

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Thèse de Doctorat

Présentée par :

**Mme. BOUDIEB Naima**

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en :

Filière : Génie des procédés

Option : Electrochimie

**TITRE**

*Influence de la composition des plaquettes en plomb (Pb) et du milieu sur le processus de charge et de décharge des batteries plomb-acide*

Thèse soutenue le 29/4/2018 devant le jury composé de :

<i>Mr. ALIOUCHE Djamel</i>	<i>Professeur</i>	<i>U.M.B.B</i>	<i>Président</i>
<i>Mme. MAHDAOUI Razika</i>	<i>M.C.A</i>	<i>U.Blida-1</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mme.GHEMMIT Naima</i>	<i>M.C.A</i>	<i>U.M.B.B</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mr. BENCHETTARA Abdelkader</i>	<i>Professeur</i>	<i>U.S.T.H.B</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. TALEB Ahmed Mourad</i>	<i>Professeur</i>	<i>U.S.T.H.B</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. BOUNOUGHAZ Moussa</i>	<i>Professeur</i>	<i>U.M.B.B</i>	<i>Rapporteur</i>

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Thèse de Doctorat

Présentée par :

**Mme. BOUDIEB Naima**

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en :

Filière : Génie des procédés

Option : Electrochimie

**TITRE**

*Influence de la composition des plaquettes en plomb (Pb) et du milieu sur le processus de charge et de décharge des batteries plomb-acide*

Thèse soutenue le 29/4/2018 devant le jury composé de :

<i>Mr. ALIOUCHE Djamel</i>	<i>Professeur</i>	<i>U.M.B.B</i>	<i>Président</i>
<i>Mme. MAHDAOUI Razika</i>	<i>M.C.A</i>	<i>U.Blida-1</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mme.GHEMMIT Naima</i>	<i>M.C.A</i>	<i>U.M.B.B</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mr. BENCHETTARA Abdelkader</i>	<i>Professeur</i>	<i>U.S.T.H.B</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. TALEB Ahmed Mourad</i>	<i>Professeur</i>	<i>U.S.T.H.B</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. BOUNOUGHAZ Moussa</i>	<i>Professeur</i>	<i>U.M.B.B</i>	<i>Rapporteur</i>

# Remerciements

*En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail de thèse.*

*Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères (LTMFP) et l'Unité d'Accumulateur (ENPEC) d'Oued Smar- Alger.*

*Tout d'abord, je tien à remercier le Professeur Djamel ALIOUCHE Directeur de Laboratoire LTMFP. J'ai apprécié sa disponibilité, son humeur et l'intérêt qu'il porte à l'électrochimie. Je remercie également les responsables et les intervenants de l'Unité d'Accumulateur d'Oued Smar, pour m'avoir accueilli à l'Unité et de collaboré ce travail de recherche.*

*Je remercie les membres du jury : Mme. MAHDAOUI Razika, Mme. GHEMMIT Naima, Mr. BENCHETTARA Abdelkade, Mr. TALEB Ahmed Mourad et Mr. ALIOUCHE Djamel, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail de thèse.*

*Je tien à remercier le Professeur Moussa BOUNOUGHAZ, Directeur de Thèse, qui a proposé ce sujet de recherche et de m'avoir fait partager ses connaissances et son savoir, Ses vastes connaissances en électrochimie ont permis d'élaborer des expériences scientifiquement pertinentes et d'aller plus loin que prévu dans les études fondamentales. J'ai apprécié sa grande disponibilité, son sens de l'écoute et ses remarques pertinentes que ce soit pour l'organisation de mon travail ou la rédaction des publications et de ce manuscrit.*

*Je remercie également l'équipe de contrôle qualité de l'Unité d'accumulateur de Sétif pour m'avoir aidé à réaliser les tests de charge/décharge industrielles des batteries.*

*Ma reconnaissance va bien sûr à l'équipe de laboratoire mécanique de l'Ecole Militaire de Bordj Elbahri et Monsieur Saïfi Amirouche de l'Université de Tizi Ouzou pour m'avoir aidé à réaliser les analyses par MEB.*

*J'exprime bien entendu mes remerciements les plus sincères à toute l'équipe de recherche de laboratoire LTMFP pour leurs aide et disponibilité : Nadia, Zahra, Fahime, Mohammed... etc.*

*Je remercie également l'équipe de fabrication de verre technique de l'Unité SOMIVER-Thenia de groupe ENAVA-Oran pour m'avoir aidé à fabriquer la cellule électrochimique en verre.*

*Tout projet de recherche n'est jamais le fruit d'une seule personne mais les résultats de plusieurs collaborations et la somme de nombreuses contributions. Je tiens à remercier toutes les personnes, qui m'ont soutenue à tous les niveaux au cours de ce travail et aussi à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail dans d'excellentes conditions.*

*Enfin, Je ne saurais que trop remercier ma famille, toujours à mes côtés, et plus que jamais, en l'occurrence à l'heure de la soutenance.*

# *Dédicace*

*A mes deux adorables et agréables parents, mon guide dans ma vie,  
le symbole de tendresse ma chère mère et mon généreux père*

*A la mémoire de ma Sœur Djamila*

*A mes sœurs : Ghania, Karima*

*A mes frères : Mohammed Seghir, Rabah, Madjid et Redhouane*

*A mon fiancé Rabah*

*A mon Directeur de Thèse Moussa BOUNOUGHAZ*

*A tous mes amies et mes collègues de travail*

*Je dédie cette Thèse*

## Résumé

*Les trois grands domaines d'application des batteries au plomb-acide sont : les batteries de démarrage, les batteries de traction et les batteries stationnaires. La conservation de l'environnement et les évolutions des marchés, notamment celui de l'énergie, ouvrent de nouvelles applications de stockage par accumulateur au plomb acide : transports électriques, énergies renouvelables dont éolien et photovoltaïque, stockage réseau, secours...etc. Dans la plupart des cas, les contraintes d'application et l'amélioration des performances des batteries plomb-acide mènent à revoir profondément les mécanismes qui se déroulent aux interfaces : collecteur de courant/matière active/électrolyte. Dans ce travail, nous avons mené différentes études sur les batteries au plomb-acide par des techniques électrochimiques : amélioration des performances des électrodes positives et négatives en ayant recours à l'ajout des molécules de surfactants à base des phosphonates à l'électrolyte de la batterie. L'ensemble des résultats a convergé vers une unique conclusion, à savoir que les plaques négatives et positives en cycles charge/décharge sont principalement limitées par les phénomènes de passivation, la corrosion, l'isolation électrique et ionique. La formation de  $PbSO_4$  sur les matières actives est un facteur responsable de la perte progressive de la surface active des électrodes et de la perte prématurée de la capacité de l'accumulateur au plomb. Ces travaux montrent plusieurs avantages en termes d'amélioration importante de performance des plaques positives et négatives en cycles charge/décharge et la diminution de la sulfatation des cellules, qui conduit à l'augmentation de la surface spécifique des matières actives et à l'augmentation de la durée de vie des batteries. En plus, ces travaux de thèse vont permettre d'approfondir les connaissances sur la fabrication et le mécanisme de charge/décharge de l'accumulateur plomb-acide à des propriétés améliorées.*

**Mots clés :** Batteries plomb-acide ; plaques positives ; plaques négatives ; collecteurs de courant ; sulfatation ; surfactants ; techniques électrochimiques.

