

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

FACULTE: SCIENCES
DEPARTEMENT: CHIMIE
N°:



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE
OPTION : Chimie des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :

OUAGUENI Adel

HABASSI Said

AKSA Yassine

Intitulé

Rôle de l'étain sur la conductivité des couches
passives formées sur des alliages plomb-étain dans
les accumulateurs au plomb

Soutenu devant le jury composé de :

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

Année universitaire : 2021 /2022

Remerciements

remercier Allah qui nous a donné la volonté, la santé et la patience d'achever ce travail durant les années d'études.

AUX MEMBRES DE NOTRE JURY

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

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

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

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

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

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

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

Sommaire

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I | |
| I-Les matériaux d'électrodes à base de plomb | 2 |
| I.1-Le plomb | 2 |
| I.1.1-Spécifications de pureté pour le plomb utilisé dans l'industrie des batteries | 3 |
| I. 1.2-Résistance à la corrosion | 4 |
| I.1.3-Comportement Voltampèremétrique du plomb dans des solutions acides sulfurique | 4 |
| I.2-Les alliages de plomb | 6 |
| I.3- Compositions d'alliages | 8 |
| I.3.1-Alliages de plomb-étain | 8 |
| 1.3.1.1-Diagramme d'équilibre d'alliage plomb-étain | 9 |
| I.3.1.2-Caractéristiques des alliages étain-plomb | 10 |
| I.3.1.3-Influence de l'étain sur la la passivation des grilles | 11 |
| 1- alliages contenant 0.25 à 1%Sn en poids | 12 |
| 2- alliage monophasique contenant plus de 1%Sn en poids | 13 |
| 3-alliages riches en Sn contenant plus de 2% | 13 |
| I.3.2- Les alliages plomb calcium | 13 |
| I.3.2.1- Comment les alliages plomb-calcium ont-ils été largement adoptés dans l'industrie des batteries | 13 |
| I.3.2.2-Diagramme d'équilibre de phase d'alliage plomb-calcium | 15 |
| I.3.2.3-Propriétés mécaniques des alliages plomb-calcium | 17 |
| I.3.3-Alliages plomb-calcium-étain | 18 |
| I.3.3.1-Microstructure des alliages Pb-Ca-Sn | 18 |
| I.3.3.2- Propriétés mécaniques des alliages Pb-Ca-Sn | 20 |
| I.2.3.3-Résistance à la corrosion des alliages Pb-Ca-Sn | 22 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.2.3.4- Propriétés électrochimiques des alliages Pb-Ca-Sn. | 25 |
| I.2.3.5-Influence des additifs d'alliage de grille sur l'activité électrochimique des liants PbO ₂ | 26 |

CHAPITRE II

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.Systemes d'électrodes durant la polarisation du plomb dans H ₂ SO ₄ | 28 |
| II.1- Système d'électrode de sulfate de plomb Pb/PbSO ₄ /H ₂ SO ₄ | 30 |
| II.1.1-Processus d'électrode à la surface du Pb | 30 |
| II.1.2- Processus élémentaires d'oxydation anodique du Pb et la formation de la couche cristalline de PbSO ₄ | 32 |
| II.2- Système d'électrode Pb/PbO/PbSO ₄ | 33 |
| II.2.1- Mécanisme de croissance de PbO | 33 |
| II.2.2- Les oxydes intermédiaires de Pb | 35 |
| II.2.2.1- stœchiométrie | 35 |
| II.2.2.2-. Conductivité électrique..... | 37 |
| II.3-Le système d'électrodes Pb/PbO ₂ /PbSO ₄ | 38 |
| II.3.1-Propriétés physicochimiques du PbO ₂ | 38 |
| II.3.1.1-Polymorphisme..... | 38 |
| II.3.1.2-Propriétés des semi-conducteurs | 40 |
| II.3- Les composés de plomb impliqués dans la fabrication et le fonctionnement de la cellule plomb-acide | 42 |
| II.3.1- Les Oxydes de plomb | 42 |
| II.3.1.1-Mono oxide de plomb PbO..... | 42 |
| II.3.1.2-Minium (Pb ₃ O ₄)..... | 44 |
| II.3.1.3-Dioxyde de plomb (PbO ₂) | 45 |
| II.3.2- Les Sulfate de plomb..... | 45 |
| II.3.2.1- Sulfate de plomb (PbSO ₄) | 45 |
| II.3.2.2- Sulfate de plomb monobasique, PbO.PbSO ₄ (1BS)..... | 45 |
| II.3.2.1- Sulfate de plomb tribasique, 3PbO.PbSO ₄ .H ₂ O (3BS)..... | 46 |

CHAPITRE III

| | |
|--------------------------------------------------------------|-----------|
| III- Généralités sur les accumulateurs au plomb | 48 |
| III-1- Historique | 48 |
| III.2-Description d'un accumulateur..... | 48 |
| 1II.3- Mécanismes de fonctionnement | 50 |
| III.3.1- Réactions principales | 50 |
| III.3.2- Réactions parasites | 51 |
| a) Autodécharge..... | 51 |
| b) Surcharge | 52 |
| 1II.5- Notion de capacité d'une cellule | 52 |
| CONCLUSION..... | 55 |
| REFERENCE | 56 |

INTRODUCTION

INTRODUCTION

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

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

Différents métaux ont été essayés pour la diminution de la résistance de la couche de corrosion parmi lesquels l'étain qui a un effet bénéfique pour l'augmentation de la conductivité de celle-ci.

Dans notre travail, nous avons essayé de contribuer à le rôle de l'étain sur la conductivité des couches passives formées sur des alliages plomb-étain dans les accumulateurs au plomb. Pour cet effet nous avons consacré le premier chapitre aux les matériaux d'électrodes à base de plomb. Le deuxième chapitre est les Systemes d'électrodes durant la polarisation du plomb dans H_2SO_4 . Le troisième chapitre est généralités sur les accumulateurs au plomb. Enfin nous terminons ce travail par une conclusion.

CHAPITRE I

**LES MATERIAUX
D'ELECTRODES A BASE
DE PLOMB**

I-Les matériaux d'électrodes à base de plomb

I.1-Le plomb

Le plomb est un métal gris bleuté de numéro atomique 82. Il fait partie du groupe 14 (ou IVa) du tableau périodique des éléments. Sa structure cristalline est cubique centrée ($a = 4.939 \text{ \AA}$). Il a une densité de 11.34, il est ductile, mou, il fond à 327.46 °C et sa température d'ébullition avoisine les 1757.39 °C , le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble protège le métal, ses composés sont susceptibles de prendre les valences +2, +3 et +4 [1].

Le plomb est un matériau connu depuis les romains, est encore de nos jours utilisé dans un grand nombre d'applications. Il est employé dans des secteurs tels que la mécanique, le nucléaire, les télécommunications, le stockage et le transport de l'énergie électrique. Le tableau I. 1 représente les Principales propriétés physico-chimiques du plomb [2].

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

| propriété | Pb |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| numéro atomique | 82 |
| masse atomique (g/mol) | 207.2 |
| Structure électronique | [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ |
| Nombre d'isotopes naturels | 4 |
| L'énergie d'ionisation (KJ/mol) | |
| I | 715.4 |
| II | 1450 |
| III | 3080.7 |
| IV | 4082.3 |
| r II (rayon ionique, 6-coordonnées) (pm) | 119 |
| r IV (rayon covalente) (pm) | 146 |
| r IV (rayon ionique, 6-coordonnées) (pm) | 78 |
| électronégativité | 1.9 |
| Point de fusion (°C) | 327 |
| Point d'ébullition (°C) | 1757 |
| Densité (20 °C) (g/cm ³) | 11.34 |
| résistivité électrique ($\mu\Omega.cm$) | 20.65 |
| Structure cristalline | Cubique à faces centrées |
| Paramètre cristallin (nm) | $a=0,4950$ |
| Coefficient de dilatation linéique (0-100°C) (K ⁻¹) | $29,3 \times 10^{-6}$ |

Certaines propriétés sont exceptionnelles et peuvent être soit recherchés, soit au contraire subies par l'utilisateur. Ainsi, la basse température de fusion est un avantage lorsque le métal est mis en forme par moulage (grilles d'accumulateurs, caractères d'imprimerie, soudure) ; la densité élevée permet de réaliser des masses et des matériaux insonorisant de faible encombrement, mais elle est le plus souvent ressentie comme un inconvénient dans les batteries ; le coefficient de dilatation, deux fois et demie supérieur à celui de l'acier, doit être pris en considération lorsque le métal doit être soumis à des variations de température, surtout s'il est associé à d'autres matériaux [3].

I.1.1-Spécifications de pureté pour le plomb utilisé dans l'industrie des batteries

Dans l'industrie des batteries, le plomb est utilisé pour la fabrication des éléments suivants :

- oxyde de plomb, matériau de base utilisé pour la préparation des pâtes positives et négatives, respectivement des matériaux actifs ;

- alliages de plomb pour les grilles des plaques positives et négatives ;

sangles de batterie qui connectent toutes les plaques positives ou toutes les plaques négatives dans des groupes de plaques (semi-blocs), ainsi que pour les bornes de cellule et les connecteurs intercellulaires.

Du plomb de pureté différente est utilisé pour la fabrication de chacun des composants de batterie ci-dessus. Le plomb utilisé pour la production d'oxyde de plomb et pour les grilles de plaques positives doit être de la plus haute pureté. fonctionnement, les grilles positives sont attaquées par la corrosion (25% e35%) et les additifs et impuretés contenus dans l'alliage des grilles pénètrent dans le CL, puis rentrent dans la composition des masses actives formées et ainsi affecter les processus électrochimiques. Les grilles négatives ne sont pas sujettes à la corrosion, mais les composants de l'alliage et les impuretés à la surface de la grille entrent en contact avec l'électrolyte et peuvent devenir des centres actifs pour la réaction électrochimique de dégagement d'hydrogène et ainsi augmenter la perte d'eau dans la batterie. Pour éviter cela, l'alliage de la grille négative ne doit pas contenir d'impuretés qui facilitent le gazage. La corrosion des sangles et des connecteurs est un processus plus lent. Par conséquent, les additifs et les impuretés dans les alliages de plomb utilisés pour la fabrication des bracelets et des connecteurs ont l'effet le plus faible.

En règle générale, les normes nationales sur les batteries stipulent uniquement un degré de pureté Pb de 99,99 % sans spécifier le type et la quantité d'impuretés autorisées. L'influence

spécifique des additifs et des impuretés dans les alliages de plomb a été au centre de l'attention de nombreux chercheurs [4-10]. Le tableau I.2 résume les niveaux d'impuretés maximaux autorisés pour le plomb primaire et secondaire pour l'utilisation de la batterie [8]. Le plomb secondaire provient du recyclage des batteries après purification. Le plomb du degré de pureté présenté dans le tableau 4.3 peut être utilisé pour la fabrication d'oxyde de plomb et d'alliages de plomb pour les grilles positives et négatives.

L'effet le plus fort sur la réduction du surpotentiel de dégagement d'hydrogène et la facilitation du gazage sur les plaques négatives a des impuretés Se, Ni, Te et Mn. Sb, Cu, As, Fe, Cd et d'autres ont un effet accélérateur moins prononcé sur la réaction de dégagement d'hydrogène, et Bi, Ag et Zn, au contraire, ont une influence bénéfique, c'est-à-dire qu'ils retardent le dégagement d'hydrogène. Le bismuth réduit également la vitesse de la réaction de dégagement d'oxygène, tandis que Ni, Se et Te accélèrent cette réaction. Par conséquent, un contrôle approprié de la teneur des impuretés ci-dessus dans les alliages de grille est de la plus haute importance pour les performances de la batterie.

Tableau I.2 : Normes d'impuretés pour le plomb primaire et secondaire (% en poids) [8].

| Element | Primaire | Secondaire purifié | Element | Primaire | Secondaire purifié |
|---------|----------|--------------------|---------|----------|--------------------|
| Al | <0.0001 | <0.0001 | Mn | <0.00005 | <0.00005 |
| Sb | 0.0005 | 0.0003 | Ni | 0.0001 | 0.0001 |
| As | <0.0001 | 0.0001 | Se | <0.00005 | <0.00005 |
| Bi | 0.006 | 0.018 | Ag | 0.0005 | 0.0017 |
| Co | <0.00005 | <0.00005 | Sn | 0.0001 | 0.0001 |
| Cr | <0.00005 | <0.00005 | Te | <0.00005 | <0.00005 |
| Cu | 0.0004 | 0.0003 | S | <0.0001 | <0.0001 |
| Fe | <0.0001 | <0.0001 | Zn | 0.0006 | 0.0001 |

I. 1.2-Résistance à la corrosion

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

I.1.3-Comportement Voltampèremétrique du plomb dans des solutions acides sulfurique

Grâce à des applications évidentes dans les batteries au plomb-acide, caractéristiques voltamétriques de plomb dans des solutions d'acide sulfurique sont très importants.

Typiquement, courbes voltammétriques de plomb, limité par des processus d'évolution hydrogène et d'oxygène, présentent plusieurs pics; un exemple est présenté sur la figure I.1 avec les pics suivants: (a) oxydation de Pb à PbSO₄, (b) le dégagement d'oxygène, (c) oxydation de PbSO₄ à PbO₂ (habituellement la forme β), (d) réduction de PbO₂ à PbSO₄, (e) oxydation de Pb à PbO, (f) réduction de PbO à Pb, (g) réduction de PbSO₄ à Pb, et (h) dégagement d'hydrogène[11].

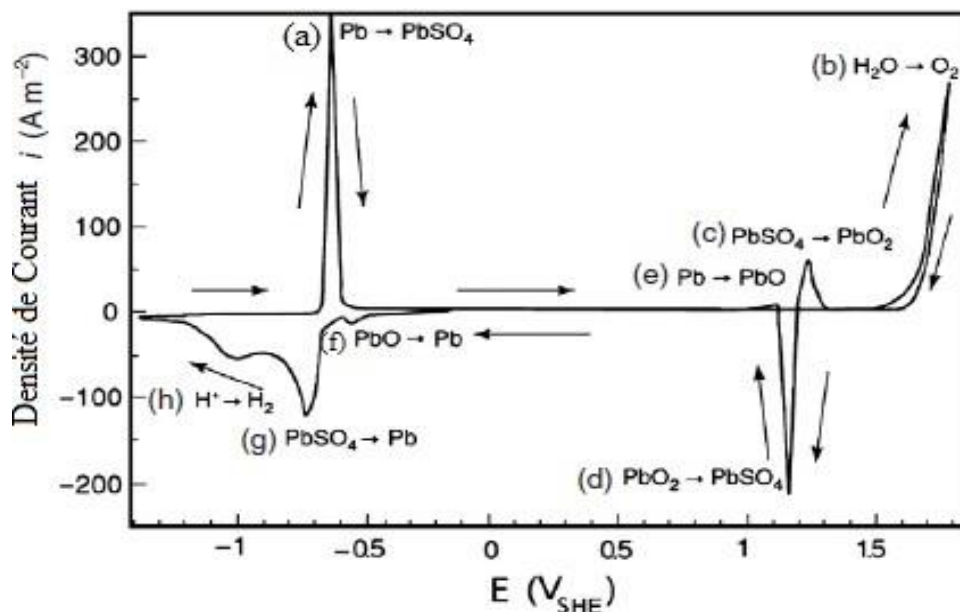


Figure I.1: Voltammogramme pour l'électrode de Pb dans 4.5 mol/l H₂SO₄ à 25 °C, [11].

La couche interne PbO est formée à cause de l'imperméabilité de la couche PbSO₄ pour les ions SO₄²⁻. Les ions Pb²⁺, OH⁻ Seule peuvent se déplacer à travers ce film, par balayage anodique, les ions H⁺ peuvent s'écouler à partir du site réactionnel en solution, résultant en l'augmentation de pH proche de la surface d'électrode. Avec l'augmentation de la concentration de H₂SO₄, la couche de sulfate de plomb est plus compacte et l'accès des ions de l'électrolyte de la couche interne est gêné. Un trait caractéristique, qui n'est pas très clair, est la présence d'un petit pic anodique situé à proximité de la pointe (d). L'explication la plus probable est basée sur une large augmentation du volume molaire accompagnant le pic de réduction (d): à partir de 25 cm³ mol⁻¹ pour β-PbO₂ à 48 cm³ mol⁻¹ pour PbSO₄. Résultant dans les fissures du film sur la surface de l'électrode [11].

I.2-Les alliages de plomb

Les alliages de plomb sont utilisés pour couler des grilles, des sangles, des bornes et des connecteurs pour batteries au plomb.

Les grilles constitutives des électrodes des batteries au plomb ayant le double rôle de collecteur d'électrons et de support de matière active des deux électrodes doivent présenter un certain nombre de propriétés mécaniques et électrochimiques dont [12].

1- Propriétés mécaniques. La grille doit être d'une dureté et d'une résistance suffisantes pour supporter les contraintes mécaniques et thermiques subies pendant le processus de fabrication et tout au long de la durée de vie ultérieure de la batterie ; la forme de la grille doit être conservée. L'épaisseur de la plaque augmente pendant la décharge, puis diminue pendant la recharge, c'est-à-dire que les plaques "pulsent" lors du cycle de la batterie [13,14]. Ceci conduit à une déformation des grilles des plaques. De plus, les plaques positives sont sujettes à la corrosion. La couche de corrosion (CL) constituée d'oxydes de plomb a un volume supérieur de 22 % à 23 % à celui du plomb non oxydé. De ce fait, il exerce une contrainte mécanique sur le métal et peut déformer la grille et altérer son contact électrique avec la matière active.

2- Propriétés de moulage. Si des grilles doivent être fabriquées par coulée, les alliages doivent avoir une bonne coulabilité pour que les moules puissent être remplis de manière adéquate à des températures relativement basses et à la cadence de production élevée des machines de coulée industrielles

3- Bonne soudabilité. Comme les plaques de batterie sont assemblées en semi-blocs positifs et négatifs en soudant les cosses de plaque aux bandes, les alliages de grille doivent avoir de bonnes caractéristiques de soudage

4- Résistance à la corrosion. Pendant le fonctionnement de la batterie, les grilles de plaques positives sont soumises à des potentiels élevés auxquels elles sont thermodynamiquement instables. Par conséquent, les grilles sont continuellement oxydées, c'est-à-dire qu'elles subissent une corrosion progressive. Le dioxyde de plomb est stable à ces potentiels. Le CL formé réduit considérablement le taux de corrosion du réseau mais ne peut pas arrêter complètement le processus. Ainsi, les grilles de plaques positives sont un élément crucial de la conception des cellules plomb-acide qui détermine les caractéristiques de durabilité et de performance de la batterie.

5- Haute conductivité électrique du CL formé sur des grilles positives. Le processus de corrosion de la grille de plomb passe d'abord par la formation de PbO. Ce dernier a une résistance spécifique très élevée ($\approx 10^{12} \Omega \text{ cm}$). L'oxyde de plomb formé est ensuite oxydé en

un oxyde non stoechiométrique, PbO_n ($1 < n < 2$). Lorsque le coefficient stoechiométrique n atteint une valeur de 1.5, $R = 5 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ [15]. L'oxydation du CL procède ensuite à la formation de PbO_2 (10^{-5} à $1,2 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ [15]). Les additifs aux alliages de plomb de grille affectent le taux d'oxydation des oxydes dans le CL. Par conséquent, les additifs d'alliage doivent être sélectionnés de manière à retarder l'oxydation de la grille de plomb (c'est-à-dire le processus de corrosion de la grille) et à accélérer (faciliter) les processus d'oxydation de PbO en PbO_2 .

6- Propriétés électriques. Les alliages de plomb utilisés pour la fabrication de grilles de plaques doivent avoir une conductivité électrique élevée afin de réduire la perte d'énergie ohmique

7- Aspects environnementaux et sanitaires. Les alliages et les grilles doivent être produits par des technologies propres sans effets néfastes sur la santé des travailleurs ou sur l'environnement.

8- Considérations économiques. Une faible teneur en additifs d'alliage peu coûteux ainsi que des technologies hautement efficaces doivent être utilisées dans la fabrication d'alliages standard afin d'assurer la production de grilles à faible coût.

Le tableau I.3 présente un résumé des alliages de plomb le plus largement utilisé pour la production de divers types de batteries au plomb-acide [16]. Plomb-antimoine et les alliages plomb-calcium de la grille ont des positions dominantes dans l'industrie de la batterie.

Tableau I.3 : Les alliages utilisés pour les grilles de batteries plomb-acide [17].

| Alliages | Application |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Les alliages d'antimoine 4-11%Sb, AS, Sn, Cu, (Ag) | plaques planes, Plaques tubulaires, pour les batteries de traction, les types anciens de batteries stationnaires |
| Les alliages Plomb-calcium 0.05-0.07 Ca, 0-3% Sn (Al), Ag, Bi | Les batteries VRLA |
| Plomb-Sn pure | Plaques Plante. grilles perforées |
| Les alliages antimoine- Cadmium 1.5%Sb, 1.5%Cd | GNB « Absolyte battery» |

I.3- Compositions d'alliages

I.3.1-Alliages de plomb-étain

Les alliages de plomb-étain avec une teneur en Sn de 0,7 à 1,2 % Sn sont utilisés pour couler les grilles des batteries VRLA enroulées en spirale et prismatiques pour les applications automobiles, stationnaires et à usage spécial. Le tableau I.4 présente un résumé des propriétés mécaniques des alliages Pb-1 % Sn avec ou sans 0,06% Ca [17].

Tableau I.4: : Propriétés mécaniques de Pb-alliages 1% de Sn avec ou sans 0,06% Ca[17].

