltammétrie cyclique, le potentiel imposé est une fonction linéaire du temps à vitesse de balayage constante. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électro-actives. L'inversion de la direction du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions. De plus, la vitesse de balayage offre un moyen direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leurs mécanismes. La technique de voltammétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes. La figure III-3 montre la forme générale du potentiel et du courant dans une expérience de voltammétrie cyclique.

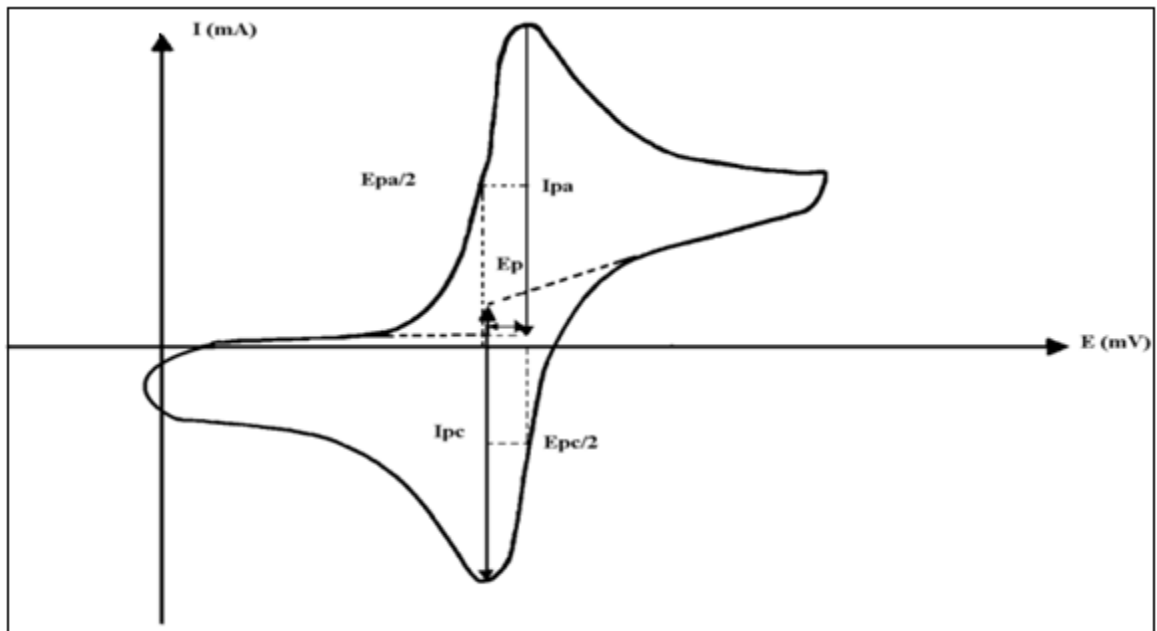


Figure III-3: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

Le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial E_i , tel que:

$$E = E_i \pm vt \quad (\text{III-5})$$

Où v : vitesse de balayage, le signe plus correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe moins à un balayage vers les potentiels négatifs.

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller (voltamétrie linéaire) par Randals et al. [129, 130] pour des systèmes rapides, et par Delahay [131] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par Matsuda et al. [132] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et al. [133] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques. Dans le cas d'un transfert de charge rapide selon :

$$I_p = 0,269An^{3/2} D_R^{1/2} C_R v^{1/2} \text{ (mA)} \quad (\text{III-6})$$

$$E_p = E_{p_{1/2}} + 0,029/n \text{ (mV)} \quad \text{(III-7)}$$

$$E_{p_a} - E_{p_c} = 0,059/n \text{ (V)} \quad \text{(III-8)}$$

$$I_{p_a}/I_{p_c} = 1 \quad \text{(III-9)}$$

Dans le cas d'un transfert de charge semi-rapide

$$I_p = 0,269An^{3/2} D_R^{1/2} C_R K_s v^{1/2} \quad \text{(III-10)}$$

Dans le cas d'un transfert de charge lent (irréversible)

$$I_p = 0,269An(\alpha n)^{1/2} D_R^{1/2} C_R v^{1/2} \quad \text{(III-11)}$$

K_s : constante de vitesse.

α : coefficient de transfert.

D_{ox} : coefficient de diffusion (cm^2/s).

C : concentration.

v : vitesse de balayage (V/s).

A : surface d'électrode (cm^2).

n : nombre d'électron.

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log v)$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante du courant mesuré sur le mécanisme à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine des axes de coordonnées, la réaction à l'électrode au potentiel de pic (E_p) est un transfert de charge contrôlé par diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de cavité tournée vers l'axe des intensités du courant, le transfert de charge est affecté par un processus d'adsorption.

- Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une courbe de cavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage, le phénomène à l'électrode comporte une réaction chimique associée au transfert de charge.
- Si $E_p=f(\log v)$ est une droite de pente nulle, la réaction à l'électrode n'est rapide ou de pente non nulle et égale à $-30/\alpha n$ (mV), il s'agit d'un transfert lent.
- Si $E_p=f(\log v)$ est une courbe et $I_p=f(v^{1/2})$ une droite ceci implique que le processus est semi-rapide. Dans ce cas, on note pour un processus régi par la diffusion, le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électro-active.

III-5 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une technique de caractérisation qui permet d'étudier la fonction de transfert des systèmes électrochimiques, qui sont en général non linéaires et non stationnaires. Afin de considérer que la mesure est effectuée sur un système linéaire invariant dans le temps, il suffit d'appliquer une perturbation de très faible amplitude autour d'un point de fonctionnement supposé alors quasi stationnaire (système à l'équilibre) pendant la mesure (figure III-4). Dans ces conditions, il est ainsi possible d'obtenir une réponse électrique fiable correspondant à l'état du système au moment de la perturbation [134].

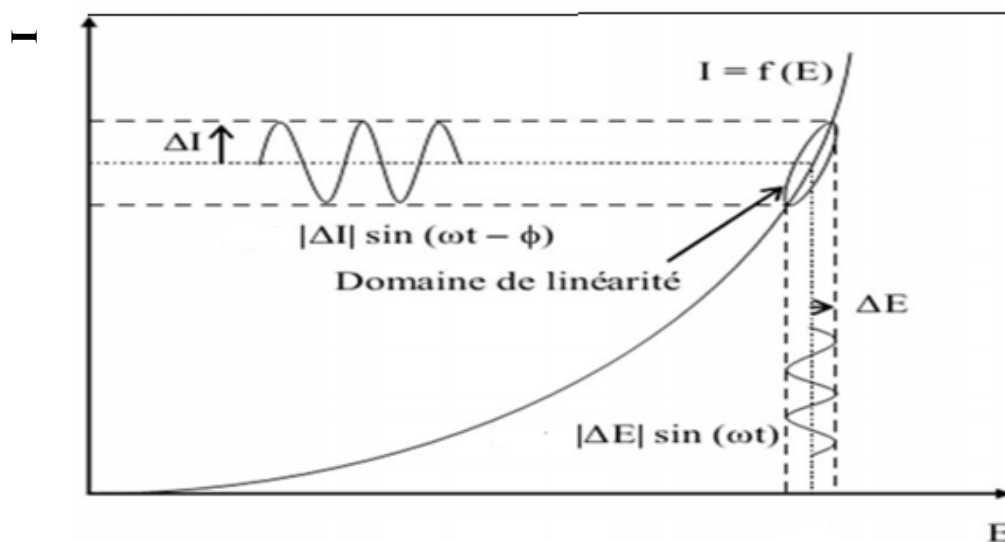


Figure III-4: Principe de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

L'application des mesures d'impédance nécessite l'utilisation d'excitation de type alternatif (sinusoïdal). Une tension uniquement sinusoïdale s'exprime par la formule suivante :

$$\mathbf{E}(t) = |\Delta\mathbf{E}| \sin (\omega t) \quad (\text{III-12})$$

Par ailleurs, la réponse en courant du système est de la forme

$$\mathbf{I}(t) = |\Delta\mathbf{I}| \sin (\omega t - \varphi) \quad (\text{III-13})$$

Ici, $\omega = 2 \pi f$ représente la pulsation (rad.s^{-1}) et φ le déphasage entre $\mathbf{I}(t)$ et $\mathbf{E}(t)$. Pour une fréquence donnée f , l'impédance électrochimique est une fonction de transfert résultant du rapport suivant [135] :

$$\mathbf{Z}(\omega) = \Delta\mathbf{E}(\omega) / \Delta\mathbf{I}(\omega) \quad (\text{III-14})$$

$\Delta\mathbf{E}(\omega)$ et $\Delta\mathbf{I}(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes. $\mathbf{Z}(\omega)$ est un nombre complexe qui peut s'écrire sous les deux formes équivalentes ci-dessous :

$$\mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{Z}_r(\omega) + i\mathbf{Z}_i(\omega) \quad (\text{III-15})$$

$$\mathbf{Z}(\omega) = |\mathbf{Z}(\omega)|e^{i\varphi(\omega)} \quad (\text{III-16})$$

$|\mathbf{Z}(\omega)|$ est le module de l'impédance, \mathbf{Z}_r et \mathbf{Z}_i sont ses parties réelle et imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$\mathbf{Z}_r(\omega) = |\mathbf{Z}(\omega)| \cos (\varphi) \quad (\text{III-17})$$

$$\mathbf{Z}_i(\omega) = |\mathbf{Z}(\omega)| \sin (\varphi) \quad (\text{III-18})$$

Le module et la phase sont donnés par :

$$\mathbf{Z}(\omega) = \sqrt{\mathbf{Z}_r^2 + \mathbf{Z}_i^2} \quad (\text{III-19})$$

$$\varphi = \tan^{-1}(\mathbf{Z}_i / \mathbf{Z}_r) \quad (\text{III-20})$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase ϕ (diagramme de Bode) fig.III-5(a), ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist) fig. III-5(b).

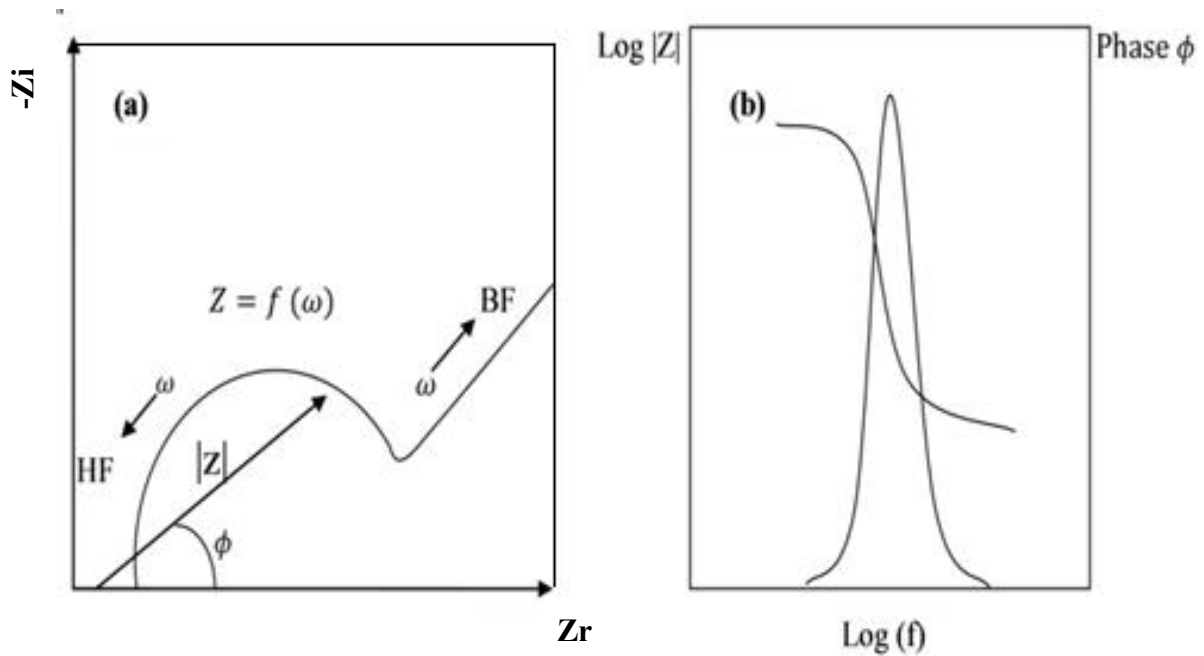


Figure III-5: Représentation graphique de l'impédance : Nyquist (a), Bode (b).

La représentation de Nyquist permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme d'impédance [136]. Pour un transfert de charge pur, l'impédance globale $Z(\omega)$ dans le plan de Nyquist se réduit à un demi-cercle schématisé par la figure III-6. Le schéma électrique équivalent correspondant comporte une résistance de transfert de charge R_{tc} à la limite des basses fréquences et une capacité de double couche C_d [135]. L'impédance faradique Z_F se réduit donc à la résistance de transfert de charge notée R_{tc} :

$$Z_F = R_{tc} = \frac{RT}{nF i_0} \quad (\text{III-21})$$

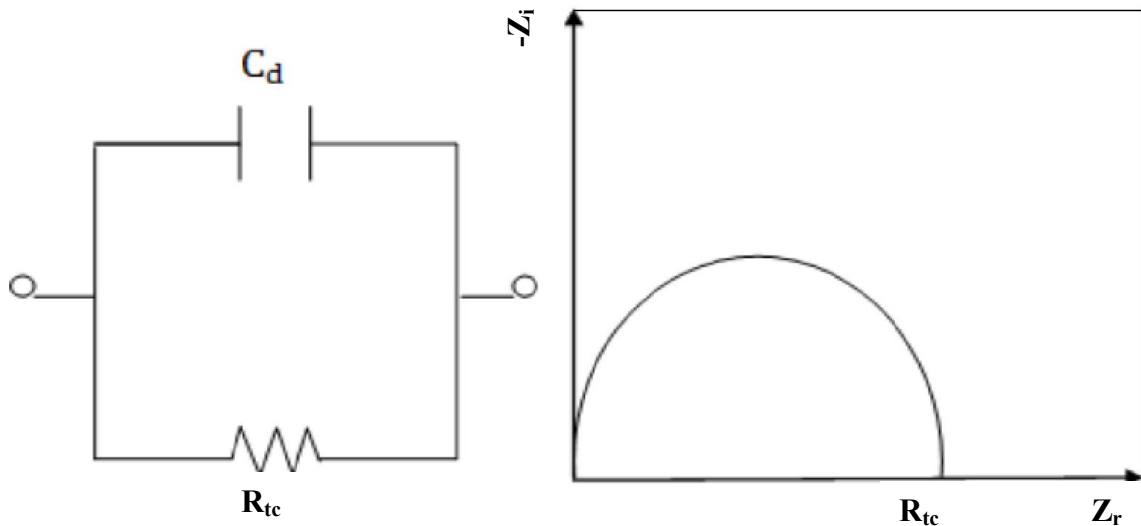


Figure III-6: Plan de Nyquist pour un processus sous activation pure.

Dans le cas d'un transfert de charge suivi d'une diffusion, on a un circuit électrique équivalent dit de Randles représenté sur la figure III-7, ce circuit comporte une résistance de l'électrolyte R_e , une capacité de double couche C_d , et une impédance Faradique Z_f composée d'une résistance de transfert de charge R_{tc} et d'une résistance de diffusion Z_d dite impédance de Warburg. Cette dernière a été calculée à partir de la résolution de la deuxième loi de Fick [137].

Pour un milieu semi infini, l'impédance de Warburg s'écrit sous la forme :

$$Z_w = \frac{\xi}{\sqrt{\omega}} (1 - i) \quad (\text{III-22})$$

avec

$$\xi = \frac{RT}{n^2 AF^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} \right) \quad (\text{III-23})$$

R : constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$).

T : température (K).

F : constante de Faraday ($96485 C.mol^{-1}$).

n : nombre d'électrons échangés.

A : surface de l'électrode (m^2).

C_i : concentration volumique des espèces qui diffusent (mol. m^{-3}).

$D_{\text{ox}}, D_{\text{Red}}$: coefficients de diffusion de la forme oxydante et réduite ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

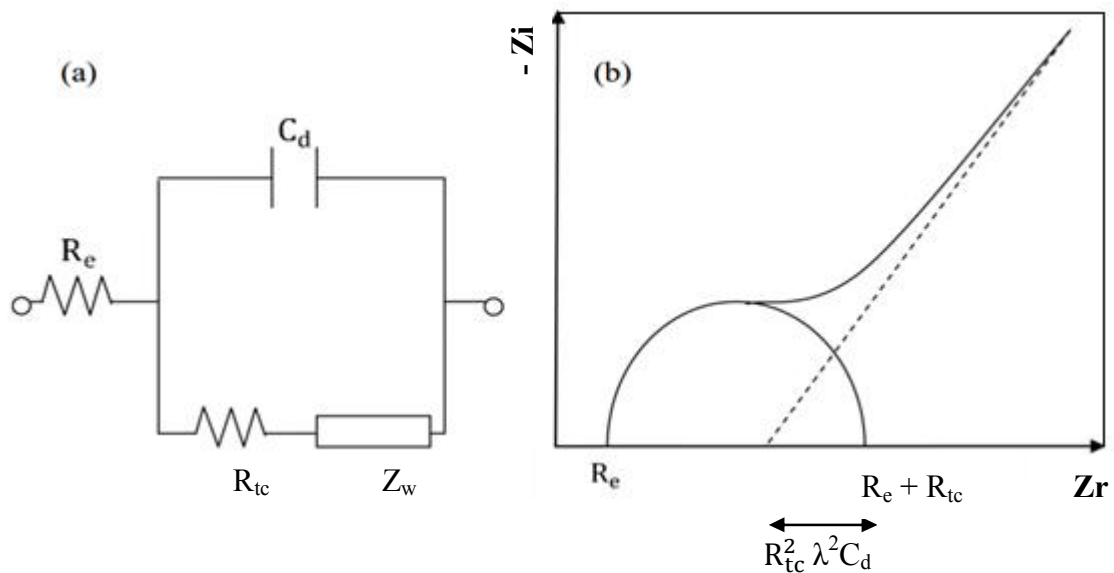


Figure III-7: Impédance d'une cinétique mixte dans le cas d'une réaction avec transfert de charge suivi d'une diffusion.

A haute fréquence, le signal réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte et la résistance de la matière active. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte, qui se traduit par de pente 45° dite de Warburg à basse fréquence.

III-6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (modèle FEI **JEOL200CX**) est utilisé dans les expériences pour l'analyse de la morphologie des couches minces déposées. Le MEB permet le grossissement à haute résolution des images, de l'ordre 10X à 300000X,

avec une résolution typique de l'ordre de 5 nm. Une tension d'accélération de 15 kV a été utilisée. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'observer le contraste chimique [138].

CHAPITRE IV

Etude électrodiode

IV-1 Détermination de la CMC des tensioactifs

D'après la littérature, la température d'utilisation des tensioactifs est de 25 °C. Mais la CMC généralement passe par un minimum en fonction de la température selon une courbe parabolique symétrique dans un intervalle de température entre 10 et 50 °C [139].

Dans le présent travail expérimental, on a étudié l'influence de la température et la concentration du tensioactif sur la valeur de la CMC. On a utilisé trois types de tensioactifs : l'un anionique le Dodécyl sulfate de sodium (SDS), un autre tensioactif cationique le Cétyltriméthylammonium bromure (CTAB) et le troisième un minéral le Tripolyphosphate de sodium (STPP).

Les mesures de conductivité sont très sensibles à la température. Il est donc nécessaire que la cellule et la solution soient en équilibre thermique. Il est conseillé d'arrêter l'agitation lors de la lecture. Aussi il faut prendre soin de ne pas piéger de bulles d'air lorsqu'on plonge la cellule dans la solution. Les électrodes doivent être conservées dans de l'eau distillée pour éviter leur dessèchement.