## Abstract

*Three main applications of lead acid-batteries are starting, motive batteries and stationary batteries. Increasing attention to the environmental conservation and the sustainable development open new applications for the energy storage using lead acid batteries : electric transport, renewable energies such as photovoltaic and aeolian, storage network and emergency supplies...etc. In most cases, the constraints of their application and the improved performance of lead-acid batteries leads to a profound review of the mechanisms that take place at the interfaces: current collector/active material/electrolyte. In this work, various studies were conducted with lead acid batteries via electrochemical techniques : improving the performance of the positive and negative electrodes by adding the surfactant molecules to the electrolyte. All the results converged on a single conclusion, namely that negative and positive charge/discharge cycle plates are mainly limited by passivation phenomena, corrosion, electrical and ionic isolation. The specific surface active loss of the electrodes and premature capacity loss of the lead accumulator were related to the formation of  $PbSO_4$  on the active material. These works, show several advantages in terms of significant improvement in the performance of positive and negative plates in charging /discharging cycles and the corrosion reduction of the current collectors which leads to the increase of the active surface of the active materials and to the increase of the life of the lead acid batteries. In addition, this work allowed to deepen the manufacturing knowledge and the charging/discharging mechanism of the lead acid-battery with improved properties.*

**Key words:** Lead-acid batteries; sulfatation; positive plates; negative plates; surfactant; electrochemical techniques; current collector.

## ملخص

المجالات الرئيسية الثلاثة لتطبيق بطاريات الرصاص هي بطاريات بدء التشغيل، بطاريات الجر والبطاريات الثابتة. الحفاظ على البيئة وتطور سوق البطاريات ولا سيما في مجال الطاقة فتح العديد من المجالات الجديدة خاصة التخزين باستعمال بطاريات الرصاص الحمضية: الطاقة المتجددة، النقل الكهربائي، تخزين الشبكة والإغاثة.

في معظم الحالات تؤدي عوائق التطبيق الجيد وتحسين نوعية بطاريات الرصاص الحمضية الي النظر والبحث بجد في المكونات والاليات التي تحدث في سطح هذه البطاريات (جامع التيار/المادة الفعالة/المحلول).

قمنا في هذا العمل بإجراء دراسات مختلفة حول بطاريات الرصاص الحمضية، أولاً قمنا بتحسين نشاط الالواح الموجبة والسالبة من خلال اللجوء الي إضافة مواد مفعلة للسطوح الي محلول البطارية الحمضية، وذلك للحد من ظاهرة تراكم وتزايد كبريتات الرصاص ( $PbSO_4$ ) على المواد الفعالة في الالواح الموجبة والسالبة، ثانياً قمنا بتطبيق جزئيات المواد المفعلة للسطوح في محلول بطاريات الرصاص في المجال الصناعي مباشرة.

جميع النتائج المتوصل اليها تشير الى نتيجة واحدة وهي مدة استعمال اللوحات السالبة والموجبة خلال دورات الشحن/التفريغ محدودة وذلك من ظواهر التآكل والعزل الكهربائي والايوني المتسببة من تشكل راسب كبريتات الرصاص على سطح المواد الفعالة وهو عامل مسؤول على فقدان التدريجي لمساحة المادة الفعالة للألواح وفقدان سابق لأوانه في حياة بطاريات الرصاص الحمضية.

العمل المتطرق اليه في هذه الأطروحة يظهر العديد من المزايا الإيجابية اولاً من حيث زيادة نشاط الالواح السالبة والموجبة من خلال زيادة نشاط كبريتات الرصاص المتشكل على سطح الالواح وحامل التيار في دورات الشحن/التفريغ مما يؤدي الى زيادة نشاط المواد الفعالة و زيادة المساحة الفعالة في البطارية، ثانياً الحد الكبير من تآكل جامع التيار وحامل المواد الفعالة مما يؤدي الى زيادة عمر الالواح وبالتالي زيادة عمر البطارية وبإضافة الي ذلك سمح لنا هذا العمل بتعميق معرفة الصنع واليات الشحن/التفريغ للبطاريات الحمضية وبخصائص جيدة.

**الكلمات الرئيسية:** بطاريات الرصاص الحمضية، لوحات إيجابية، لوحات سلبية، جامع التيار، الطرق الكهروكيميائية، كبريتات الرصاص، مواد مفعلة للسطوح.

# Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Schéma d'usage de plomb.....	6
<b>Figure I.2.</b> Structure tétragonale de $\alpha$ -PbO.....	8
<b>Figure I.3.</b> Structure orthorhombique de $\beta$ -PbO.....	8
<b>Figure I.4.</b> Schéma de principe de la 1 <sup>ère</sup> batterie au plomb (a) inventée par Planté (b).....	10
<b>Figure I.5.</b> Vue éclatée des différents éléments d'une batterie.....	15
<b>Figure I.6.</b> Organigramme des technologies industrielles : batterie plomb-acide.....	19
<b>Figure I.7.</b> Représentation schématique du mécanisme de mûrissage.....	22
<b>Figure I.8.</b> Influence de la température sur la composition d'une pâte.....	23
<b>Figure I.9.</b> Organigramme du procédé de fabrication d'une batterie au plomb-acide selon le procédé Faure.....	25
<b>Figure I.10.</b> Diagramme potentiel-pH du système Pb-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . a) : $a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$ , b) : $a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-7}$ . Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode normale à hydrogène soit $E_{\text{ENH}} = -0,6158 \text{ V/EMMS}$ .....	26
<b>Figure I.11.</b> Voltammogramme du plomb dans l'acide sulfurique, pour des pH proches de zéro jusqu'au plus négatifs, pour une vitesse de balayage de 40 mV/s.....	27
<b>Figure I.12.</b> Schéma de l'organisation de la couche de passivation du plomb dans l'acide sulfurique en fonction du potentiel selon Ruetschi (a) et Pavlov (b).....	30
<b>Figure I.13.</b> Manifestations externes de phénomène de corrosion : (a) soulèvement du couvercle (b) poussée de la borne positive.....	37
<b>Figure I.14.</b> Schéma représente un modèle de processus de l'alcalinisation de la solution dans les pores de la MAN et la formation de PbO.....	38
<b>Figure I.15.</b> Schéma de la structure de la couche de passivation, a) en absence de l'expandeur, b) et c) en présence de l'expandeur.....	39
<b>Figure I.16.</b> (a) Micrographie d'une électrode insuffisamment chargée, (b) modèle de sulfatation de la plaque négative.....	41
<b>Figure I.17.</b> Représentation schématique de la stratification de l'acide selon l'état de charge.....	43
<b>Figure I.18.</b> Représentation schématique d'une molécule de surfactant.....	49
<b>Figure I.19.</b> Exemples des surfactants non ioniques et leurs modes d'action.....	50
<b>Figure I.20.</b> Formule développée de dodécylsulfate de sodium et son mode d'action.....	50
<b>Figure I.21.</b> Représente la formule d'un surfactant cationique et leur mode d'action.....	51
<b>Figure I.22.</b> Formules de deux surfactants amphotères a) Alkyl-carboxylates b) Bétaïnes et leurs modes d'action.....	51
<b>Figure II.1.</b> Schéma de l'équipement électrochimique Autolab 302N.....	62
<b>Figure II.2.</b> Schéma de la cellule électrochimique utilisée de capacité de .....	63