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

Les données du tableau montrent que l'alliage Pb-1% Sn a des propriétés mécaniques catastrophiquement médiocres. Comme cet alliage est facile à plier, il est utilisé pour couler des grilles pour batteries enroulées en spirale. La manipulation des grilles Pb-Sn dans le processus de fabrication des plaques nécessite une attention particulière et des machines automatisées sont utilisées à cet effet. Cependant, les grilles Pb-Sn sont caractérisées par une résistance élevée à la corrosion et les ions d'étain incorporés dans le CL des plaques positives améliorent significativement son électroconductivité car ils catalysent la formation de PbO_n ($1 < n < 2$). Par cette influence du Sn sur la composition CL, il prévient l'apparition de l'effet PCL-1 (sans Sn) [18]. Les grilles de batterie en alliages Pb-Sn sont produites par la technologie de coulée continue ou en laminant des feuilles de plomb-étain en bandes, qui sont ensuite poinçonnées ou expansées en grilles.

Les alliages de plomb-étain sont les plus largement utilisés dans la technologie coulée sur sangle pour la fabrication de sangles de connecteurs ou pour la production de cosses pour batteries VRLA sans entretien. La teneur en Sn des alliages pour ces applications varie entre 0,8 et 2,5 %Sn. Si des alliages Pb-Sn à faible concentration de Sn sont utilisés pour le processus de moulage sur feuillard, cela peut donner des connexions feuillard-cosses peu fiables. Pour éviter cela, les cosses de la grille sont préalablement plaquées d'un alliage de soudure plomb-étain (préétamage). Ensuite, ils sont placés sur le moule pour couler le bracelet et le relier aux pattes de la plaque.

Il a été trouvé une corrélation entre les conditions de traitement thermique des grilles au coulage et leurs propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion. Les paramètres de traitement thermique affectent la taille des particules de plomb (grains) dans les grilles coulées [19]. La structure à grains plus grossiers des alliages Pb-(1-2.5)% Sn améliore la résistance à la corrosion en raison de la réduction des limites cellulaires. La microstructure de l'alliage dépend de la vitesse de refroidissement de la masse fondue.

Une vitesse de refroidissement optimale comprise entre 1,5 et 0,8°C S⁻¹ a été établie pour l'alliage Pb-1% Sn et entre 0,6 et 0,5°C S⁻¹ pour l'alliage Pb-2,5% Sn [20]. De telles vitesses de refroidissement donnent une microstructure de grille coulée qui garantit une corrosion minimale et des propriétés mécaniques optimales [20].

1.3.1.1-Diagramme d'équilibre d'alliage plomb-étain

Ces deux métaux peuvent s'allier en toutes proportions et le système, dont la courbe du liquide, figure I.2 ne montre aucun composé défini, présente un eutectique à 183 °C avec une teneur de 62 % Sn. À 183 °C, le plomb dissout environ 20 % Sn ; donc, quand l'alliage en contient moins, le processus de refroidissement jusqu'à cette température provoque la séparation de cristaux de Pb et le liquide restant s'enrichit en étain jusqu'à ce qu'il atteigne la composition eutectique pour commencer sa solidification à 183 °C. À noter que la solubilité de Pb dans Sn à 183 °C ne dépasse pas 2,5 %. La différence des températures du liquides et du solides, correspondant à la zone dite zone pâteuse, est maximale du côté Pb, nulle à l'eutectique, et remonte légèrement du côté Sn. Il ne faut donc pas mentionner une température de fusion de ces alliages, car, en pratique, on ne prend en considération que la température du liquide. En raison de la diminution importante de la solubilité à l'état solide de Sn dans Pb au refroidissement (1,5% à 15 °C), on constate un adoucissement et une diminution de la résistance des alliages coulés sous refroidissement rapide, résultant de la précipitation d'une phase riche en Sn à partir des dendrites primaires. On a remarqué une diminution de la contraction linéaire en fonction de la composition quand on passe de 0 à 30 % Sn. Ensuite, la courbe de variation s'aplatit en pente très légère jusqu'à 90 % Sn et, dès lors, la contraction augmente [21].

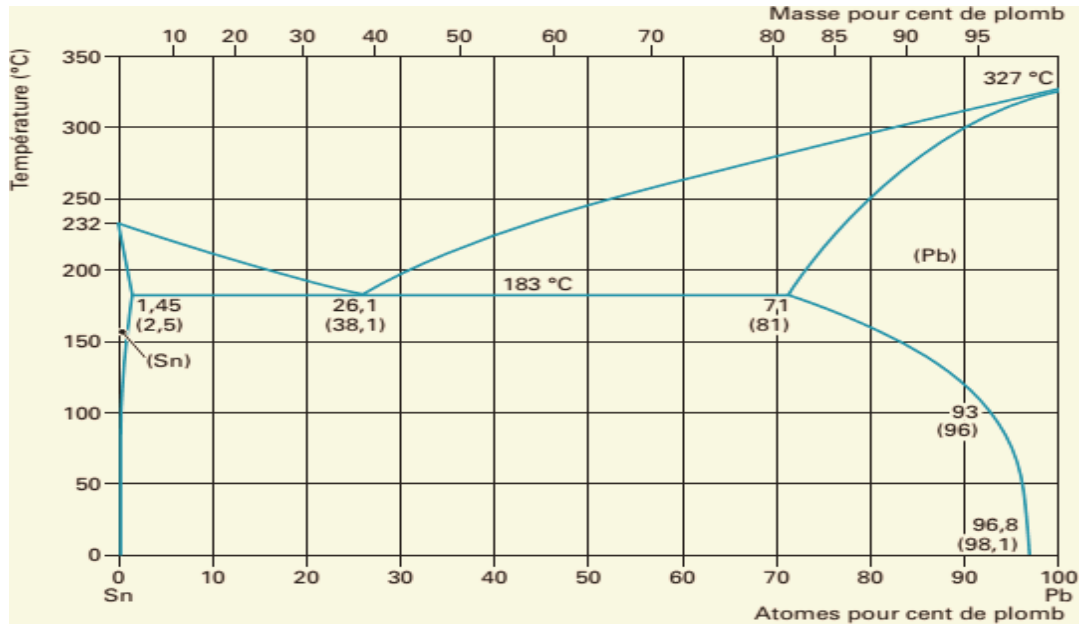


Figure I.2 : Diagramme d'équilibre étain-plomb

I.3.1.2-Caractéristiques des alliages étain-plomb

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

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

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

Le Sn en alliages de Pb-Sn est connu pour réduire la corrosion (grâce à la microstructure

unique que le Sn contenant des alliages de Pb produit sur le roulement). Les propriétés favorables que le Sn peut offrir peuvent aussi être discutées en termes de transport et conductivité d'ion[22,23].

Les alliages plomb-étain sont les plus largement utilisés dans la technologie pour la fabrication de bandes de raccordement ou pour la production de terminaux pour les batteries VRLA. La teneur en Sn des alliages pour ces applications varie entre 0,8 et 2,5% Sn. Si les alliages Pb-Sn avec Sn faible concentration sont utilisés pour le processus de coulée de sangle, il peut donner des connexions non fiables sangle à-pattes. Pour éviter cela, les pattes de la grille sont préalablement revêtues d'un alliage de soudure plomb-étain. Ensuite, ils sont placés sur le moule pour la coulée de la bande et de le connecter à des pattes de la plaque.

Une corrélation a été constatée entre les conditions de traitement thermique des grilles et de leurs propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion. Les paramètres de traitement thermique influent sur la taille des particules de plomb (grains) dans les grilles. La microstructure de l'alliage dépend de la vitesse de refroidissement à l'état fondu. La structure grossière des grains d'alliages Pb (1 à 2,5)%Sn améliorés la résistance à la corrosion due à la réduction des limites cellulaires. Une vitesse de refroidissement optimum entre 1,5 et 0,8 °C/s a été établie pour l'alliage Pb-1% Sn et entre 0,6 et 0,5 °C/s pour l'alliage Pb-2.5%Sn [24]

Le Sn 18.29 % est la limite de solubilité en Pb pur [25]. Et a beaucoup de propriétés bénéfiques. Les additions de Sn au Pb peuvent réduire la susceptibilité à la passivation, réduire la corrosion et augmenter les propriétés mécaniques, par exemple la limite d'élasticité [26-29]

Les additions du Sn réduisent le potentiel anodique et augmentent la taille des grains [30]. L'étain diminue l'épaisseur de la couche de passivation PbO₂ [26,31,32.] et améliore la conductivité de la couche[33]. En alliages de PbCaSn le Sn peut aider à empêcher la formation de PbSO₄, favorisant de ce fait la croissance de la couche de PbO₂ plus conductrice [22,34]. L'introduction d'étain, même si elle abaisse la surtension de dégagement gazeux, permet de remplacer la formation de la couche passivante par un oxyde conducteur mixte et améliore la réversibilité de la réaction à l'électrode positive [35].

I.3.1.3-Influence de l'étain sur la la passivation des grilles

Pour améliorer la performance des accumulateurs au plomb, différents additifs ont été étudiés en détail pour l'amélioration de la dissolution du film passif. Parmi ces additifs, l'étain qui même à des niveaux de 0.5%, augmente la réversibilité de l'anode après stockage et décharge profonde [36,37]

D'après les travaux de littérature [38,41], les alliages Pb/Ca/Sn sont effectifs pour inhiber l'accroissement de cet oxyde. Le calcium est ajouté uniquement pour améliorer caractéristiques mécaniques des alliages [42] et n'a pas d'influence sur leurs caractères électrochimiques [43].

D'après les données thermodynamiques[44], PbO est instable au potentiel de circuit ouvert dans l'acide sulfurique et il est rapidement transformé en sulfate de plomb.

L'effet d'addition de l'étain sur la passivation des grilles a été étudié en détail. D'après Giess [45], l'étain supprime la transformation de Pb en α -PbO. Des conclusions similaires ont été faites par Pavlov et al. [46]. qui suggèrent que le Sn soit incorporé dans le réseau cristallin de PbO/PbO_x. D'après Takahashi et al. [47], l'étain accélère la croissance de α -PbO₂ qui empêche la formation d'une couche de sulfate de plomb à la surface de la grille. Cependant, Carter et al. [48] trouvent que les alliages des anodes Pb-Ca-Sn perdent 20% de leur capacité initiale après 50 cycles de décharge profonde. La diminution de la capacité observée est attribuée à la perte de contact entre la grille et le matériau actif due à l'augmentation de la vitesse de formation du produit sur la surface. Nelson et Wisdom [49] ont trouvé que l'addition de l'étain conduit à la formation des films discontinus d'oxydes sur les grilles au cours d'une décharge peu profonde. Ils ont aussi trouvé que les alliages Pb-Sn exhibent une attaque corrosive accrue au long des limites des grains à l'interface grille/électrolyte. Slavov et al. [50] ont conclu que l'étain aide à la dissolution du film passif et à rendre la surface de ce film plus conductrice, permettant de cette manière, l'arrivée de l'électrolyte jusqu'à la grille.

A un régime de charge tampon de la batterie avec plaques Pb-Ca-Sn, Weiniger et Siwek [51] n'ont pas remarqué de concentration de PbSO₄ autour de la grille Pb-Ca-Sn. Ils confirment que l'étain ralentisse la réduction de la couche de corrosion

A l'aide des techniques électrochimiques et des analyses métallographiques, Rocca et al. [52] ont révélé que la quantité en Sn doit être contrôlée pour éviter la formation d'une barrière électrique sur la surface de la grille. Ils ont divisé les alliages Pb-Sn en trois groupes distincts selon leur contenu en Sn seulement :

1- alliages contenant 0.25 à 1%Sn en poids

Pour ce type d'alliage, le phénomène de passivation est dû à la formation d'une couche isolante de PbO croissant à une vitesse limitée par la migration des ions O²⁻ dans le champ électrique.

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

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

3-alliages riches en Sn contenant plus de 2%

Des études [53-55] ont montré que les alliages Pb-Sn dans les accumulateurs au plomb possèdent de bonnes propriétés protectrices vis-à-vis de la diminution précoce de la capacité (DPC) dans des conditions de décharges profondes.

Nakashima et Hattori [56] rapportent, que chez des alliages Pb-Sn-Ca, Sn empêche la formation du film barrière. Giess [45] a aussi constaté que l'étain diminue la vitesse de formation de PbO. Il montre que lorsqu'une plaque positive est soumise à une charge galvanostatique, les plaques avec Pb-Ca ont une polarisation plus grande que celle des plaques avec Pb-1.5%Sb. Cela signifie que la DPC est due non seulement à l'absence de l'antimoine, mais aussi à l'absence de l'étain (Sn-free-effet). Pablov et Monakhov [57] ont expliqué cet effet de l'étain par la nature semi-conductrice de PbO. Les ions Sn^{3+} et Sn^{4+} obtenus par oxydation prennent les places de Pb^{2+} dans le réseau cristallin de PbO et le rendent un conducteur de p-type. Dorring [58] en utilisant ce model, a constaté que la résistance électrique survenue dans les interfaces Me|CC et CC|MAP forme des contacts n-p-n.

I.3.2- Les alliages plomb calcium

I.3.2.1- Comment les alliages plomb-calcium ont-ils été largement adoptés dans l'industrie des batteries

Dans une tentative de réduire la décomposition de l'eau et donc l'entretien des batteries, en 1935, Haring et Thomas [59] ont introduit des alliages plomb-calcium pour couler les grilles des batteries stationnaires des centres de télécommunications. La teneur en calcium des alliages de grille était de 0,03 %. Cet alliage à deux composants (binaire) était également utilisé dans les batteries des sous-marins. Il a été établi qu'à des niveaux de charge en Ca supérieurs à la valeur ci-dessus, les grilles grossissent pendant le fonctionnement de la batterie [60].

Des teneurs en calcium dans l'alliage inférieures à 0,03 % entraînent des propriétés mécaniques inférieures des grilles [61]. Les grilles contenant 0,03 % de Ca sont résistantes à la corrosion et conviennent à la coulée de grilles positives et négatives pour les batteries stationnaires. Outre la composition de l'alliage, la technologie de coulée des grilles plomb-

calcium affecte également leur microstructure et leurs propriétés mécaniques [62]. Les alliages plomb-calcium ont conquis une place prépondérante dans la fabrication des grilles pour batteries stationnaires et de secours destinées au service float à tension constante.

Lorsque des alliages plomb-calcium ont été utilisés pour couler des grilles pour des batteries de traction fonctionnant en mode de cyclage à décharge profonde, la capacité des batteries a considérablement diminué au cours des 30 à 40 premiers cycles. Il semble que le manque d'antimoine dans les grilles positives soit responsable de ce phénomène inattendu [63-65]. Cette conjecture sur l'influence de l'antimoine a été vérifiée en recouvrant les grilles positives PbCa d'une couche d'antimoine. La batterie avec de telles grilles positives s'est comportée comme des batteries Pb-Sb jusqu'à ce que Sb soit oxydé et dissous dans la solution, lorsque sa capacité a chuté [66]. En raison de «l'effet sans Sb» décrit ci-dessus, l'application d'alliages plomb-calcium a été limitée aux batteries stationnaires pour un fonctionnement à charge flottante à tension constante.

À la fin du 20^e siècle, les batteries au plomb-acide régulées par valve (VRLA) ont été inventées. Les premières batteries VRLA utilisaient des grilles plomb-calcium. L'effet sans antimoine s'est pleinement manifesté, ce qui a obligé les métallurgistes à revenir aux alliages Pb-Sb pour les grilles positives, minimisant la teneur en antimoine dans l'alliage de la grille. Pourtant, l'effet sans Sb n'a pas été éliminé. Cela est venu indiquer que la perte de capacité rapide observée n'était pas le résultat du manque d'antimoine, mais plutôt d'un phénomène physico-chimique qui s'est produit sur les plaques positives. Ce phénomène a été appelé « perte de capacité prématurée » (effet PCL) [67]. Deux explications fondamentales de cet effet ont été proposées:

1. Effet PCL-1 lié aux processus à l'interface grille|CL|PAM [68-71]. Lors de la corrosion des grilles, il se forme un CL composé de PbO, PbO_n ($1 < n < 2$) et PbO₂. Lors du cyclage, la sous-couche de PbO formée sur les grilles Pb, Pb-Ca ou Pb-low-Sb peut rapidement atteindre une épaisseur considérable et créer une interface à haute résistance ohmique. Lorsque l'alliage de grille contient des quantités considérables d'additifs Sb ou Sn, les ions Sb et Sn accélèrent l'oxydation du PbO en oxydes de valence plus élevée et de conductivité électrique plus élevée, réduisant ainsi l'épaisseur de la couche de PbO et donc la résistance ohmique de l'interface.

2. Effet PCL-2 lié aux modifications de la matière active elle-même [72]. Cet effet est attribué à la résistance interparticulaire du PAM. L'effet PCL-2 a une influence plus faible sur la durée de vie de la batterie que l'effet PCL-1.

La concentration en calcium des alliages Pb-Ca pour les grilles de batterie varie entre 0,03 et 0,15 %. Les alliages plomb-calcium ont une plage de congélation étroite de 1 à 3 ° C, ce qui les rend adaptés à la coulée en moule permanent à grande vitesse ou à la coulée continue de bandes ou de grilles. Ces alliages sont appropriés pour la fabrication de grilles négatives de batterie

Selon leurs propriétés, les alliages plomb-calcium peuvent être classés comme suit:

1-Alliages à faible teneur en calcium (avec une teneur en Ca de 0,02 à 0,04 %), utilisés pour les grilles négatives des batteries de secours destinées au service flottant. De très petites quantités d'aluminium sont généralement ajoutées à ces alliages.

2-Alliages à calcium moyen (0,06-0,10 % Ca), utilisés pour couler les grilles négatives par le procédé de coulée continue, pour couler les bandes d'alliage pour les grilles expansées et laminées pour les batteries automobiles. De l'aluminium est également ajouté à ces alliages pour maintenir la teneur en Ca inchangé pendant le processus de coulée. La plage de congélation étroite de ces alliages permet une coulée à grande vitesse.

3- Alliages à haute teneur en calcium (0,10-0,15 % Ca). Ils contiennent également des niveaux élevés d'aluminium et sont utilisés pour des grilles négatives pour les batteries automobiles.

I.3.2.2-Diagramme d'équilibre de phase d'alliage plomb-calcium

La figure.I.3 montre le diagramme d'équilibre de phase des alliages Pb-Ca [73,74] Une zone comprenant des phases (α -Pb + liquide) de solubilité maximale de 0,1% Ca dans Pb se forme dans le système à la température péritectique de 328°C. A température ambiante, la solubilité du Ca est de 0,01 %. Cette différence de 10 fois la teneur en Ca est le résultat d'un processus de recristallisation en phase solide, qui modifie la microstructure des alliages et donc ses propriétés mécaniques.

Le péritectique (0,07% Ca) divise le diagramme de phase du système Pb-Ca en deux regions:

1-Teneur en Ca < 0,07 %, lorsque des quantités importantes de solution solide α -Pb sursaturée se forment. Avec le temps de durcissement de l'alliage, cette solution solide tend à atteindre un état d'équilibre par précipitation de très fines particules de Pb₃Ca. Ces derniers déforment le réseau cristallin au plomb et augmentent ainsi la dureté de l'alliage. La microstructure d'un échantillon d'alliage Pb-0,05 % Ca est présentée sur la figure I.4.A [75].

2- Teneur en Ca > 0,07 %. La figure I.4.B montre la microstructure de l'alliage Pb-0,09 % Ca [75]. Il est possible d'obtenir une phase de solution solide par refroidissement rapide et d'éviter ainsi la ségrégation du calcium. Dans ce système, certains processus de recristallisation se

produisent qui conduisent à la formation de grains de plomb et à la dispersion de particules de Pb_3Ca . La quantité de ce dernier dépend de la composition de l'alliage et des procédures de coulée utilisées, comme pour tout système d'alliage durcissant par vieillissement. A température ambiante, les alliages Pb-Ca durcissent beaucoup plus rapidement que les alliages Pb-Sb. Le processus de durcissement par vieillissement peut être encore accéléré en maintenant les grilles coulées à des températures supérieures à la température ambiante.