On dissout une quantité de tensioactif dans l'eau distillée puis on agite pendant 24 heures. Pour chaque concentration, on effectue des mesures de conductivité des solutions pour trois valeurs de température 20, 25 et 30 °C. Dans nos expériences on a utilisé un conductimètre type HANNA instruments.

Selon la solubilité des tensioactifs on a préparé des solutions contenant SDS avec une concentration variant dans un intervalle allant de 0,4 à 3,6 g/l, pour le CTAB la concentration varie de 0,08 à 0,33 g/l et entre 1,8 et 20,2 g/l pour le STPP. Pour cela on fait dissoudre la quantité voulue de SDS, de CTAB ou de STPP dans de l'eau distillée. Les variations de la conductivité des solutions de SDS, de CTAB et de STPP sont illustrées respectivement sur les figures IV-1, IV-2 et IV-3.

On remarque que quelque soit le tensioactif utilisé, une augmentation linéaire de la conductivité de la solution avec la concentration. On enregistre aussi un changement de la pente de la courbe.

C'est à ce point précis de la courbe qui par extrapolation sur l'axe des abscisses qu'on détermine la valeur de la CMC de chaque tensioactif.

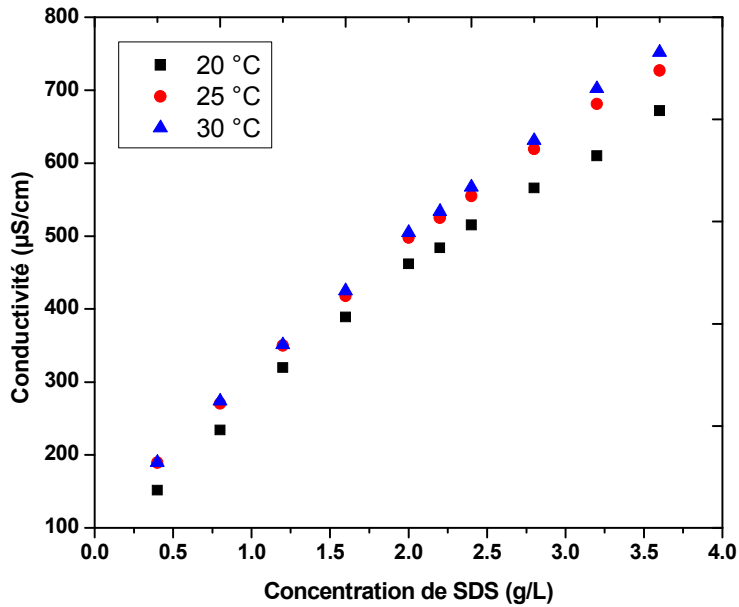


Figure IV-1: Variation de la conductivité en fonction de la concentration de SDS.

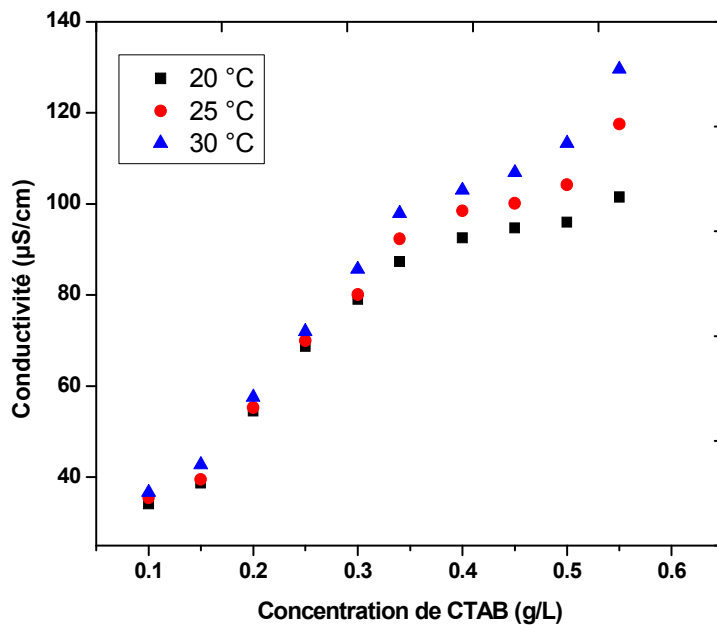
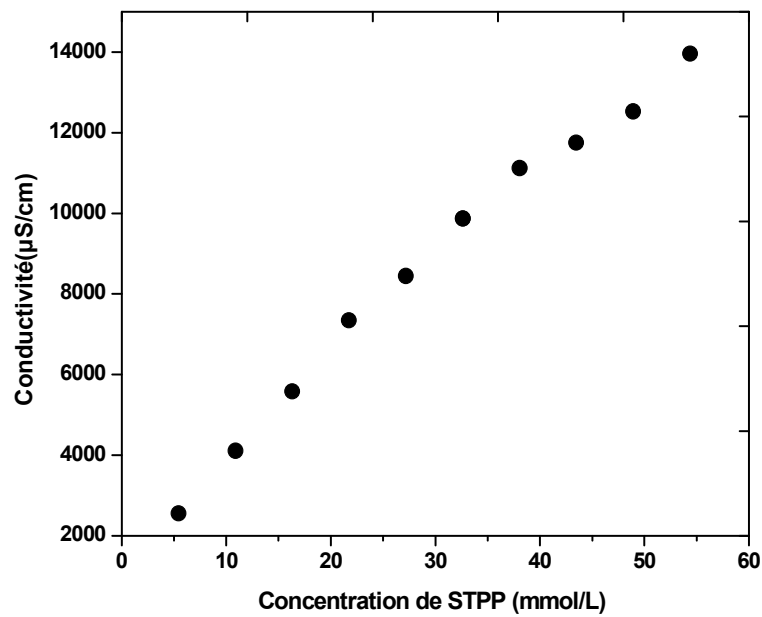


Figure IV-2: Variation de la conductivité en fonction de la concentration de CTAB.**Figure IV-3:** Variation de la conductivité en fonction de la concentration de CTAB.

A partir de ces courbes on détermine les valeurs de la CMC pour chaque tensioactif et pour chaque valeur de la température. Les valeurs de la CMC pour SDS, CTAB et STPP sont représentées respectivement sur le tableau IV-1.

Tableau IV-1: Variation de la CMC pour SDS, CTAB et STPP en fonction de la température.

CMC (g/l)	20 °C	25 °C	30 °C
SDS	2,12	2	1,94
CTAB	0,36	0,34	0,33
STPP	-	12	-

Les résultats reportés sur ce tableau indiquent une variation négligeable de la CMC avec la température et ceci quelque soit le tensioactif utilisé.

IV-2 Etude de l'effet des tensioactifs sur le comportement électrochimique de PbO₂

IV-2-1 Préparation des dépôts

La couche de PbO₂ est préparée en utilisant un montage à trois électrodes :

L'électrode de travail est un alliage Pb-Sb-Sn de forme cylindrique ayant une surface de 1 cm² monté sur embout en Teflon. Nous avons utilisé une contre électrode en Platine et une électrode Hg/Hg₂SO₄ comme référence. L'alliage brut est poli avec du papier émeri (600, 800, 1200) sous eau de robinet suivi d'un décapage chimique en trempant l'électrode dans un mélange (80% CH₃COOH et 20% H₂O₂) pendant environ 20 s pour éliminer la couche de PbO à la surface de l'alliage et toute trace de matière organique. L'électrode de travail a été rincée d'abord avec de l'eau distillée puis à l'éthanol. Cette procédure a été répétée avant chaque expérience. Le montage du dispositif électrochimique est représenté sur la figure IV-4.

Le processus de préparation de la couche de PbO₂ est le suivant: Après une immersion de 1 min dans l'électrolyte, les électrodes ont été polarisées cathodiquement à -1,3 V pendant 30 min puis polarisées anodiquement à 1,7 V pendant 30 min supplémentaires. Elles sont ensuite lavées à abondamment à l'eau distillée.

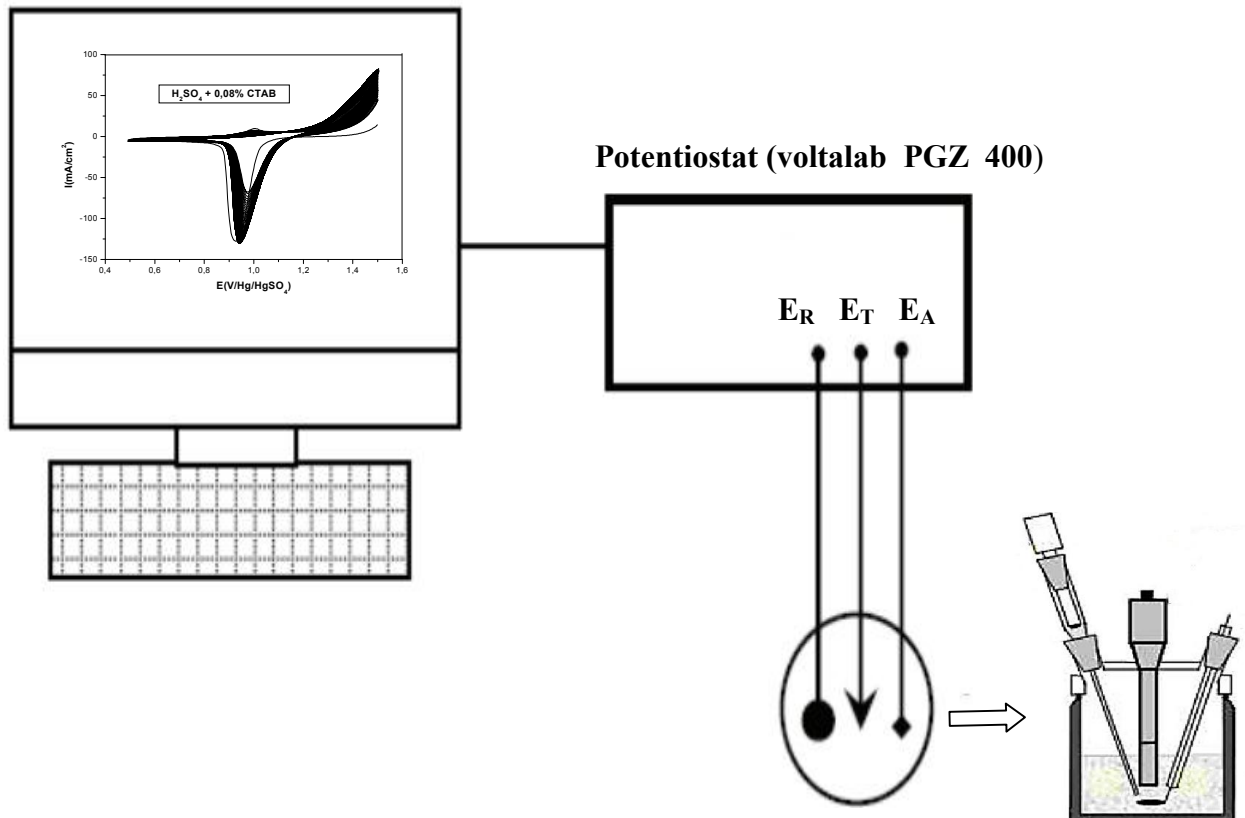


Figure IV-4: Schéma du dispositif électrochimique utilisé.

IV-2-2 Evolution de la densité de courant au cours de la polarisation anodique

Comme le montre la figure IV-5, lors de la polarisation anodique à un potentiel constant de 1,7 V on enregistre un courant qui augmente avec le temps et ceci pour les solutions contenant en plus de H₂SO₄ 4,5 M SDS, CTAB et STPP. Cette augmentation de courant progressive s'explique par deux réactions d'oxydation qui ont lieu à la surface de l'électrode en plomb.

La première correspond à Pb qui se convertit en PbSO₄, lors de la deuxième réaction les cristaux de PbSO₄ se transforment en PbO₂ et la surface de l'électrode se couvre d'une couche brune.

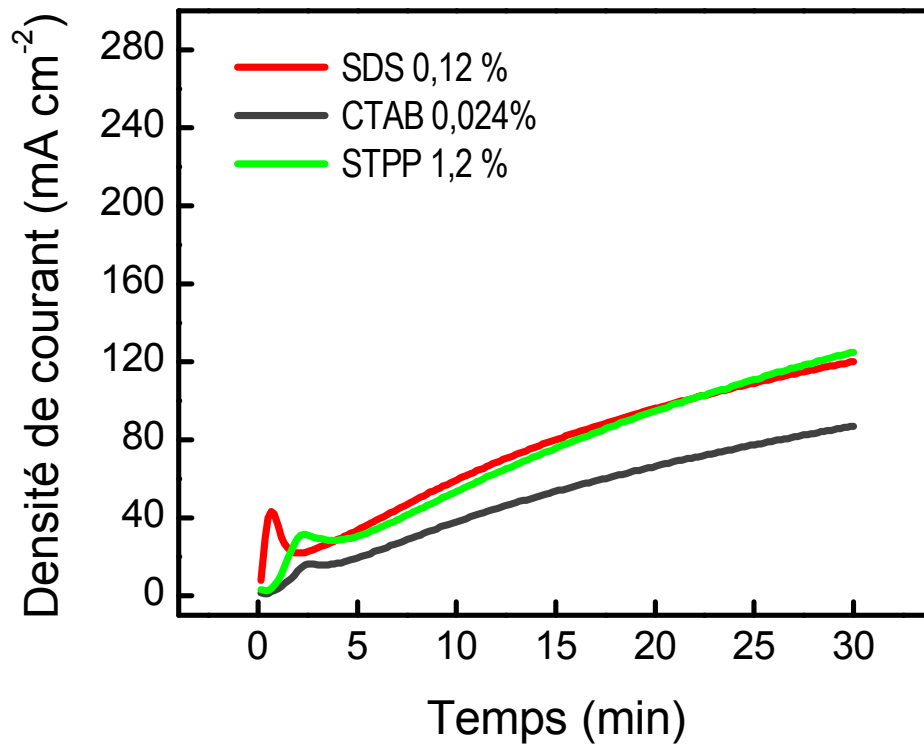


Figure IV-5: Evolution de la densité de courant lors de la polarisation anodique de l'électrode à un potentiel constant de 1,7 V.

IV-3-3 Examen de l'état de surface de l'électrode après polarisation anodique

Les images MEB à différents grossissements de l'état de surface des électrodes sont représentées sur les figures IV-6, IV-7 et IV-8 respectivement pour SDS, CTAB et STPP. On observe que l'ajout des tensioactifs dans l'électrolyte influe beaucoup sur la forme et la taille des cristaux de PbSO₄. Certainement, ceci va avoir un effet remarquable sur la morphologie des cristaux de PbO₂.

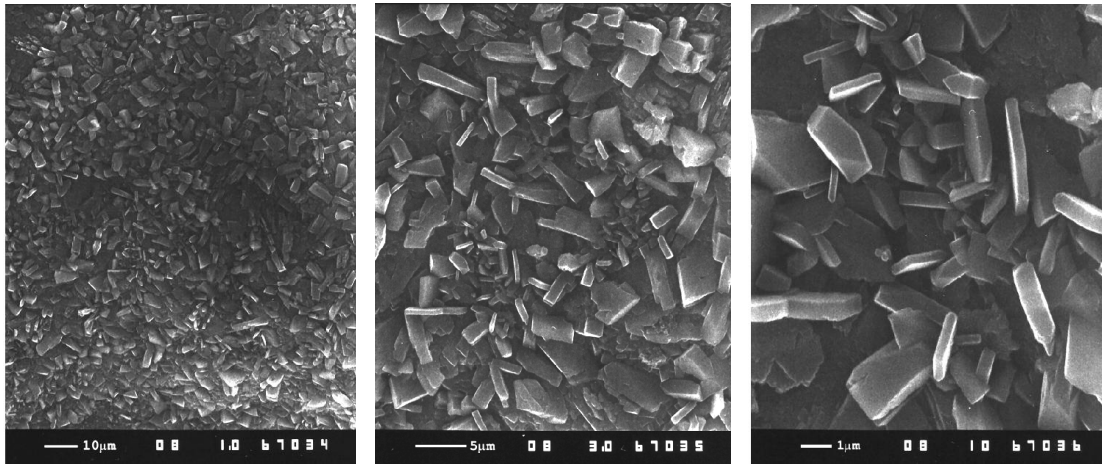


Figure IV-6: Images MEB à différents grossissements de l'état de surface après polarisation de l'électrode à un potentiel de 1,7 V (H_2SO_4 4.5 M + SDS).

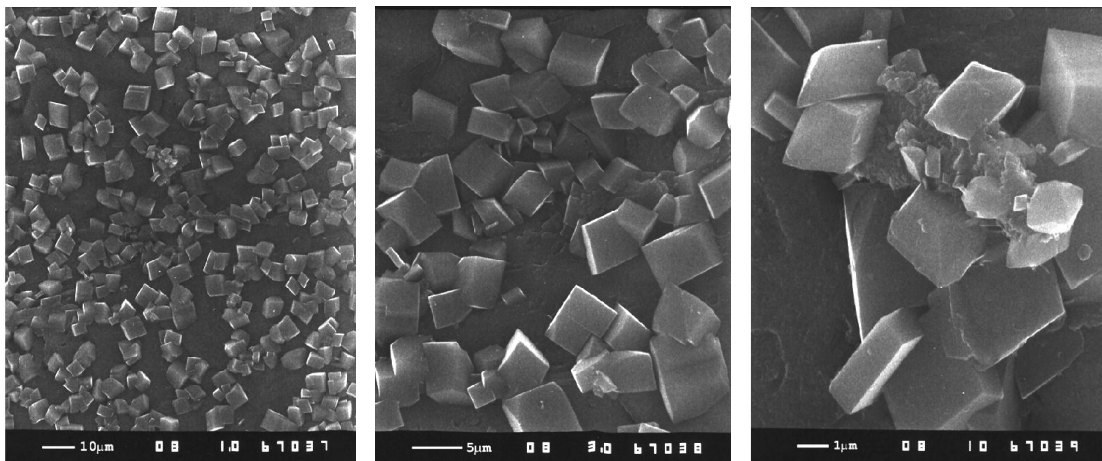


Figure IV-7: Images MEB à différents grossissements de l'état de surface après polarisation de l'électrode à un potentiel de 1,7 V (H_2SO_4 4.5 M + CTAB).

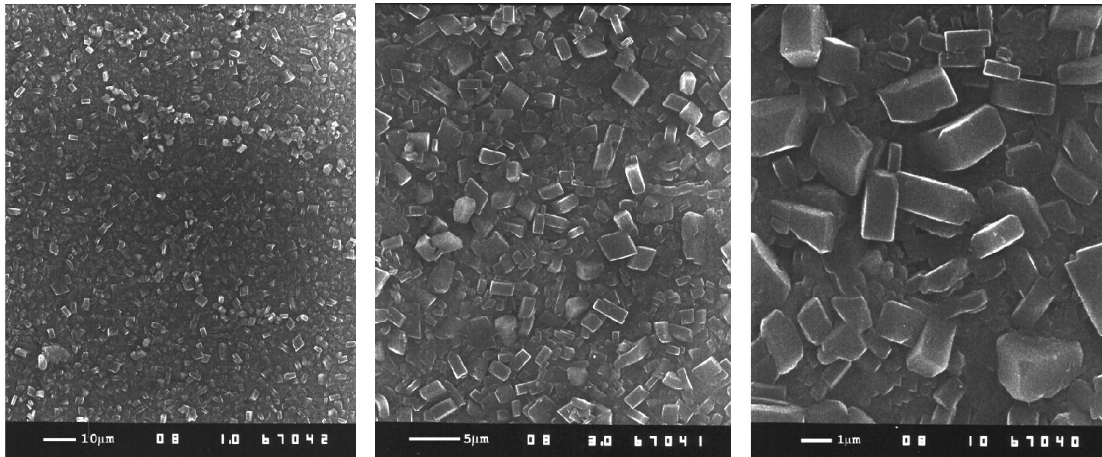


Figure IV-8: Images MEB à différents grossissements de l'état de surface après polarisation de l'électrode à un potentiel de 1,7 V (H_2SO_4 4.5 M + STPP).