<b>Figure II.3.</b> Schéma des électrodes du travail utilisées.....	64
<b>Figure II 4.</b> Polisseuse (Minitech 233) .....	67
<b>Figure III.1.</b> Evolution de potentiel des plaques négatives, en l'absence et en présence de surfactant (SF1, SF 2) en milieu $H_2SO_4$ à 0,5 M.....	76
<b>Figure III.2.</b> Voltampérogramme cyclique de l'électrode de Pb dans $H_2SO_4$ à 0,5 M, avec une vitesse de balayage 5 mV/s.....	78
<b>Figure III.3.</b> Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Pb dans le milieu $H_2SO_4$ à 0,5M/SF1, avec une vitesse de balayage de 5 mV/s.....	80
<b>Figure III.4.</b> Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Pb dans le milieu $H_2SO_4$ à 0,5M/SF 2, avec une vitesse de balayage 5 mV/s.....	80
<b>Figure III.5.</b> Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de plomb, avec différentes vitesses de balayage du potentiel (20, 30, 50, 70, 80, 100 mV/s) .....	84
<b>Figure III.6.</b> Relation entre le potentiel ou le courant de pic d'oxydation de Pb à $PbSO_4$ et la racine carrée de la vitesse de balayage, (a1, b1) $H_2SO_4$ à 0.5M, (a2, b2) $H_2SO_4$ à 0.5M /SF 1, (a3, b3) $H_2SO_4$ à 0.5M /SF 2.....	85
<b>Figure III.7.</b> Relation entre le potentiel ou le courant de pic de réduction de $PbSO_4$ à Pb et la racine carrée de la vitesse de balayage, (c1, d1) $H_2SO_4$ à 0.5M, (c2, d2) $H_2SO_4$ à 0,5M /SF 1, (c3, d3) $H_2SO_4$ à 0,5M /SF 2.....	86
<b>Figure III.8.</b> Voltammogrammes cycliques de l'électrode de Pb en absence et en présence de surfactant (SF1, SF2), avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.....	88
<b>Figure III.9.</b> Courant des pics et la charge des différents systèmes étudiés : a) courants anodiques et cathodiques, b) Charge anodique et cathodique .....	89
<b>Figure III.10.</b> Diagrammes de Nyquist d'électrode de plomb après 100 cycles charge/décharge, (a) en milieu $H_2SO_4$ à 0,5 M, (b) en milieu $H_2SO_4$ à 0,5 M/SF(c) en milieu $H_2SO_4$ à 0,5M/SF2.....	93
<b>Figure III.11.</b> Diagrammes de Bode de l'électrode de plomb, en l'absence et en présence de surfactants (SF 1, SF 2) en milieu $H_2SO_4$ à 0,5 M.....	95
<b>Figure III.12.</b> Courbes de Tafel de l'électrode de plomb obtenues dans les milieux : $H_2SO_4$ à 0,5M, $H_2SO_4$ à 0,5M/ SF 1, $H_2SO_4$ à 0,5M/ SF 2, la vitesse de balayage est de 0,2 mV/s.....	96
<b>Figure.III.13.</b> Evolution de l'épaisseur de la couche de passivation formée sur l'électrode de Pb, (a) $H_2SO_4$ à 0.5 M ; (b) $H_2SO_4$ à 0,5 M / SF 1 à 100 ppm ; (c) $H_2SO_4$ à 0.5 M/SF 2 à 100 ppm.....	100
<b>Figure III.14.</b> Courbes d'évolution d'hydrogène des plaques négatives, obtenu par LSV a) $H_2SO_4$ à 0,5 M/SF 1, b) $H_2SO_4$ à 0,5 M/SF 2.....	101
<b>Figure III.15.</b> Evolution du potentiel de dégagement d'hydrogène en présence de surfactants (SF1 ou SF2) à une courant de 3 mA.....	102
<b>Figure III.16.</b> Courbe de Tafel des différentes systèmes étudiés, avec une vitesse de balayage de 0,2 mV/s.....	104

<b>Figure III.17.</b> Diagrammes de Nequist des plaques négatives des différents systèmes étudiés : a) Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M/SF 1, b) Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M/SF 2.....	107
<b>Figure III.18.</b> a) Illustration du processus de décharge de l'électrode négative b) : Recouvrement de la surface avec $\theta$ : la fraction de surface recouverte, $1-\theta$ la fraction non recouverte.....	108
<b>Figure III.19.</b> Diagrammes de Nyquist et circuits équivalents des plaques négatives en l'absence et en présence de surfactants, la concentration de SF1 ou de SF2 est de 100 ppm.....	109
<b>Figure III 20.</b> Diagrammes de Bode des plaques négatives dans les différents milieux étudiés en présence de : a) SF 1. b) SF2.....	111
<b>Figure III.21.</b> Diagrammes de Nyquist des plaques négatives dans les différents milieux étudiés en présence de : a) SF 1 ; b) SF 2, et à -0.1 V/ECS.....	113
<b>Figure III.22.</b> Diagrammes de Nyquist des plaques négatives dans les différents milieux étudiés : en présence de : a) SF 1. b) SF 2, et à -0.3 V/ECS.....	114
<b>Figure III.23.</b> Diagrammes de Nyquist des plaques négatives dans les différents milieux étudiés en présence de : a) SF 1. b) SF 2 ; et à 0 V/ECS.....	115
<b>Figure III.24.</b> Evolution de la résistance de polarisation et de la capacité des plaques négatives en fonction du potentiel pour les différents systèmes étudiés.....	116
<b>Figure III.25.</b> Evolution de courant des plaques négatives en fonction de la concentration de surfactants (SF1, SF2) à des potentiels imposés.....	118
<b>Figure III.26.</b> Micrographies des matières actives négatives après un cycle charge/décharge : (a) dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5M, (b) dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5M SF 1, (c) dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5M/ SF 2.....	120
<b>Figure III.27.</b> Spectres de diffraction RX de la matière active négative : a) MAN/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M ; b) MAN/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M/ SF1; c) MAN/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M/SF2.....	122
<b>Figure III.28.</b> Potentiel libre des plaques positives en l'absence et en présence de surfactants en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M.....	126
<b>Figure III.29.</b> Voltampégrammes de PbO <sub>2</sub> en l'absence et en présence de surfactants (SF 1, SF 2), avec une vitesse de balayage de 5 mV/s.....	128
<b>Figure III. 30.</b> Voltampérogrammes cycliques : a) PbO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M ; b) PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M/ SF 1 à 100 ppm ; c) PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M/ SF 2 à 100 ppm.....	132
<b>Figure III. 31.</b> Variation de courant en fonction de temps de système PbO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5M.....	134
<b>Figure III. 32.</b> Variation de courant en fonction de temps des systèmes : a) PbO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SF1 ; b) PbO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SF2.....	135
<b>Figure III.33.</b> Charges mesurées en fonction de nombre de cycle des systèmes étudiés, a) Charge anodique (Q <sub>a</sub> ) ; b) Charge cathodique (Q <sub>c</sub> ).....	137
<b>Figure III.34.</b> Capacité mesurée lors de la réduction du PbO <sub>2</sub> en PbSO <sub>4</sub> , en l'absence et en présence de surfactants (SF1, SF2).....	138