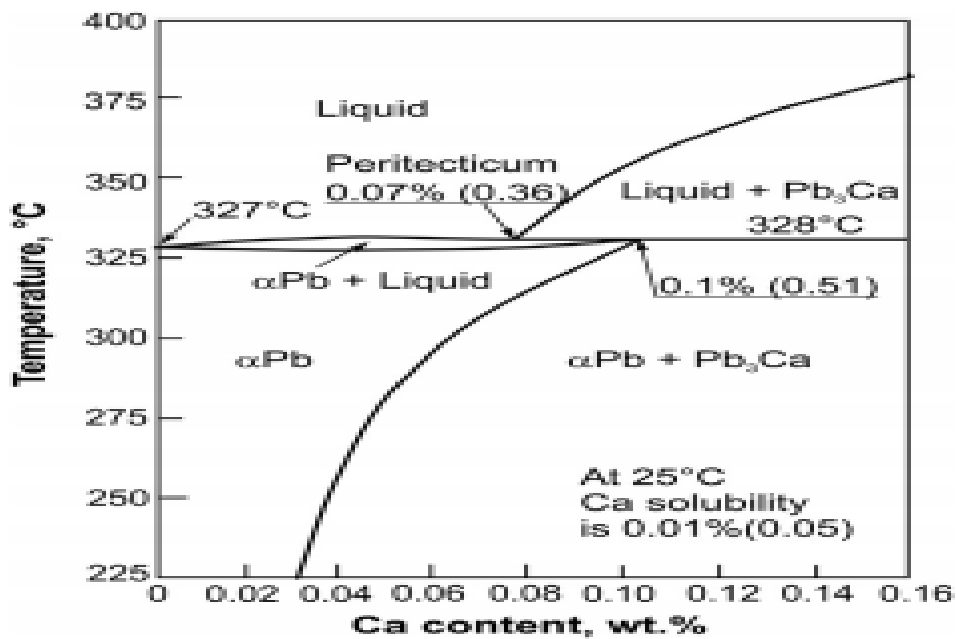


Figure.I.3: Diagramme de phase d'équilibre du système d'alliage Pb-Ca [73]. Les valeurs entre parenthèses sont des pourcentages atomiques

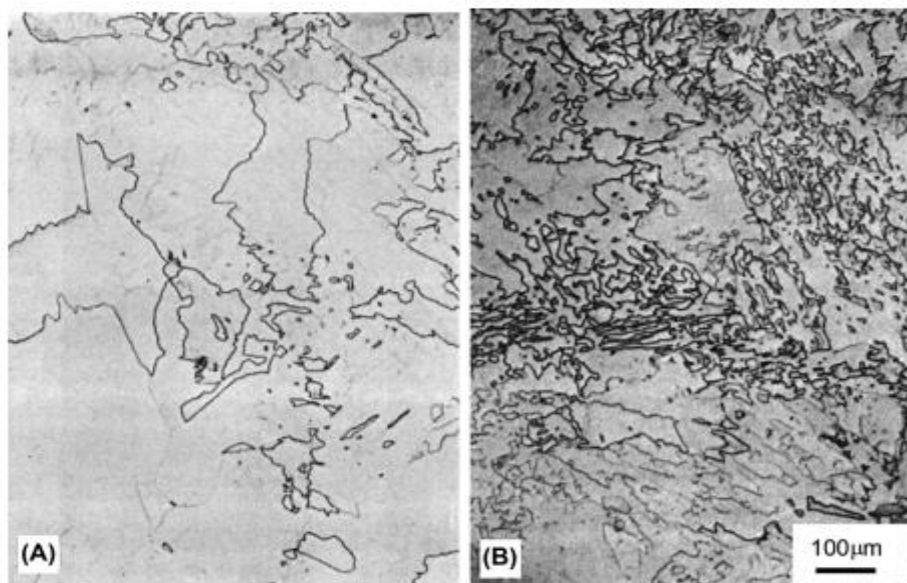


Figure.I.4 : Affinage du grain avec augmentation de la teneur en Ca dans les alliages Pb-Ca : (A) Pb-0,06 % Ca, (B) Pb-0,09 % Ca. Les deux à un grossissement de 90x [75].

I.3.2.3-Propriétés mécaniques des alliages plomb-calcium

La taille moyenne des grains des alliages Pb-Ca diminue avec l'augmentation de la teneur en Ca dans l'alliage (Figure.I.4), ce qui induit des modifications de leurs propriétés mécaniques.

La figure.I.5 présente les dépendances de YS, UTS et du fluage à la rupture (résistance au fluage) des alliages Pb-Ca avec des teneurs en Ca allant jusqu'à 0,14 %. Les données rapportées dans la Réf. [76] sont utilisés pour tracer ces dépendances. Les propriétés mécaniques ci-dessus s'améliorent avec l'augmentation de la teneur en calcium dans l'alliage jusqu'à 0,07 % (c'est-à-dire la composition de l'alliage péritectique Pb-Ca) puis diminuent après ce maximum. La résistance au fluage des alliages avec $\text{Ca} > 0,08\%$ diminue brutalement, ce qui se traduit par une croissance importante des grilles positives lors du cyclage de la batterie. Par conséquent, le contact grille|PAM est altéré et finalement la durée de vie des cellules est raccourcie.

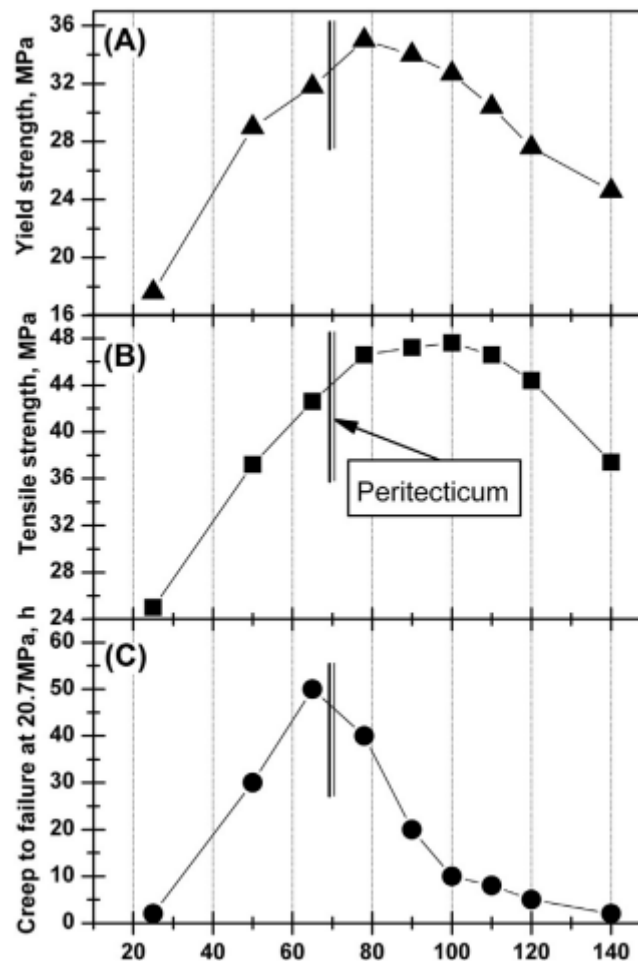


Figure.I.5. Variations de (A) la limite d'élasticité, (B) la résistance ultime à la traction et (C) le fluage jusqu'à la rupture à 20,7 MPa en fonction de la teneur en calcium des alliages Pb-Ca. [76].

La figure.I.6 montre la vitesse de corrosion des alliages Pb-Ca en fonction de la teneur en Ca. L'augmentation de la teneur en Ca dans l'alliage conduit à une augmentation rapide de la vitesse de corrosion. Cet effet est le plus fort sur le taux de corrosion intergranulaire en raison de la ségrégation du Ca aux joints de grains. Le calcium a une forte affinité pour l'oxygène, de sorte que l'augmentation observée du taux de corrosion intergranulaire est tout à fait logique. Pour supprimer cet effet, la teneur en calcium de l'alliage doit être réduite à 0,05-0,07% au maximum [76].

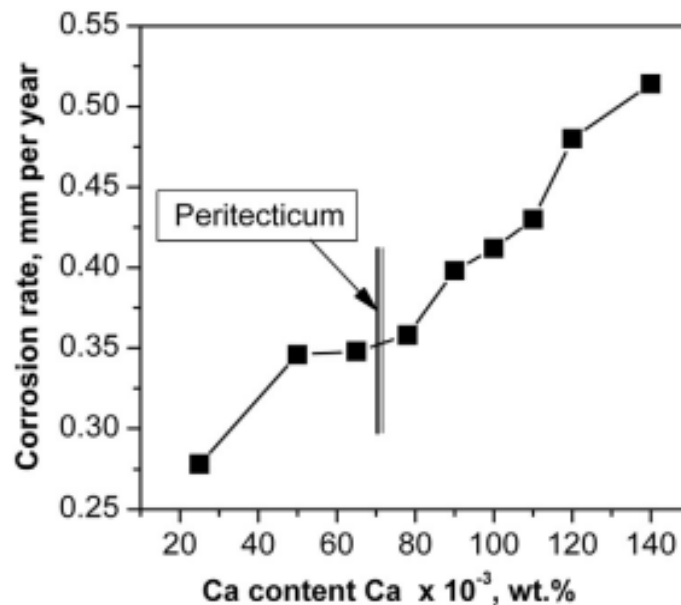


Figure.I.6: Corrélation entre le taux de corrosion et la teneur en Ca dans les alliages Pb-Ca [76].

I.3.3-Alliages plomb-calcium-étain

I.3.3.1-Microstructure des alliages Pb-Ca-Sn

Les ajouts d'étain aux alliages plomb-calcium ont considérablement modifié la structure des alliages et donc les propriétés mécaniques, de corrosion et électrochimiques des grilles produites à partir de ces alliages, ce qui a contribué à une augmentation substantielle de la part de marché des batteries utilisant les grilles de Pb-Ca-Sn ou Pb-Sn, ce qui la rend comparable à celle des batteries à grilles Pb-Sb.

Les figures I.7.A, B et C montrent des images de la microstructure de parties de fils de grille coulés à partir d'alliages Pb-0,06 % Ca avec des ajouts croissants d'étain à l'alliage [77]. La taille des grains augmente avec l'augmentation de la teneur en Sn dans le alliage. Les grains grossiers dans les alliages contenant plus de 0,8 % de Sn peuvent atteindre des tailles telles que

la section transversale à travers les barres de grille minces des grilles SLI ne peut comprendre que plusieurs grains.

Les images de la Figure.I.7.D,E et F illustrent les modifications de la microstructure de l'alliage Pb-0,3 % Sn-X%Ca avec des modifications de la teneur en calcium de 0,09 à 0,13 % [69]. Les tailles de grains diminuent avec l'augmentation de la teneur en Ca.

Les variations du diamètre des grains en fonction de la teneur en Sn (X) dans l'alliage Pb-0,12 % Ca-X % Sn sont présentées à la Figure.I.8. [78]. Le diamètre des grains augmente linéairement avec l'augmentation de la teneur en étain. Comme le diamètre des grains dépend à la fois des teneurs en Ca et en Sn dans l'alliage, le rapport $r = \% \text{Sn} / \% \text{Ca}$ a été introduit dans la littérature [78-80]. La microstructure de l'alliage change à une valeur critique d'environ $r = 9$.

-A $r < 9$, les grains sont de petite taille (30-100 μm) et les joints de grains sont dentelés, ce qui s'explique par la précipitation cellulaire de Pb_3Ca derrière les joints de grains mobiles lors de la solidification[81,82].

-A $r > 9$, les grains sont bien définis et de plus grande taille (100-150 μm), avec une sous-structure cellulaire d'étain ségrégué [77]. À des valeurs de r plus élevées, le Sn se sépare dans les régions intergrains et la précipitation du calcium passe d'une précipitation cellulaire à une précipitation continue pour former du $(\text{PbSn})_3\text{Ca}$ plus stable [77,78,82]. La taille et le type (morphologie) des particules exercent une influence sur les propriétés mécaniques et corrosion des alliages Pb-Ca-Sn

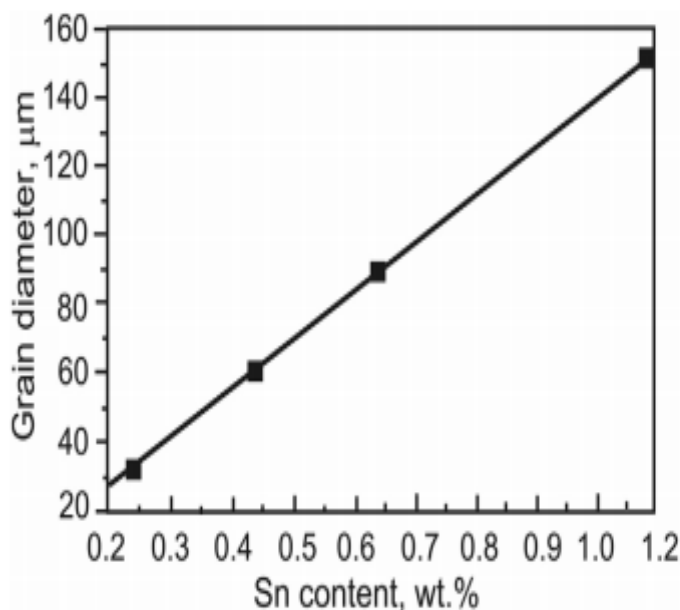


Figure.I.8: Diamètre des grains en fonction de la teneur en Sn (X) dans les alliages Pb-0,12 % Ca-X % Sn [78].

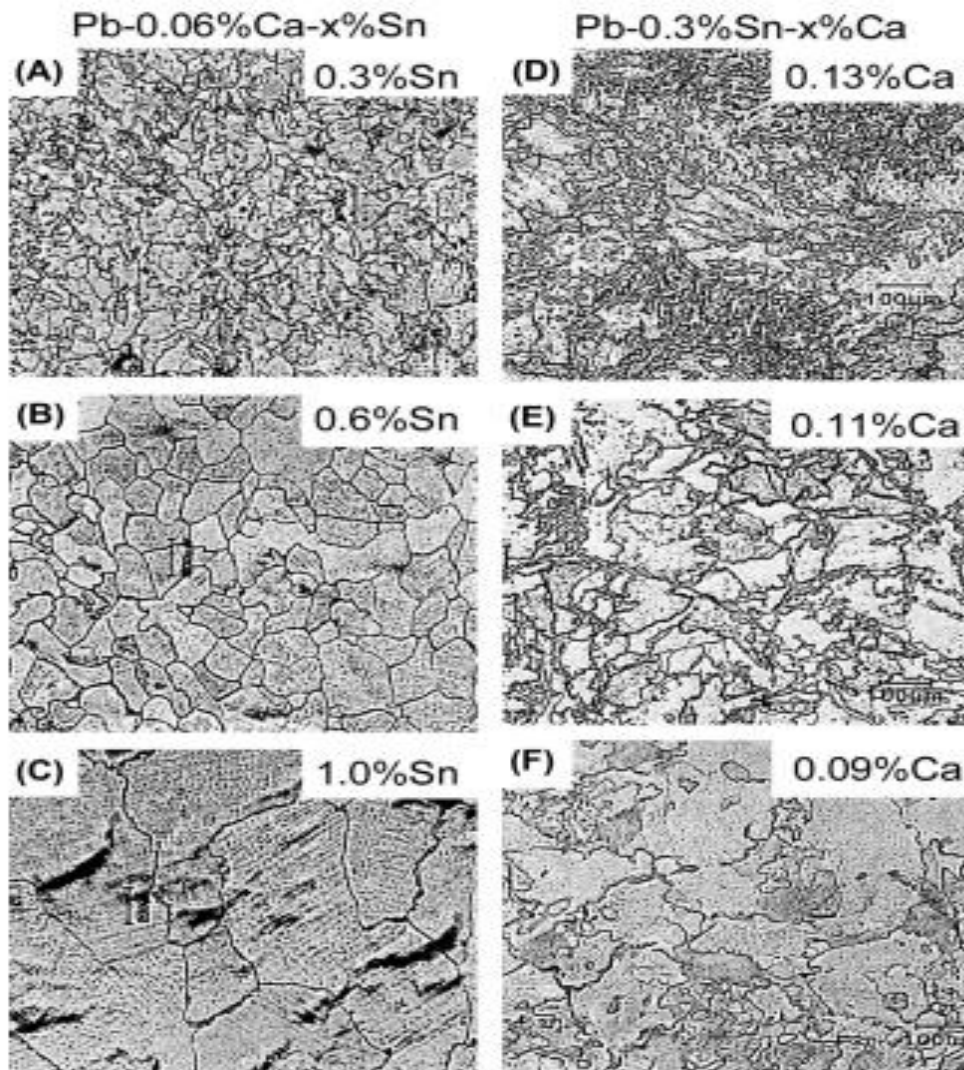


Figure.I.7: Micrographies d'alliages Pb-Ca-Sn après 1 semaine de séjour à température ambiante. Compositions d'alliages : (A) 0,06 % Ca plus 0,3 % Sn, (B) 0,06 % Ca plus 0,6 % Sn, (C) 0,06 % Ca plus 1,0 % Sn, (D) 0,3 % Sn plus 0,13 % Ca, (E) 0,3 % Sn plus 0,11 % Ca, (F) 0,3 % Sn plus 0,09 % Ca [77]

I.3.3.2- Propriétés mécaniques des alliages Pb-Ca-Sn

Le plomb métallique a un point de fusion bas ($T = 327\text{ C}$). Cela permet la diffusion des éléments d'alliage dans la matrice de plomb à température ambiante. Ces processus de diffusion entraîneront la formation de composés intermétalliques, qui modifieront les propriétés de l'alliage de plomb. avec le temps. Les modifications des propriétés mécaniques des alliages de plomb au cours du vieillissement ont été largement étudiées. Certains des résultats obtenus seront résumés ci-dessous.

La figure.I.9 présente les courbes de durcissement par vieillissement pour les alliages Pb-Ca-Sn avec une teneur en Ca de 0,06 % et deux concentrations différentes de Sn [77]. L'alliage avec une teneur en Sn plus élevée se solidifie plus rapidement et la coulée a une dureté

plus élevée par rapport à la plus faible. Homologue Sn. Le mécanisme de durcissement par vieillissement est associé à des réactions de transformation structurale:

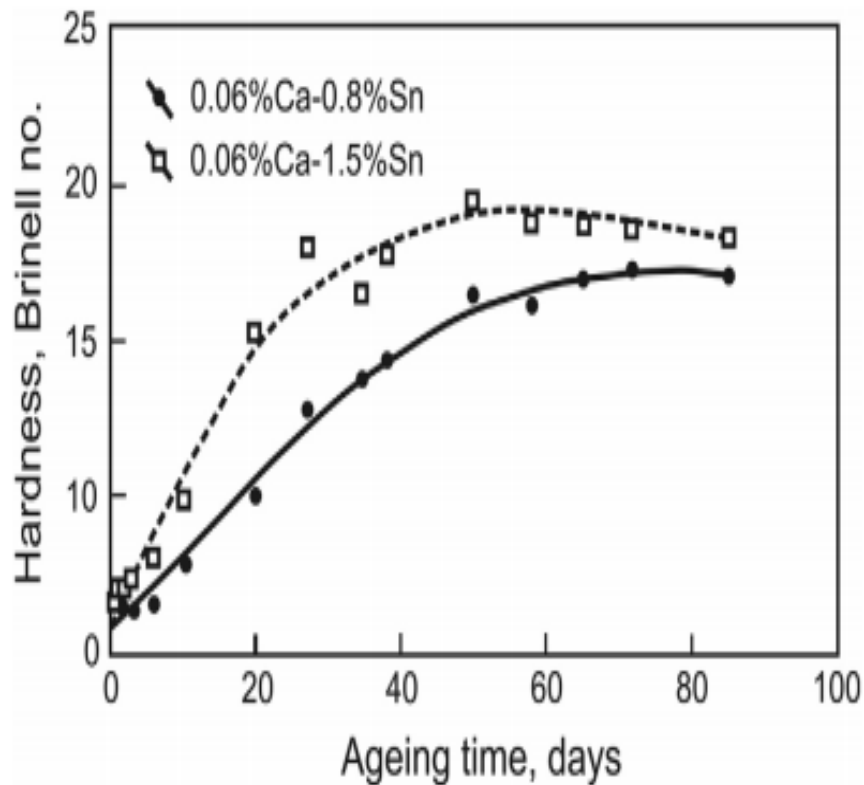
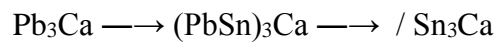


Figure.I.9: Durcissement vieillissant des alliages plomb-calcium-étain [77].

Après la coulée, la dureté de l'alliage Pb-Ca-Sn augmente rapidement avec le temps par précipitation discontinue de particules de Pb_3Ca dans la matrice de plomb, qui se transforment ensuite par précipitation continue en très fines particules intermétalliques $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$, conduisant ainsi au produit état vieillissant. Les changements structurels se poursuivent par un processus de précipitation discontinue de particules lamellaires et grossières $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$, ce qui entraîne un vieillissement excessif des précipités et une réduction de la dureté de la coulée.

La figure.I.10 illustre les différentes zones température-temps de durcissement par vieillissement de l'alliage Pb-0,11 % Ca-0,57 % Sn. La zone A couvre les transformations discontinues ; la zone B est la zone de précipitation continue de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$, et la zone C est la zone de précipitation discontinue de la phase lamellaire $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ [83].

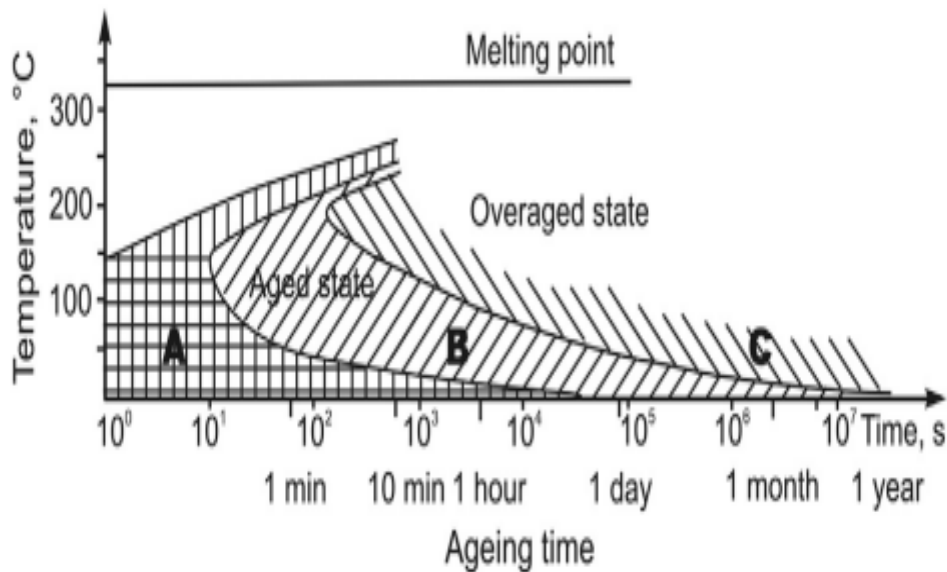


Figure I.10 : Diagramme typique Température-Transformation-Temps (diagramme TTT) d'un alliage Pb-0,11% Ca-0,57% Sn. Zone A : transformation discontinue. Zone B : précipitation continue de $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$. Zone C : précipitation discontinue de $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$ lamellaire [83].