IV-2-4 Etude de l'effet des tensioactifs sur le dégagement de l'oxygène

La figure IV-9 montre la courbe de voltampérométrie à balayage linéaire de l'alliage Pb-Sb-Sn dans une solution H_2SO_4 4,5 M dans la plage de potentiel d'évolution de l'oxygène en présence et en l'absence des trois surfactants. Lors du balayage anodique on observe une augmentation de la densité de courant et l'apparition d'un pic anodique à 1,42 V correspondant à l'oxydation de PbSO_4 en PbO_2 . La présence de SDS et de CTAB dans l'électrolyte par rapport au test à blanc semble favoriser la réaction d'oxydation des cristaux de sulfate de plomb avec un léger déplacement du potentiel d'évolution de l'oxygène vers des valeurs négatives. En revanche, lorsque STPP est ajouté à la solution, une densité de courant faible et constante est enregistrée. Le STPP recouvre la surface de l'électrode d'un film passif et inhibe complètement la réaction d'oxydation des cristaux de PbSO_4 avec un déplacement du potentiel d'évolution de l'oxygène vers des valeurs plus positives.

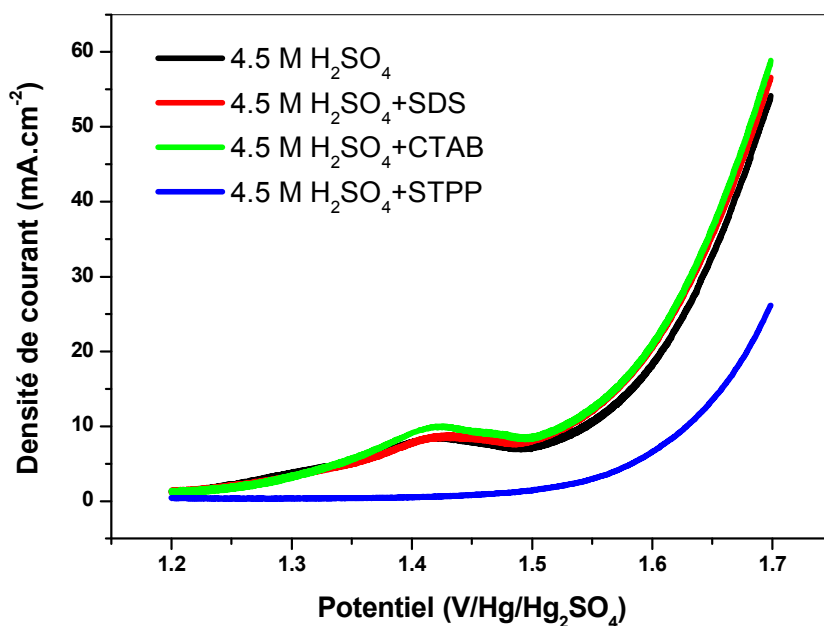


Figure IV-9: Voltamétrie linéaire de l'alliage Pb-Sb-Sn à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ dans 4,5 M H₂SO₄ sans et avec SDS, CTAB et STPP comme additifs (polarisation anodique).

IV-2-5 Etude de l'effet des tensioactifs sur le dégagement de l'hydrogène

La figure IV-10 illustre la voltampérométrie à balayage linéaire de l'alliage Pb-Sb-Sn dans 4,5 M H₂SO₄ dans la plage de potentiel d'évolution de l'hydrogène avec et sans tensioactifs. Lors du balayage potentiel, nous enregistrons une augmentation progressive de la densité de courant à -1,4 V. Les valeurs des densités de courant correspondant à l'évolution de l'hydrogène à -1,8 V sont respectivement égales à -14,20, -13,93 et -12,57 mA.cm⁻² pour l'alliage Pb-Sb Sn dans 4,5 M H₂SO₄, en présence de STPP, SDS et CTAB. Le potentiel d'évolution de l'hydrogène est déplacé vers des valeurs plus négatives lorsque SDS et CTAB sont présents dans l'électrolyte. L'ajout de SDS et de CTAB affecte considérablement le potentiel et la densité de courant de la réduction de protons à la surface de l'électrode. Le STPP semble avoir un effet moindre sur le dégagement de l'hydrogène par aux autres tensioactifs. Des résultats similaires ont été trouvés par

Boudieb et al. [140] dans leur étude sur l'effet des tensioactifs (phosphonates) sur le comportement électrochimique de la plaque négative de la batterie plomb-acide.

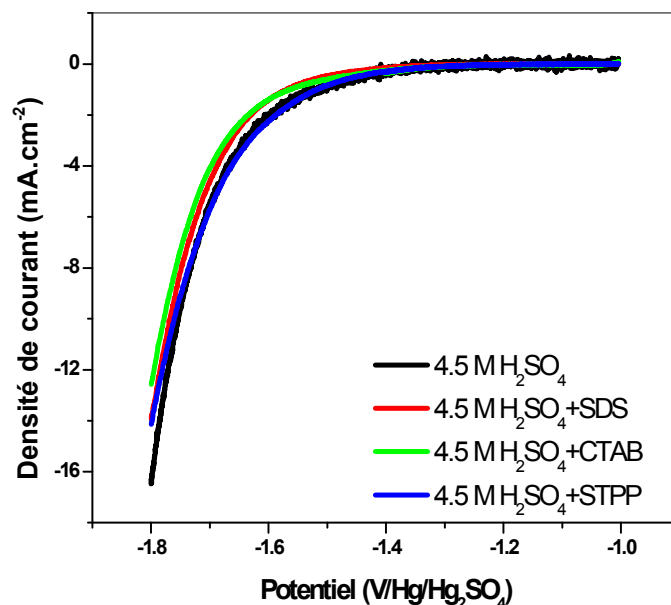


Figure IV-10: Voltamétrie linéaire de l'alliage Pb-Sb-Sn à une vitesse de balayage de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 4,5 M H_2SO_4 sans et avec SDS, CTAB et STPP comme additifs (polarisation cathodique).

IV-2-6 Etude de l'effet des tensioactifs sur la capacité électrochimique de PbO_2

IV-2-6-1 Voltamétrie cyclique

Les voltammogrammes cycliques de l'électrode de travail dans 4,5 M H_2SO_4 effectués dans la plage de potentiel 0,5-1,5 V à une vitesse de balayage de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en présence des différents tensioactifs, sont illustrés sur les figures IV-11, IV-12 et IV-13 respectivement pour SDS, CTAB et STPP. Les courbes ont presque les mêmes allures que celle obtenue en absence de tensioactif représentée sur la figure IV-14. Lors de la décharge, on observe un pic cathodique autour de 1V qui correspond à la réduction de PbO_2 en PbSO_4 . On constate que la densité de courant augmente avec l'augmentation du nombre de cycles. Dans le cas de STPP on enregistre un effet contraire, une diminution de la densité de courant lors du cyclage (voir Fig. IV-13).

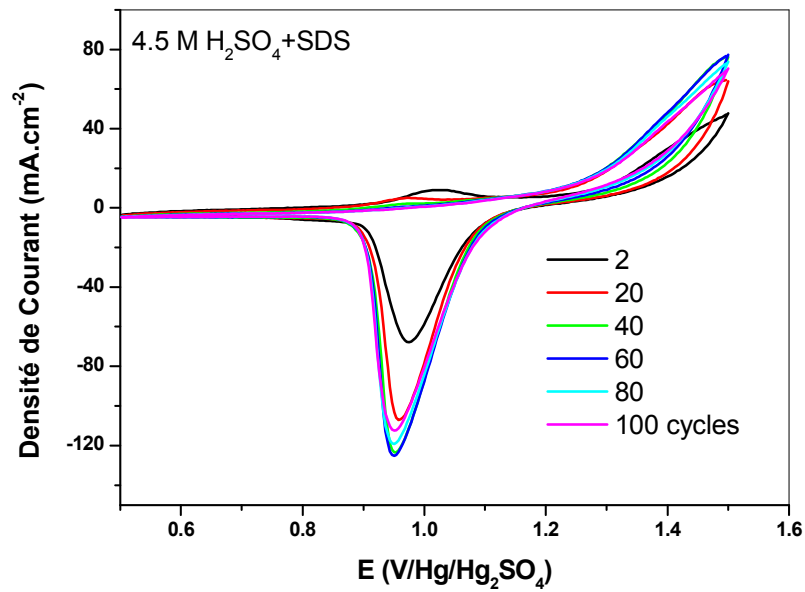


Figure IV-11: Voltammogrammes cycliques de l'électrode Pb-Sb-Sn dans une solution 4,5 M H₂SO₄ en présence de SDS à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹.

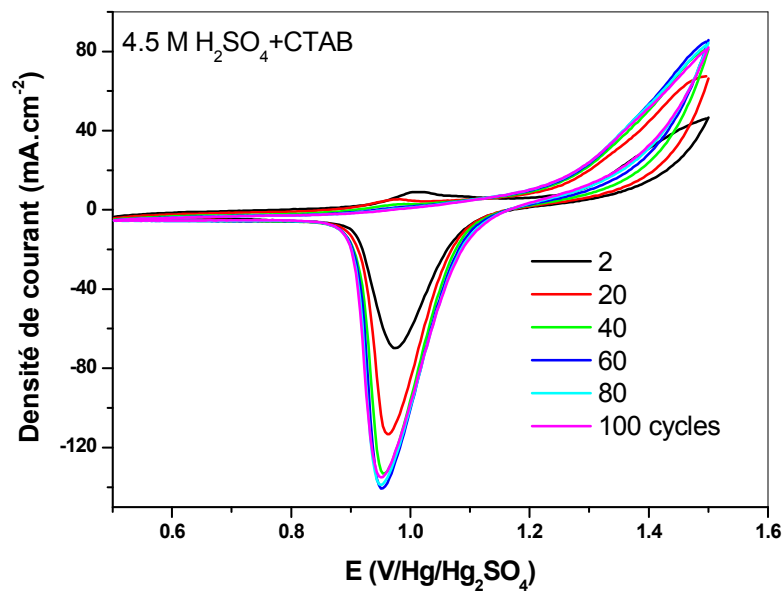


Figure IV-12: Voltammogrammes cycliques de l'électrode Pb-Sb-Sn dans une solution 4,5 M H₂SO₄ en présence de CTAB à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹.

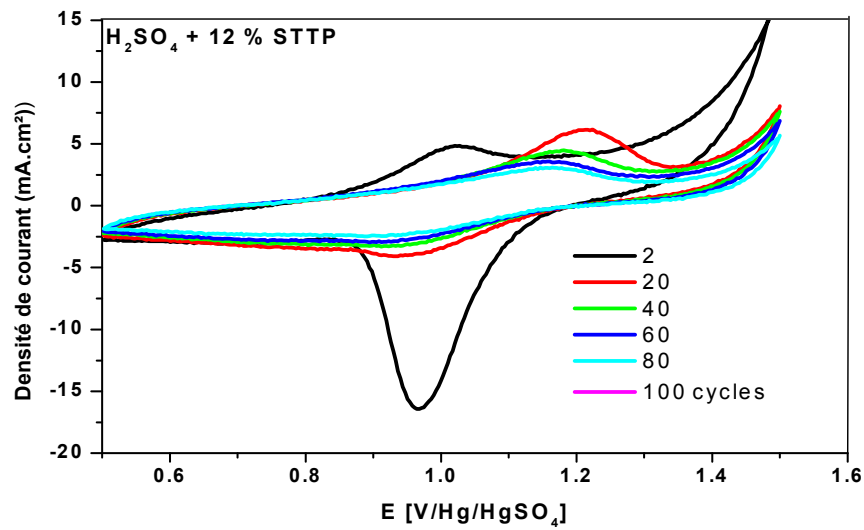


Figure IV-13 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode Pb-Sb-Sn dans une solution 4,5 M H_2SO_4 en présence de STTP à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

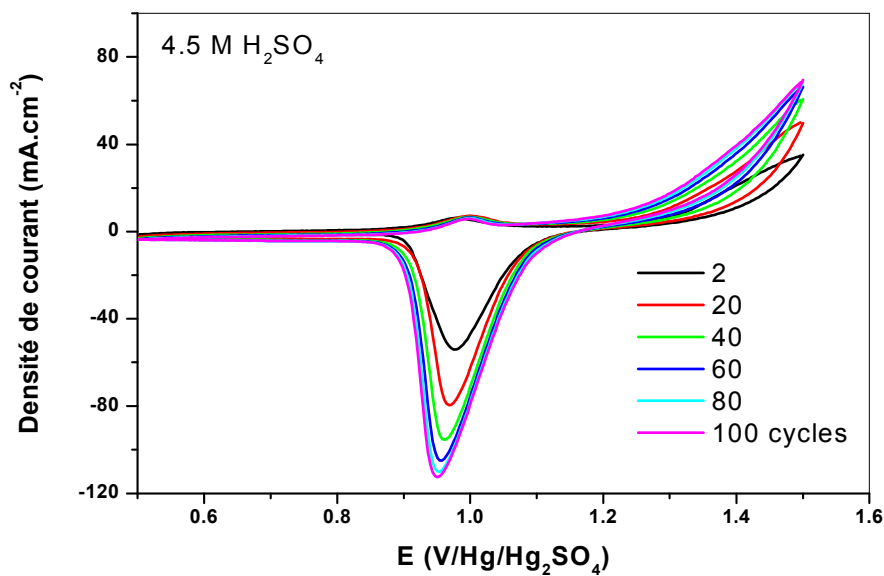


Figure IV-14 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode Pb-Sb-Sn dans une solution 4,5 M H_2SO_4 à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La capacité de décharge de l'électrode de PbO_2 est obtenue par intégration de la surface du pic cathodique correspondant à la réduction de PbO_2 en PbSO_4 . La figure IV-15 montre la variation de la capacité électrochimique de PbO_2 obtenue par cyclage des différentes électrodes en absence et en présence de SDS et de CTAB. En présence des tensioactif SDS et CTAB la capacité est nettement supérieure à celle de PbO_2 seul. Notons une fois de plus que le PbO_2 obtenu en présence de 0.24 % de CTAB et 1,2 % de SDS présente une capacité de réduction supérieure et une augmentation bien nette est enregistrée en fonction du nombre de cycles.

Après 90 cycles, nous enregistrons une augmentation de capacité de 9,5 et 27,7 % respectivement pour PbO_2 -SDS et PbO_2 -CTAB par rapport à la capacité de PbO_2 obtenue sans ajout de tensioactifs. La présence des tensioactifs dans l'électrolyte semble faciliter la formation de particules de PbO_2 électrochimiquement plus actives que celles obtenues dans H_2SO_4 seul. Par conséquent, en présence de SDS et CTAB des particules de PbO_2 plus hydratées sont obtenues ce qui explique l'augmentation de la capacité lors du cyclage. Des résultats similaires ont été trouvés récemment par S. Yang et al. [141].

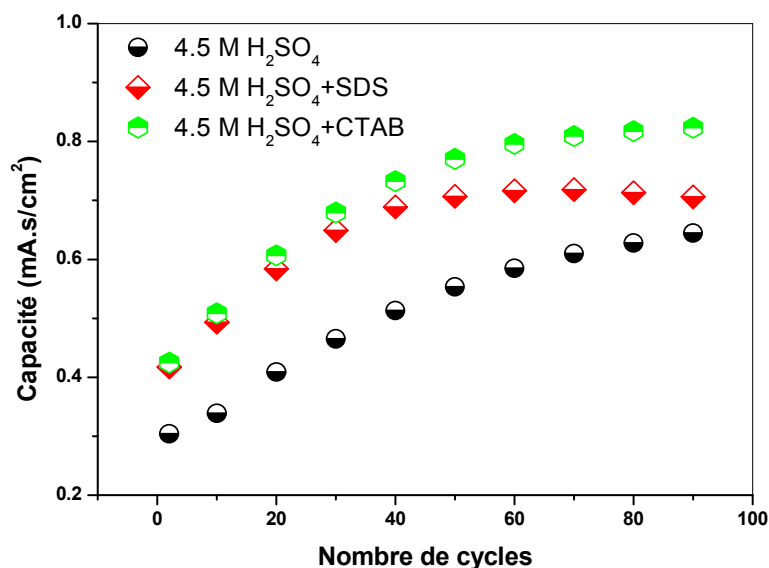


Figure IV-15 : Variation de la capacité de PbO_2 en fonction du nombre de cycles sans et avec les tensioactifs SDS et CTAB.

IV-2-6-2 Décharge galvanostatique

Les courbes de décharge à courant constant de -1 mA des couches minces de PbO_2 formées après polarisation des électrodes à 1,7 V pendant 30 min dans des électrolytes contenant du SDS et du CTAB comme additifs sont comparées sur la Fig. IV-16. Nous rapportons la variation de potentiel par rapport au temps de décharge exprimé en secondes. On voit que le PbO_2 formé à partir des solutions H_2SO_4 contenant du SDS et du CTAB présente un potentiel en circuit ouvert légèrement supérieur à celui du PbO_2 préparé en absence d'additifs. Par conséquent, cela donne un plateau potentiel qui correspond à la réduction de PbO_2 en PbSO_4 légèrement plus élevé. Nous remarquons que les temps de décharge enregistrés pour les couches minces de PbO_2 formées dans une solution de H_2SO_4 contenant du CTAB ou du SDS sont beaucoup plus élevés que ceux du test à blanc (c'est-à-dire PbO_2 obtenu dans une solution de H_2SO_4 sans additifs). Les valeurs de capacité de décharge correspondantes des électrodes PbO_2 -CTAB, PbO_2 -SDS et PbO_2 sont respectivement égales à 500,5 et 377,5 et 317,5 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

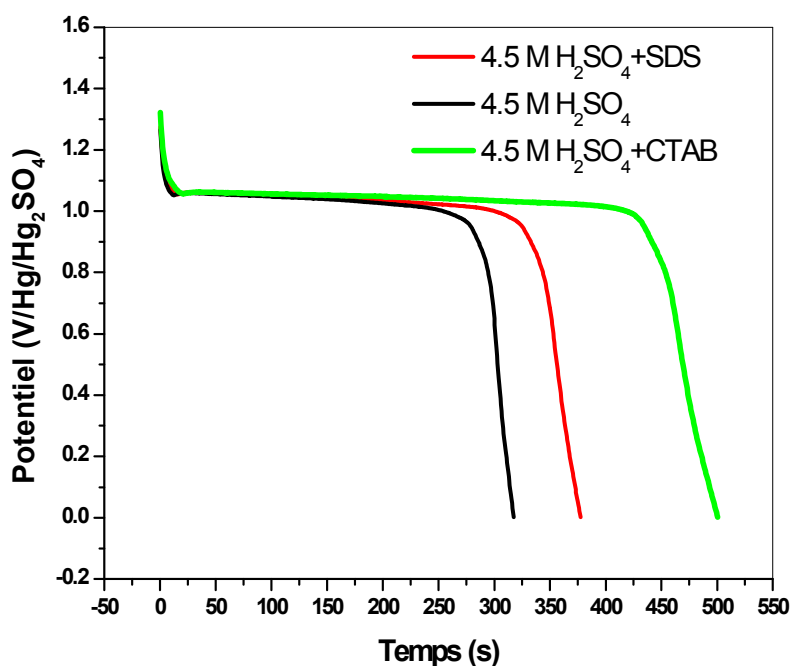


Figure IV-16: Décharge galvanostatique de PbO_2 à courant constant de -1 mA dans H_2SO_4 4.5 M sans et avec les tensioactifs SDS et CTAB.