<b>Figure III.35.</b> Voltampégrammes cycliques de PbO <sub>2</sub> en l'absence et en présence des molécules de surfactants en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M, aux différentes vitesses (5, 10, 20, 30, 50) .....	140
<b>Figure III.36.</b> Courbes de Tafel de Pb/PbO <sub>2</sub> en l'absence et en présence de surfactants en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M après 100 cycles de chargé/décharge.....	141
<b>Figure III.37.</b> Diagrammes de Nyquist de Pb/PbO <sub>2</sub> en l'absence et en présence de surfactants en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> après 100 cycle charge/décharge et après 1 jour d'immersion.....	144
<b>Figure III.38.</b> Courbes de Tafel de l'électrode de PbO <sub>2</sub> en absence et en présence de surfactants en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M, avec une vitesse de balayage en potentiel de 0.2 mV/s.....	147
<b>Figure III.39.</b> Diagrammes de Nyquist de electrode des plaques négatives en l'absence et en presence de surfactants (SF1, SF2), en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M.....	149
<b>Figure III.40.</b> Diagrammes de Bode de l'électrode de PbO <sub>2</sub> en l'absence et en présence de surfactants en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M.....	150
<b>Figure III.41.</b> Micrographies de PbO <sub>2</sub> , après un cycle charge/décharge, a) PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M. b) PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M/SF1, c) PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M/SF2.....	153
<b>Figure III.42.</b> Spectres de diffraction RX du bioxyde de plomb de la phase $\alpha$ et $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	155
<b>Figure III.43.</b> Images MEB montrant la morphologique du $\beta$ -PbO <sub>2</sub> de la plaque positive ; a1) 10 $\mu$ m ; a2) à 5 $\mu$ m en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M.....	156
<b>Figure.III.44.</b> Images MEB montrant la morphologique du $\beta$ -PbO <sub>2</sub> de la plaque positive ; b1 et b2 à 10 ppm de SF 1 ; b3 et b4 à 100 ppm de SF 1 .....	157
<b>Figure III.45.</b> Images MEB montrant la morphologique du $\beta$ -PbO <sub>2</sub> de la plaque positive : c1, c2 à 10 ppm de SF 2 ; c3, c4 à 100 ppm de SF 2.....	158
<b>Figure III.46.</b> Variation du potentiel en fonction du temps de trois batteries de 75A/h testées en décharge rapide en l'absence et en présence de surfactants.....	161
<b>Figure III.47.</b> Potentiel de décharge en régime lent des trois batteries de 75A/h en absence et en présence de surfactants.....	162
<b>Figure III.48.</b> Perte en capacité en fonction de temps de cyclage pour les trois batteries testées en décharge lent.....	164

# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Principales propriétés physico-chimiques du plomb.....	7
<b>Tableau I.2.</b> Exemples d'alliages de plomb.....	7
<b>Tableau I.3.</b> Récapitulatif des principales caractéristiques des accumulateurs rechargeable.....	12
<b>Tableau I.4.</b> Tableau récapitulatif des additifs de porosité et leurs modes d'action.....	47
<b>Tableau I.5.</b> Récapitulatif des additifs de conduction.....	48
<b>Tableau. II.1.</b> Composition du collecteur du courant.....	66
<b>Tableau II.2.</b> Contrôle physico-chimiques des plaques positives et négatives formées.....	66
<b>Tableau II.3.</b> Propriétés physico-chimiques de SF 1 et SF 2.....	68
<b>Tableau III.1.</b> Valeurs du potentiel libre des plaques négatives.....	77
<b>Tableau III.2.</b> Valeurs du potentiel et du courant des pics A1( $Pb \rightarrow Pb^{2+}$ ) et A6 ( $PbSO_4 \rightarrow Pb$ ) ...	81
<b>Tableau III.3.</b> Valeurs de potentiel et de courant des pics A2( $PbSO_4 \rightarrow PbO_2$ ), A4( $PbO_2 \rightarrow PbSO_4$ ).....	82
<b>Tableau III.4.</b> Valeurs des potentiels des pics de formation et de réduction de $PbSO_4$ .....	84
<b>Tableau III.5.</b> La quantité de charge ( $Q$ ) stockée dans la branche anodique et cathodique en fonction de nombre de cycles de l'électrode de plomb en l'absence et en présence de surfactants.....	91
<b>Tableau III.6.</b> Paramètres électrochimique obtenus à partir des diagrammes d'impédance en l'absence et en présence de surfactants (SF 1 ou SF 2) .....	64
<b>Tableau III.7.</b> Paramètres électrochimique obtenus à partir des courbes de Tafel.....	97
<b>Tableau III.8.</b> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de Tafel en fonction de la concentration de surfactant (SF1, SF2) .....	105
<b>Tableau III.9.</b> Valeurs obtenues à partir des diagrammes d'impédances des plaques négatives dans les différents milieux.....	110
<b>Tableau III.10.</b> Taille des particules après cycles charge/décharge des plaques négatives en l'absence et en présence de surfactants en milieu $H_2SO_4$ à 0,5 M.....	121
<b>Tableau III.11.</b> Valeurs du potentiel libre de la plaque positive en l'absence et en présence de SF 1 et SF 2.....	127
<b>Tableau III.12.</b> Potentiel et le courant des pics d'oxydo-réduction de la MAP en absence et en présence de surfactant (SF 1, SF 2) .....	129
<b>Tableau III.13.</b> Paramètres électrochimiques extraits de courbes de Tafel après 100 cycles charge/décharge en absence et en présence de surfactants (SF1, SF2) .....	142
<b>Tableau III.14.</b> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance en l'absence et en présence de surfactants (SF 1, SF 2) .....	145
<b>Tableau III.15.</b> Paramètres électrochimiques extraits de courbes de Tafel des plaques positives en l'absence et présence de surfactants (SF 1, SF2) .....	148