I.2.3.3-Résistance à la corrosion des alliages Pb-Ca-Sn

Les alliages à faible valeur r (c'est-à-dire à forte concentration de calcium et à faible teneur en étain) ont une structure à grains fins. La figure.I.11 montre la corrélation entre la vitesse de corrosion et la teneur en calcium pour les alliages Pb-Ca-Sn avec une teneur en Sn de 0,5 ou 1,5 % [84]. Avec l'augmentation de la teneur en calcium dans l'alliage, la valeur r diminue et la vitesse de corrosion augmente. Lorsque la teneur en Sn est augmentée de 0,5 à 1,5 %, la valeur r augmente de 7,1 à 21,4 à la composition de la phase péritectique de l'alliage ternaire et la vitesse de corrosion diminue.

La figure.I.12 présente une micrographie du CL formé sur les épines de plaques tubulaires en alliage Pb-0,09 % Ca-0,3 % Sn ($r = 3,33$) [84]. La batterie souffrait de l'effet PCL-1 et avait une faible capacité. L'image présente un CL épais avec des fissures parallèles à la surface de la colonne vertébrale, qui altèrent le contact CL|PAM. L'apparition de ces fissures peut être attribuée à la faible résistance au fluage (30 h à 20,7 MPa). Il s'agit d'une valeur inférieure de plus d'une grandeur à la résistance au fluage la plus élevée mesurée pour les alliages Pb-Ca-Sn.

La micrographie de la Figure.I.12 montre que la faible résistance au fluage de l'alliage étudié permet la fissuration non seulement du CL mais aussi de l'alliage lui-même, ce qui ouvre la voie à une pénétration profonde de la corrosion dans le métal en vrac. Ainsi, outre une résistance élevée à la corrosion, les alliages de grille doivent également avoir une résistance

élevée au fluage pour pouvoir garantir une longue durée de vie de la batterie. Pour ce faire, les alliages doivent avoir une valeur r plus élevée.

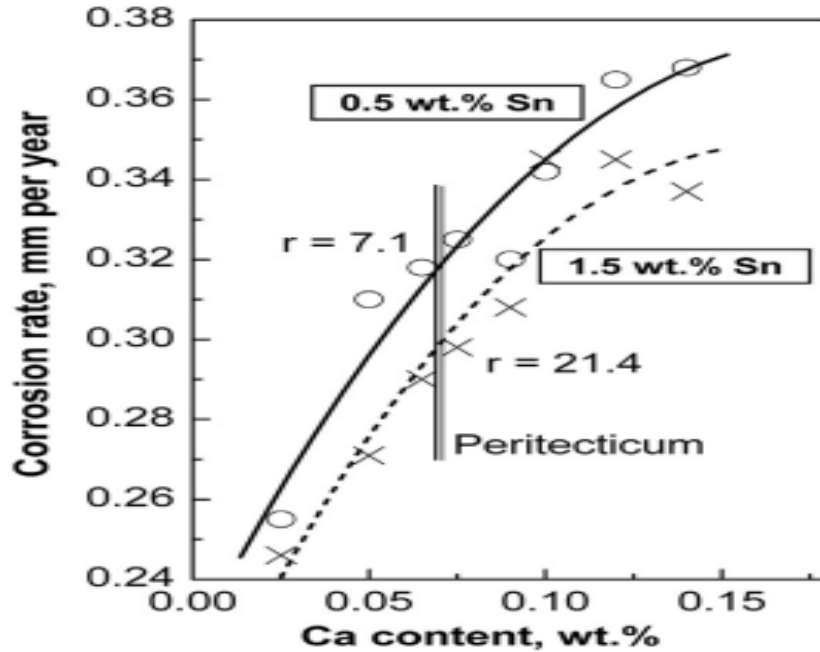


Figure.I.11: Corrélation entre la vitesse de corrosion et la teneur en Ca pour les alliages Pb-Ca-Sn avec deux concentrations différentes de Sn (0,5 ou 1,5 % Sn). [84].

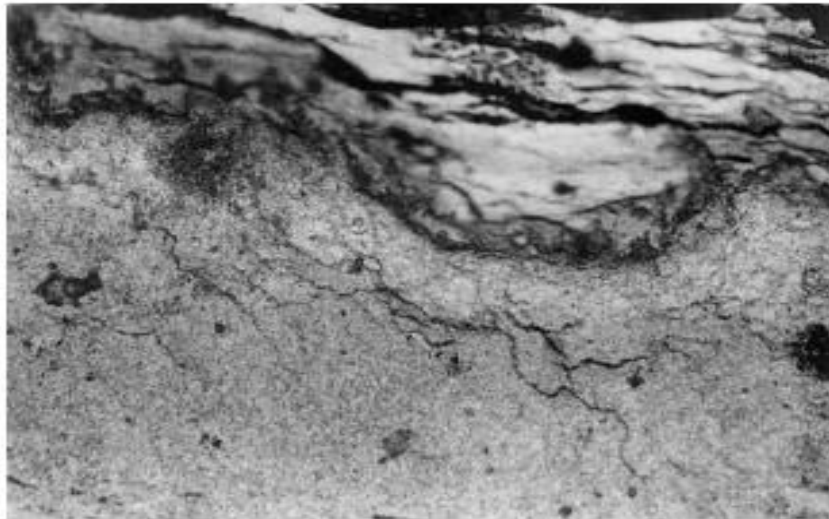


Figure.I.12: Micrographie de la couche de corrosion formée sur un alliage coulé de colonne vertébrale Pb-0,09 % Ca-0,3 % Sn. Grossissement 160x [84].

La figure .I.13 présente l'évolution de la vitesse de corrosion et de la vitesse de dégagement d'oxygène en fonction de la teneur en étain dans les alliages Pb-0,08 % Ca lors du

vieillessement [83]. Avec l'augmentation de la teneur en étain, les taux de corrosion et de dégagement d'oxygène diminuent. La vitesse de corrosion dépend de la vitesse d'évolution de l'oxygène lorsque ce dernier diffuse à travers le CL vers la surface métallique et l'oxyde.

La figure .I.13 montre que la présence d'étain dans l'alliage augmente le surpotentiel d'évolution de l'oxygène et réduit ainsi la vitesse de son évolution et donc le flux d'oxygène accédant au metal.

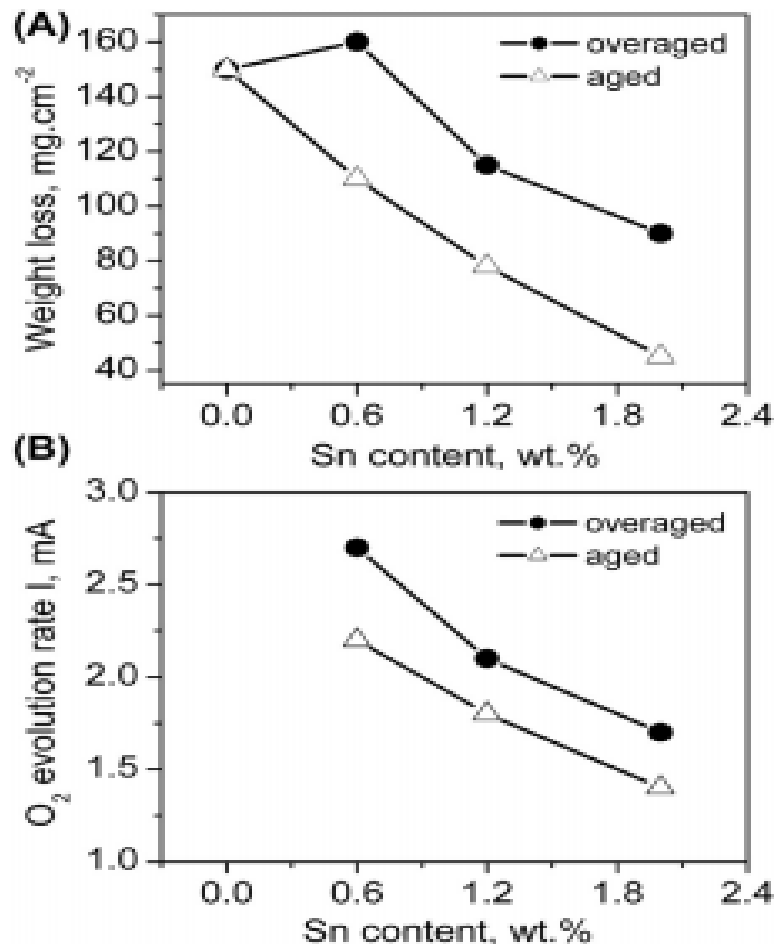


figure .I.13: A) Perte de poids et (B) évolution en oxygène en fonction de la teneur en Sn (X) pour les alliages Pb-0,08%Ca-X%Sn après 5 jours d'oxydation en conditions de surcharge : +1,5 V (vs. Hg/Hg₂SO₄), 5M H₂SO₄, 50°C [83].

Il ressort des données de la Figure.I.13 que le vieillissement des alliages Pb-Ca-Sn affecte fortement la vitesse de corrosion. Les alliages vieillis subissent des pertes de métal plus importantes dues à la corrosion. La vitesse de la réaction de dégagement d'oxygène augmente également dans les alliages vieillis. Pendant la surcharge, la teneur en étain dans les particules de (Pb_{1-x}Sn_x)₃Ca précipitées augmente aux dépens de la concentration réduite en étain dans les particules de plomb. Cela conduit à une réduction de la résistance à la corrosion des particules

pendant le processus de survieissement. Avec la diminution de la teneur en Sn dans les particules de plomb, le surpotentiel de dégagement d'oxygène est abaissé, ce qui facilite la réaction de dégagement d'O₂ (Figure.I.13 B). Par conséquent, le flux d'oxygène dans le CL est augmenté, induisant des contraintes mécaniques qui provoquent la fissuration ou le pelage de parties du CL. Les résultats expérimentaux ci-dessus suggèrent que l'évaluation de la résistance à la corrosion des alliages de plomb pour les grilles de batterie devrait également tenir compte de l'influence du vieillissement sur le taux de corrosion car la batterie plomb-acide est un produit à longue durée de vie.

I.2.3.4- Propriétés électrochimiques des alliages Pb-Ca-Sn.

Lorsque les alliages plomb-calcium ont été adoptés pour la fabrication de grilles de batterie positives, certains effets défavorables ont été observés, notamment (1) une très faible acceptation de charge des batteries pendant la charge à tension constante (1,1-1,3 V vs. Hg/Hg₂SO₄);(2) réduction significative de la tension de décharge de la batterie lorsque les plaques positives ont été séchées à des températures supérieures à 80 ° C après formation ou lorsque les batteries ont été stockées pendant une longue période de temps (c'est-à-dire thermopassivation ou passivation de stockage); et (3) décharge très faible puissance de la batterie lorsqu'elle est maintenue dans des conditions flottantes (à des potentiels de plaque positifs de 1,1 à 1,3 V par rapport à Hg/Hg₂SO₄). Ces phénomènes se sont avérés être le résultat de la formation sur la surface de la grille d'une couche de tet-PbO dont les propriétés électriques ont déterminé le comportement des plaques positives [85-87]. Il a été établi que des ajouts d'étain au plomb pur ou aux alliages plomb-calcium amélioreraient sensiblement l'acceptation de charge des plaques positives. C'est pourquoi ce phénomène a été appelé effet Sn-free [86]. Les ajouts d'étain aux alliages Pb-Ca et Pb-faible teneur en Sb ont supprimé de manière significative à la fois la thermopassivation et la passivation de stockage [69.87,88]. Cela s'est avéré être dû au fait que l'étain empêchait la formation de une couche passive de tet-PbO sur la surface de la grille à des potentiels plus positifs que +1,0 V par rapport à l'électrode Hg/Hg₂SO₄. Une couche électroconductrice de PbO_n s'est formée à la place.

La Figure.I 14 présente l'épaisseur de la couche de tet-PbO formée sur des alliages Pb-0,08 % Ca vieillis et survieillis, après 7 jours d'oxydation à +0,7 V (vs. électrode Hg/Hg₂SO₄) dans une solution H₂SO₄ 1 M à température ambiante, en fonction de la teneur en Sn dans l'alliage [83]. L'épaisseur maximale de la couche de PbO est atteinte à un niveau de 0,6 % de Sn et la vitesse de sa formation diminue rapidement avec une nouvelle augmentation de la teneur en Sn, pour s'arrêter complètement dans l'alliage avec 1,8 % Sn. La couche de PbO formée sur

les électrodes vieilles est beaucoup plus épaisse car cette couche se forme pendant le temps de vieillissement avant la polarisation.

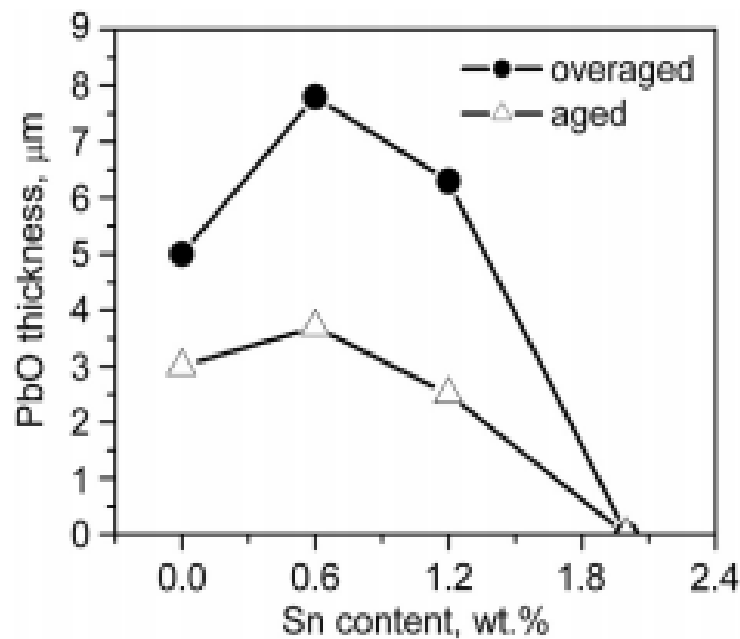


Figure.I.14: Épaisseur de la couche de PbO formée sur les alliages Pb-Ca-Sn après oxydation pendant 7 jours dans des conditions de décharge profonde : +0,7 V, 0,5 M H₂SO₄, température ambiante [83]

Les alliages plomb-calcium-étain ci-dessus conviennent au laminage en bandes minces. La bande est ensuite expansée ou découpée en grilles. La production industrielle de telles grilles peut être réalisée à un rythme élevé et leurs propriétés permettent d'obtenir une durée de vie des batteries comparable à celle des batteries à grilles plomb-antimoine.

I.2.3.5-Influence des additifs d'alliage de grille sur l'activité électrochimique des liants

PbO₂

Lorsque l'alliage plomb-antimoine couramment utilisé pour les grilles positives des batteries plomb-acide a été remplacé par l'alliage plomb-calcium, la durée de vie des batteries a considérablement diminué. De toute évidence, l'antimoine a influencé le comportement électrochimique du PbO₂. L'une des hypothèses était qu'il a affecté l'hydratation des particules de PbO₂.PbO(OH)₂. Cette hypothèse a été vérifiée par l'oxydation d'alliages Pb-Sb avec une teneur différente en antimoine et en déterminant la teneur en eau dans la couche anodique de PbO₂ formée. Les résultats obtenus de ces investigations sont présentés à la Figure .I.15 [89].

Plus la teneur en antimoine dans l'alliage est élevée, plus le degré d'hydratation de la couche de corrosion obtenue est élevé, c'est-à-dire que le volume des zones de gel dans la

couche de dioxyde de plomb augmente en raison de l'incorporation d'ions antimoine dans sa structure. Ces résultats indiquent que l'antimoine augmente le degré d'amorphisation de la couche de PbO_2 , ce qui est également confirmé par les données XRD pour la couche anodique [89]

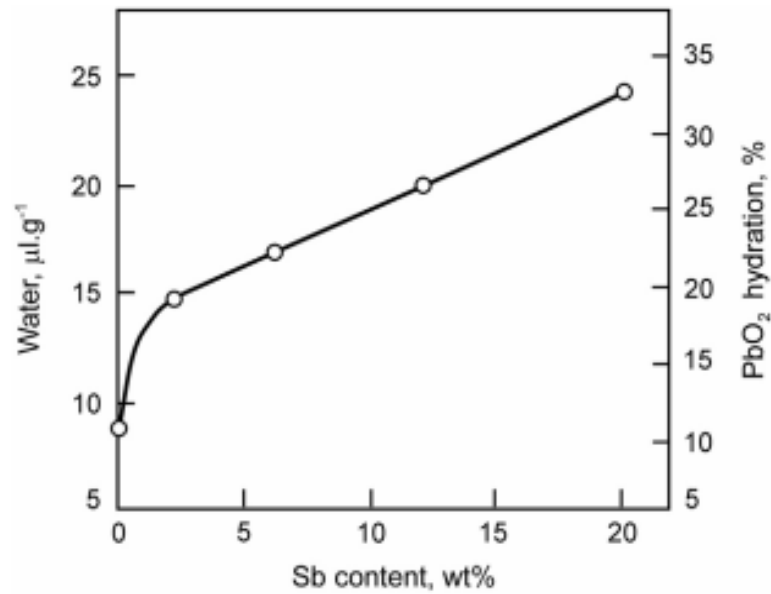


Figure.I.15: Teneur en eau dans la couche anodique (mesurée en microlitres d'eau par gramme d'échantillon), formée à +1,50 V de polarisation potentiostatique sur des électrodes plates, en fonction de la teneur en antimoine de l'alliage [89]

CHAPITRE II

SYSTEMES

D'ELECTRODES DURANT

LA POLARISATION DU

PLOMB

II. Systemes d'électrodes durant la polarisation du plomb dans H_2SO_4

Le moyen le plus efficace pour identifier les différents systèmes d'électrodes s'est avéré être l'application d'une polarisation potentiostatique suivie d'une analyse par diffraction des rayons X du dépôt anodique obtenu. En utilisant des techniques combinées de DRX et d'analyse chimique, nous avons déterminé la composition de phase de la couche anodique formée à différents potentiels d'électrode entre les régions $Pb/PbSO_4$ et $PbO_2/PbSO_4$ [90-92].

La figure II. 1 présente la relation entre l'intensité relative des raies de diffraction caractéristiques et le potentiel de chacune des phases de la couche anodique formée lors de l'oxydation potentiostatique du plomb en solution 1-N H_2SO_4 . Les raies de diffraction caractéristiques de tet-PbO ($d = 3,12$ et $2,79 \text{ \AA}$) coïncident avec celles de α - PbO_2 ($d = 3,12 \text{ \AA}$) et β - PbO_2 ($d = 2,79 \text{ \AA}$). Par conséquent, l'analyse XRD a été combinée avec l'analyse chimique. Ce dernier a prouvé que le PbO_2 se formait à des potentiels plus positifs que $+0,95 \text{ V}$ (vs. électrode Hg/Hg_2SO_4) [90-92].

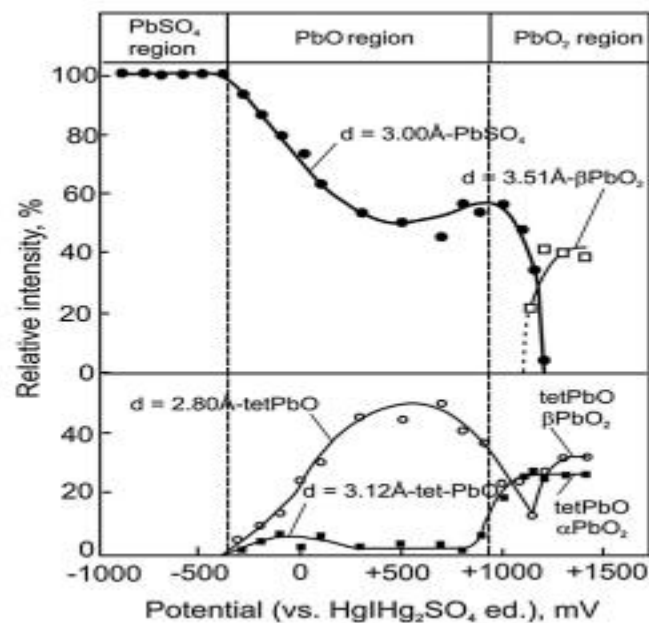


Figure.II.1: Intensité relative des raies de diffraction des rayons X pour différentes phases dans la couche anodique formée sur le plomb dans une solution de H_2SO_4 1 N en fonction du potentiel d'oxydation (vs. Hg/Hg_2SO_4) [90-92].