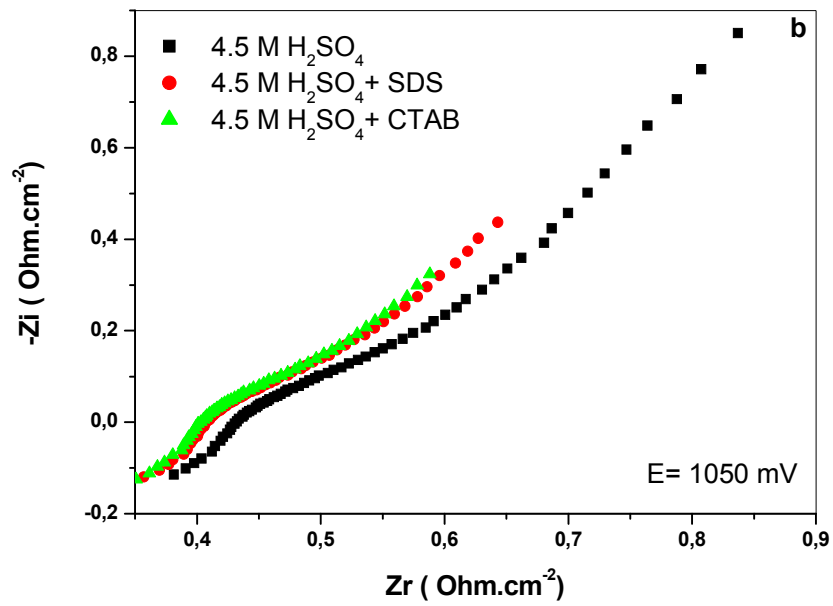
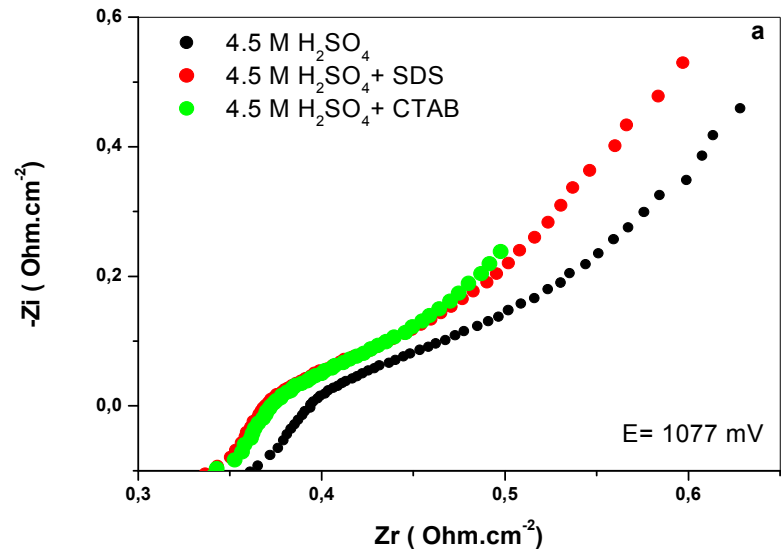
IV-2-7 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist au potentiel à l'abandon et sous polarisation cathodique à différents potentiels de l'alliage Pb-Sb-Sn dans 4.5 M H₂SO₄ en absence et en présence de tensioactifs sont présentés sur la figure IV-17.

Les courbes enregistrées à 1077, 1050 (figures IV-17 a et b) se composent d'un demi-cercle et d'une ligne droite de pente 45°. Le demi-cercle est relatif à la résistance de transfert de charge et à la formation de la capacité de double couche. La ligne droite correspond à l'impédance de Warburg (diffusion). Les courbes enregistrées à 850 et 750 mV (figures IV-17 b et c) présentent seulement des demi-cercles.

On peut observer que le diamètre du demi-cercle des électrodes PbO₂ diminue dans le cas de SDS et de CTAB. Il semble que le SDS et le CTAB favorisent la formation de petites particules de PbO₂ hydratées à faible résistance et accélèrent par conséquent le transfert d'électrons dans la couche de PbO₂. Les valeurs de R_{tc} de PbO₂-CTAB et PbO₂-SDS sont respectivement de 0,61 et 0,6 Ω.cm², qui sont inférieures à celle de l'électrode PbO₂ (0,82 Ω.cm²).

Lorsque le potentiel de polarisation est déplacé vers des valeurs faibles, le diamètre du demi-cercle augmente. Ceci est suivi d'une augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge. Cela pourrait s'expliquer par le fait que sous polarisation cathodique, les particules amorphes de PbO₂ sont partiellement converties en PbSO₄ (une phase réputée non conductrice) conduisant à des valeurs plus élevées de la résistance de transfert de charge.



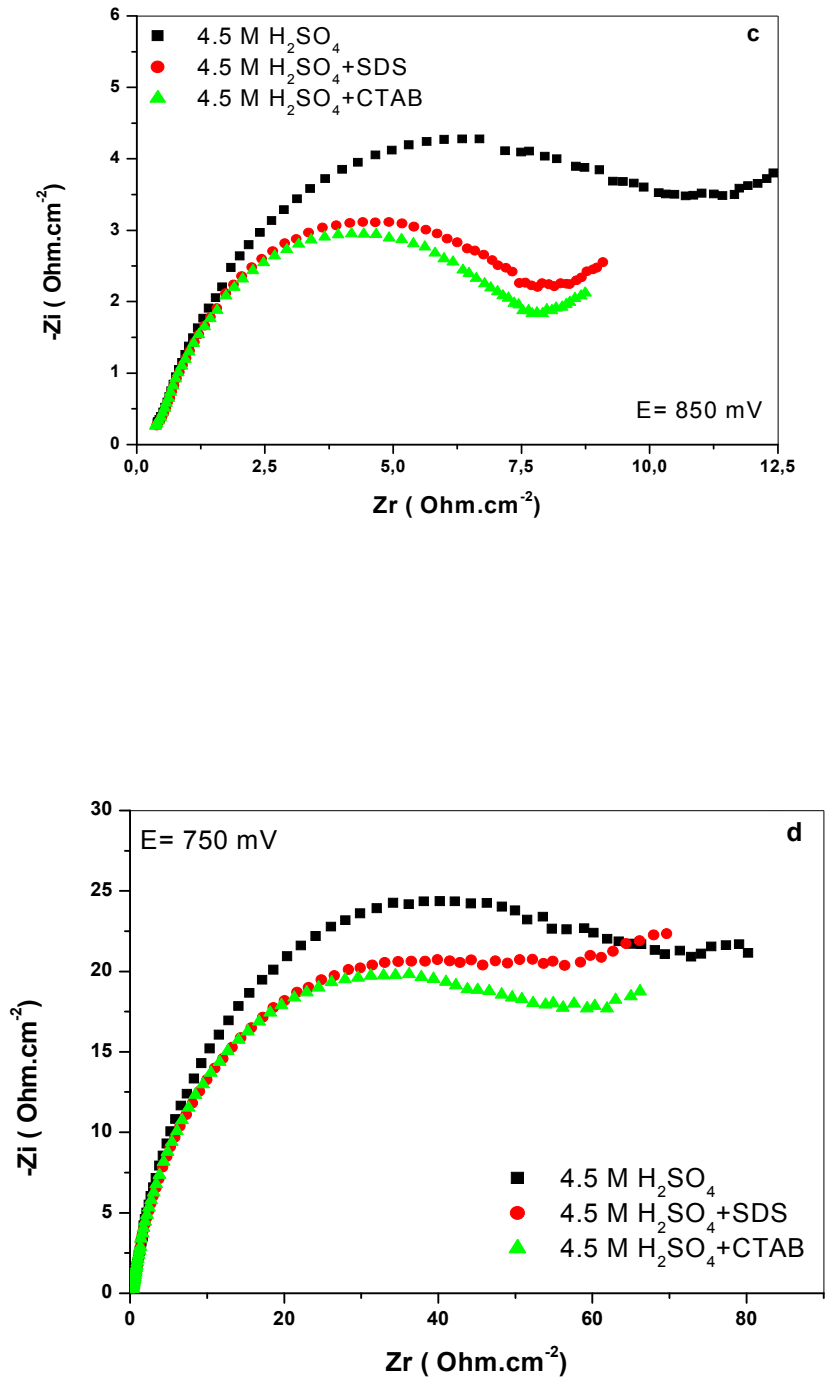


Figure IV-17 : Diagrammes de Nyquist pour les électrodes de PbO_2 dans H_2SO_4 4.5 M: à différentes valeurs de polarisation cathodique a) $E = 1077$ mV, b) $E = 1050$ mV, c) $E = 850$ mV, d) $E = 750$ mV.

La figure IV-18 représente la variation de la résistance de transfert de charge avec la polarisation cathodique appliquée au PbO_2 préparé en présence et en absence de SDS et de CTAB en tant qu'additifs à la solution de H_2SO_4 . Les différentes électrodes montrent une augmentation de la résistance de transfert de charge avec l'augmentation de la valeur de la surtension. Les plus petites valeurs de R_{tc} sont enregistrées pour l'électrode PbO_2 -CTAB.

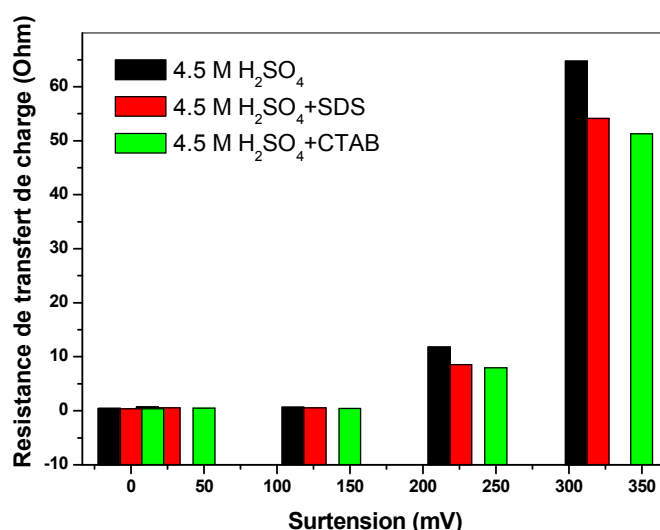


Figure IV-18 : Variation de la résistance de transfert de charge des électrodes PbO_2 en présence et en absence des différents tensioactifs avec la surtension.

IV-2-8 Micro morphologie des électrodes PbO_2

La fig. IV-19 montre les images SEM des différentes électrodes de PbO_2 . À partir de la figure IV-19 a, on observe que la morphologie de l'électrode PbO_2 présente des structures cristallines typiques à la surface des électrodes. Les particules individuelles de PbO_2 clairement prononcées avec un certain nombre de micropores sont regroupées en petits agglomérats, qui se regroupent en agrégats. Comme le montrent les figures IV-19 b et c, des particules de PbO_2 interconnectées plus petites et plus proches dans des agglomérats avec des particules nanométriques individuelles encore distinguées sont observées dans les images SEM des couches de PbO_2 après l'addition de SDS ou CTAB dans l'électrolyte. Les deux tensioactifs modifient la rugosité des dépôts de PbO_2 , par conséquent des dépôts lisses à structure amorphe et hydratée sont obtenus en présence de

SDS et de CTAB comme additifs aux solutions de H_2SO_4 . En raison de l'effet de revêtement du SDS et du CTAB, les particules de PbO_2 ne pouvaient pas s'agglomérer en cristaux de grande taille et plus de PbO_2 hydraté se formait. Des résultats similaires sont obtenus par Hao Xu et al. [142]

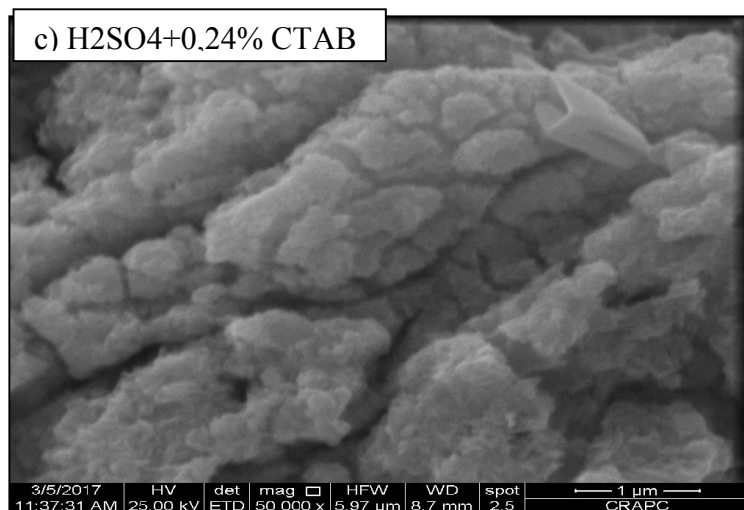
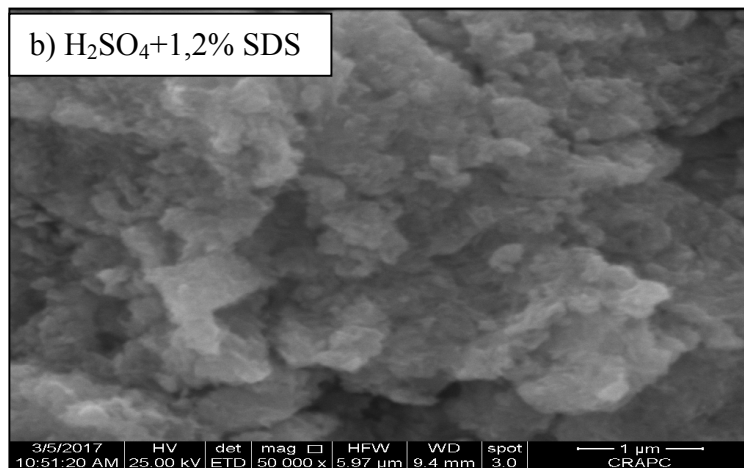
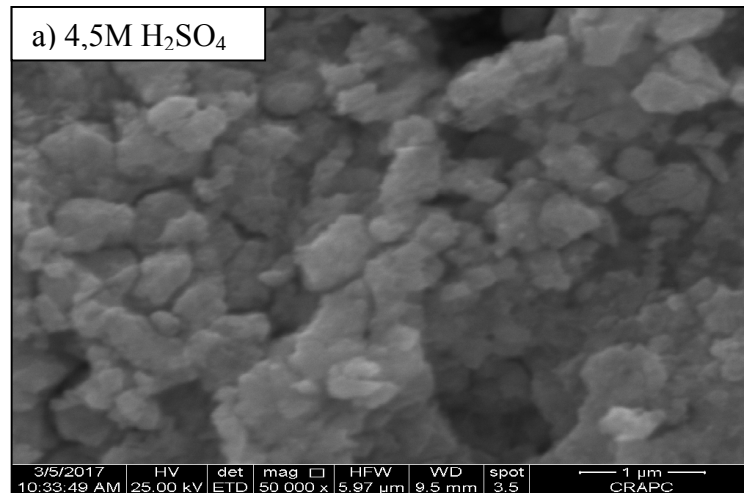


Figure IV-19 : Images MEB des différentes électrodes PbO_2 obtenues après polarisation anodique des alliages Pb-Sb-Sn en présence et en l'absence des tensioactifs.

Les résultats de l'examen microscopique des couches de PbO_2 expliquent et confirment les résultats de l'étude électrochimique. La présence de SDS et CTAB dans la solution d'acide sulfurique évite le colmatage des particules de PbO_2 , ainsi des particules de taille plus petite sont obtenues avec des performances en décharge plus intéressantes.

IV-3 Etude de l'effet des tensioactifs sur la masse active positive

IV-3-1 Préparation de la masse active positive

Nous avons utilisé des plaques positives et négatives industrielles. Les plaques sont montées en cellules contenant de l'acide sulfurique de densité $1,05 \text{ g/cm}^3$ et sont soumises au processus de formation avec un courant de 2 mA/cm^2 pendant 24 heures. Les plaques positives sont lavées avec de l'eau jusqu'au pH neutre. La masse active de ces plaques est détachée des grilles, rincée avec une solution d'acétate d'ammonium saturée à chaud pour éliminer l'excès de sulfates et séchées à 60°C . Une partie de cette masse active est broyée et tamisée à 58 microns pour la préparation des électrodes de travail.

IV-3-2 Etude galvanostatique

Pour voir l'effet de l'ajout des tensioactif sur la capacité de décharge de PbO_2 nous avons tracé des courbes de variation de potentiel en fonction de la capacité de décharge, cette dernière est calculée à partir de la formule suivante:

$$C = \frac{I * t}{m}$$

C: la capacité de décharge (mA.h.g^{-1}).

I: le courant imposé (mA).

t: le temps de fin de décharge (h).

m: la masse de l'électrode de travail utilisée au cours de la décharge (g).

La figure IV-20 présente les courbes de la variation du potentiel en fonction de la capacité de décharge de PbO_2 . D'après ces courbes, on constate que chaque électrode présente un palier caractéristique de l'équilibre $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ situé aux environs de 1 V. On remarque que la capacité de PbO_2 est variée selon le tensioactif ajouté à l'électrolyte.

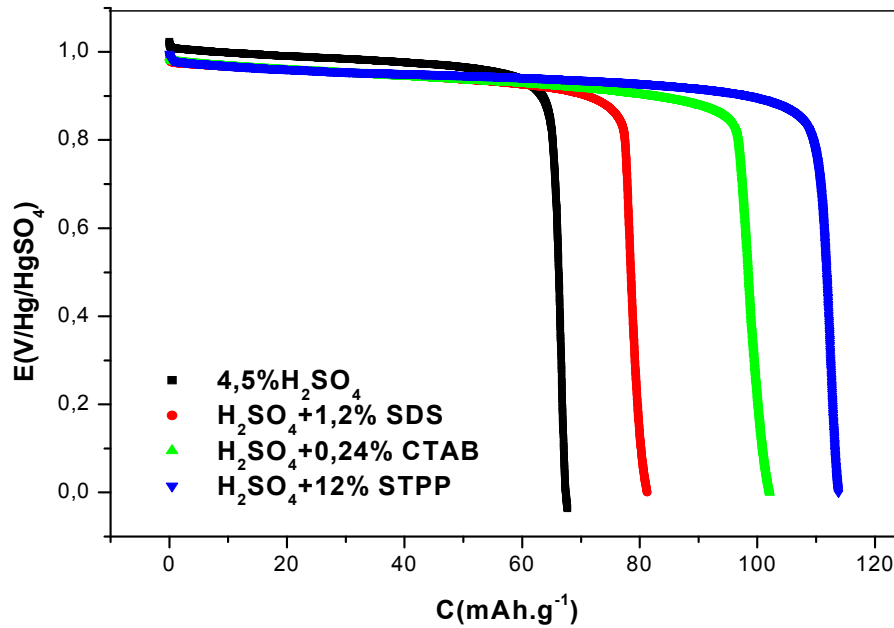


Figure IV-20 : Courbes de décharge des masses actives positives en présence et en absence des tensioactifs (courant de décharge -1mA).

Dans le tableau IV-2 on résume les valeurs de la capacité de décharge des différentes masses positives. On constate que l'ajout des tensioactifs améliore considérablement la capacité de décharge et le meilleur résultat est obtenu pour le STPP contrairement à ce qui a été obtenu sur couche mince où le tensioactif a montré un effet négatif.

Tableau IV-2 : Valeurs de la capacité de décharge de la masse active positive en absence et en présence des tensioactifs.

Electrolyte	Capacité (mAh/g)
H ₂ SO ₄ 4.5 M	76,3
H ₂ SO ₄ 4.5 M + SDS	81
H ₂ SO ₄ 4.5 M + CTAB	102
H ₂ SO ₄ 4.5 M + STPP	113 ,5

CONCLUSION

CONCLUSION

L'objet de notre travail est d'étudier l'effet des tensioactifs SDS, CTAB et STPP sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de l'électrode Pb/PbO₂ en milieu sulfurique. Diverses méthodes d'analyse physico-chimiques et électrochimiques ont été utilisées dans le cadre de cette étude à savoir: l'analyse par microscopie électronique à balayage, la voltammétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie qui a été utilisée afin de tester la capacité de décharge de nos électrodes.