<b>Tableau III.16.</b> Paramètres électrochimiques de l'électrode de PbO <sub>2</sub> obtenus à partir des diagrammes de la SIE.....	151
<b>Tableau III.17.</b> Représente la taille des particules de PbO <sub>2</sub> après cycle charge/décharge de MAP en l'absence et en présence des surfactants en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M.....	154
<b>Tableau III.18.</b> Mesure des densités des différentes cellules.....	159
<b>Tableau III.19.</b> Valeurs de potentiel en fonction de temps obtenu à partir de test de décharge rapide.....	160

## Liste des symboles

$\Delta Gr$  : Enthalpie libre de réaction  
3BS : Sulfate tri basique  
4BS : Sulfate tetra basique  
Ag : Argent  
AGM : Adsorption Glass Mat  
Ah : Ampère heure  
 $a_{\text{HSO}_4^-}$  : Activité des ions  $\text{HSO}_4^-$   
As : Arsénique  
 $a_s$  : Activité de l'acide sulfurique  
 $a_{\text{SO}_4^{2-}}$  : Activité des ions  $\text{SO}_4^{2-}$   
 $a_w$  : Activité de l'eau  
 $B_a$  : Pente de tafel anodique  
 $\text{BaSO}_4$  : Sulfate de barrium  
 $B_c$  : Pente de tafel cathodique  
Bi : Bismuth  
Ca : Calcium  
 $C_{\text{charge}}$  : Capacité de charge  
Cd : Cadmium  
 $C_{\text{eff}}$  : Capacité effective  
 $C_{\text{nominale}}$  : Capacité nominale  
 $C_{\text{th}}$  : Capacité théorique  
Cu : Cuivre  
CV : Voltammétrie cyclique  
DOD : Profondeur de décharge (Depth of Discharge)  
DRX : Analyse par diffraction des rayons X  
E : Potentiel en volts  
 $E_{\text{corr}}$  : Potentiel de corrosion  
ECS : Electrode au calomel saturée  
EMMS : Electrode mercure mercure sulfate  
ENH : Electrode normal hydrogène  
 $E_p$  : Potentiel de pic  
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier  
F : Constante de Farady 96500 C/mol  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  : Acide sulfurique  
I : Courant en ampère  
 $I_c$  : Courant de pic cathodique  
 $i_{\text{corr}}$  : Densité de courant de corrosion ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )  
 $I_p$  : Courant de pic  
 $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}}$  : onde des rayons X ;  $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$   
LV : Linéaire voltammétrie  
MAN : Masse active négative  
MEB : Microscopie électronique à balayage

Mg : Magnésium  
 MMA : Masse molaire de la matière active limitant la réaction en Kg. mol<sup>-1</sup>  
 n : Nombre d'électrons échangés de la réaction  
 Ni/Cd : Nickel-cadmium  
 Ni-MH : Nickel-hydrure métallique  
 PAM : Masse active positive  
 Pb : Plomb  
 Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Métaplobmâtes  
 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : Minium (oxyde de plomb rouge)  
 Pb-acide : Plomb-acid  
 PbO : Monoxyde de plomb  
 PbO<sub>2</sub> : Dioxyde de plomb  
 PbS : Galène (minerai de plomb)  
 PbSO<sub>4</sub> : Sulfate de plomb  
 ppm : Partie par million  
 PVP : Polyvinylpyrrolidone  
 Q : Quantité de charge exprimée en Coulomb ou Ampère-heure  
 Q<sub>a</sub> : Charge de pic d'oxydation  
 Q<sub>c</sub> : Charge de pic de réduction  
 R : Constante des gaz parfaits 8,315 KJ/mol.K  
 R<sub>p</sub> : Résistance de polarisation (Ω)  
 S : Surface de l'électrode de travail (cm<sup>2</sup>)  
 Sb : Antimoine  
 SF1 : Surfactant 1  
 SF2 : Surfactant 2  
 SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique  
 SOC : État de charge (State of Charge)  
 Sn : Etain  
 T : Température  
 t : Temps  
 Te : Tellure  
 Thêta (θ) : Angle de diffraction  
 V [PbSO<sub>4</sub>] : Volume d'une maille de sulfate de plomb  
 V [α-PbO<sub>2</sub>] : Volume d'une maille de α dioxyde de plomb  
 V [β-PbO<sub>2</sub>] : Volume d'une maille de β dioxyde de plomb  
 V<sub>corr</sub> : Vitesse de corrosion (mm/année)  
 VRLA : Valve regulated lead acid  
 Wh : Watt heure  
 Z : Nombre de charges électriques échangées  
 Zn : Zinc  
 ZnSe : Cristal de séléniure de zinc

# Sommaire

Remerciements.....	I
Dédicace .....	II
Résumé .....	III
Liste des figures .....	V
Liste des tableaux.....	XIV
Liste des symboles .....	XVI
Sommaire.....	XVIII
Introduction générale.....	1
Références.....	4

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique -Les accumulateurs plomb-acide...5

I.1. Généralités sur le plomb et ces composés.....	6
I.1.1. Différentes formes d'oxydes de plomb.....	8
I.2. Accumulateurs au plomb.....	9
I.2.1. Historique.....	9
I.2.2. Les avantages pour l'avenir des accumulateurs plomb-acide par rapport aux autres Technologies.....	10
I.2.3. La technologie plomb-acide.....	13
I.2.3.1. Organes essentiels de l'accumulateur au plomb-acide.....	14
I.2.4. Fonctionnement électrochimique de la batterie plomb-acide.....	16
I.2.4.1. Réactions principales de charge et de décharge.....	16
I.2.4.2. Réactions secondaires.....	18
I.2.5. Les différentes technologies d'accumulateur au plomb-acide.....	19
I.2.6. Technologie de fabrication de l'accumulateur au plomb.....	20
I.2.7. Diagramme potentiel pH du plomb et corrosion du plomb dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	26
I.2.8. Grandeurs caractéristiques d'un accumulateur au plomb.....	30
I.2.8.1. Les caractéristiques électriques d'une cellule électrochimique.....	31
I.2.9. Vieillessement de la batterie au plomb.....	35
I.2.9.1. Les dégradations "catastrophiques.....	35
I.2.9.2. Les dégradations « progressives irréversibles » .....	35
I.2.9.3. La dégradation de la plaque positive.....	36
I.2.9.4. Sulfatation des plaques négatives.....	38