Les résultats DRX de la Figure.II.1 et des résultats de l'analyse chimique, il a été conclu que trois systèmes d'électrodes se forment lors de la polarisation anodique d'une électrode de Pb dans une solution de H_2SO_4 , qui sont présentés schématiquement sur la Figure.II.2.[92]

(i) Le système d'électrode de sulfate de plomb ($Pb/PbSO_4$). Il est stable de -0.97 V jusqu'à -0.40 V , un intervalle qui termine le " potentiel de la région de $PbSO_4$ " ;

(ii) Le système d'électrode d'oxyde de plomb/ sulfate de plomb (Pb/PbO/PbSO_4). Il est stable de -0.40 V jusqu'à $+0.95$ V, et connu comme le " potentiel de la région de PbO " ;

(iii) Le système d'électrode de bioxyde de plomb (Pb/PbO_2). Celui-ci a lieu vers 0.95 V, contient α - et β - PbO_2 et nommé "potentiel de la région de bioxyde de plomb".

Les trois systèmes d'électrodes se forment lors de la polarisation anodique d'une électrode de Pb dans une solution de H_2SO_4 , qui sont présentés schématiquement sur la Figure. II.2 [92].

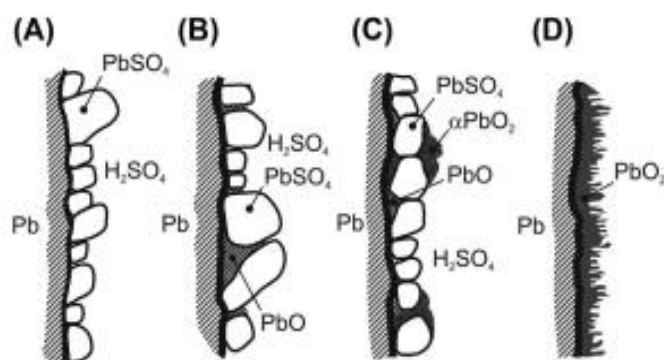


Figure.II.2: Représentation schématique des systèmes anodiques. (A) Système d'électrodes Pb/PbSO_4 formé dans la région de potentiel PbSO_4 ; (B) Système Pb/PbO/PbSO_4 formé dans la région de potentiel PbO ; (C) système d'électrodes formé à $0,95$ V, c'est-à-dire entre les régions de potentiel PbO et PbO_2 ; et (D) système Pb/PbO_2 formé dans la région de potentiel PbO_2 [92].

Chacun des systèmes d'électrodes ci-dessus a ses propres propriétés spécifiques déterminées par les phases constituant le système d'électrodes respectif. Le système Pb/PbO/PbSO_4 se forme à la fois lors de la polarisation potentiostatique et galvanostatique des électrodes, mais la part relative des couches PbO et PbSO_4 dépend du mode de polarisation.

L'existence des trois régions potentielles ci-dessus a été confirmée par des études des caractéristiques de voltampère en régime permanent d'une électrode de plomb dans une solution de H_2SO_4 1 N [93]. La Figure.II.3 montre les résultats expérimentaux obtenus après polarisation potentiostatique pendant 72 h.. En solution acide, les systèmes d'électrodes Pb/PbSO_4 et $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$ sont thermodynamiquement stables, alors qu'en milieu alcalin le système Pb/PbSO_4 ne se forme pas. La formation du système d'électrodes Pb/PbO/PbSO_4 est donc liée à la structure spécifique du dépôt anodique. De nombreux efforts de recherche se sont concentrés sur l'étude de cette structure.

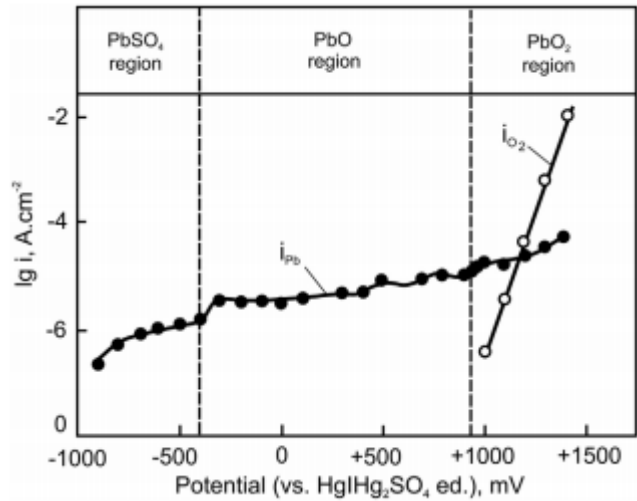
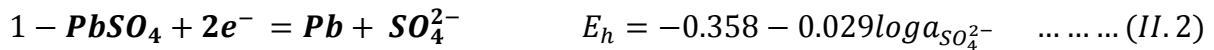


Figure.II.3 : Courbe tension/courant d'une électrode de plomb dans une solution H2SO4 1N après 72 h de polarisation potentiostatique à chaque potentiel[93].

II.1- Système d'électrode de sulfate de plomb Pb/PbSO4/H2SO4

II.1.1-Processus d'électrode à la surface du Pb

Les réactions suivantes se déroulent sur une électrode de plomb immergée dans une solution H2SO4 :



2- L'acide sulfurique se dissocie en deux étapes, qui peuvent être exprimées par les équations suivantes:



Où

$$\log(a_{SO_4^{2-}} / a_{HSO_4^-}) = -1.92 + pH \quad \dots \dots \dots (II.5)$$

L'équation (II.5) montre qu'à pH < 1, les ions HSO4- participent à la réaction avec Pb2+, tandis qu'à pH > 1, les ions SO42- sont prédominants dans la solution.

3. Compte tenu des ions HSO4-, le potentiel d'équilibre de l'électrode Pb/PbSO4 déterminé sur des données thermodynamiques est:



$$E_h = -0.302 - 0.029pH - 0.292 - 0.029\log a_{HSO_4^-} \dots \dots \dots (II.6)$$

Le potentiel d'équilibre dépend du pH, comme le montre le diagramme E_h/pH de la Figure. II.4.

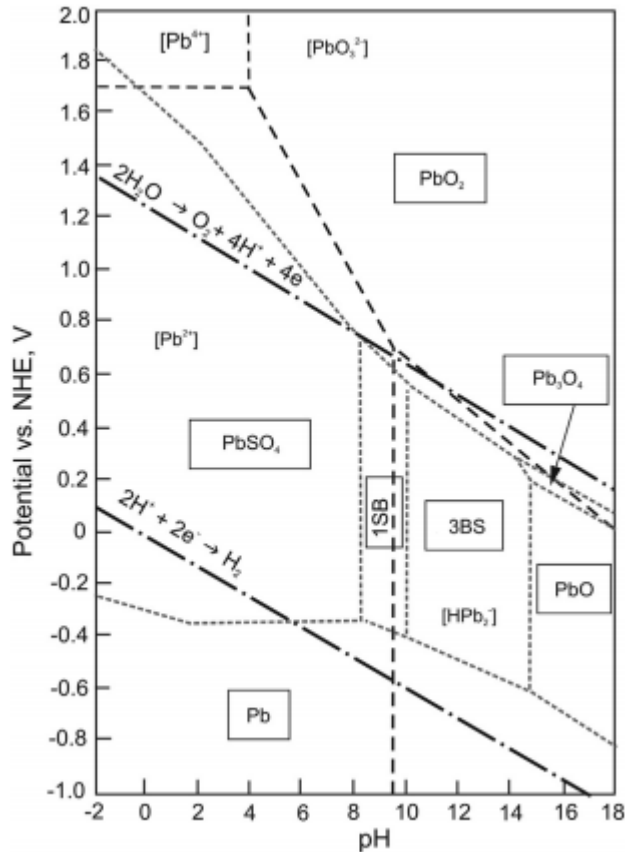


Figure.II.4: Diagramme potentiel/pH du système Pb/H2SO4/H2O à 25°C en présence d'ions sulfate à activité unitaire [94].

4. Le diagramme de Pourbaix de la Figure.II.4 montre qu'en plus de la réaction Pb/PbSO4, un dégagement d'hydrogène a également lieu à la surface du plomb:

$$2H^+ + 2e^- = H_2 \quad E_h = -0.059pH - 0.029\log P_{H_2} \dots \dots \dots (II.7)$$

où P_{H_2} est la pression d'hydrogène

Il existe une différence de potentiel d'environ 0,3 V entre les électrodes Pb/PbSO4 et H2/H+. Cela signifie que le potentiel d'une électrode de plomb immergée dans une solution de H2SO4 est un potentiel d'équilibre. Les relations courant/potentiel pour les électrodes ci-dessus sont présentés à la Figure. II.5 [95]

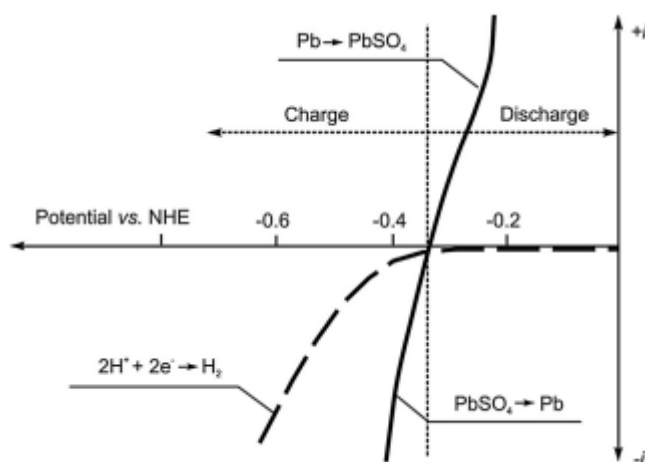


Figure.II.5 : Courbes courant/potentiel de polarisation des électrodes Pb/PbSO_4 et H_2/H^+ en solution H_2SO_4 [95].

L'oxydation électrochimique du Pb et la réduction du PbSO_4 procèdent avec une légère polarisation, c'est-à-dire que l'électrode est presque réversible. L'électrode à hydrogène est fortement polarisée, de sorte que le potentiel d'évolution de H_2 a des valeurs plus négatives que le potentiel de réduction de PbSO_4 . Ce comportement du système d'électrodes $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (H_2/H^+) l'a rendu approprié pour être utilisé comme l'une des électrodes dans la cellule plomb-acide.

Dans la discussion suivante, l'électrode H_2/H^+ sera incluse (entre parenthèses) uniquement lorsqu'elle affecte le comportement de l'électrode Pb/PbSO_4 .

La période pendant laquelle le système d'électrodes Pb/PbSO_4 peut donner ou accepter du courant dépend de la capacité des phases Pb et PbSO_4 à échanger librement des ions entre elles. Cet intervalle de temps définit la capacité de l'électrode Pb. Afin d'obtenir une capacité élevée, l'électrode Pb est transformée en une masse poreuse avec une surface active d'environ $0,4\text{-}0,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [95].

II.1.2- Processus élémentaires d'oxydation anodique du Pb et la formation de la couche cristalline de PbSO_4

Pour étudier les processus ci-dessus, une électrode de plomb a été polarisée en balayant le potentiel linéairement dans un intervalle de potentiel étroit des deux côtés du potentiel d'équilibre de l'électrode Pb/PbSO_4 . La Figure.II.6 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés sur le balayage du potentiel positif (anodique), le courant d'oxydation du Pb augmente en raison de la réaction électrochimique de formation des ions Pb^{2+} . Lorsque le balayage est porté à des potentiels plus positifs, une couche de PbSO_4 se forme sur la surface de l'électrode et un pic apparaît dans la courbe de courant. Cette couche de sulfate de plomb

exerce un effet de passivation sur l'électrode, et par conséquent, le courant diminue rapidement. Au cours du balayage cathodique ultérieur, la couche solide de PbSO_4 est réduite en Pb , produisant un pic de courant cathodique (Figure. II.7A). [96].

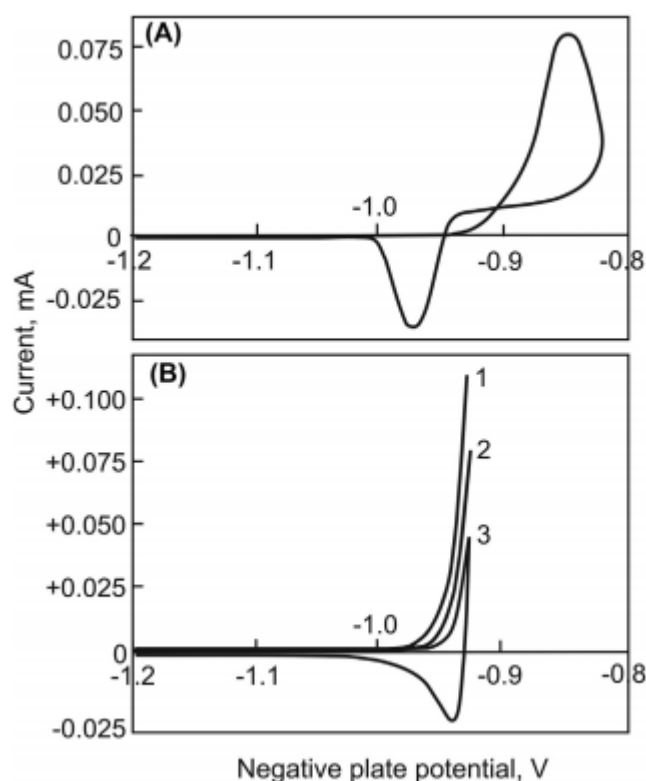


Figure.II.7 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur la polarisation d'une électrode à disque rotatif Pb mécaniquement polie (surfaces = $0,2 \text{ cm}^2$) dans une solution désoxygénée de H_2SO_4 1 M à une vitesse de balayage de 30 mV s^{-1} . (A) vitesse de rotation 24 tr/min ; (B) vitesse de rotation 40 rpm (courbe 1), 16 rpm (courbe 2) et 0 rpm (courbe 3). Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ [96].

II.2- Système d'électrode $\text{Pb}/\text{PbO}/\text{PbSO}_4$

II.2.1- Mécanisme de croissance de PbO

Le système d'électrode $\text{Pb}/\text{PbO}/\text{PbSO}_4$ est formé lorsqu'une électrode en plomb est immergée dans H_2SO_4 et polarisée dans l'intervalle de potentiel : -0.40 à $+ .95 \text{ V}$ par rapport au électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Pavlov et Iordanov [97]. ont étudié la relation entre l'épaisseur des couches de PbO et PbSO_4 et la quantité d'électricité passée à travers le système. Il a été établi, qu'une couche de PbSO_4 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 $\text{PbO}.\text{PbSO}_4$ est courte. Ces observations confirment qu'un tet-PbO est localisé sous la

couche de PbSO_4 et que la membrane de PbSO_4 isole PbO du contact avec l'acide sulfurique de la solution.

Après l'apparition de PbO , sa croissance devient le processus prédominant dans la couche anodique. La quantité de PbO.PbSO_4 n'est pas fortement changée, et son effet sur le processus de déposition anodique peut par conséquent être négligé.

Par analyse avec RX en mesurant le rapport des phases dans les couches comme fonction de la quantité d'électricité passée il a été montré qu'en général, l'épaisseur de la couche de PbO augmente régulièrement. Cette observation indique que la conductivité ionique est assurée par les ions O^{2-} et non par les ions Pb^{2+} [97].

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

Le mouvement des ions O^{2-} à travers le réseau de PbO peut procéder soit par mécanisme des lacunes, soit par mouvement interstitiel. Thompson et Strong [98] ont établi que l'énergie d'activation de l'oxydation thermique de Pb est approximativement 1.0 eV. Cette valeur indique que le mouvement des ions O^{2-} à travers l'oxyde est par mécanisme des lacunes. Pavlov et Ruevski [99] 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 et donc Pavlov [100] a proposé que le transport des ions O^{2-} dans la couche de PbO formée par oxydation électrochimique procède aussi via le mécanisme des lacunes. Ce mécanisme est présenté dans la figure. II. 8.

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

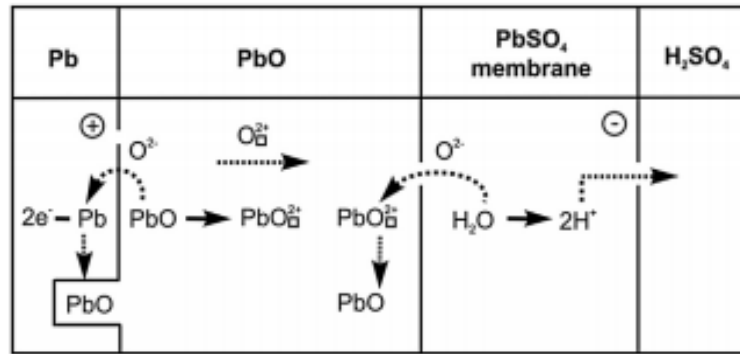


Figure. II. 8: Schéma réactionnel des processus élémentaires ayant lieu due au passage de courant à travers la couche anodique formée dans le domaine de potentiel de l'oxyde de plomb pendant l'oxydation dans H₂SO₄ [100].

Puisque le volume molaire du PbO est plus grand que celui de Pb, des stresses mécaniques sont initiées à l'interface avec le PbSO₄. Sous l'influence de ces stresses, quelques cristaux de PbSO₄ sont déplacés, les pores entre eux sont élargies et H₂SO₄ pénètre dans la couche de PbSO₄. Lorsque l'acide sera en contact avec la surface de PbO, la dissolution d'oxyde commence et PbSO₄ est déposé. Les cristaux de PbSO₄ développés réduisent la section des pores et la solution devient alcaline. De cette manière, que les cristaux de PbSO₄ croissent en faveur de la dissolution partielle de la couche de PbO [97].

II.2.2- Les oxydes intermédiaires de Pb

II.2.2.1- stœchiométrie

Anderson et Sterns[101] ont suivi les phases intermédiaires formées durant l'oxydation de tet-PbO avec l'oxygène à 310 °C pour des temps de réaction différents ainsi que durant la désintégration de PbO₂ à 300-330 °C sous vide ou en azote. Ces températures sont relativement basses ce qui permet l'étude des altérations structurales lentes avant l'établissement de l'équilibre. Les oxydes intermédiaires sont présentés sur le schéma de la figure.II.9.

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

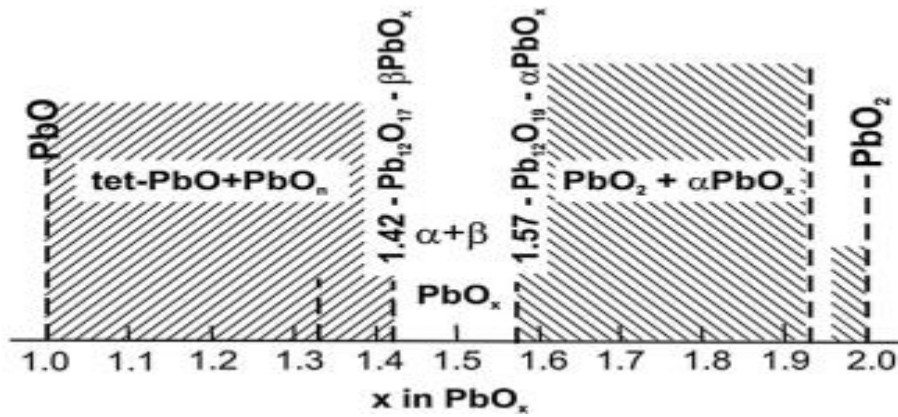


Figure.II. 9 : Schéma du diagramme des oxydes intermédiaires dans le domaine PbO-PbO₂

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

Tet-PbO possède une structure sous forme de couches (figure.II.10a). Les cellules élémentaires contiennent toutes les deux des couches de Pb et d'oxygène ainsi que des couches vides. Dans le cas de PbO_n (figure.II.10b), 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 figure.II.10c.

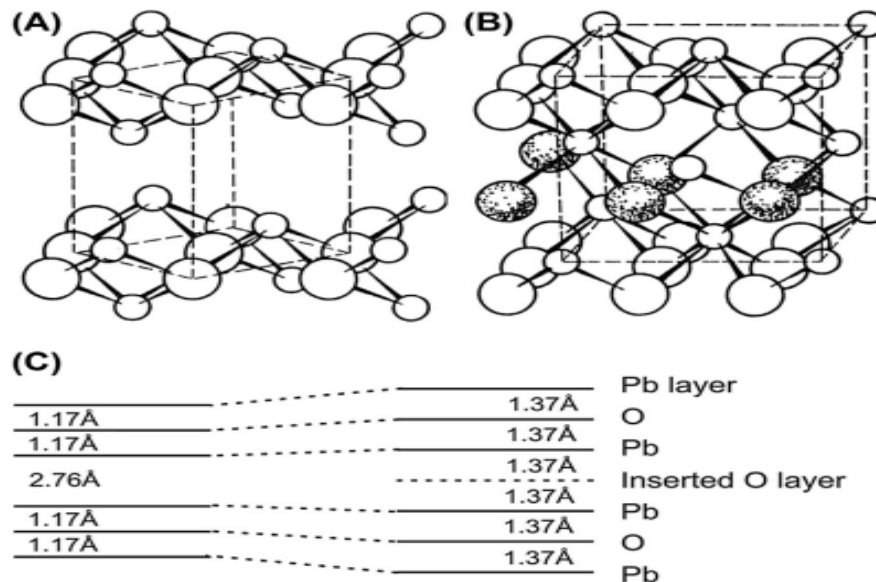


Figure.II.10: Relation entre la structure et la cellule élémentaire de tet-PbO et les oxydes pseudo-cubiques. (a) Structure de tet-PbO ; (b) Structure de l'oxyde pseudo-cubique, montrant des couches d'oxygène intercalées et un changement de la coordination autour de Pb et O ; (c) Séquence et les changements dimensionnels principaux [101]

II.2.2.2.- Conductivité électrique

Lappe [102] [39] a préparé des oxydes de plomb avec différentes teneurs en oxygène par pulvérisation à l'arc électrique dans des atmosphères oxygène-argon de différents rapports de gaz. Figure II.11 montre la relation entre la conductivité de l'oxyde et la teneur en oxygène du mélange. Les résultats montrent que le PbO_2 a une conductivité élevée de $10^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Lorsque la teneur en oxygène dans le mélange gazeux est réduite en dessous de 25 %, les oxydes de plomb avec une valence inférieure se forme et la conductivité diminue, atteignant une valeur de $10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de tet-PbO. Si le changement indiqué du coefficient stoechiométrique est supposé linéaire, on peut conclure qu'en atteignant une stoechiométrie de 1,4- 1,5, PbO_n aura une conductivité électrique proche de celle de PbO_2 .