Les électrodes Pb-Sb-Sn sont polarisées anodiquement pour former une couche mince de PbO₂. Les résultats expérimentaux montrent que :

- L'étude de la surface des électrodes Pb/PbO₂ montre qu'en présence de SDS et CTAB des particules de taille plus petite sont obtenues avec des performances en décharge plus intéressantes.
- Le STPP inhibe complètement la réaction de formation de la couche anodique, tandis que le CTAB semble améliorer sa capacité de décharge et ses performances électriques aussi il augmente la surtension de dégagement de l'oxygène.
- Sous polarisation cathodique, l'ajout de SDS et de CTAB affecte considérablement le potentiel et la densité de courant de la réduction des protons à la surface de l'électrode. Le STPP semble avoir un effet moindre sur le dégagement de l'hydrogène.
- La mesure de la capacité de décharge de PbO₂ que ce soit en mode galvanostatique ou en cyclage montre qu'en présence de SDS et CTAB des particules de PbO₂ plus hydratées et électrochimiquement plus actives sont obtenues ce qui explique l'augmentation de la capacité.
- Les mesures effectuées par spectroscopie d'impédance ont montré que la résistance de transfert de charge du bioxyde de plomb diminue dans le cas de SDS et de CTAB. Il semble que le SDS et le CTAB favorisent la formation de petites particules de PbO₂ hydratées à faible résistance et accélèrent par conséquent le transfert d'électrons dans la couche de PbO₂.

- La microscopie électronique à balayage a montré que, l'ajout des tensioactifs dans l'électrolyte influe beaucoup sur la forme et la taille des cristaux de PbSO_4 . Et les deux tensioactifs SDS et CTAB modifient la morphologie des cristaux de PbO_2 , par conséquent des dépôts lisses à structure amorphe et hydratée sont obtenus.
- Les tensioactifs améliorent considérablement la capacité de décharge de la masse active positive et le meilleur résultat est obtenu pour le STPP contrairement à ce qui a été obtenu sur couche mince.

De plus amples recherches sur les électrodes positives de l'accumulateur au plomb sont en cours pour comprendre cette controverse entre les différents surfactants.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] M. Pourbaix, Atlas D'Equilibres Electrochimiques, Paris, (1963), p. 485.
- [2] P. Ruetschi, R. T. Angstadt, J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 1323.
- [3] S. C. Barnes, R. T. Mathieson, in D. H. Collins, Batteries 2, Pergamon Press, Oxford, (1965), p.41.
- [4] J. J. Lander, J. Electrochem. Soc., 98 (1951) 213.
- [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, B. Cahan, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 406.
- [10] P. Ruetschi, B. Cahan, J. Electrochem. Soc., 105 (1958) 396.
- [11] D. Pavlov, C. N. Poulieff, E. Klaya, N. Iordanov, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 316.
- [12] D. Pavlov, Electrochim. Acta, 23 (1978) 845.
- [13] D. Pavlov, N. Iordanov, J. Electrochim. Soc., 117 (1970) 1103.
- [14] D. Pavlov, St. Ruevski, Electrochemical Power Sources, Praha Zari, Czechoslovakia, (1975), p. 69.
- [15] B. A. Thompson, R. L. Strong, J. Phys. Chem., 67 (1963) 594.
- [16] D. Pavlov, S. Ruevski, CLEHIT, BAS, Sofia, Bulgaria, Lead-Acid Annual Report, (1977).
- [17] J. S. Anderson, M. Sterns, J. Inorg. Nucl. Chem., 11 (1959) 272.
- [18] F. Lappe, J. Phys. Chem. Solids., 23 (1962) 1563.
- [19] N. Kameyama, T. Fukumoto, J. Soc. Chim. Ind. Jap., 49 (1946) 1946.
- [20] A. I. Zaslavskii, Yu. D. Kondrashov, S. S. Talkachev, Rappor. Akad. Nauk S.R., 75 (1950) 559.
- [21] R. Bode, E. Voss, J. Electrochem., 60 (1956) 1053.
- [22] N. E. Bagshaw, R. L. Clare et B. Halliwell, J. Appl. Chem., 16 (1966) 180.
- [23] J. Carr, N.A. Hampson, J. Rev., 72 (1972) 679.
- [24] S.S. Tolkachev, J. Vestn. Leningr. Univ., 4 (1958) 152.
- [25] J. Leciejewicz, I. Padlo, J. Naturwissenschaften, 16 (1962) 372.
- [26] P. D'Antonio, A. Santoro, J. Acta Cryst., B36 (1980) 2394.
- [27] L. Pauling, J.H. Sturdivant, J. Kristallchem., 68 (1929) 239.
- [28] W. Mindt, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1076.

- [29] C.W. Fleischmann, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 664.
- [30] K. Micka, M. Svata, V. Koudelka, *J. Power Sources*, 4 (1979) 43.
- [31] D. Kordes, *Chem. Ing.Tech.*, 38 (1966) 638.
- [32] S. M. Caulder, A. C. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 1546.
- [33] P. Reinhardt, M. Vogt, K. Wiesener, *J. Power Sources*, 1 (1976) 127.
- [34] D. Handtmann, K. Reuter, *Bosch. Techn. Ber.*, 2 (1967) 3.
- [35] A. I. Zaslavskii, S. S. Tolkachev, *Sov. J. Phys. Chem.*, 26 (1952) 743.
- [36] S. J. Bone, M. Fleischmann, *J. Direct Current*, 6 (1961) 5.
- [37] J. Burbank, Battery Division Research Award, NRL, Washington, (1965).
- [38] C. D. Hodman, *Handbook of chemistry and Physics*, Chem. Rubber Publ., Cleveland, Ohio, (1962) p. 594.
- [39] P. Ness, *J. Electrochim. Acta*, 12 (1967) 161.
- [40] H. Bode, N. Penesar, E. Voss, *J. Che. Ing. Tech.*, 41 (1969) 878.
- [41] B. Arkiv, *J. Kemi Meniral Geal*, 20 (1945) 11.
- [42] T. Katz, *Ann, J.Chim*, 5 (1950) 5.
- [43] J. A. Duismann, W. C. Giaque, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 562.
- [44] P. V. V. Rao, H. V. K. Udupe, *J. Electrochimica Acta*, 10 (1965) 651.
- [45] G. Butler, J. L. Copp, *J. L. Chem. Soc.* (1956) 725.
- [46] U. B. Thomas, *J. Electrochem. Soc.*, 94 (1948) 42.
- [47] A. V. Pamfilov, E. G. Evasheva, *J. Scie. Abst.*, 41 (1967) 5.
- [48] W. Mindt, *J. Electrochem. Soc.*, 115 (1968) 22.
- [49] I. P. Shapiro, *J. Opt. I Spectrosk.*, 4 (1958) 256.
- [50] L. Blank, *D.Lehrbuch. J. Electrochimie*, 1, 223.
- [51] W. Feitknecht, A. Gauman, *J. Chem. Phys.*, 49 (1952) 135.
- [52] Thirsk., W.Jonnes, *J. Chem. Phys.*, 49 (1952) 131.
- [53] Vaikova, Isaeva, Kabanov, *J. Rapport, Académie des Sciences, URSS.*, 143 (1962) 377.
- [54] M. Dasoyan, I. Aguf, "Théorie contemporaine des accumulateur au plomb" Lénigrade, (1975) 22.
- [55] S. Ikari, H.Yoshizawa, *J. Electrochem. Soc., Japan*, 28 (1960) 224.
- [56] S. Ikari, H.Yoshizawa, *J. Electrochem. Soc., Japan*, 29(1960) 138.
- [57] S. Ikari, H.Yoshizawa, *J. Electrochem. Soc., Japan*, 29(1961) 186.
- [58] D. Pavlov, *J.Power Souces for Electric Vehicles*, Eds. Mc Nicol,Rand D.,Elsevier,(1984)194.
- [59] J.Burbank, A.Simon,*J. Electrochem.Soc.*, 100 (1953)11.

- [60] J. J. Lander, *J. Electrochem. Soc.*, 49 (1952) 460.
- [61] B. V. Krivolapova, *J. Akad. Nauk USSR, Otd. Khim. Nauk*, 1950 (1953) 539.
- [62] J. Jmai, *J. Metal Finish Soc. Japan*, 10 (1959) 21.
- [63] V. P. Machovets, A. Z. Lianders, *J. JPX*, 21 (1948) 441.
- [64] D. Pavlov, M. Boton et M. Stoyanova, *Publications de l'institut de chimie physique, Académie Bulgare des Sciences, B* (1965) 55.
- [65] M.P. Brennan, B. N. Stirrup, N. A. Hampson, *J. Appl. Electrochem.*, 4 (1974) 49.
- [66] J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 525.
- [67] D. Pavlov, E. Bashtavelova, V. Manev, A. Nasalevska, *J. Power Sources.*, 19 (1987) 15.
- [68] D. Pavlov, I. Balkanov, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1830-1835.
- [69] J. Yamashita, Y. Matsumaru, *J. Appl. Electrochem.*, 18 (1988) 595.
- [70] D. C. Constable, J. Dardner, J. A. Hamilton, K. Harris, R. J. Hill, D. A. Rand, S. Swan, L. B. Zalzman, *ILZRO Project LE-290 progress Report N=6* (1982).
- [71] P.T. Mosely, J. L. Hutchison, M. A.M. Bourk, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 876.
- [72] A. C. Simon, P. D'Antonio, S. M. Caulder, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 1451.
- [73] J. D. Jorgensen, R. Varma, F. T. Rotella, G. Cook, N.P. Yao, *DOE(USA) Conf-820508-10* (1983).
- [74] R. J. Hill, *J. Mat. Res. Bull.* 17 (1982) 769.
- [75] R. J. Hill, *J. Power. Sources.*, 11 (1984) 19.
- [76] K. Harris, R. J. Hill, D.A. J. Rand, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 474.
- [77] R. J. Hill, I. C. Madsen, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1486.
- [78] R. J. Hill, M. R. Houchin, *J. Electrochim. Acta* 30 (1985) 559.
- [79] S. M. Caulder, J.S. Murday, A. C. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1515.
- [80] R. Hill, A. M. Jessel, I.C. Madsen, *Advances in Lead-Acid Batteries*, (1984).
- [81] H. Bode, "Lead-Acid Batteries", R. J. Brodd, K. V. Kordesch, Translators, *The Electrochemical Society Series*, John Wiley & Sons, New York (1977), P. 252.
- [82] J.P. Pohl, H. Rickert, *Power. Sources.* 5 (1974) 15.
- [83] J.P. Pohl, G.L. Schlectriemen, *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 521.
- [84] J. P. Pohl, S. Atlung, *J. Electrochim. Acta* 31 (1986) 392.
- [85] J.P. Pohl, S. Atlung, *J. Electrochim. Acta* 31 (1986) 873.
- [86] A. C. Simon, E. L. Jones, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 760.
- [87] P. Boher, P. Garnier, J. R. Gavarri, D. Weigel, *J. Solid State Chem.*, 55 (1984) 54.
- [88] P. Boher, P. Garnier, J. R. Gavarri, *J. Solid State Chem.*, 52 (1984) 146.
- [89] K. Fuchida, K. Oxada, S. Hattori, M. Kono, M. Yamane, T. Takayama, J. Yamashita, J.

- Nakayama, ILZRO Project LE-276 Rep. No.7 and 8, International Lead Zinc Research Organization, Research Triangle Park, NC, USA,(1982).
- [90] D. Pavlov, E. Bashtavelova, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 241.
- [91] S.M. Caulder, A. C. Simon, J.T. Stemmler, J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 1640.
- [92] A.C. Simon, S.M. Caulder, in D.H. Collins(ed.), Power Sources, 5, Academic Press, London, UK, (1975), p. 109.
- [93] J.P. Pohl, H.Rickert, in D.H. Collins(ed.), Power Sources, 5, Academic Press, London, UK, (1975), p.15.
- [94] G.P. Papazov, J.P. Pohl, H. Rickert, in D. H. Collins, Power Sources, 7, (1979), p. 37.
- [95] J.P. Pohl, J. Prog. in Battery, Solar Cells, 5 (1984) 174.
- [96] J.D. Jorgensen, R. Varma, F.J. Rotella, G. Kook, N.P. Yao, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 1678.
- [97] R. J. Hill, D.A. Rand, R. Woods, in L.J. Pearce (ed.), Power Sources, 11, Int. Power Sources Symp. Committee, Leatherhead, UK, (1987), p. 103.
- [98] N.J. Maskalick, J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 19.
- [99] C. Rondel, Thèse de doctorat, (2009), Université de Toulouse, France .
- [100] N.Klai, Thèse de doctorat, (2016), Université de Badji Mokhtar, Annaba.
- [101] F.M. Menger, C.A. Littau, J. Am. Chem. Soc.,113 (1991)1451.
- [102] Y. Yu, J. Zhao, A. E. Bayly, J. Chem. Eng., 16 (2008) 517.
- [103] N. Noiret, T. Benvegnu, D. Plusquellec, Surfactants from renewable resources. Synthesis and Applications, (2008) p11.
- [104] J. Ross, G. Miles, J. of Oil and Soap 18(1941) 99.
- [105] J.L. Salager, Surfactants Types and Uses, Venezuela, (2002), P 49.
- [106] T. Abram, R. Chfaira, J. Mater. Environ. Sci. 491(2015) 498.
- [107] Y. Ono, T. Shikata, J. Physical Chem., 109(2005)7412.
- [108] Z. F. Nsimba, M. Paquot, L. G. Mvumbi, J. Biotech. Agr. Soc. Env., 14(2010) 737.
- [109] C. Giardi, Thèse de l'Ecole nationale supérieures de chimie de Montpellier, (2011), France.
- [110] K. Holmberg, J. Current Opinion in Colloid & Interface Science,148 (2001)159.
- [111] A. Hutin, Les petits savoirs du physicochimiste : 2. Les tensioactifs, Brazil, (2019).
- [112] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, J. of Biochim. Biophys. Acta., 470 (1977)185.
- [113] R. Bordes, Thèse de doctorat, (2007), Université de Toulouse, France.
- [114] W.C. Griffin, J. the Society of Cosmetic Chemists, 1(1949)311.

- [115] G. Benet, D. Tatarsky, J. Am. Oil Chem. Soc., 49 (1972) 499.
- [116] G.E. Petrowski, R.J. Vanatta, J. Am. Oil Chem. Soc., 50 (1973) 284.
- [117] J.T. Davies, E.K. Rideal, Interfacial phenomena, Academic press, New York, (1963).
- [118] M. Almgren, V. M. Garamus, L. Nordstierna, J. Luc-Blin, M. J. Stébé, J. Lang. acs. pubs., 63 (2010) 5355.
- [119] M. Gradzieski, A.Rauscher, H. Hoffmann, J. Phys. IV, 3 (1993) 65.
- [120] P.G. Gennes, C. Taupin, J. Phys. Chem., 86 (1982) 2294.
- [121] G. Neubauer, H. Hoffmann, J. Kalus, B. Schwander, J. Chem. Phys., 110(1986) 247.
- [122] H. B. Klevens, J. Am. Oil Chem. Soc., 30 (1953) 74.
- [123] M. Agach, Thèse de doctorat, (2012), Université de Lille 1, France.
- [124] F. Krafft, H. Wiglow. B. Otsch, J. Chem. Ces., 28 (1895) 2566.
- [125] Y. Mameri, Mémoire de magister, (2010), Université de Mentouri, Constantine.
- [126] D.Nogueira, Thèse de Doctorat (2005), Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- [127] S. Manet, Thèse de doctorat (2007), Université de Bordeaux1, France.
- [128] Southampton Electrochemistry Group, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK (1985).
- [129] J. B. Randles, J. Chemical society, Faraday Trans. 44 (1948)327.
- [130] A. Sevic et coll. J. Czech.Chem.Comm., 13 (1948) 349.
- [131] P. Delahay, J. American Chemical Society, 75 (1953) 311.
- [132] H. Matsuda, Y. Ayabe, J. Electrochemical Society, 59 (1955) 494.
- [133] R. Nicholson, I. Schain, A.Anall, J. Chemistry, 36 (1964) 706.
- [134] J.P. Diard, B. LeGorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique (1996).
- [135] C. Gabrielli, Techniques de l'Ingénierie, France, (1994).
- [136] S. Sghir, Thèse de Doctorat (2009), Université Paul Verlaine, Metz, France.
- [137] A. Ehsani, M. G. Mahjani, M. Jafarian, J. Chemistry, 35 (2011) 735.
- [138] S. Andreia, J. Popescu, Thèse de doctorat(2008), Université de Toulouse, France.
- [139] J. H. Clint, Surfactant Aggregation, New York, (1992), p174.
- [140] N.Boudieb, M. Bounoughaz, A. Bouklachi, Int. J. Electrochem. Sci. 11(2016)215.
- [141] F. Fu, S. Yang, C. Ke, J. Mater. Chem. Phys. 220(2018)155.
- [142] X. Li, H. Xu, W. Yan, J. Alloy. Compd. 718(2017) 386.

ANNEXE



ORIGINAL ARTICLE

Electrochemical behavior of $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ electrode in the presence of surfactants in electrolyte

O. Saudi^b, M. Matrakova^c, A. Aleksandrova^c, L. Zerroual^{a,*}

^a *Laboratoire d'Energétique et Electrochimie du Solide (LEES), Faculté de Technologie, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1 19000, Algeria*

^b *Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Faculté des Sciences, Université de M'sila, 28000 M'sila, Algeria*

^c *Institute of Electrochemistry and Energy Systems (IEES), Bulgarian Academy of Sciences, Sofia 1113, Bulgaria*

Received 14 January 2020; accepted 10 March 2020

Available online 19 March 2020

KEYWORDS

Lead dioxide;
Surfactants;
Cyclic voltammetry;
Galvanostatic discharge;
Electrochemical impedance spectroscopy

Abstract The electrochemical behavior of $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ electrode is investigated in 4.5 M H_2SO_4 in presence of three surfactants, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and Sodium tripolyphosphate (STPP), using cyclic voltammetry, electrochemical spectroscopy impedance and galvanostatic discharge as techniques. The micro morphology of the surface of the modified PbO_2 electrodes is examined by scanning electron microscopy. The results show that SDS and CTAB when added in the electrolyte could refine the coating particles and change the roughness of the surface of the electrode leading to a thin film of PbO_2 with amorphous character. In addition, SDS and CTAB shift the hydrogen evolution potential towards more negative values, improve the discharge capacity of the anodic layer and accelerate the charge transfer. Under cathodic polarization, CTAB presents the lowest value of the charge transfer resistance R_{ct} . In the contrary, STPP shifts the oxygen evolution potential towards more positive values, passivates the surface of the electrode and inhibits completely the reaction of PbO_2 formation.

© 2020 Published by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

The lead/acid battery derives its power from the electrochemical energy released during the conversion of (α - and β - PbO_2 to PbSO_4 , on the positive plate, and Pb to PbSO_4 , on the negative plate. The major factor contributing to the decline in capacity of the positive plate during charge/discharge cycling was considered to be a progressive decrease in the degree of electrical contact between the PbO_2 particles in the plate and between these particles and the grid. The change in conductivity is mainly due to the combined effects of grid corrosion and a gradual softening of the plate mass and shedding of the PbO_2 particles. The life of lead acid battery positive plates depends on both grid corrosion and

* Corresponding author.

E-mail address: zerroual@yahoo.fr (L. Zerroual).

Peer review under responsibility of King Saud University.



the softening and shedding of PbO₂ active material. During charging, the positive grid of the lead acid battery is oxidized and thus a boundary layer is formed between the grid and the active mass. The growth of the oxide layer is due to the diffusion of oxygen through the layer. Previous works (Pohl and Shendler, 1984; Bullock and Butler, 1986; Pavlov and Mohanov, 1993) proposed different mechanisms. The oxygen generated at the electrolyte interface diffuses into the layer in the form of atoms or radicals and oxidizes the underlying lead to tetragonal PbO which further gives intermediate oxides PbO_x and finally these non-stoichiometric oxides are converted to α -PbO₂. The composition of the anodic layer depends on the potential and the quantity of electricity that has passed through the electrode. It has been found that the anodic layer formed after oxidation of Pb-Sb-Sn electrodes contains in addition of tet-PbO and PbO₂ substituted oxides. Recently, a new concept has been proposed for the structure of lead dioxide (Mohanov and Pavlov, 1987).