I.2.9.5. Stratification de l'électrolyte.....	42
I.2.9.6. Dégagement gazeux et dessèchement des électrodes.....	44
I.2.9.7. Décohésion de la matière active.....	44
I.2.9.8. Les courts-circuits.....	44
I.3. Lutte contre les modes de défaillances des électrodes.....	45
I.3.1. Augmentation de la capacité.....	45
I.3.1.1. Impact de la composition des précurseurs.....	45
I.3.1.2. Amélioration de la conductivité ionique.....	45
I.4. Les surfactants.....	48
I.4.1. Définition.....	48
I.4.2. Les différentes familles de surfactants.....	49
I.4.2.1. Les surfactants non ioniques.....	49
I.4.2.2. Les surfactants ioniques.....	50
I.4.3.3. Les surfactants amphotères.....	51
References .....	52

## **Chapitre II Matériels et méthodes.....61**

II.1. Equipement et mesures électrochimiques .....	62
II.1.1. Potentiostat/galvanostat.....	62
II.1.2. Cellules électrochimiques.....	63
II.1.3. Electrodes.....	63
II.1.3.1. Electrode de référence.....	63
II.1.3.2. Electrode auxiliaire.....	64
II.1.3.3. Electrodes de travail.....	64
II.1.4. Electrolytes.....	65
II.2. Composition et préparation des électrodes de travail.....	65
II.2.1. Composition des électrodes.....	65
II.2.2. Préparation des électrodes.....	66
II.2.2.1. L'électrode de plomb (Pb) .....	66
II.2.2.3. Préparation des plaques positives et négatives.....	67
II.3. Choix des surfactants .....	67
II.3.1. Composition et propriétés physico-chimique des surfactants.....	68
II.4. Techniques électrochimiques.....	69
II.4.1. Voltammétrie cyclique.....	69
II.4.2. Voltammétrie linéaire.....	69
II.4.3. Méthode de Tafel.....	69

II.5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	70
II.5.5. Chronoampérométrie.....	71
II.5.6. Chronopotentiométrie .....	71
II.6. Tests des batteries (indicateurs de charge et de décharge utilisés) .....	72
II.6.1. Mesure de la tension de la batterie.....	72
II.6.2. Test de décharge.....	72
II.7. Techniques physiques.....	73
II.7.1. Caractérisation par FTIR.....	73
II.7.3. Diffraction des rayons X.....	73
II.7.4. Caractérisation microscopie électronique à balayage (MEB).....	73
Références.....	74

### *Chapitre III : Résultats et discussions .....75*

III.1 Effet des surfactants sur le comportement électrochimique des plaques négatives.....	75
III.1.1. Introduction.....	75
III.1.2. Etude des plaques négatives par des techniques électrochimiques.....	76
III.1.2.1. Mesure du potentiel libre des plaques négatives.....	76
III.1.2.2. Étude par voltammétrie cyclique.....	77
III.1.2.2.1. Voltammétrie cyclique de l'électrode de plomb (Pb).....	78
III.1.2.2.2. Voltammétrie cyclique de l'électrode de Pb en présence des surfactants.....	79
III.1.2.2.3. Influence de la vitesse de balayage du potentiel.....	83
III.1.2.2.4. Stabilité en charge/décharge.....	87
III.1.2.3. Etude de l'interface Pb/PbSO <sub>4</sub> par SIE après 100 cycles charge/décharge.....	92
III.1.2.4. Mesure de polarisation (courbes de Tafel).....	96
III.1.2.5. Evolution d'hydrogène.....	100
III.1.2.6. Courbes de Tafel des plaques négatives.....	103
III.1.2.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique des plaques négatives.....	106
III.1.2.8. Evolution des diagrammes d'impédance des plaques négatives à des potentiels imposés.....	112
III.1.2.9. Chrono-ampérométrie.....	117
III.1.3. Caractérisation des plaques négatives par Microscopie Electronique à Balayage.....	119
III.1.4. Caractérisation des matières actives négatives par DRX.....	121

III.2 Effet des surfactants sur le comportement électrochimique des plaques positives.....	124
III.2.1. Introduction.....	125
III.2.2. Etude électrochimique des plaques positives.....	126
III.2.2.1. Potentiel libre des plaques positives.....	126
III.2.2.2. Voltammétrie cyclique.....	127
III.2.2.2.1. Influence de la concentration des surfactants sur les réactions d'oxydo- réductions de la MAP.....	127
III.2.2.2.2. Stabilité de PbO <sub>2</sub> en cycle charge/décharge.....	130
III.2.2.2.3. Décomposition des réactions électrochimiques lors de la décharge des électrodes.....	132
III.2.2.2.4. Capacité de PbO <sub>2</sub> déduit à partir de la réduction du PbO <sub>2</sub> à PbSO <sub>4</sub> .....	136
III.2.2.2.5 Influence de la vitesse de balayage.....	139
III.2.2.2.6. Etude de PbO <sub>2</sub> après 100 cycle charge/décharge.....	141
III.2.2.3. Etude de l'influence de la concentration de surfactants sur les plaques positives .....	146
III.2.2.3.1. Courbes de Tafel.....	146
III.2.2.3.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	148
III.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	152
III.2.4. Diffraction aux rayons X.....	154
III.2.5. Caractérisation de β-PbO <sub>2</sub> par le microscope électronique à balayage.....	156
III.2.6. Tests de décharge des batteries.....	159
III.2.6.1. Test de décharge rapide.....	161
III.2.6.2. Test de capacité (décharge lente).....	162
III.2.6.2.1. Potentiel de décharge.....	162
III.2.6.2.2. Perte en capacité et en énergie des batteries.....	163
Références.....	167
Conclusion générale.....	172
Annexe I.....	175
Annexe II.....	186

---

# *Introduction générale*

---

Inventée en 1859 par le physicien français Gaston Planté, l'accumulateur au plomb a été le premier accumulateur rechargeable. Il représente aujourd'hui le système de stockage de l'électricité le plus utilisé dans l'industrie et dans l'équipement des véhicules. Son rapport énergie/poids est modeste (35Wh/kg) mais son aptitude à fournir de fortes intensités de courant situe son rapport puissance/poids à un niveau honorable. Ces caractéristiques unies avec son faible coût, son taux de recyclage élevé (97%) et sa technologie mature, maintiennent la batterie au plomb attractive pour de nombreuses applications.