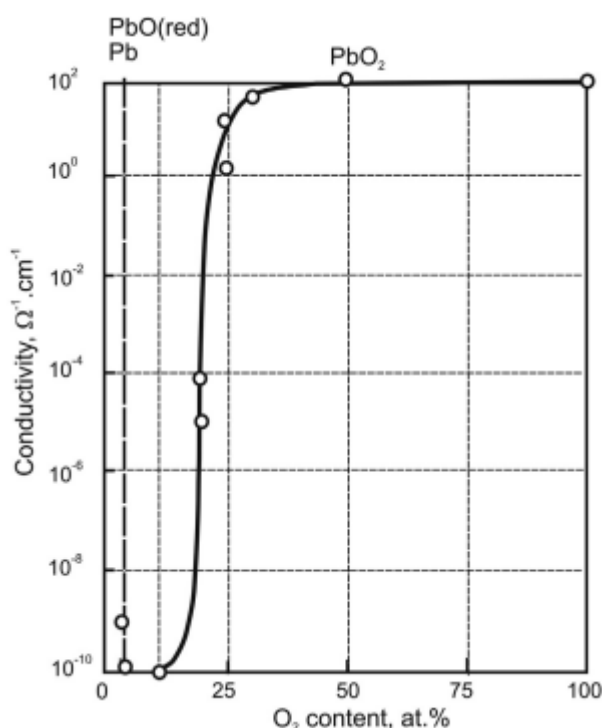


Figure.II.11: Conductivité d'une série de couches d'oxyde de plomb (préparées par pulvérisation cathodique dans différents mélanges d'oxygène et d'argon) en fonction de la teneur en oxygène du mélange gazeux[102].

Les oxydes de plomb étant des semi-conducteurs, leur conductivité dépend des défauts de leur réseau cristallin. Ces défauts dépendent à leur tour de la méthode de préparation des oxydes, c'est-à-dire de l'historique des oxydes. Ce fait a été négligé, ce qui est la raison des différences substantielles dans les données de la littérature pour la conductivité spécifique des oxydes de plomb.

II.3-Le système d'électrodes Pb/PbO₂/PbSO₄

II.3.1-Propriétés physicochimiques du PbO₂

II.3.1.1-Polymorphisme

Kameyama et Fukumoto ont établi que, β -PbO₂, une deuxième modification cristalline du dioxyde de plomb existe également, à savoir le α -PbO₂ [103]. La cellule unitaire de α -PbO₂ formée par dépôt anodique à partir de solutions alcalines est présentée dans la Réf. [104]. Bode et Voss ont établi la présence de α -PbO₂ dans la masse active des plaques positives des batteries au plomb [105]. Des méthodes ont été développées pour la préparation des deux modifications cristallines de PbO₂ à l'état pur [106]. La figure.II.12 montre les modèles de cellule unitaire pour α -PbO₂ et β -PbO₂, respectivement [107].

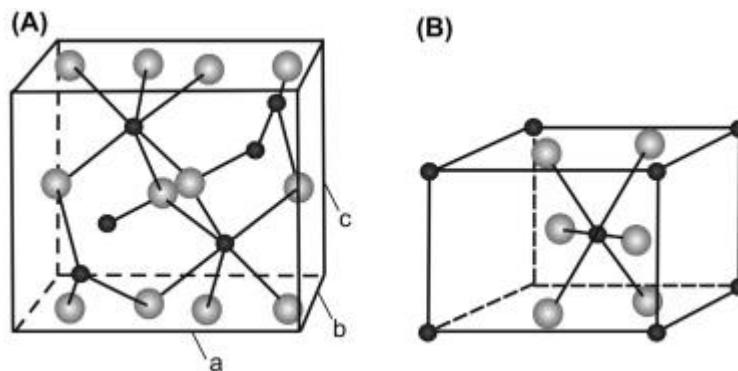


Figure.II.12: Cellules unitaires des cristaux de (A) α -PbO₂ et (B) β -PbO₂[107].

α -PbO₂ cristallise dans le système orthorhombique avec une structure similaire à celle de la Columbite avec des axes de réseau : $a = 4,938 \text{ \AA}$; $b = 5,939 \text{ \AA}$; $c = 5,486 \text{ \AA}$

Les ions plomb sont fixés au centre de l'octaèdre et sont entourés chacun de six ions oxygène à une distance de $2,16 \text{ \AA}$ (Fig.II.13).

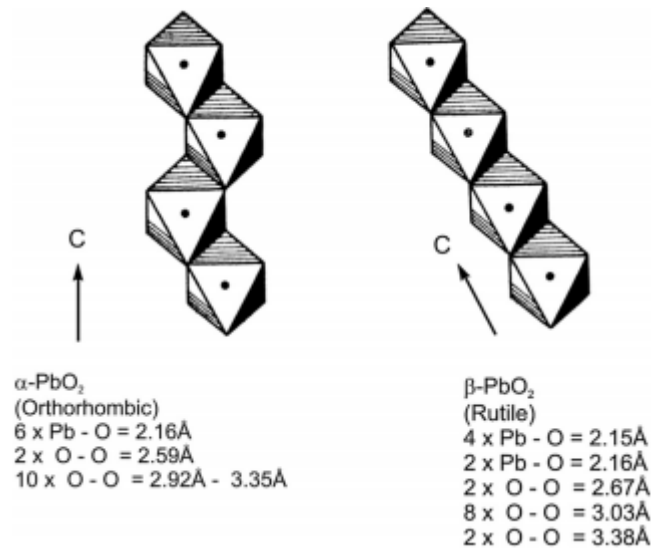


Figure.II.13 : Entassement octaédrique dans des cristaux de α -PbO₂ et β -PbO₂ [108].

Les cristaux de β -PbO₂ ont une cellule élémentaire tétragonale de type rutile d'axes :

$$a = 4,945 \text{ \AA} ; b = 3,378 \text{ \AA}$$

Cette structure comprend également des ions plomb positionnés au centre d'octaèdres déformés.

Dans le cas de β -PbO₂, les octaèdres voisins se touchent par les cotés opposés, qui donne une formation des chaînes d'octaèdres linéaires. Chaque chaîne est connectée à la suivante par des angles communs. Dans le cas de α -PbO₂, les octaèdres voisins se touchent non par les cotés opposés de manière à obtenir des chaînes en zigzag. Comme avec β -PbO₂, chaque chaîne est connectée avec la suivante par des angles communs. Les deux modifications ont approximativement des distances Pb-O égales. A partir de cette comparaison, il semble que la différence dans la structure cristalline est due essentiellement à l'arrangement des octaèdres dans les chaînes. Dans les cas de β -PbO₂ tétragonale, des couches d'oxygène bien définies sont observées qui résultent évidemment du mouvement des ions oxygène dans ce réseau cristallin qui est plus grand que celui α -PbO₂.

Des valeurs expérimentales de la densité de PbO₂ sont données au tableau II.1 [109]. On remarque de ce tableau que la densité de α -PbO₂ est plus grande que celle de β -PbO₂.

Le tableau montre aussi que PbO₂ dans la masse active possède substantiellement plus basse densité que celle du dépôt cristallin formé par oxydation électrochimique dans des solutions contenant des ions de Pb. que Micka et ses collaborateurs [110] proposent la présence de PbO₂ amorphe. La formation d'une troisième modification amorphe de PbO₂ dans la masse active de

la plaque positive des accumulateurs au plomb a été établie par Kordesch [111-113].

Tableau II.1: Densité de α -PbO₂ et β -PbO₂ [110].

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

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

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

| Substance | masse molaire (g/mol) | Densité (g/cm ³) | Résistance électrique (Ω /m) |
|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|
| Pb | 207.2 | 11.34 | 2×10^{-7} |
| PbO (rouge) | 223.2 | 9.35 | 10^{13} - 10^{14} |
| PbO (Jaune) | 223.2 | 9.64 | 10^{12} |
| Pb ₃ O ₄ | 685.6 | 9.1 | 9.6×10^9 |
| α PbO ₂ | 239.2 | 9.1-9.4 | 10^{-5} - 10^{-6} |
| β PbO ₂ | 239.2 | 9.1-9.4 | 10^{-5} - 10^{-6} |
| PbSO ₄ | 303.25 | 6.1-6.4 | - |
| H ₂ O | 18.02 | 0.997 | $\approx 10^{4a}$ |

II.3.1.2-Propriétés des semi-conducteurs

Le dioxyde de plomb est un semi-conducteur dégénéré de type n. Ces types de semi-conducteurs ont une telle concentration de défauts que le niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction. Mindt [108]. a déterminé qu'environ 0,4 eV des niveaux d'énergie dans la bande de conduction sont occupés par des électrons libres, ce qui rend les propriétés électriques du PbO_2 assez similaires à celles des métaux. Il a également étudié les propriétés électriques de $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$. La figure.II.14 présente la dépendance de la résistance électrique spécifique (c'est-à-dire la résistivité, r), la mobilité (m) et la densité de porteurs (n) sur l'épaisseur de la couche de PbO_2 . Les résultats indiquent que la densité de porteurs dans $\alpha\text{-PbO}_2$ est supérieure à celle dans la forme cristalline de $\beta\text{-PbO}_2$. La mobilité des porteurs de $\beta\text{-PbO}_2$ est supérieure d'environ 1,5 ordre de grandeur à celle de $\alpha\text{-PbO}_2$. Par conséquent, la résistance spécifique de $\alpha\text{-PbO}_2$ est supérieure à celle de $\beta\text{-PbO}_2$ d'un ordre de grandeur. Il a été établi que les mélanges contenant $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$ ont une résistivité légèrement plus élevée que le $\beta\text{-PbO}_2$ pur.

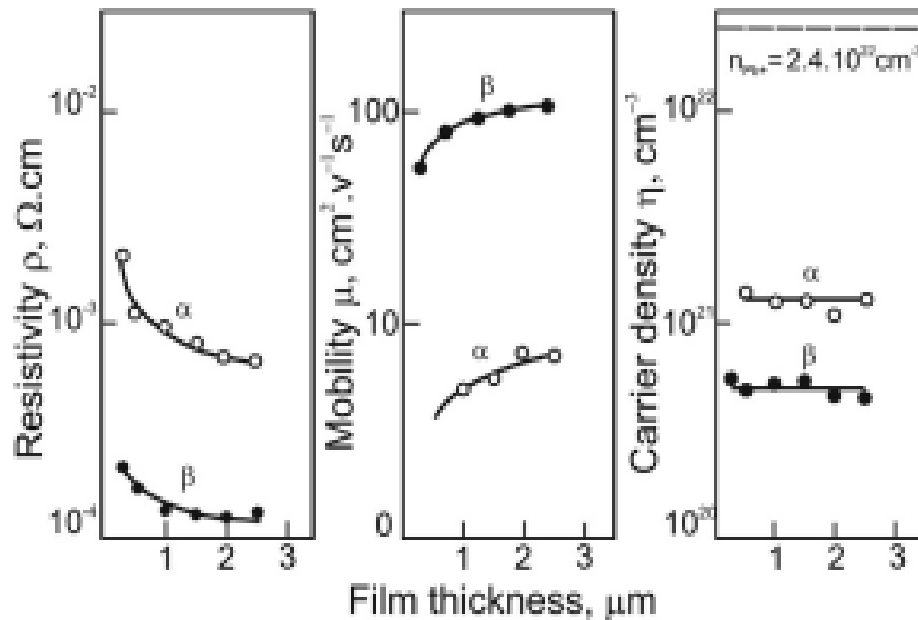


Figure.II.14: Résistivité (r), mobilité (m) et densité de porteurs (n) de $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$ en fonction de l'épaisseur du film [60]

II.3- Les composés de plomb impliqués dans la fabrication et le fonctionnement de la cellule plomb-acide

Avant de discuter des réactions électrochimiques et des potentiels d'électrode du système Pb/H₂SO₄/H₂O, nous ferons un bref aperçu des composés de plomb impliqués dans ce système.

II.3.1- Les Oxydes de plomb

II.3.1.1-Mono oxyde de plomb PbO

L'oxyde de plomb (PbO) existe en deux modifications (polymorphes) : (1) oxyde de plomb tétragonal rouge (tet-PbO) (également appelé α -PbO ou litharge) et (2) oxyde de plomb orthorhombique jaune (orthorhomb-PbO) (également connu sous le nom de β -PbO ou massicot). Le Tet-PbO est stable à basse température et à basse pression. La température de transition du tet-PbO à l'orthorhomb-PbO est de 486-489°C et l'effet thermique de la transition est de 1,35 kJ mol⁻¹. Lorsque l'orthorhomb-PbO est refroidi rapidement, il peut rester inchangé et continuer à exister à basse température. Finalement, il se transforme lentement en tet-PbO sous l'action physique externe. L'oxyde de plomb existe également sous forme amorphe. La quantité de ce dernier dépend du mode de fabrication du PbO.

La cellule (unitaire) élémentaire tet-PbO est présentée à la Fig.II.10. Tet-PbO a une structure en couches bien définie. Les liaisons entre les couches résultent d'interactions Pb-Pb [114]. La structure en couches est parallèle au plan (001). Les couches sont disposées dans une structure sandwich Pb-O-Pb. Au sein du sandwich, chaque ion Pb²⁺ est situé au sommet d'une pyramide PbO₄ et toutes les distances Pb-O sont identiques et égales à 2,32 Å. En première approximation, les ions Pb²⁺ peuvent être considérés comme cubiques tassés. Les ions oxygène utilisent des orbitales hybrides SP₃ pour former des paires d'électrons avec les atomes de plomb [115]. Les liaisons peuvent être considérées comme approximativement covalentes. Cette distribution électronique localisée dans PbO détermine la résistance électrique élevée de ce dernier de 10¹² Ω cm [116].

Tet-PbO a un réseau cristallin avec les paramètres suivants : $a = 3,976 \text{ \AA}$, $b = 3,976 \text{ \AA}$ et $c = 5,023 \text{ \AA}$; densité = 9,35 kg L⁻¹ ; volume spécifique = 0,107 L kg⁻¹ ; volume molaire = 23,9 cm³ mol⁻¹ et capacité calorifique molaire = 45,82 J mol⁻¹ K⁻¹

Orthorhomb-PbO a également une structure en couches; les couches sont constituées de chaînes Pb-O infinies comme le montre la Figure.II.15. Les surfaces des couches sont composées d'ions Pb²⁺ et chaque ion oxygène est entouré de quatre ions plomb. Les couches de

chaîne sont stabilisées par des liaisons de van der Waals [115]. Par conséquent, les cristaux orthorhombiques de PbO sont sujets à l'écaillage. Dans le schéma covalent, les paires d'électrons sont localisées et leur délocalisation nécessite une excitation. Ceci est responsable de la très faible conductivité électrique à l'obscurité de l'orthorhomb-PbO. Voici les paramètres de réseau de la cellule élémentaire : $a = 5,489 \text{ \AA}$, $b = 4,755 \text{ \AA}$ et $c = 5,891 \text{ \AA}$. Le point de fusion du PbO orthorhombique est de 885°C et le point d'ébullition est de 1480°C .

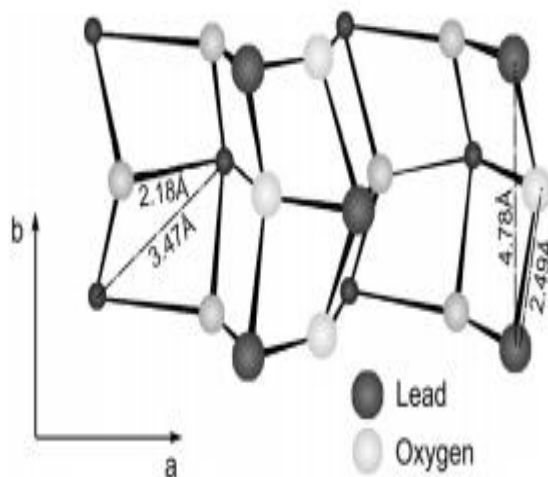


Figure.II.15: Représentation schématique d'une couche de chaînes jaunes de PbO [115].

Soederquist et Dickens [117] ont proposé un mécanisme de transition de l'orthorhomb-PbO en tet-PbO. Il est basé sur le principe de la consommation minimale d'énergie et procède par un mécanisme dans lequel les voisins orthorhomb-PbO les plus proches deviennent les tet-PbO voisins. La transition se poursuit alors sans altération drastique des liaisons ioniques. Les ions oxygène se déplacent plus loin que les ions Pb^{2+} , car les ions plus légers ont des amplitudes de vibration thermique plus prononcées. Ainsi, le sous-réseau de plomb est soumis au moindre changement et est similaire dans les deux modifications PbO.

Ce composé de plomb existe sous deux formes polymorphes : tétragonale (β -PbO) et orthorhombique (α -PbO). La solubilité des deux formes dans l'eau à 25°C est de $0,0504 \text{ g L}^{-1}$ pour α -PbO et $0,1065 \text{ g L}^{-1}$ pour β -PbO [118]. L'oxyde de plomb forme des hydroxydes de plomb, $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $5\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [119,120]. L'oxyde de plomb est hydraté formant $\text{Pb}(\text{OH})_2$, un composé de nature amphotère. Il se dissocie en ions HPbO_2 et $\text{Pb}(\text{OH})$. Dans l'industrie des batteries, l'oxyde de plomb est obtenu par oxydation thermique partielle du plomb et est appelé « oxyde de plomb », car il contient entre 73 % et 85 % de PbO, le reste étant du plomb non oxydé. Le constituant de base de l'oxyde de plomb est le tet-PbO, mais du PbO orthorhombique

est également présent, jusqu'à 5% à 6%. L'oxyde de plomb est utilisé pour la préparation des pâtes pour la production de plaques de batterie au plomb.

II.3.1.2-Minium (Pb_3O_4)

Minium, aussi appelé plomb rouge, est formé lorsque l'oxyde de plomb est exposé à l'air à environ 500°C selon l'équation $3\text{PbO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$

Le plomb rouge cristallise sous la forme d'un système tétragonal et ses paramètres cellulaires élémentaires sont $a = 8,80 \text{ \AA}$, $c = 6,56 \text{ \AA}$. La figure II.16 illustre la coordination des ions dans le réseau cristallin de Pb_3O_4 . Ce dernier contient des octaèdres PbO_6 avec un ion Pb^{4+} au centre et des ions O^{2-} aux pics, qui ne sont liés qu'aux bords opposés. Des chaînes infinies se forment le long de l'axe c , similaires à celles de $\beta\text{-PbO}_2$.

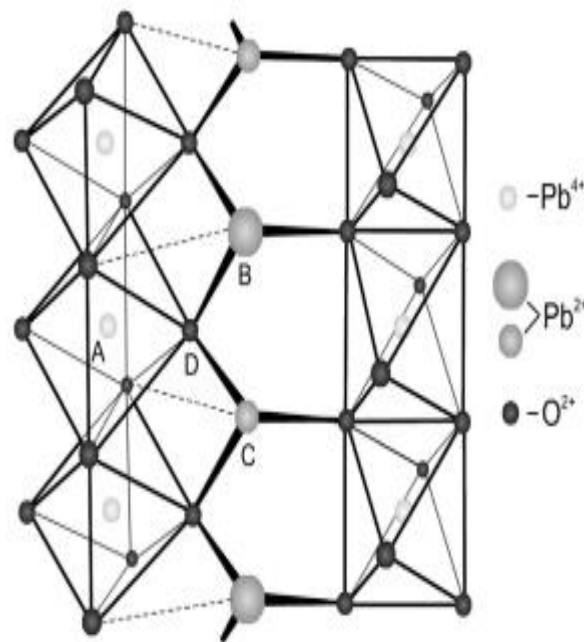


Figure.II.16: Structure cristalline de Pb_3O_4 [121]

Les ions divalents Pb^{2+} relient les chaînes entre elles par coordination avec trois ions oxygène. La liaison Pb^{2+} -oxygène est généralement covalente (seulement 22% à 50% de caractère ionique). Cette structure permet au Pb_3O_4 d'agir comme composé principal avec la valence Pb(II) et Pb(IV) . Ce comportement est mis en évidence lors d'une réaction avec un acide : le plomb rouge se décompose en $\beta\text{-PbO}_2$ (chaînes octaédriques) et un sel de Pb^{2+} .

Le Pb_3O_4 a généralement été signalé comme un oxyde non stoechiométrique. Cependant, les données révèlent la présence d'une région d'homogénéité dans la gamme $\text{PbO}_{1.31}$

à $Pb_{1,33}$. Lorsqu'il est chauffé à 550°C , le Pb_3O_4 dégage de l'oxygène et est converti en PbO . Le plomb rouge se caractérise par les propriétés suivantes : résistivité spécifique $=9,6 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ à ~ 1000 bars, densité $= 9,1 \text{ kg L}^{-1}$, volume spécifique $= 0,110 \text{ L kg}^{-1}$, volume molaire $= 75,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et capacité calorifique molaire $= 45,82 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Pb_3O_4 est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite de $2,18 \text{ eV}$ [122].