According to this concept, the lead dioxide active mass consists of crystal zones and hydrated zones designated by PbO(OH)₂ with amorphous character. The characteristics of the layer have an influence on the cycling behaviour and cycle life of the battery. That is why the growth mechanism and the properties of the boundary layer are of great interest. Since the early start of manufacturing lead/acid cells, the use of additives, and more specifically the selection of these compounds, has been conducted by empirical rules and experience.

During the last decades the lead/acid cell has been the subject of many studies, which have increased enormously the knowledge of the effects of additives and of the manufacturing process. PbO₂ electrode is an attractive and promising anode material due to its low cost, ease synthesis, high oxygen evolution potential and corrosion resistance (Liu and Liu, 2008; Tan et al., 2011). In addition of its high electrical performance as positive active material for lead-acid batteries, it exhibits a strong mineralization capacity for recalcitrant organic compounds. The effect of some additives on the capacity of the PbO₂ electrode and its efficiency in wastewater treatment was widely investigated in the literature (Comninellis, 1994; Panizza and Cerisola, 2009; Niu et al. 2016; Xiaoliang et al., 2017; Boudieb et al., 2015).

In a previous work (Ghaemi et al., 2006) demonstrated that the non-ionic surfactant t-octyl phenoxy polyethoxyethanol (Triton X-100) improves the charge/discharge of the modified PbO₂ electrode and increases the overpotential for oxygen evolution. (Darabizad et al., 2015) synthesized nanostructured PbO₂ by electrodeposition at constant current on Ti substrate in presence of polyvinylpyrrolidone (PVP). The results revealed that the particle size and morphology of PbO₂ can be controlled by altering PVP concentration. In addition, the charge transfer resistance significantly decreased in the presence of PVP. In their study on the effects of surfactants on sulfation of negative active material in lead acid battery under PSOC condition (Ghavami et al., 2016) showed that amongst all tested surfactants, the cell with anionic sodium dodecyl sulfate surfactant (SDS) exhibits the longest cycle life with the least overcharge and fine PbSO₄ crystals but the cell with cationic cethyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) surfactant shows opposite effects. (Boudieb et al., 2016) published a paper on the effect of a phosphonate surfactant (PS) on the electrochemical behavior of the lead-acid battery positive plate and concluded that the use of surfactant at low concentration substantially changes the morphology of the lead sulfate crystals and increases the capacity and cycle life of the positive plate. Recently, Fu et al. (2018) prepared various structured PbO₂ thin-film electrodes by surfactant assisted anodic electro-deposition method. The electrochemical performance of PbO₂ electrodes was found to be strongly dependant on their morphology and structure. Compared to other structures studied, PbO₂-PEG electrode shows excellent electrocatalytic activity, stability, and service life. Similarly, Duan et al. (2018) fabricated a hydrophobic PbO₂ electrode modified by sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS-PbO₂) and tested it as anode for electrochemical degradation of nitrobenzene in aqueous solution. The results showed that the electro-catalytic activity for nitrobenzene degradation obtained with SDBS-PbO₂ electrode was much higher than that of pure PbO₂ electrode.

In the present work, different structured PbO₂ electrodes were prepared by surfactant-assisted anodic polarization method. We investigated the effect of SDS, CTAB and STPP as surfactants added in the electrolyte (4.5 M H₂SO₄) on the electrochemical behavior of Pb-Sb-Sn alloy. Cyclic voltammetry, electrochemical spectroscopy impedance and galvanostatic discharge were used as techniques. The effect of the surfactants on the micro morphology of the surface and structure of the modified PbO₂ electrodes were examined by scanning electron microscopy.

2. Experimental

The working electrode, a Pb-Sb-Sn alloy, was polished with emery paper (600, 800, 1200 mesh) under water and etched with a mixture (80% CH₃COOH and 20% H₂O₂). Cleaning was done by shaking the electrode for approximately 20 s. Afterwards, the working electrode was rinsed with double-distilled water and ethanol. This procedure was repeated until the electrode appeared shiny. The electrochemical behavior of Pb-Sb-Sn alloy in 4.5 M H₂SO₄ containing SDS (0.12), CTAB (0.024), and STPP (1.20%), was investigated using cyclic voltammetry. After a rest of 1 min in the electrolyte, the electrodes were cathodically polarized at -1.3 V for 30 min then anodically polarized at 1.7 V for another 30 min. Cyclic voltammograms were obtained up to 100 cycles between 0.7 and 1.7 V versus Hg/Hg₂SO₄ reference electrode at a sweep rate of 10 mV·s⁻¹. The potential current density curves were recorded. The capacity expressed in mAh·cm⁻² is determined by integrating the surface area of the cathodic peak corresponding to the reduction of PbO₂ to PbSO₄. Impedance measurements were performed in the frequency range from 10 mHz to 100 kHz at a signal amplitude of 10 mV. The impedance spectra of pure and modified PbO₂ electrodes were recorded at open circuit potential (1077 mV) and under cathodic polarization (1050, 850 and 750 mV). The charge transfer resistance was plotted against the cathodic polarization value. A thin layer of PbO₂ was formed after polarization of each electrode at 1.7 V for 30 min and the micro morphology and crystal structure of the electrodes were characterized by scanning electron microscopy (SEM, JEOL, JSM-6390A).

The different electrodes were then discharged at a constant cathodic current of 1 mA, the potential-time curves were recorded using Hg/Hg₂SO₄/saturated K₂SO₄ reference electrode. All experiments were carried out at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Oxygen evolution

Fig. 1 shows the linear sweep voltammetry of Pb-Sb-Sn alloy in 4.5 M H₂SO₄ in the range potential of oxygen evolution in presence and absence of the three surfactants. During the potential sweep, we observe an increase in the current density and the appearance of an anodic peak at 1.42 V corresponding to the oxidation of PbSO₄ to PbO₂. The presence of SDS and CTAB in the electrolyte compared to the blank test seems to facilitate the oxidation reaction of lead sulfate crystals with a slight shift of oxygen evolution potential towards negative values. In contrast, when STPP is added to the solution, a low and constant current density is recorded. The STPP covers the sur-

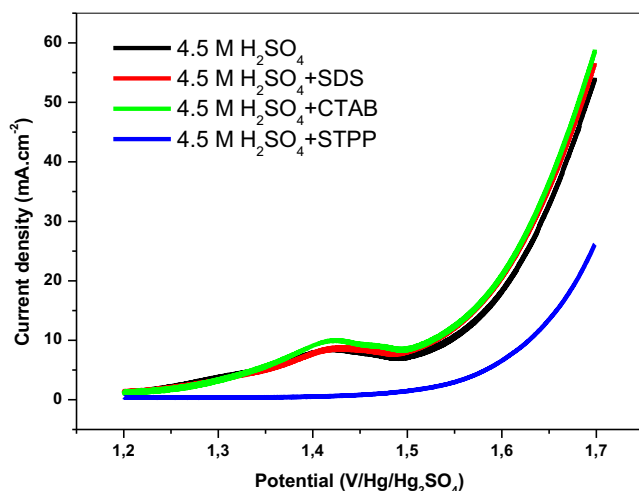


Fig. 1 Linear sweep voltammograms of Pb-Sb-Sn alloy at a sweep rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in $4.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ without and with SDS, CTAB and STPP as additives (anodic polarization).

face of the electrode with a passive film and inhibits completely the oxidation reaction of PbSO_4 crystals with a shift of oxygen evolution potential towards more positive values.

3.2. Hydrogen evolution

Fig. 2 illustrates the linear sweep voltammetry of Pb-Sb-Sn alloy in $4.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ in the range potential of hydrogen evolution in presence and absence of the three surfactants. During the potential sweep, we record a progressive increase in the current density at -1.4 V . This is followed by an important gassing due to the hydrogen evolution at the surface of the electrode. The hydrogen evolution potential is shifted to more negative values when SDS and CTAB are present in the

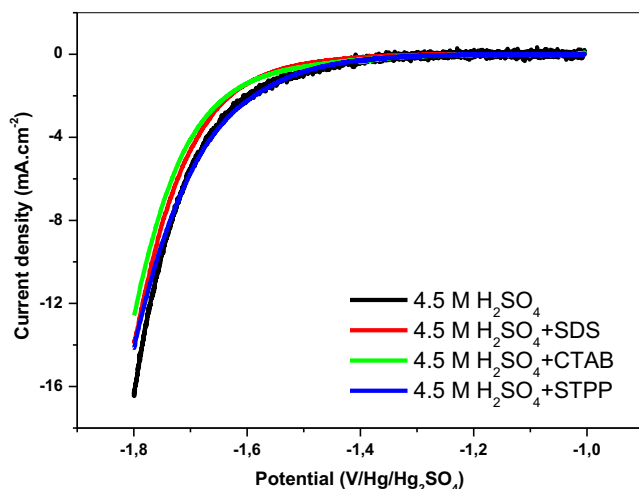


Fig. 2 Linear sweep voltammograms of Pb-Sb-Sn alloy at a sweep rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in $4.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ without and with SDS, CTAB and STPP as additives (cathodic polarization).

electrolyte. In fact surfactants may strongly adsorb, suppress and/or modify the structure of the electrode so that its surface may be less accessible to water molecules and water and/or protons discharge is inhibited. Consequently, both oxygen and hydrogen evolutions at the positive and negative electrode are respectively shifted to more positive and negative potentials. As STPP does not influence the reduction of H^+ and inhibits the oxidation of PbSO_4 , the study is restricted to CTAB and SDS.

3.3. Micro morphology of PbO_2 electrodes

Fig. 3 shows the SEM images of the different PbO_2 electrodes. From **Fig. 3a**, it could be observed that the morphology of PbO_2 electrode was coarse and uneven. Typical crystalline structures were observed on the electrode surface. Larger and clearly pronounced individual PbO_2 particles with a number of micro-pores are grouped in small agglomerates, which coalesce into an aggregate. As shown in **Fig. 3b** and **c**, smaller and closer interconnected PbO_2 particles in agglomerates with individual nanosized particles still distinguished are observed in the SEM images of the modified PbO_2 electrodes after addition of SDS and CTAB. The surfactants change the roughness of PbO_2 films, consequently smooth and hydrated layers with amorphous structure are obtained in presence of SDS and CTAB as additives in H_2SO_4 solutions.

3.4. Cyclic voltammetry

The cyclic voltammetry of Pb-Sb-Sn alloy electrode in $4.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ performed in the potential range ($1.5\text{--}0.5 \text{ V vs Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ reference electrode), in presence and absence of the different surfactants, are presented in **Fig. 4**. Both SDS and CTAB present almost the same voltammograms as that of the blank test (see **Fig. 4a**). During discharge, we observe a cathodic peak at around 1 V which corresponds to the reduction of PbO_2 to PbSO_4 . The peak current density increases with the increase of the cycle number. High current densities are recorded for the solutions containing respectively SDS and CTAB (see **Fig. 4a** and **b**). The capacity versus the number of cycles for the different electrodes is illustrated in **Fig. 4d**. We can see that the increase in capacity for PbO_2 prepared in presence of SDS and CTAB respectively is more important compared to that of the blank test. Consequently the presence of the surfactants in the electrolyte seems to facilitate the production of active PbO_2 . In the anodic branch, it is clearly seen that the peak that corresponds to the oxidation of PbSO_4 to PbO_2 is completely masked by oxygen evolution.

3.5. Electrochemical impedance spectroscopy

The Nyquist plots of the impedance at open circuit potential (OCP) and under cathodic polarization of Pb-Sb-Sn alloy in the different electrolytes are shown in **Fig. 5**. They consist of a semicircle and a straight line. The semicircle is related to charge transfer resistance and double layer capacitance formation. It can be observed that the diameter of semicircle that is related to charge transfer resistance, and capacitance value are increased with the increase of the cathodic polarization (see **Fig. 5a-d**). **Fig. 6** represents the variation of the charge transfer resistance with the cathodic polarization applied to PbO_2

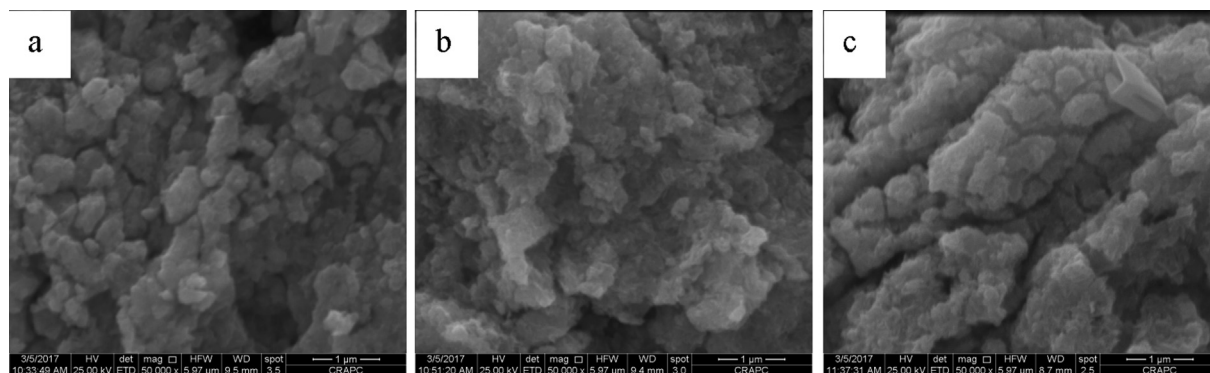


Fig. 3 SEM images of the different PbO₂ electrodes obtained after anodic polarization of Pb-Sb-Sn alloy in: (a) 4.5 M H₂SO₄, (b) 4.5 M H₂SO₄ + SDS, (c) 4.5 M H₂SO₄ + CTAB.

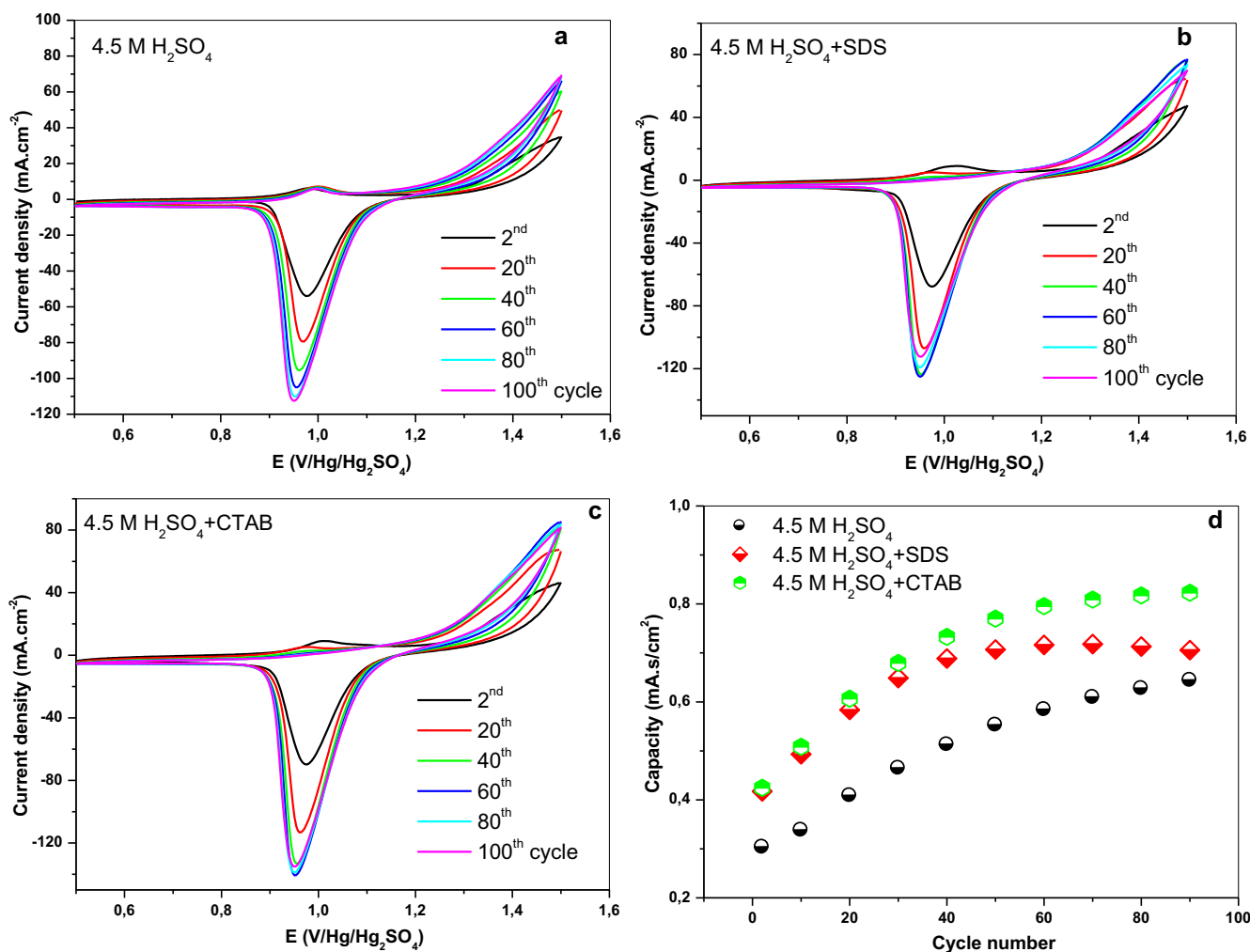


Fig. 4 Cyclic voltammograms of Pb-Sb-Sn alloys at a sweep rate of 10 mV·s⁻¹ in: (a) 4.5 M H₂SO₄, (b) 4.5 M H₂SO₄ + SDS, (c) 4.5 M H₂SO₄ + CTAB, and (d) discharge capacity versus cycle number.

prepared in presence and absence of SDS and CTAB as additives to H₂SO₄ solution. The different electrodes show an increase of the charge transfer resistance with the increase of the overpotential value. This could be explained by the fact

that under polarization amorphous particles of PbO₂ are partially converted to PbSO₄ leading to higher resistance. Small values of charge transfer resistance are obtained when SDS and CTAB are added to H₂SO₄ solution.