A l'heure actuelle, deux types d'accumulateurs se partagent la majeure partie du marché mondial des batteries rechargeables : le plomb-acide et le lithium-ion [1-4]. Le premier est surtout répandu comme dispositif de stockage d'énergie électrique utilisée pour la batterie de démarrage de la plupart des véhicules automobiles. Le second est une technologie plus récente mais qui est de plus en plus recherchée. Il convient de citer également les technologies de batteries nickel cadmium (Ni-Cd) et nickel-hydrure métallique (Ni-MH), qui occupent aujourd'hui une part importante du marché [2, 5, 6]. Actuellement, le stockage de l'énergie représente un défi majeur, seuls les condensateurs et les d'accumulateurs sont capables de disposer d'une réserve d'énergie autonome [6, 7].

Les travaux de recherches sur les accumulateurs au plomb sont très abondants et en continuel développement et ils restent concentrés sur des aspects électrochimiques. De nombreux travaux de caractérisation, d'identification, de modélisation et d'optimisation permettent aujourd'hui, aux chercheurs et aux industriels, d'expliquer et de contrôler la majeure partie des phénomènes électrochimiques ayant lieu dans ces accumulateurs encore appelés batteries. De nombreux progrès restent à faire notamment sur l'état de charge, sur l'énergie disponible et sur l'amélioration des performances.

Les problèmes majeurs de l'accumulateur au plomb-acide sont la sulfatation des électrodes et la corrosion des collecteurs du courant. Ces facteurs limitent considérablement sa durée de vie [8], il est donc nécessaire de trouver des solutions afin d'améliorer les performances.

De nombreuses améliorations peuvent être apportées à l'accumulateur au plomb afin de lui assurer un rôle dominant surtout sur le marché du véhicule. L'une serait l'augmentation de son énergie massique, une autre serait l'augmentation de son cycle charge /décharge. Ce travail vise donc à améliorer les performances de l'accumulateur plomb-acide par l'ajout de

molécules de surfactants à base phosphonate/polymère(SF1), phosphonate/ammonium (SF2) en milieu acide sulfurique. Ces derniers diminuent la sulfatation des électrodes et améliorent la performance des matériaux actifs de l'accumulateur plomb-acide [9].

En premier lieu, pour améliorer un système, il est nécessaire de bien le connaître. Or, quoique comptant 150 années de recherche et de développement intensif à son sujet, la batterie au plomb est encore détentrice de nombreux secrets.

La batterie au plomb est composée essentiellement de deux types de matériaux actifs qui sont le plomb (Pb) et le dioxyde de plomb (PbO<sub>2</sub>) respectivement donnant les bornes négative et positive. La tenue mécanique et la conduction électrique de ces matériaux actifs sont assurées par des grilles collectrices de courant. La corrosion progresse inéluctablement dans la masse du métal du collecteur au cours des cycles charge et décharge de l'accumulateur, accélérée par le PbSO<sub>4</sub> formé à la surface.

Le but de travail est d'améliorer la performance et la durée de vie de la batterie par :

- L'amélioration des performances des électrodes positives et négatives en ayant recours à l'ajout des molécules des surfactants en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M.
- L'amélioration de performance de collecteur de courant par l'augmentation de la surface active des matériaux actifs en cycle charge/décharge.

Cette thèse s'articule sur trois chapitres. Ils sont précédés d'une introduction générale.

Le premier chapitre, dédié à la recherche bibliographique, est consacré au principe fondamental du fonctionnement d'un accumulateur au plomb, et il décrit certaines caractéristiques de ce dernier, sans tenir compte de l'interaction complexe entre les processus électrochimiques et physiques qui ocurrent pendant le fonctionnement de la batterie.

Le second chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surface mise en œuvre. Il décrit la préparation des électrodes, les montages électrochimiques utilisés.

Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus et leurs discussions. Ce dernier est composé de deux parties. La première partie concerne l'effet de deux surfactants sur le comportement électrochimique des plaques négatives et la deuxième partie a été consacrée à la caractérisation électrochimique des plaques positives.

Dans la conclusion générale est mentionnée les résultats clés ainsi que des recommandations pour des travaux ultérieures.

Un complément des résultats est dressé dans deux annexes à la fin de cette thèse.

**Références**

- [1]. Huaqiang Liu, Zhongbao Wei, Weidong He, Jiyun Zhao, Huaqiang Liua, Zhongbao Weib, Weidong Hec, Jiyun Zhaoa, "Thermal issues about Li-ion batteries and recent progress in battery thermal management systems : A review", *Energy Conversion and Management*, 2017, vol.150, p.304-330.
- [2]. Zhi Sun, Hongbin Cao, Xihua Zhang, Xiao Lin, Wenwen Zheng, Guoqing Cao, Yong Sun, Yi Zhang, "Spent lead-acid battery recycling in China – A review and sustainable analyses on mass flow of lead,". 2017, Vol. 64, p.190-201.
- [3]. Patrick T. Moseley, David A.J. Rand, Boris Monahov, "Designing lead acid batteries to meet energy and power requirements of future automobiles", *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 219, p.75-79.
- [4]. A. Opitz, P. Badamia, L. Shena, K. Vignarooban, A.M. Kannan, " Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*",2017, p.685-692.
- [5]. Jilei Liu, Chaohe Xu, Zhen Chen, Shibing Ni, Ze Xiang Shen, "Progress in Aqueous Rechargeable Batteries, *Green Energy & Environment*", 2017, doi : 10.1016/j.gee.2017.10.00.
- [6]. Q. Li, et al., "Solar energy storage in the rechargeable batteries", *Nano Today*,2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2017.08.007>.
- [7]. Christophe AUCHER, "Amélioration de l'électrode positive des systèmes PbC® ", *Thèse de Doctorat des Universités de Nantes et du Québec*,2010.
- [8]. Detchko Pavlov, "Lead-Acid Batteries : Science and Technology (Second Edition), : Chapter2- Fundamentals of Lead–Acid Batteries", 2011, Elsevier, p.29-114.
- [9]. Robab Khayat Ghavami, Fatemeh Kameli, Ali Shirojan, Amir Azizi, "Effects of surfactants on sulfation of negative active material in lead acid battery under PSOC condition", *Journal of Energy Storage*, 2016, vol.7, p.121–130.

---

# *Chapitre I*

## *Synthèse Bibliographique :*

### *Les accumulateurs plomb-acide*

---

*Pour bien comprendre les défis scientifiques, associés à l'étude d'un accumulateur au plomb-acide aux propriétés améliorées, il est indispensable de bien connaître le fonctionnement de ce type d'accumulateur, sa dynamique et de connaître les paramètres qui peuvent affecter sa performance.*

*Ce chapitre propose à cet effet : un rappel des principales caractéristiques de l'accumulateur plomb-acide, le processus de sa fabrication, sa problématique et les contraintes liées à son utilisation.*

*Pour terminer, nous avons décrit les différents modes de dégradation des batteries plomb-acide et les solutions proposées afin d'obtenir des batteries avec une durée de vie améliorée.*

## I.1. Généralités sur le plomb et ces composés

Le plomb et ses alliages comptent parmi les matériaux métalliques les plus anciennement connus et utilisés. Le plomb est obtenu à l'origine à partir de l'exploitation de minerais tels que la galène (PbS). Facile à mettre en forme notamment par fusion et coulée, il était déjà employé comme matériau de sarcophage ou encore pour la réalisation d'armatures métalliques...etc (Figure I.1). Le plomb est un métal essentiel au quotidien depuis l'antiquité [1, 2].