II.3.1.3-Dioxyde de plomb (PbO_2)

Il existe sous deux formes structurales polymorphes : orthorhombique (α - PbO_2) et tétragonale (β - PbO_2). Le dioxyde de plomb est de composition non stoechiométrique, PbO_{2-x} , et contient des lacunes d'oxygène. Le PbO_2 est un semi-conducteur dégénéré de type n avec une conductivité de $11.000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [123]. Avec une augmentation de la température de 22 à 84°C , la conductivité du PbO_2 diminue d'environ $0,06\%$ à chaque 1°C . Le dioxyde de plomb est pratiquement insoluble dans l'eau, tandis que dans une solution d'acide sulfurique, il a une solubilité de $0,01 \text{ M L}^{-1}$ à 22°C . PbO_2 est un oxydant puissant et est facilement réduit en Pb_3O_4 et Pb_2O_3 , ainsi qu'en composés non stoechiométriques de formule générale PbO_n ($1 < n < 2$). Les couches superficielles des particules de PbO_2 , lorsqu'elles sont obtenues par voie électrochimique, sont hydratées pour former du $PbO(OH)_2$.

II.3.2- Les Sulfate de plomb

II.3.2.1- Sulfate de plomb ($PbSO_4$)

A température ambiante, ce composé de plomb est généralement orthorhombique, mais à haute température ($>800^{\circ}\text{C}$), il acquiert une forme cristalline cubique. Le sulfate de plomb est isomorphe à $BaSO_4$ et $SrSO_4$. Il est peu soluble dans l'eau : $0,0425 \text{ g L}^{-1}$ à 25°C et $0,056 \text{ g L}^{-1}$ à 40°C . Sa solubilité dans une solution d'acide sulfurique dépend de la concentration de H_2SO_4 . Le sulfate de plomb se forme lors de la décharge et de l'autodécharge des plaques positives et négatives de la batterie. Il réagit avec le PbO pour former des sulfates basiques de plomb [124].

II.3.2.2- Sulfate de plomb monobasique, $PbO.PbSO_4$ (1BS)

C'est une substance cristalline monoclinique constituée de longs cristaux minces. Il se forme lorsque du PbO est mélangé à une solution de H_2SO_4 lors de la préparation de la pâte, dans un intervalle de pH très étroit : $8-15\%$ en poids de H_2SO_4 /oxyde de plomb. Le sulfate de plomb monobasique est également obtenu lors du trempage des plaques durcies dans une

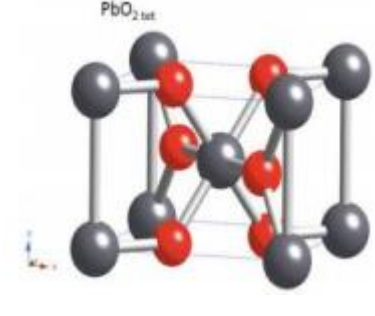
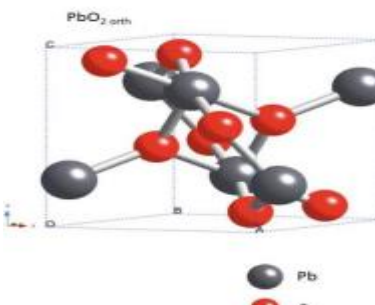
solution d'acide sulfurique avant la formation. 1BS est faiblement soluble dans l'eau, $0,044 \text{ g L}^{-1}$ à 0°C , mais est plus soluble dans des solutions faibles de H_2SO_4 [124].

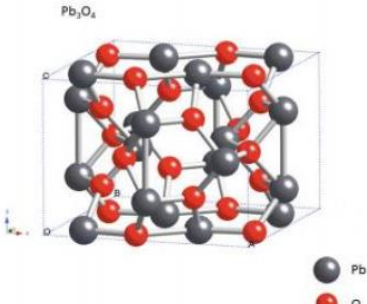
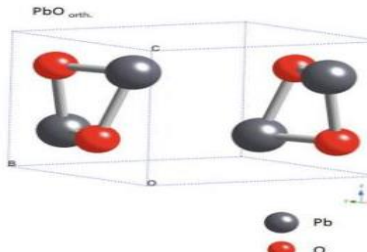
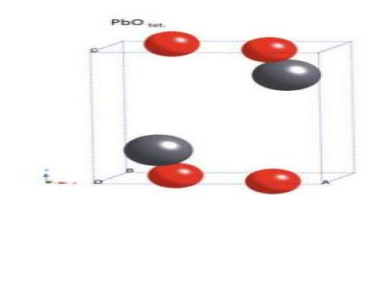
II.3.2.1- Sulfate de plomb tribasique, $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3BS)

Ce composé de plomb forme des cristaux prismatiques d'une longueur de 1 à $4 \mu\text{m}$ et d'une section transversale de 0,2 à $0,8 \mu\text{m}$. Sa densité est de $6,5 \text{ g cm}^{-3}$. Il est peu soluble dans l'eau, $0,0262 \text{ g L}^{-1}$ 3BS est obtenu lorsque l'oxyde de plomb est mélangé à une solution d'acide sulfurique (jusqu'à 8 % $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$) et constitue le composant de base de la pâte de batterie lorsque celle-ci est préparée à des températures inférieures à 70°C . Le sulfate de plomb tribasique exerce une influence sur la structure de la masse active de dioxyde de plomb et donc sur certaines performances de la batterie [124].

Dans le tableau.II.3 nous rassemblons les données cristallographiques et les structures des différents oxydes.

Tableau II.5: les données cristallographiques et la structure des différents oxydes

| | | |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| β - PbO_2 ,quadratique |  | $a = 4,945 \text{ \AA}$; $b = 3,378 \text{ \AA}$ |
| α - PbO_2 , orthorhombique. |  | $a=4,938 \text{ \AA}$ $b=5,939 \text{ \AA}$ $c=5,486 \text{ \AA}$ |

| | | |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Minium Pb_3O_4</p> |  | <p>$a=8,788 \text{ \AA}$ $b=6,551 \text{ \AA}$</p> |
| <p>β -PbO, orthorhombique.</p> |  | <p>$a = 5,489 \text{ \AA}$, $b = 4,755 \text{ \AA}$ et $c = 5,891 \text{ \AA}$</p> |
| <p>α -PbO, quadratique</p> |  | <p>$a=3,972 \text{ \AA}$ $c=5,023 \text{ \AA}$</p> |

CHAPITRE III

LES ACCUMULATEURS

AU PLOMB

III- Généralités sur les accumulateurs au plomb

III-1- Historique

C'est en 1799 que volta a découvert la première pile électrique en réalisant des empilements successifs d'une lame de zinc, d'une lame de feutre imbibée d'eau vinaigrée et d'une lame de cuivre. Bien que le système plomb-acide ait d'abord été découvert par Sinsteden en 1854, l'histoire des accumulateurs au plomb industriels ne commence qu'en 1859, lorsque Gaston Planté a construit la première batterie rechargeable. Celle-ci se composait de deux lames de plomb spiralées séparées par une toile de lin plongées dans une solution d'acide sulfurique [125].

L'histoire se poursuit en 1880 quand Camille Faure met au point une technique pour faciliter la fabrication des accumulateurs au plomb : l'empattage d'une lame de plomb par une pâte d'oxyde de plomb puis l'enroulement du tout dans une gaine de feutre [126]. Depuis cette époque, les progrès technique se sont multipliés pour faire de l'accumulateur au plomb-acide l'un des systèmes électrochimiques le plus répandu et utilisé dans le monde.

III.2-Description d'un accumulateur

Un accumulateur au plomb est une source d'énergie électrique obtenue pour transformation directe d'énergie chimique. Chaque accumulateur au plomb est habituellement constitué de plusieurs éléments dont la tension qui dépend de l'état de charge est de l'ordre de 2 V.

Les éléments sont associées en série et permettent ainsi d'atteindre des tensions nominales de 6, 12, 24 V. Un élément de 2V est l'unité de base d'une batterie au plomb. Il se compose notamment d'électrodes positives et négatives, d'un séparateur microporeux.

Un élément de batterie de démarrage (technologie "plomb ouvert") comprend des plaques planes positives (composée de plaques de dioxyde de plomb PbO_2) et négatives (composée de plaques en plomb spongieux Pb) assemblées en alternance. Le nombre de plaques pour chaque polarité et leur surface sont des paramètres qui définissent la capacité de l'élément par exemple, l'électrode positive comporte ici 4 plaques en parallèle, reliées par un connecteur. Pour éviter les courts-circuits entre les plaques de polarité différente, un séparateur microporeux isolant est placé entre ces plaques lors du montage. Les plaques positives et négatives sont assemblées en faisceaux et plongées dans une solution d'acide sulfurique [127-134].

Chaque faisceau constitue ainsi un élément Pb/PbO₂ figure III. 1.

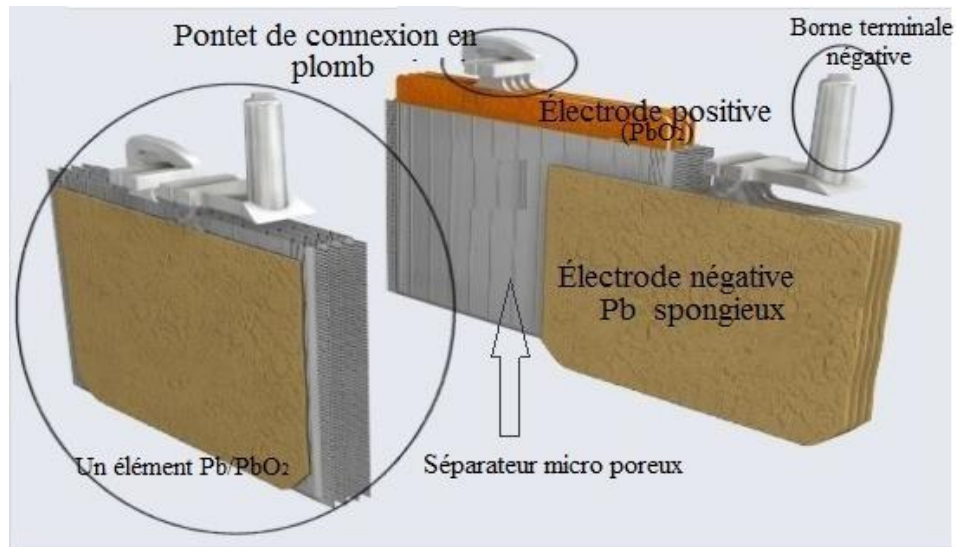


Figure III.1 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage).

L'ensemble est contenu dans un bac (en polypropylène ou ABS Acrylonitrile-Butadiène- Styrene) muni d'orifices en partie supérieure pour permettre le remplissage des éléments et les compléments en eau si nécessaire ainsi que pour l'évacuation des gaz produits figure III. 2. Les deux bornes en plomb raccordées aux faisceaux de plaques de chaque polarité, permettent le raccordement de la batterie au circuit extérieur.

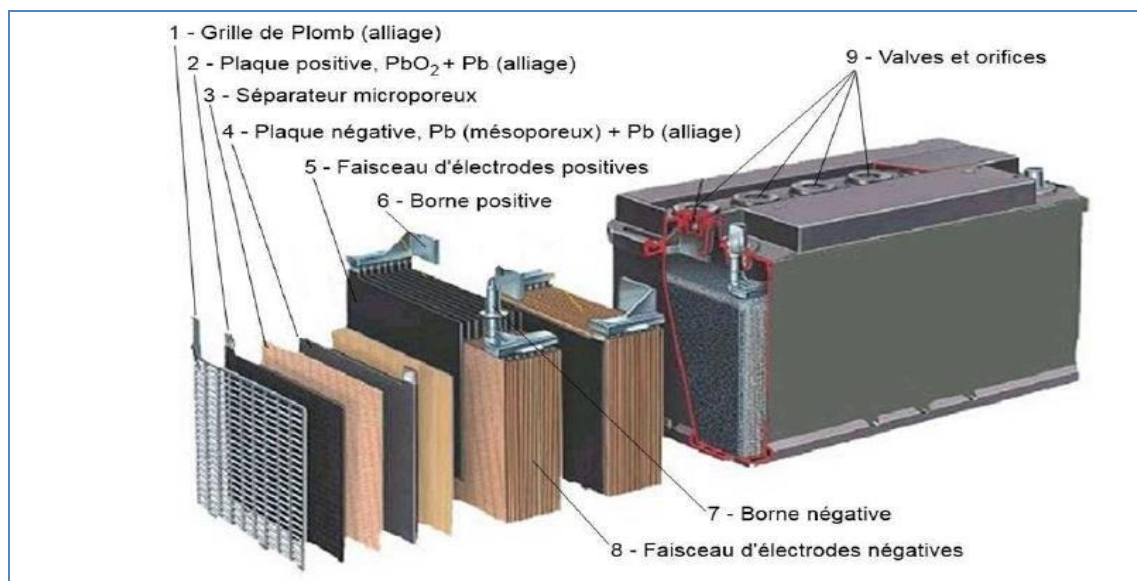


Figure III.2: Vue éclatée d'une batterie régulée par VRLA. [135].

III.3- Mécanismes de fonctionnement

L'accumulateur au plomb est constitué des 2 couples électrochimiques PbSO₄/Pb et PbO₂/PbSO₄ permettant un échange d'électrons à la surface des électrodes.

Electrode positive, qui fixe des électrons durant la décharge, est composée PbO₂ déposé sur un collecteur de courant en plomb ou en alliage de plomb.

Electrode négative, qui céder des électrons durant la décharge, est composée de plomb métallique spongieux déposé sur un collecteur de courant en plomb ou en alliage de plomb (électrode positive).

Electrolyte est une solution d'acide sulfurique H₂SO₄. Assurer la conductivité ionique entre les électrodes comme dans toutes les autres technologies d'accumulateurs électrochimiques, l'électrolyte participe ici aux réactions de charge et de décharge. L'électrolyte peut donc être considéré comme une matière active. Sa concentration varie durant le cyclage.

III.3.1- Réactions principales

Les réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes positive et négative durant la décharge mettent en jeu les couples PbO₂/PbSO₄ et PbSO₄/Pb [136]:

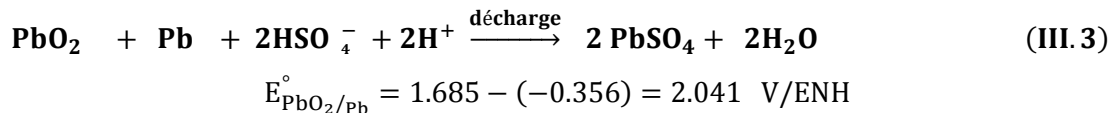
A l'électrode positive: c'est la cathode, elle est le siège de la réaction :



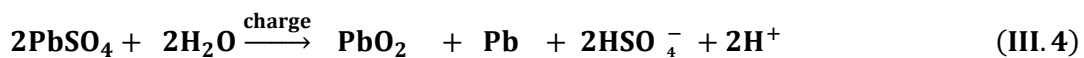
A l'électrode négative : c'est l'anode, elle est le siège de la réaction :



La réaction globale de décharge est appelée réaction de double sulfatation s'écrit donc:



En charge l'électrode positive devient l'anode, l'électrode négative la cathode et on observe la réaction inverse.



La Figure.III.3 présente les courbes intensité-potential impliquées dans le fonctionnement des cellules au plomb-acide et illustre les variations de tension liées aux

transferts de charge en fonction du courant imposé.

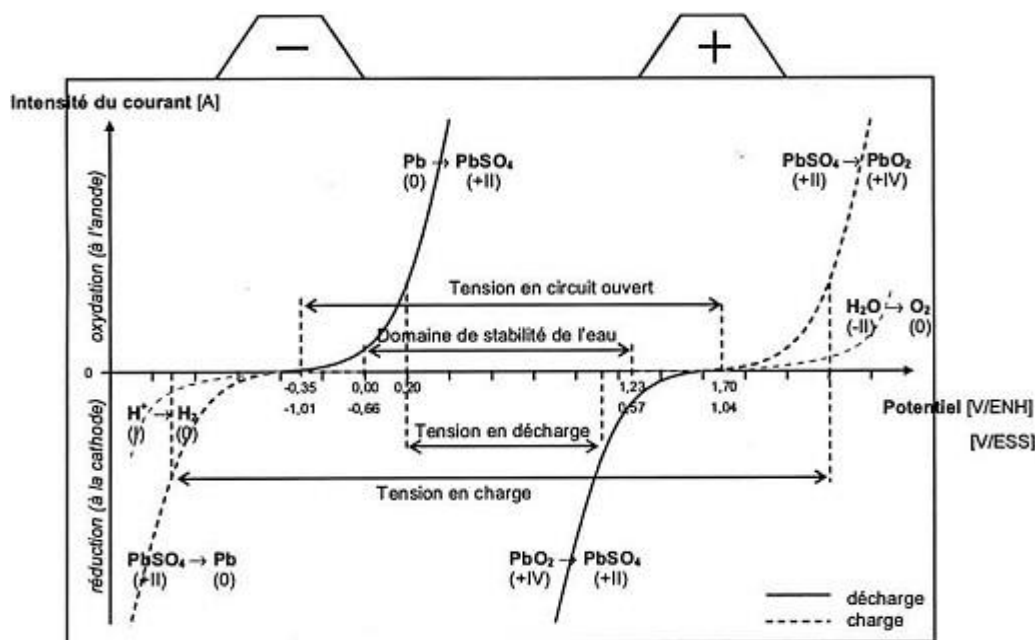


Figure III.3 : Courbes « intensité-potentiel » d'une cellule au plomb-acide [137].

III.3.2- Réactions parasites

a) Autodécharge

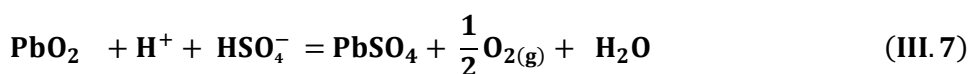
D'un point de vue thermodynamique, la batterie au plomb n'est pas un système stable. Des réactions parasites sont possibles. En effet la réduction des protons, l'oxydation l'eau et la corrosion du collecteur de courant sont possibles mais ont des cinétiques très lentes. Les réactions données plus haut restent les réactions principales en décharge. Les autres réactions conduisent à une autodécharge. [138].

Les réactions d'autodécharge sont les suivantes :

A l'électrode positive :



La réaction bilan d'autodécharge de l'électrode positive est donc :

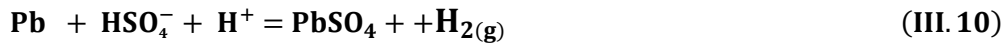


A l'électrode Négative :



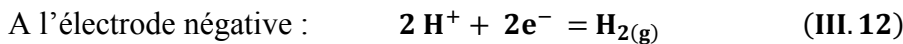
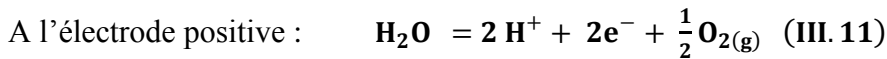


Au bilan, l'autodécharge de l'électrode négative s'effectue selon la réaction suivante :



b) Surcharge

Lors d'une surcharge de la batterie, un phénomène de dégagement gazeux apparaît à cause des réactions aux deux électrodes :



Ces réactions nécessitent des surtensions positives et négatives élevées et ont donc lieu à partir d'une différence de potentiel élevée. A l'électrode positive, la réaction engendre une consommation d'eau non réversible dans une batterie ouverte car l'oxygène s'échappe dans l'air contenu dans l'électrolyte. Ces batteries nécessitent de la maintenance par ajout de l'eau distillée.

III.5- Notion de capacité d'une cellule

De façon générale, la **capacité C** d'une cellule représente la quantité d'électricité qu'elle est capable de restituer après avoir reçu une charge complète, pour un régime de courant de décharge donné, une tension d'arrêt et une température définies. Elle s'exprime en général en ampères-heures (Ah) et est donnée par la loi de Faraday :

$$\mathbf{C = z .F = I .t}$$

z : nombre de charges électroniques échangées

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

I : intensité du courant de décharge en A

t : le temps de décharge en s

La **capacité théorique** d'une cellule notée C_{th} , qui ne dépend pas des paramètres de décharge mais uniquement de la quantité de moles de matière active qui intervient dans la réaction, représente la quantité d'électricité qui serait délivrée si toute la matière était utilisée. En tenant compte des couples chimiques en présence, chaque cellule possède ainsi une capacité

théorique massique basée uniquement sur la masse molaire des matériaux actifs participant et limitant la réaction de décharge. Elle s'exprime généralement en Ah.Kg^{-1} et elle est déterminée par la loi de Faraday :

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

z : nombre de charges électroniques échangées

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

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

L'équation bilan de la cellule au plomb-acide est donnée par l'équation III.3. La quantité de matière active qui limite généralement la réaction est la matière active positive, soit la quantité de PbO_2 , la capacité théorique de la cellule au plomb-acide se rapporte donc uniquement à celle-ci. La capacité théorique de la cellule est donc :

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

Il convient de souligner qu'en réalité seule une partie de la matière est réellement active. On définit alors une **capacité effective** notée C_{eff} , comme la capacité réellement délivrée lors d'une décharge complète à un courant de décharge constant.

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

I : intensité du courant de décharge en A

t : le temps de décharge en h

Cette capacité dépend de la tension minimale acceptée, que l'on choisit comme tension de fin de charge, du courant de décharge et de la température. Les conditions de décharge doivent être définies avant toute évaluation d'une capacité effective.