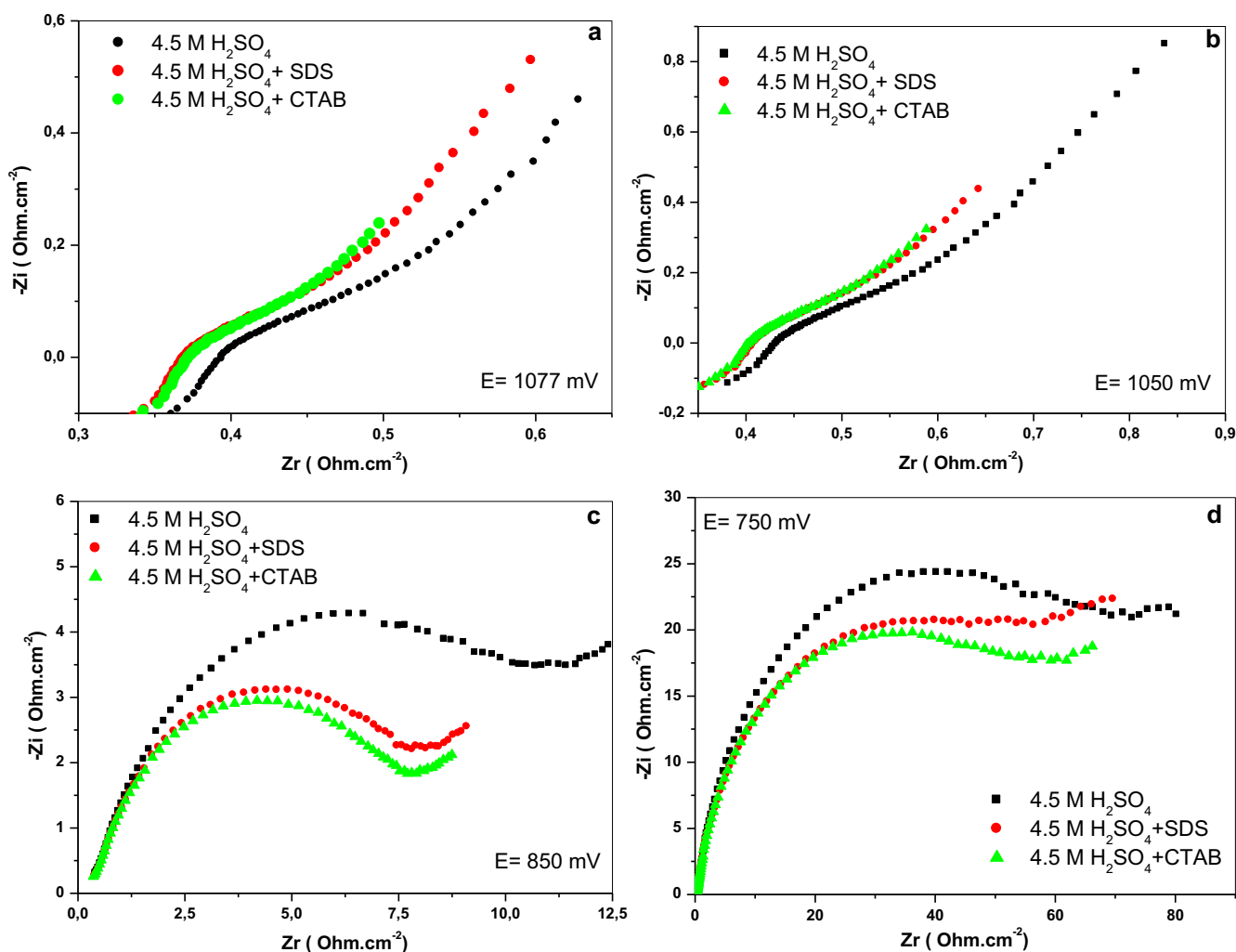


Fig. 5 Nyquist plots of the different PbO_2 electrodes in 4.5 M H_2SO_4 : (a) $E = 1077$ mV, (b) $E = 1050$ mV, (c) $E = 850$ mV, (d) $E = 750$ mV.

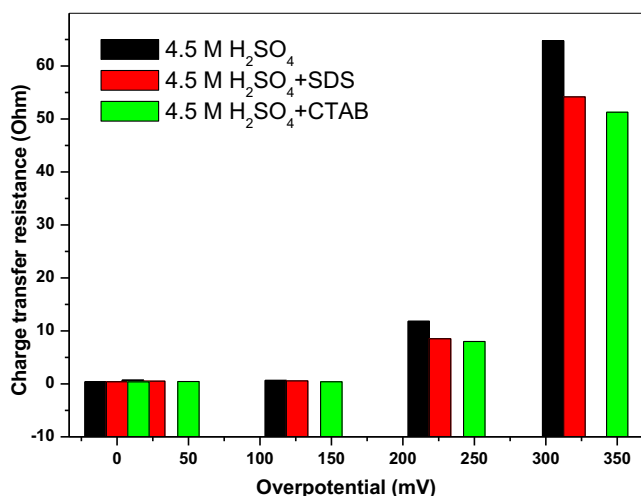


Fig. 6 Variation of the charge transfer resistance of the different PbO_2 electrodes in 4.5 M H_2SO_4 with overpotential.

3.6. Galvanostatic discharge

The discharge curves of thin layers of PbO_2 formed after polarization of the electrodes at 1.7 V for 30 min in electrolytes containing SDS and CTAB as additives are compared in Fig. 7. We report the change in potential versus discharge time expressed in seconds. We can see that PbO_2 formed in H_2SO_4 solutions containing SDS and CTAB presents an open circuit potential slightly higher than that of PbO_2 prepared in absence of additives. Consequently, this yields to a potential plateau that corresponds to the reduction of PbO_2 to $PbSO_4$ slightly higher. We notice that the discharge times recorded for the thin layers of PbO_2 formed in H_2SO_4 solutions containing SDS and CTAB are much higher than that of the blank test (*i.e.* PbO_2 obtained in H_2SO_4 solutions without additives). This is due to the amorphous structure of PbO_2 layers as clearly shown by the SEM images of the modified electrodes.

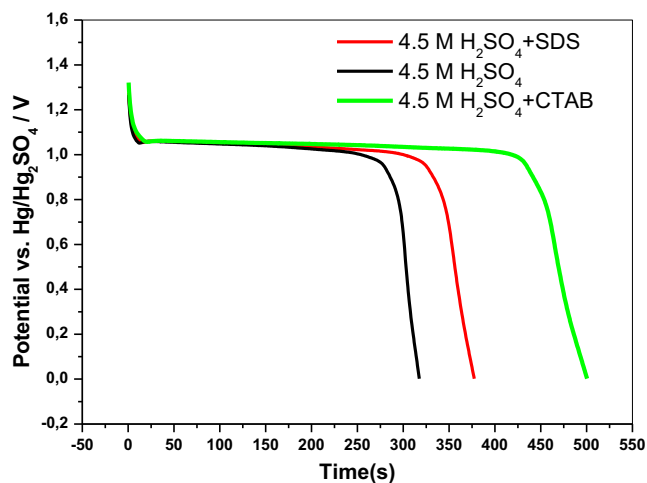


Fig. 7 Galvanostatic discharge curves of the different PbO₂ electrodes in 4.5 M H₂SO₄.

4. Conclusion

The study of the behavior of Pb-Sb-Sn alloys in 4.5 M H₂SO₄ in presence of three surfactants SDS, CTAB, and STPP are carried out. The electrodes are anodically polarized to form thin layers of PbO₂. The morphology and electrochemical properties of the prepared PbO₂ electrodes are characterized to investigate the effects of the surfactants when added in H₂SO₄ solutions. The examination of the surface of the PbO₂ modified electrodes shows that in presence of SDS and CTAB smooth thin films of PbO₂ with amorphous character are obtained. The experimental results show among these surfactants STPP inhibits completely the reaction of the formation of the anodic layer of PbO₂. In addition, it does not affect the discharge of H⁺. Whereas CTAB seems to improve its discharge capacity, electrical performance and increase hydrogen evolution potential. Under cathodic

polarization, low value of charge transfer resistance is obtained in presence of this additive. Further investigations on lead-acid battery pastes are in progress to understand this controversy between the different surfactants.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- Boudieb, N., Bounoughaz, M., Bouklachi, A., 2015. Proc. – Soc. Behav. Sci. 195, 1618.
- Boudieb, N., Bounoughaz, M., Bouklachi, A., 2016. Int. J. Electrochem. Sci. 11, 215.
- Bullock, K.R., Butler, M.A., 1986. J. Electrochem. Soc. 133, 1085.
- Comminellis, C., 1994. Electrochim. Acta 39, 1857.
- Darabizad, G., Rahmanifar, M.S., Mousavi, M.F., Pendashteh, A., 2015. Mater. Chem. Phys. 156, 121.
- Duan, X., Xu, F., Wang, Y., Chen, Y., Chang, L., 2018. Electrochim. Acta 282, 662.
- Fu, F., Yang, W., Ke, C., 2018. Mater. Chem. Phys. 220, 155.
- Ghaemi, M.E., Ghafouri, M., Neshati, J., 2006. J. Power Sources 157, 550.
- Ghavami, R.K., Kameli, F., Shirojan, A., Azizi, A., 2016. J. Storage Mater. 7, 121.
- Liu, Y., Liu, H., 2008. Electrochim. Acta 53, 5077.
- Monahov, B., Pavlov, D., 1987. J. Appl. Electrochem. 218, 135.
- Niu, J., Li, Y., Shang, E., Xu, Z., Liu, J., 2016. Chemosphere 146, 526.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Chem. Rev. 109, 6541.
- Pavlov, D., Mohanov, B., 1993. J. Electroanal. Chem. 23, 1244.
- Pohl, J.P., Shendler, W., 1984. J. Power Sources 13 (101).
- Tan, C., Xiang, B., Li, Y., Fang, J., Huang, M., 2011. Chem. Eng. J. 166, 15.
- Xiaoliang, Li, Hao, Xu, Wei, Yan, 2017. J. Alloy. Compd. 718, 386.

Electrochemical behavior of lead acid battery alloys in the presence of different surfactant additives in the electrolyte

M. Matrakova¹, A. Aleksandrova¹, P. Nikolov¹, O. Saoudi², L. Zerroual²

¹*Institute of Electrochemistry and Energy Systems "Acad. Evgeni Budevski", Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria*

²*Laboratoire d'Energétique et Electrochimie du Solide (LEES), Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, 19000, Algeria*

Received July 29, 2019; Revised November 13, 2019

The present study focuses on the elucidation of the basic effects of sodium dodecyl sulfate (SDS) or cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as electrolyte additives on the electrochemical reactions proceeding on a lead electrode immersed in 4.5M H₂SO₄ solution by applying linear sweep voltammetry (LSV) measurements in the PbSO₄ / PbO₂ potential region. The lead electrodes are manufactured from pure Pb (99.99%), Pb-Ca-Sn or Pb-Sb alloys. Addition of SDS or CTAB to the electrolyte seems to improve the discharge capacity of the anodic layer. For Pb-Sb electrodes immersed in solutions containing the investigated organic substances the capacity increases with increase of the cycle number and high values are recorded. The presence of alloying elements and studied electrolyte additives affects the processes that occur on the positive electrode surface at open circuit conditions and changes the rate of PbO₂ reduction and the mode of lead sulfate deposition.

Keywords: lead acid battery, lead electrode, surfactant, linear sweep voltammetry

INTRODUCTION

Production and use of lead acid batteries (LABs) continues to grow due to new applications such as energy storage for renewables, remote telecommunications, micro-hybrid electric vehicles, emergency power supply for computers, lighting and security systems. A wide range of inorganic and organic materials are used as additives to the electrolyte or/and to the negative and positive electrodes of LABs with the aim to improve their conductivity, enhance battery capacity and cycle life, reduce hydrogen and oxygen evolution reactions on the negative and positive electrodes, reduce electrode corrosion, increase reversibility of PbSO₄ crystals during charge discharge processes, etc. [1].

Pure lead or lead alloys are used for lead acid battery grids, straps, terminal posts and external connectors because of their high corrosion resistance and high electrical conductivity. Lead-antimony (Pb-Sb) and lead-calcium-tin (Pb-Ca-Sn) alloys are used for the production of various lead-acid batteries [2, 3]. Previous works have established that the use of a Pb-Sb alloy (e.g. for positive starting lighting and ignition (SLI) battery grids) enhances the hydrogen and oxygen evolution reactions during charging, leading to water loss [4-6]. Low antimony alloys (containing 1-2.7% Sb) reduce the transfer of antimony to the negative plate and thus reduce water loss of battery,

especially when combined with Pb-Ca negative grids. Pb-Ca alloys were introduced in the thirties of the 20th century [7] to reduce water decomposition and thus battery maintenance. On polarization within the PbSO₄/PbO₂ potential region, the surface of the positive electrode is oxidized and a corrosion layer (CL) forms comprising a variety of oxides Pb/PbO/PbOn/PbO₂ (1<n<2). Monahov and Pavlov [8] have established that antimony from the alloy gets incorporated in the CL and may thus improve the electrical and mechanical contact between the CL and the positive active mass, and eventually enhance the energetic performance of the lead acid cell. Slavkov *et al.* [9] have reported that Pb-Ca-Sn alloys exhibit increased corrosion rate as compared to pure lead. Many research studies have been conducted to modify the composition of Pb-Ca-Sn alloys [2, 10-13] with the aim to overcome this disadvantage and enhance the electrochemical performance of the electrode in H₂SO₄ solution.

Different types of inorganic substances, like H₃PO₄, H₃BO₃, SnSO₄, Na₂SO₄, have been extensively studied and reported as beneficial electrolyte additives that improve the cycle life of LABs and suppress the hydrogen and oxygen evolution reactions [14-22].

Surfactants are substances that lower the surface tension of two-phase systems due to adsorption at the surface. For application in LABs surfactants should be stable in highly concentrated H₂SO₄ solutions at high anodic potentials.

* To whom all correspondence should be sent.

E-mail: maria.matrakova@iees.bas.bg

A number of organic additives have been examined and their potential to improve the capacity and cycle life or suppress the gas evolution reactions and water loss of LABs has been evaluated [23-29]. Ghavami *et al.* [30] have investigated the effect of surfactants on the sulfation of lead acid cell negative electrodes and have reported that sodium dodecyl sulfate surfactant (SDS) improves the cycle life and fine PbSO₄ crystals are formed, while cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) surfactant exerts the opposite effect on the crystal morphology of the negative active mass.

The focus of the present study is to elucidate the basic effects of SDS and CTAB as electrolyte additives on the electrochemical reactions proceeding on a lead or lead alloy positive electrode immersed in 4.5M H₂SO₄ solution by applying electrochemical methods in the PbSO₄/PbO₂ potential region.

EXPERIMENTAL

Electrochemical experiments

Test cell design for investigation of positive electrode properties. A three-electrode small cell setup was used to study the behavior of lead or lead alloy electrodes. A small Pb (99.99% purity) or Pb-1.8Sb-Se or Pb-0.06Ca-1.25Sn sheet embedded in epoxy resin was used as working electrode. The smooth model electrode geometrical area exposed to the electrolyte was 0.5 cm². A bit bigger Pb (99.99% purity) sheet with 2.5 cm² exposed area was used as counter electrode. These electrodes were assembled in a small cell and 50 ml of 4.5 M H₂SO₄ solution with different surfactants was added. The types of studied substances and their loading concentrations in the electrolyte are summarized in Table 1. Sulfuric acid (95-98%), SDS (> 98.5%) and CTAB (> 99%) were delivered by Sigma-Aldrich. The reference electrode used was Hg/Hg₂SO₄. The obtained results for the thus prepared test cells were compared with those for a control cell with blank electrolyte (with no surfactant additive).

Cyclic voltammetry measurements. As a first step of the test, the Pb or Pb alloy model smooth working electrode was set to cathodic

electropolishing at a potential of -1.30 V (*vs.* Hg/Hg₂SO₄) for 30 min to reduce all Pb (II) compounds on its surface and then anodically polarized at +1.70 V for another 30 min. Then, the different test electrodes were subjected to cyclic voltammetry measurements in the PbSO₄/PbO₂ potential range from +0.70 to +1.50 V (*vs.* Hg/Hg₂SO₄) at a scan rate of 10 mV.s⁻¹ for 600 cycles.

PbO₂/PbSO₄ electrode - open circuit tests. The tested electrodes were cleaned in the above mentioned manner and then subjected to anodic polarization at +1.70 V for 1 hour. The potential value of +1.70 V was chosen, because it would ensure the formation of PbO₂ on the positive lead acid battery grid. The test electrodes were left on open circuit in 4.5M H₂SO₄ solution with/without surfactant for 90 h and the potential *vs.* time curves were recorded.

All electrochemical tests were performed with ARBIN Instrument BT2043 potentiostat/galvanostat at a temperature of 25°C.

Scanning electron microscopy (SEM) measurements. The morphology of the lead sulfate crystals was observed on a JEOL 200 CX scanning electron microscope.

RESULTS AND DISCUSSION

Cyclic voltammetry measurements

The charge/discharge reactions of PbSO₄/PbO₂ electrodes were studied by cyclic voltammetry between +0.70 V and +1.50 V at a scan rate of 10 mV. s⁻¹. A total of 600 cycles were conducted. The recorded voltammograms feature a continuous increase in the anodic and cathodic currents with cycling. This indicates that a greater amount of Pb is converted to PbO₂ and PbSO₄ with cycling.

Figure 1 presents the recorded cyclic voltammetry curves for Pb or Pb-alloy electrodes in 4.5M H₂SO₄ in the presence or absence of different ionic types of surfactants at the 600th cycle of the test. The data in Fig. 1 show that the current peaks of both the oxidation and the reduction reactions are influenced by the electrode material and by the type of surfactant, too.

Table 1. Types of selected surfactants and loading concentrations in the electrolyte

Electrolyte additive	Chemical formula	Ionic type	Molecular weight	Loading, %
Sodium dodecyl sulfate (SDS)	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	anionic	348.48	0.12
Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	cationic	364.45	0.024

Comparing the recorded voltammograms it can be clearly seen that the organic substances added to the electrolyte have similar effects on the redox reactions on all tested electrodes. The anodic peaks related to the oxidation of lead to various oxides $PbO/PbO_n/PbO_2$ ($1 < n < 2$) for the different types of electrodes and for blank and/or organic-substance-doped solutions appear at potentials within the potential interval from 1.09 V to 1.22V.

The voltammogram for pure Pb electrode (Fig. 1a) indicates that the anodic peak for the blank or the SDS-doped solution appears at a potential value of +1.22 V. In the presence of the surfactant CTAB, the peak potential shifts in the negative direction. The anodic peaks for the lead alloy electrodes (in blank or organic-substance-doped solutions) appear at more negative potentials, e.g. at 1.09 V (Fig.1b) for Pb-Sb and at 1.18 V for Pb-Ca-Sn (Fig. 1c), except for the Pb-Ca-Sn electrode in the presence of SDS surfactant.

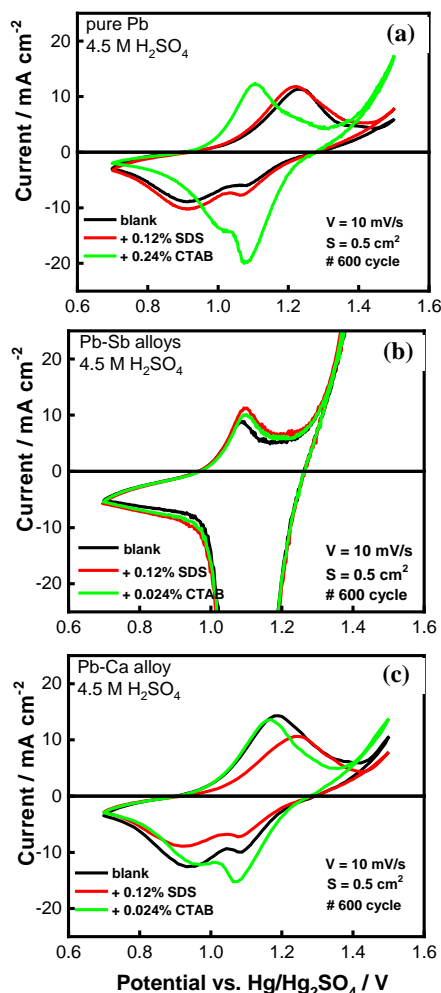


Figure 1. Cyclic voltammograms for tested electrodes in blank or surfactant-doped solutions, recorded at the 600th cycle in the region from +0.70 V to +1.50 V: (a) pure Pb electrode, (b) Pb-Sb alloy electrode and (c) Pb-Ca-Sn alloy electrode.

The cathodic peak or peaks are related to the reduction of lead dioxide to lead sulfate. The voltammograms for pure Pb or Pb-Ca-Sn electrodes feature analogous cathodic branches, while the Pb-Sb electrode produces cathodic peaks with much higher values. The cyclic voltammetry curves for Pb (Fig. 1a) and for Pb-Ca-Sn (Fig. 1c) contain two cathodic peaks for blank and surfactant-doped solutions (at 1.07 V and at 0.90 V), while the Pb-Sb electrode yields a single cathodic peak for all solutions at 1.07 V. The reaction of PbO_2 reduction to $PbSO_4$ for pure Pb or Pb-Ca-Sn electrodes is more strongly affected by the presence of CTAB additive in the electrolyte.

Figure 2 presents the discharge capacity (amount of cathodic electricity) values calculated from the integration of the surface area of the cathodic peak corresponding to the reduction of PbO_2 to $PbSO_4$ for the different experimental electrodes.

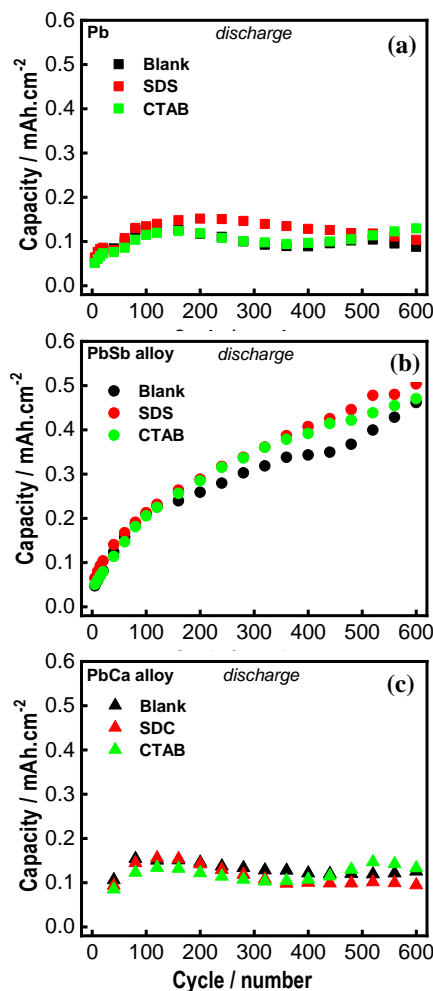


Figure 2. Capacity of tested electrodes vs. cycle number in blank or surfactant-doped solutions: (a) pure Pb electrode, (b) Pb-Sb alloy electrode and (c) Pb-Ca-Sn alloy electrode.

The organic surfactants in the solution exert similar influence on the capacity for pure lead or lead alloy electrodes (Figs. 2a, 2b, 2c). For Pb-Sb electrodes immersed in solutions containing the investigated organic substances the capacity increases with increase of the cycle number and high values are recorded (Fig. 2b). This experimental finding is in agreement with the well-known positive effect of antimony on lead acid battery positive grid performance, where antimony is incorporated into the corrosion layer and thus allows the grid to recover from deep discharge by impeding the formation of PbSO₄ insulating layer between the active mass and the grid, and thus enhances the energetic performance of the lead acid cell.

Open circuit tests

During the open circuit stay, self discharge reactions proceed, and the reduction of PbO₂ to PbO_n and/or PbSO₄ takes place at a slow rate.

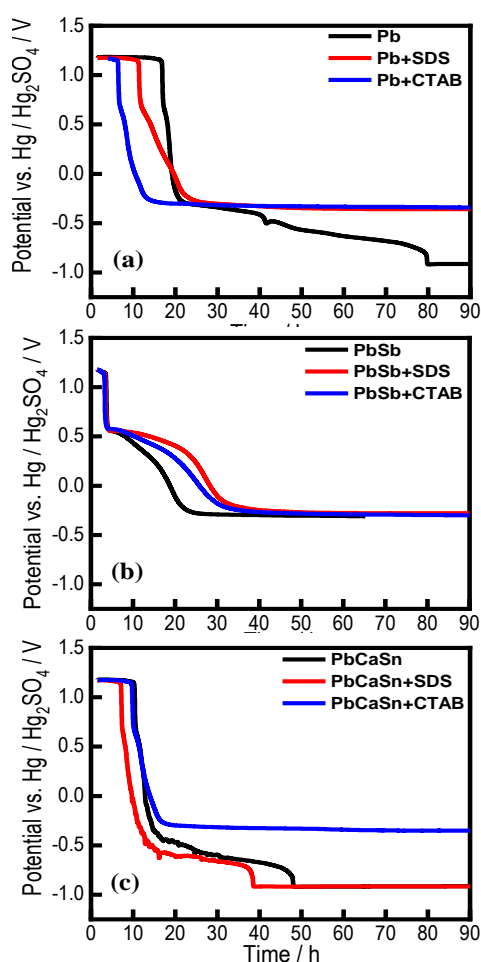


Figure 3. Open circuit experiments for 90 h: (a) pure Pb electrode, (b) Pb-Sb alloy electrode and (c) Pb-Ca-Sn alloy electrode.

Figure 3 presents the recorded potential vs. time curves at open circuit conditions. The recorded potential of the tested electrode in 4.5M H₂SO₄, in the presence or absence of the selected surfactants, at open circuit condition is the potential at which the cathodic and anodic reaction rates are in equilibrium and the system is in a steady state. It can be clearly seen from the curves in Fig. 3 that an initial time period appears at 1.176 V before a potential decay for all tested electrodes is registered. This initial period is attributed to the PbO₂/PbSO₄ electrode system. As can be seen from Fig. 3, the time period in blank or surfactant-doped solution in the case of Pb-Sb electrodes is the shortest one (about 2 hours), against 5-16 hours for pure Pb electrodes and 7-10 hours for Pb-Ca-Sn electrodes. It can be concluded that the Sb alloying element and/or surfactant in the electrolyte change the rate of PbO₂ reduction and/or change the mode of lead sulfate deposition.

Based on the previous investigation, Pavlov [1, 31] concluded that three electrode systems form during anodic polarization of Pb electrode in H₂SO₄ solution, comprising: (i) *Pb/PbSO₄ system* - stable at potentials from -0.97 to -0.40 V (vs. Hg/Hg₂SO₄); (ii) *Pb/PbO/PbSO₄ system* - stable in the potential range from -0.40 to +0.95 V; (iii) *Pb/PbO₂ system* - formed at potentials above +0.95 V and containing α - and β -PbO₂. Table 2 presents the steady-state potentials and the respective electrode systems for the electrodes under test. These data show that all Pb-Sb test electrodes, Pb electrode in surfactant-doped solutions or Pb-Ca electrode in solution doped with CTAB may contain PbO phase on the electrode surface at steady-state potential that is more easily converted to PbO₂ under charge conditions and thus may enhance the energetic performance of the electrode. For Pb-Sb electrodes, this is in agreement with the experimental data in Fig. 2b.

SEM observation

The SEM microphotographs in Fig. 4 illustrate the morphology of the lead sulfate deposits formed on the surface of the test electrodes after open circuit stay in blank solutions or in solutions with added selected organic surfactants. The morphology of the crystals evidences that the presence of the selected surfactants and alloying elements has a noticeable effect on the PbSO₄ crystallization processes and thus, they might change the electrochemical properties of the electrode/electrolyte interface.

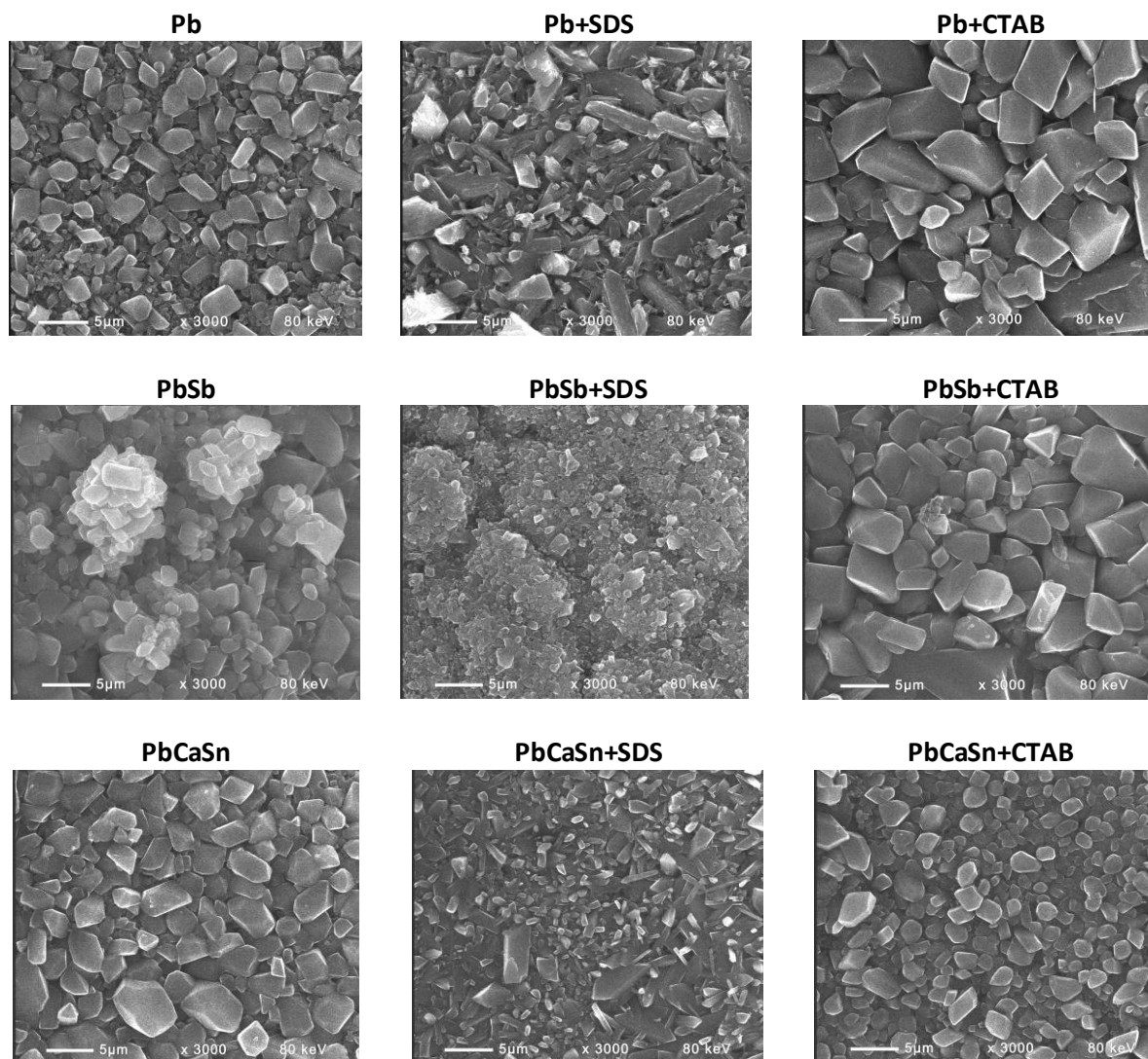


Figure 4. SEM microphotographs of the surface of the tested electrodes after open circuit stay

Table 2. Steady-state potentials and electrode systems for the test electrodes on open circuit stay

Electrode/ solution	O.C. potential, V	Electrode system
Pb blank	-0.9144	<i>Pb/PbSO₄</i>
Pb +SDS	-0.3579	<i>Pb/PbO/PbSO₄</i>
Pb+CTAB	-0.3437	<i>Pb/PbO/PbSO₄</i>
Pb-Sb blank	-0.3105	<i>Pb/PbO/PbSO₄</i>
Pb-Sb +SDS	-0.2798	<i>Pb/PbO/PbSO₄</i>
Pb-Sb+CTAB	-0.3006	<i>Pb/PbO/PbSO₄</i>
Pb-Ca-Sn blank	-0.9146	<i>Pb/PbSO₄</i>
Pb-Ca-Sn +SDS	-0.9154	<i>Pb/PbSO₄</i>
Pb-Ca-Sn+CTAB	-0.3517	<i>Pb/PbO/PbSO₄</i>

The deposits formed on the Pb or Pb-Sb electrodes in solutions with CTAB additive contain the largest particles sized about 5 to 10

micrometers, against 3-4 micrometer-sized particles formed on the Pb-Ca-Sn electrode in the acid solution with the same surfactant.

Smaller crystals are observed in the layer formed in blank solutions with no organic additives. The smallest crystals (about 0.1 micrometer in size) interconnected in agglomerates are observed in the deposit formed on the Pb-Sb electrode in SDS-doped solution. This indicates that, in the latter acid solution, PbSO₄ particles are stabilized by the additive at a smaller size and do not easily recrystallize. On the other hand, the deposits formed on the Pb or Pb-Ca-Sn electrodes in SDS-doped solution comprise PbSO₄ crystals with different shape and size. Addition of SDS to the electrolyte causes the formation of mixed-type crystals, e.g. prismatic shaped particles about 5 micrometers in size and smaller particles sized about 1 micrometer.

CONCLUSIONS

The study of the basic effects of SDS or CTAB organic surfactants on the PbO₂/PbSO₄ electrode reactions on Pb, Pb-Sb and Pb-Ca-Sn alloys shows that the addition of the selected substances in the electrolyte has a beneficial effect on the capacity of the test electrodes. For Pb-Sb electrodes immersed in solutions containing the investigated organic substances the capacity increases with increase of the cycle number and high values are recorded.

The reaction of PbO₂ reduction to PbSO₄ for pure Pb or Pb-Ca-Sn electrodes is more strongly affected by the presence of CTAB additive in the electrolyte.

The presence of alloying elements and studied electrolyte additives affects the processes that occur on the positive electrode surface at open circuit conditions. Antimony used as grid alloying element changes the rate of PbO₂ reduction and the mode of lead sulfate deposition.

The morphology of the crystals evidences that the presence of the selected surfactants has a noticeable effect on the PbSO₄ crystallization processes and thus they might change the electrochemical properties of the electrode/electrolyte interface.

REFERENCES

1. D. Pavlov, Lead-Acid Batteries: Science and Technology, Second edn., Elsevier, 2017.
2. R. D. Prengaman, *J. Power Sources*, **95**, 224 (2001).
3. R. D. Prengaman, *J. Power Sources*, **158**, 1110 (2006).
4. B. Rezaei, S. Damiri, *J. Solid State Electrochem.*, **9**, 590 (2005).
5. M. Shiota, T. Kameda, K. Matsui, N. Hirai, T. Tanaka, *J. Power Sources*, **144**, 358 (2005).
6. W. R. Osorio, C. S. C. Aoki, A. Garcia, *J. Power Sources*, **185**, 1471 (2008).
7. H. E. Haring, U. B. Thomas, *Trans. Electrochem. Soc.*, **68**, 293 (1935).
8. B. Monahov, D. Pavlov, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2316 (1994).
9. D. Slavkov, B. S. Haran, B. N. Popov, F. Fleming, *J. Power Sources*, **112**, 199 (2002).
10. R. K. Shervedani, A. Z. Isfahani, R. Khodavisy, A. Hatefi-Mehrjardi, *J. Power Sources*, **164**, 890 (2007).
11. H. T. Liu, J. Yang, H. H. Liang, J. H. Zhuang, W. F. Zhou, *J. Power Sources*, **93**, 230 (2001).
12. G. Lin, G. Zhou, D. Li, M. Zheng, *J. Rare Earths*, **24**, 232 (2006).
13. Y. B. Zhou, C. X. Yang, W. F. Zhou, H. T. Liu, *J. Alloys Compd.*, **365**, 108 (2004).
14. S. Tudor, A. Weisstuch, S. H. Davang, *Electrochem. Technol.*, **5**, 21 (1967).
15. J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1112 (1964).
16. B.K. Mahato, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 369 (1979).
17. E. Voss, *J. Power Sources*, **24**, 171 (1988).
18. H.A. Laitinen, N. Walkins, *Anal. Chem.*, **47**, 1353 (1975).
19. K. R. Bullock, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1848 (1979).
20. E. Meissner, *J. Power Sources*, **67**, 135 (1997).
21. K. Saminathan, N. Jayaprakash, B. Rajeswari, T. Vasudevan, *J. Power Sources*, **160**, 1410 (2006).
22. C. Bemelmans, T. O'Keefe, E. Cole, *Bull. Electrochem.*, **12**, 591 (1996).
23. T. C. Wen, M. G. Wei, K. L. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2700 (1990).
24. Y. Sato, K. Hishimoto, K. Togashi, H. Yanagawa, K. Kobayakawa, *J. Power Sources*, **39**, 43 (1992).
25. Z. Shi, Y.-H. Zhou, C.-S. Cha, *J. Power Sources*, **70**, 205 (1998).
26. L. Torcheux, C. Rouvet, J.P. Vaurijoux, *J. Power Sources*, **78**, 147 (1999).
27. M. Ghaemi, E. Ghafouri, J. Neshati, *J. Power Sources*, **157**, 550 (2006).
28. A. Tizpar, Z. Ghasemi, *Appl. Surface Science*, **252**, 8630 (2006).
29. S. Hosseini, K. Farhadi, S. Banisaeid, *J. Energy Storage*, **7**, 121 (2016).
30. R. K. Ghavami, F. Kameli, A. Shirojan, A. Azizi, *J. Energy Storage*, **17**, 170 (2018).
31. D. Pavlov, N. Iordanov, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1103 (1970).

ملخص

تم معاينة السلوك الكهروكيميائي لـ $PbSO_4 / PbO_2$ في H_2SO_4 في وجود ثلاثة مواد خافضة للتوتر السطحي، كبريتات دوديسيل الصوديوم (SDS)، بروميد سيتيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم (CTAB) وثنائي فوسفات الصوديوم (STPP). أظهرت النتائج أن SDS و CTAB عند إضافتهما في المحلول الكهربائي يمكن أن يصقلا جزيئات سطح القطب ويغيرا خشونته مما يؤدي إلى رواسب ذات طابع غير متبلور. بالإضافة إلى ذلك فإن SDS و CTAB يحولان جهد تطور الهيدروجين نحو قيم أكثر سلبية، ويحسنان الاستطاعة ويسرعان في نقل الشحنة. تحت الاستقطاب الكاثودي، يقدم CTAB أدنى قيمة لمقاومة نقل الشحنة R_{ct} على العكس من ذلك STPP يخمد سطح القطب ويمنع تفاعل الأكسدة تمامًا تقريبًا.

الكلمات المفتاحية: ثاني أكسيد الرصاص، المواد الخافضة للتوتر السطحي، قياس الفولتية الحلقية، التفريغ الجلفاني، التحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية.

Abstract:

The electrochemical behavior of $PbO_2/PbSO_4$ is investigated in 4.5 M H_2SO_4 in presence of three surfactants, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and Sodium tripolyphosphate (STPP). The results show that SDS and CTAB when added in the electrolyte could refine the coating particles and change the roughness of the surface of the electrode leading to deposits with amorphous character. In addition, SDS and CTAB shift the hydrogen evolution potential towards more negative values, improve the discharge capacity of the anodic layer and accelerate the charge transfer. Under cathodic polarization, CTAB presents the lowest value of the charge transfer resistance R_{ct} . In the contrary, STPP passivates the surface of the electrode and inhibits almost completely the oxidation reaction.

Key words: Lead dioxide, surfactants, Cyclic voltammetry, Galvanostatic discharge, Electrochemical impedance spectroscopy.

Résumé

Le comportement électrochimique du $PbO_2 / PbSO_4$ est étudié dans H_2SO_4 4,5 M en présence de trois surfactants, le dodécylsulfate de sodium (SDS), le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et le tripolyphosphate de sodium (STPP). Les résultats montrent que le SDS et le CTAB, lorsqu'ils sont ajoutés dans l'électrolyte, pourraient affiner les particules de revêtement et changer la rugosité de la surface de l'électrode conduisant à des dépôts à caractère amorphe. De plus, SDS et CTAB déplacent le potentiel d'évolution de l'hydrogène vers des valeurs plus négatives, améliorent la capacité de décharge de la couche anodique et accélèrent le transfert de charge. Sous polarisation cathodique, CTAB présente la valeur la plus faible de la résistance de transfert de charge R_{ct} . Au contraire, le STPP passive la surface de l'électrode et inhibe presque complètement la réaction d'oxydation.

Mots clés: dioxyde de plomb, tensioactifs, voltammétrie cyclique, décharge galvanostatique, spectroscopie d'impédance électrochimique.