Cette capacité effective rapportée à la capacité théorique nous permet de déterminer le taux d'utilisation de la matière. Notons en particulier que le taux d'utilisation de la matière active positive [139] est de l'ordre de 55%. On définit aussi C_n , la **capacité nominale**. C'est la capacité effective donnée par le constructeur. Elle est mesurée pour une durée de décharge fixée par des normes. Cette durée de référence est différente selon la technologie de la batterie plomb-acide :

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

Du point de vue de la nomenclature, la capacité qui peut être restituée par une cellule en 5h jusqu'à ce que la condition d'arrêt en tension fixée soit atteinte est appelée la capacité en régime 5h et est noté C_5 . Le courant de décharge en régime 5h est noté I_5 . De telle sorte que si une batterie a une capacité en régime 5h de 100Ah, le courant I_5 correspondant vaut par définition 20A (100/5).

La **capacité mesurée** C_m est la capacité effective mesurée lors d'un test électrique. La capacité mesurée au début de la mise en fonctionnement de la cellule est appelée la capacité initiale C_0 . La capacité nominale d'une batterie correspond généralement à cette capacité initiale [140].

CONCLUSION

CONCLUSION

Conclusions de base sur les effets de l'étain dans les alliages Pb-Sn

L'étain améliore les propriétés mécaniques des alliages Pb-Sn. Il réduit les phénomènes de passivation qui se produisent sur les plaques positives de la batterie et améliore la résistance à la corrosion des grilles positives. L'étain augmente également la résistance au fluage des alliages Pb-Ca-Sn et maintient ainsi un bon contact entre le CL et le PAM. La combinaison d'une résistance élevée à la corrosion et d'une résistance élevée au fluage des grilles prolonge la durée de vie des batteries.

Les autres effets mentionnés ci-dessus, l'étain a également une influence bénéfique sur le processus de coulée, réduisant les pertes de métal pendant la coulée et contribuant à la facilité et à la stabilité du processus lui-même. Le seul inconvénient de l'étain est son prix assez élevé, mais la dépense en vaut la peine au vu des effets bénéfiques importants de l'étain sur les performances de la batterie.

Les alliages plomb-calcium-étain avec 0,06-0,08 % Ca et 0,6-1,5 % Sn sont utilisés pour la fabrication de grilles positives pour les batteries automobiles. Les grilles coulées ont une structure à gros grains et assurent un fonctionnement stable de la batterie. Ils sont très résistants à la corrosion et peuvent donc garantir une longue durée de vie de la batterie.

Lors de la corrosion des grilles, il se forme un CL composé de PbO, PbO_n ($1 < n < 2$) et PbO₂. Lors du cyclage, la sous-couche de PbO formée sur les grilles Pb, Pb-Ca ou Pb-low-Sb peut rapidement atteindre une épaisseur considérable et créer une interface à haute résistance ohmique. Lorsque l'alliage de grille contient des quantités considérables d'additifs Sb ou Sn, les ions Sb et Sn accélèrent l'oxydation du PbO en oxydes de valence plus élevée et de conductivité électrique plus élevée, réduisant ainsi l'épaisseur de la couche de PbO et donc la résistance ohmique de l'interface.

REFERENCE

REFERENCE

- [1]. Hand Book of Chemistry and physics Ed. 62 et 63 (1982), New york.
- [2]. E. Hamcenoja, T. Laitinen, G. Sundholm, A. Yli-Pentti *Electrochim Acta.*, 34 (1989) 223
- [3]. Plomb et alliages de Plomb, *Technique de l'ingénieur M510*.
- [4]. D.M. Rice, J.E. Manders, *J. Power Sources* 67 (1997) 251.
- [5] J.R. Pierson, C.E. Weinlein, C.E. Wright, in: D.H. Collins (Ed.), *Power Sources* 5, Academic Press, London, UK, 1975, p. 97.
- [6] .L.T. Lam, J.D. Douglas, R. Pilling, D.A.J. Rand, *J. Power Sources* 48 (1994) 219.
- [7] ..M. Maja, N. Penazzi, *J. Power Sources* 22 (1988) 9.
- [8] K. Peters, in: D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker (Eds.), *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries*, Elsevier, 2004, p. 141.
- [9] L.T. Lam, O.V. Lim, N.P. Haigh, D.A.J. Rand, E.J. Manders, D.M. Rice, *J. Power Sources* 73 (1998) 36.
- [10] .W. Brecht, *Batteries Int.* 30 (1997) 62
- [11].M. Taguchi, H. Sugita, Analysis for electrolytic oxidation and reduction of PbSO₄ / Pb electrode by electrochemical QCM technique, *Journal of Power Sources*. 109 (2002) 294–300.
- [12]. D. Pavlov, *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*, (chapter4), Elsevier B.V. All rights reserved, 2017, p. 169.
- [13]. D. Pavlov, E. Bashtavelova, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 241.
- [14] D. Pavlov, S. Ignatova, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 715.
- [15] H. Bode, in: R.J. Brodd, K.V. Kordesch (Eds.), *Lead-Acid Batteries*, John Wiley & Sons, New York, 1977, p. 13.
- [16]. D. Berndt, in: N.E. Bagshaw (Ed.), *Maintenance-Free Batteries*, Research Studies Press Ltd., John Wiley & Sons, New York, USA, 1993, p. 57.
- [17]. D. Pavlov, M. Dimitrov, G. Petkova, H. Giess, C. Gnehm, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2919.
- [18]. D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja, N. Penazzi, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 27
- [19]. R.D. Prengaman, in: J. Garche (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* vol. 4, Elsevier, 2009, p. 648.
- [20]. L.C. Peixoto, W.R. Osorio, A. Garcia, *J. Power Sources* 195 (2010) 621.
- [21]. A. DELWASSE, Propriétés des alliages Étain et alliages d ' étain, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques. M 520* (n.d.) 1–15.

REFERENCE

- [22]. J. Xu, X. Liu, X. Li, E. Barbero, C. Dong, Effect of Sn concentration on the corrosion resistance of Pb-Sn alloys in H₂SO₄ solution, *Journal of Power Sources*. 155 (2006) 420–427.
- [23]. Prengaman, R.D., in: J. Garche (Ed.), *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Elsevier. 4 (2009) 648.
- [24]. L.C. Peixoto, W.R. Osório, A. Garcia, The interrelation between mechanical properties , corrosion resistance and microstructure of Pb – Sn casting alloys for lead-acid battery components, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 621–630.
- [25]. H. Okamoto, *Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International. (2010).
- [26]. D.A.J. Rand, D.P. Boden, C.S. Lakshmi, R.F. Nelson, R.D. Prengaman, Manufacturing and operational issues with lead-acid batteries, *Journal of Power Sources* 107. 107 (2002) 280–300.
- [27]. H. Okamoto, *Phase Diagrams for Binary Alloys ,Handbook, Desk Edition Second*, ASM International, 2010.
- [28]. R.D. Prengaman, Improved grid alloys for deep-cycling lead-calcium batteries, *Journal of Power Sources*,. 33 (1991) 13–20.
- [29]. E. Rocca, G. Bourguignon, J. Steinmetz, Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries : Effect of composition , metallographic state and voltage conditions, *Journal of Power Sources*,. 161 (2006) 666–675.
- [30]. R.D. Prengaman, The metallurgy and performance of cast and rolled lead alloys for battery grids, *Journal of Power Sources*. 67 (1997) 267–278.
- [31]. R. Miraglio, L. Albert, Passivation and corrosion phenomena on lead-calcium-tin alloys, *Journal of Power Sources*,. 53 (1995) 53–61.
- [32]. R.K. Shervedani, A.Z. Isfahani, R. Khodavisy, A. Hatefi-mehrjardi, Electrochemical investigation of the anodic corrosion of Pb – Ca – Sn – Li grid alloy in H₂SO₄ solution, *Journal of Power Sources*. 164 (2007) 890–895.
- [33]. L. Albert, A. Chabrol, L. Torcheux, P. Steyer, J.P. Hilger, Improved lead alloys for lead / acid positive grids in electric-vehicle applications, *Journal of Power Sources*. 67 (1997) 257–265.
- [34]. D. Slavkov, B.S. Haran, B.N. Popov, F. Fleming, Effect of Sn and Ca doping on the corrosion of Pb anodes in lead acid batteries, *Journal of Power Sources*. 112 (2005) 199–208.
- [35]. G. Bourguignon, Amélioration du comportement électrochimique des batteries plomb-acide à usage photovoltaïque, Thèse UHP-Nancy 1. (2003).
- [36] F. A. Fleming, G.J. May, X. Muneret, White paper on the use of lead-tin alloys in VRLA batteries for extreme telecommunication applications

REFERENCE

- [37] .I. Peterson, E. Ahlberg, J. Power Sources., 91 (2000) 143
- [38] . D. Pavlov, B. Monahov, M. Maja, N. Penazzi, j. Electrochem. Soc., 136 (1989) 27.
- [39] . M. N. C. Ijomah, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 2960.
- [40] . M. Bojinov, K. Salvi, J. Electrochem. Soc., 39 (1994) 791.
- [41] . P. Mattesco, N. Bui, P. Simon., J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 443.
- [42] . J. Hertz, C. Forniaseri, JP. Hilger, M. Notin, J. Power Sources., 46 (1993) 199.
- [43] . E. Rocca, Ph. D. Thesis, Nancy, France (1999)
- [44] . I.U.A.C., in: A.J. Bard, R. Parsons, Jordan (Dds) Standard Potentials in Standard Solutions Dekker Inc, 1985.
- [45]. H.k. Giess, in: K. R. Bullock. D. Pavlov (Eds). Proceedings of Symposium on Advances in Lead-Acid Batteries. Vol 84-14 the Electrochemical Society. Pennington. NJ. USA 1984. P 2416.
- [46] . D. Pavlov, C. N. Poulieff, E. Klaya and N. Iordanov, J. Electrochem. Soc, 116 (1969) 316
- [47] . K. Takahashi. N. Hoshihara, H. Yasuda, T. Ishii, H. Jinbo. J. Power Sources., 30 (1999) 23.
- [48]. B.J. Carter, S.D. Stefano, L. Whitcanack, Ext. abst. No. 94, Vol. 86-2, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 1986, p.133.
- [49]. R.F. Nelson, D.M. Wisdom, J. Power Sources., 33 (1991) 165.
- [50]. D. Slavov, B.S. Haran, B.n. N. Popov. F. Fleming. Journal of Power Sources, 112 (2002) 199-208.
- [51]. J. L. Weininger and E. G. Siwek, J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 602-606.
- [52] . E. Rocca, J .Steinmetz, Electrochemical Acta., 44 (1999) 4611-4618.
- [53] . R. Miraglio, L. Abert, EI Ghchcham Amrani, j. Steinmetz, Jp. Hilger, J. Power Sources., 53 (1995) 53.
- [54]. E. Rocca, Ph. Steyer, J. Steinmetz, 4. Ulmer Electrochemische Tage, Tagungsband, 347 (1996).
- [55] N. Bui, P. Mattesco, P. Simon, J. Steinmetz, E. Rocca, J. Power Sources., 67 (1997) 61.
- [56] . H. Nakashima and S. Hattori, Proc. Pb 80 Int. Lead Conf., Madrid, 1980, p. 80.
- [57] . D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja and N. penazzi, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 27-33
- [58] . H. Doring, J. Garche, H. Dietz and K. Wiessener, J. Power Sources., 30 (1990) 41-46.
- [59]. H.E. Haring, U.B. Thomas, Trans. Electrochem. Soc. 68 (1935) 293.
- [60]. U.B. Thomas, F.T. Forster, H.E. Haring, Trans. Electrochem. Soc. 92 (1947) 313.

REFERENCE

- [61]. E.E. Schumacher, G.M. Bouton, *Metals Alloys* 14 (1941) 865.
- [62]. G.W. Mao, J.G. Larson, P. Rao, *Metall* 1 (1969) 399.
- [63]. E.E. Schumacher, G.S. Phipps, *Trans. Electrochem. Soc.* 68 (1935) 309.
- [64]. E. Hoehne, *Z. Metallkd* 30 (1938) 52.
- [65]. J. Burbank, A.C. Simon, E. Willihnganz, in: P. Delahay, C.W. Tobias (Eds.), *Advances Electrochemical Engineering* vol. 8, Wiley Interscience, New York, 1971, p. 157.
- [66]. K. Fuchida, K. Okada, S. Hattori, M. Kono, M. Yamane, T. Takayama, et al., *Final Rep. ILZRO Project LE-276*, ILZRO, Research Triangle Park, NC, USA, 1982.
- [67]. A.E. Hollenkamp, *J. Power Sources* 36 (1991) 567.
- [68]. A. Kita, Y. Matsumaru, M. Shinpo, H. Nakashima, *International Power Sources Symposium*, in: L.J. Pearce (Ed.), *Power Sources 11, Research and Development in Non-mechanical Electrical Power Sources*, Leatherhead, UK, 1986, p. 31.
- [69]. D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja, N. Penazzi, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 27.
- [70]. M.K. Dimitrov, D. Pavlov, *J. Power Sources* 46 (1993) 203.
- [71]. D. Pavlov, *J. Power Sources* 42 (1993) 345.
- [72]. A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine, *J. Power Sources* 30 (1990) 209
- [73]. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Co., New York, 1958
- [74]. E.E. Schumacher, G.M. Bouton, *Metals Alloys* 1 (1930) 405.
- [75]. J. Perkins, G.R. Edwards, *J. Mat. Sci.* 10 (1975) 136
- [76]. R.D. Prengaman, in: D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker (Eds.), *Valve Regulated Lead-Acid Batteries*, Elsevier, Amsterdam, 2004, p. 15
- [77]. C.S. Lakshmi, J.E. Manders, D.M. Rice, *J. Power Sources* 73 (1998) 23.
- [78]. L. Bouriden, J.P. Hilger, J. Hertz, *J. Power Sources* 33 (1991) 27.
- [79]. H. Borchers, H. Assmann, *Z. Metallkd* 69 (1978) 43.
- [80]. H. Borchers, H. Assmann, *Metallurgia* 33 (1979) 936.
- [81]. H. Borchers, H. Scharfenberger, S. Henkel, *Z. Metallkd* 64 (1973) 478.
- [82]. R.D. Prengaman, *J. Power Sources* 33 (1991) 13.
- [83]. E. Rocca, G. Bourguignon, J. Steinmetz, *J. Power Sources* 161 (2006) 666
- [69]. D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja, N. Penazzi, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 27.
- [84]. R.D. Prengaman, *J. Power Sources* 53 (1995) 207
- [83]. E. Rocca, G. Bourguignon, J. Steinmetz, *J. Power Sources* 161 (2006) 666.
- [85]. K.R. Bullock, M.A. Butler, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1085.
- [86]. H.K. Giess, Pennington, NJ, USA, in: K.R. Bullock, D. Pavlov (Eds.), *Advances in Lead-Acid Batteries*, the Electrochem. Soc. Inc., 1984, p. 247.

REFERENCE

- [87]. D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja, N. Penazzi, *Rev. Roumaine Chem.* 34 (1989) 551.
- [88]. K. Wiesener, J. Garche, N. Anastasijevich, *J. Power Sources* 9 (1983) 17.
- [89]. B. Monahov, D. Pavlov, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2316
- [90]. D. Pavlov, C.N. Poulieff, E. Klaja, N. Iordanov, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 316.
- [91]. D. Pavlov, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 845.
- [92]. D. Pavlov, N. Iordanov, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 1103
- [93]. D. Pavlov, S. Ruevski, *Electrochem. Power sources* (1975) 69. Praha ZARI, CSSR
- [94]. S.C. Barnes, R.T. Mathieson, in: D.H. Collins (Ed.), *Batteries 2*, Pergamon Press, Oxford, GB, 1965, pp. 41e52.
- [95]. D. Berndt, in: H.A. Kiehne (Ed.), *Batterien, Band 57, Elektrotechnik*, Expert Verlag, Markt und Technik, 1980, p. 29.
- [96]. G. Archdale, J.A. Harrison, *J. Electroanal. Chem.* 34 (1972) 21
- [97]. D. Pavlov, and N. Iordanov, *J. Electrochim. Soc.*, 117 (1970) 1103.
- [98]. B. A. Thompson and R. L. Strong, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 594.
- [99]. D. Pavlov and St. Ruevski, CLEHIT, BAS, Sofia, bulgaria, *Lead-Acid Annual Report*, 1977.
- [100]. D. Pavlov, *Electrochim. Acta.*, 23 (1978) 845.
- [101]. J. S. Anderson and M. Sterns, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11(1959) 272.
- [102]. F. Lappe, *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1962) 1563
- [103]. N. Kameyama, T. Fukumoto, *J. Soc. Him. Ind. Jpn.* 49 (1946) 1946.
- [104]. A.I. Zaslavskii, D. Yu, S.S. Kondrashov, Talkachev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 75 (1950) 559.
- [105]. H. Bode, E. Voss, *Z. Elektrochem* 60 (1956) 1053.
- [106]. N.E. Bagshaw, R.L. Clarke, B. Halliwell, *J. Appl. Chem.* 16 (1966) 180.
- [107]. M.A. Dasoyan, I.A. Aguf, *Current Theory of Lead-Acid Batteries*, 1979, p. 115. Technology, Stonehouse, England.
- [108]. W. Mindt, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1076.
- [109]. D. Pavlov, B.. McNicol, in: D.A.Rand, (Eds.), *Power sources for electric vehicles*, Elsevier, Amsterdam. (1984) 162.
- [110]. K. Micka, M. Svata, study of structural factors of lead-acid battery electrodes, *Journal of Power Sources.* 4 (1979) 43–51.
- [111]. D. Kordes, Charakterisierung von Plusmassen aus Blei-Batterien durch Röntgenstrahlbeugung, *Chemie Ingenieur Technik.* 38 (1966) 638–642.
- [112]. S.M. Caulder, A.C. Simon, *Thermal Decomposition Mechanism of Formed and Cycled*

REFERENCE

- Lead Dioxide Electrodes and Its Relationship to Capacity Loss and Battery Failure, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 1546–1551.
- [113]. P. Reinhardt, M. Vogt, K. Wiesener, zum verlauf der entladereaktion positiver aktivmassen des bleiakкумуляtors, Journal of Power Sources. 1 (1976) 127–139.
- [114]. B. Dickens, J. Inorg, Nucl. Chem. 27 (1965) 1503
- [115]. B. Dickens, J. Inorg, Nucl. Chem. 27 (1965) 1495.
- [116]. L. Heyne, Phillips Res. Rept. (Suppl. 4) (1961) 1.
- [117]. R. Soederquist, B. Dickens, J. Phys, Chem. Solids 28 (1967) 823.
- [118]. A.B. Jarrett, S. Vellenga, C.M. Fontana, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 367.
- [119]. G. Todd, E. Parry, Nature 202 (1964) 386.
- [120]. G.L. Clark, W.F. Tyler, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 58.
- [121]. A.V. Panfilov, E.G. Evancheva, P.V. Drogomiretski, Sov. J. Phys. Chem. 41 (1967) 1072.
- [122]. B. Dickens, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 1509
- [123]. U.B. Thomas, Trans. Electrochem. Soc. 94 (1948) 42.
- [124]. D. Pavlov, Lead-acid batteries science and technology, part 1, chapter 2, 2011.
- [125]. P. Izzo, thèse, Université de Montpellier 2, 2002.
- [126]. F. Zaninotto, thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1998
- [127]. J. Leadbetter, L.G. Swan, Selection of battery technology to support gridintegrated renewable electricity, J. Power Sources. 216 (2012) 376–386.
- [128]. D. UweSauer, E. Karden, B. Fricke, H. Blanke, M. Thele, O. Bohlen, J. Schiffer, J. Bernhard, R. Kaiser, Charging performance of automotive batteries — An under estimated factor influencing lifetime and reliable battery operation, Journal of Power Sources. 168 (2007) 22–30.
- [129]. D. UweSauer, H. Wenzl, Comparison of different approaches for lifetime prediction of electrochemical systems — Using lead-acid batteries as example, Journal of Power Sources. 176 (2008) 534–546.
- [130]. J. Schiffer, D. UweSauer, H. Bindner, T. Cronin, P. Lundsager, R. Kaiser, Model prediction for ranking lead-acid batteries according to expected lifetime in renewable energy systems and autonomous power-supply systems, Journal of Power Sources. 168 (2007) 66–78.
- [131]. M. Thele, J. Schiffer, E. Karden, E. Surewaard, D.U. Sauer, Modeling of the charge acceptance of lead – acid batteries, Journal of Power Sources. 168 (2007) 31–39.

REFERENCE

- [132]. A.C. Loyns, A. Limited, Bipolar Batteries, (2009) 750–754.
- [133]. G. Dillenseger, Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours, (2004) 196.
- [134]. D. Berndt, Valve-regulated lead-acid batteries, Journal of Power Sources. 100 (2001) 29–46.
- [135]. X. BOURGOIN, Élaboration et caractérisation physico-chimique de nanocomposites plomb/céramique pour batteries acides ,these, Université Henri Poincaré Nancy 1, 2007.
- [136]. D. Devilliers, É. Mahé, Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels, L'Act Chim. (2003) 31–40.
- [137]. D. Pavlov, Essentials of lead-acid batteries, SAEST, Karaikubi, 2006, (n.d.).
- [138]. F. Karoui, Optimisation de stratégies de gestion des batteries au plomb utilisées dans les systèmes photovoltaïques, these pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'INP Grenoble, (2007).
- [139]. H. Bode, Lead acid Batteries, Wiley, New York, 1977.
- [140].] D. Berndt, Maintenance-free batteries, Wiley, Chichester, 1997.