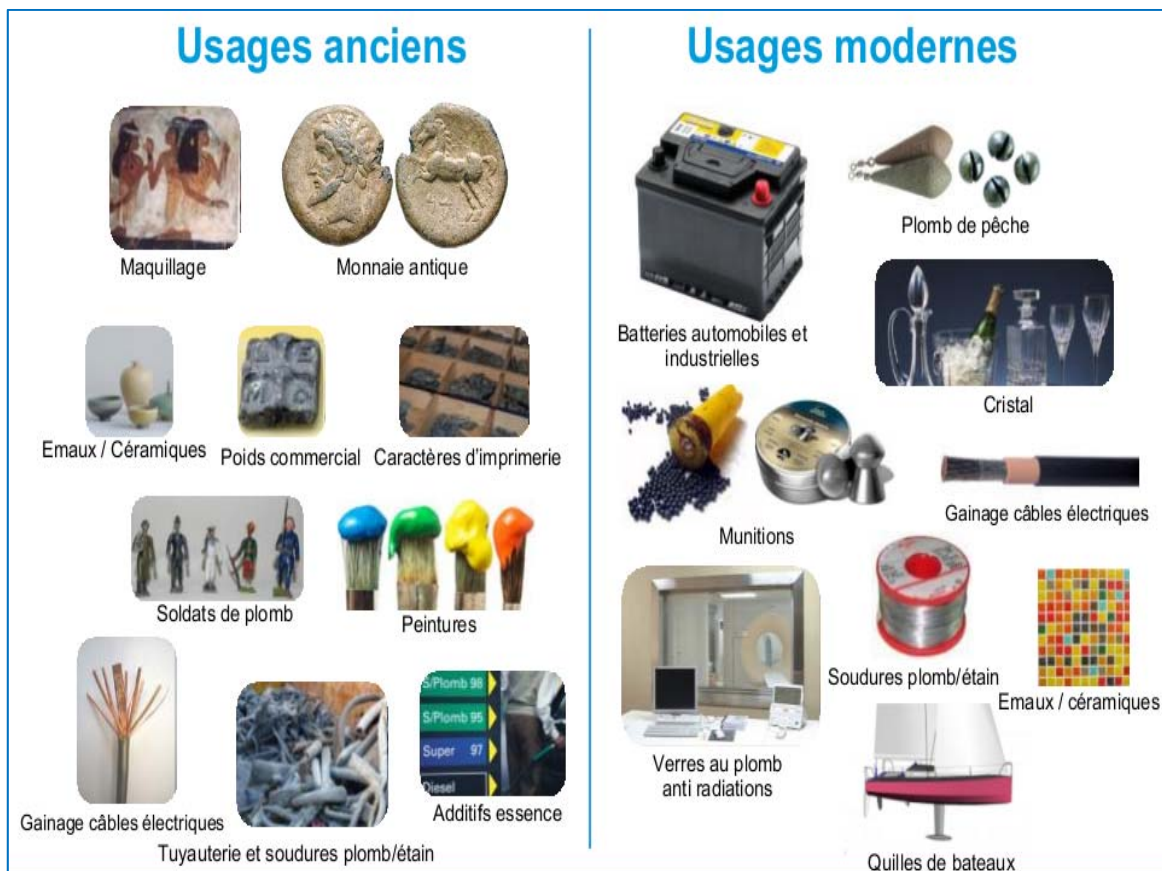


Figure I.1. Schéma d'usage de plomb [2].

Les principales propriétés physico-chimiques de l'élément de plomb sont regroupées dans le tableau I.1. Sa faible température de fusion lui confère une facilité de mise en forme qui permet d'envisager son utilisation dans les batteries au plomb destinée au démarrage d'automobile, à la traction de véhicules électriques, la télécommunication, au stockage de l'énergie photovoltaïque ou encore la défense avec son utilisation dans les circuits de sécurité de sous-marins nucléaires ...etc [3, 4].

**Tableau I.1.** Principales propriétés physico-chimiques du plomb [4]

Aspect	Gris bleuté
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Paramètre cristallin	a = 0,4950 nm
Masse atomique	207,2 g.mol <sup>-1</sup>
Nombre atomique	82
Température de fusion	T= 327,42 °C
Température d'ébullition	1740 °C
Masse volumique	11,35 g.cm <sup>-3</sup>
Résistance chimique	Résiste à la plupart des agents chimiques à froid et à l'eau de mer.
Résistance mécanique	Propriétés mécaniques améliorables par l'ajout d'autres métaux (alliages) : Antimoine, Etain, Arsenic, Calcium, Cuivre, Sélénium, Cadmium, Tellure,...etc.

Les alliages de plomb binaires avec de nombreux éléments sont très souvent utilisés comme alliages de soudure à bas point de fusion, alliages pour les fusibles des circuits électriques (Pb, Bi, Sn). Les alliages (Pb, Bi, Sn, Sb, Ca) (Tableau I.2) sont destinés pour la fabrication des batteries au plomb. Enfin, sa grande masse atomique et son nombre atomique élevé permettent d'utiliser le plomb pour ses propriétés d'absorption des rayons X dans le cadre de la protection contre les radiations [4].

**Tableau I.2.** Exemples d'alliages de plomb [4]

Eléments d'addition	Teneur de l'élément à la température eutectique (% masse)	Température de l'eutectique (°C)
Ag	2,5	304
As	2,6	290
Bi	55,5	124
Cd	17,5	248
Cu	0,06	326
Mg	2,5	250
Sb	11,1	252
Sn	61,9	183
Te	0,025	327
Zn	0,577	317,18

### I.1.1. Différentes formes d'oxydes de plomb [5-8]

Différentes formes d'oxydes de plomb sont utilisées ou formées lors de la fabrication de la batterie au plomb :

#### a- Les métaplobmates ( $Pb_2O_3$ )

De couleur rouge orangé ou poudre noire se décomposent aux alentours  $360\text{ }^\circ\text{C}$  pour former le minium ( $Pb_3O_4$ ).

#### b- L'oxyde de plomb rouge ( $Pb_3O_4$ )

Il est commercialisé sous le nom de minium. C'est un dérivé du plomb obtenu par oxydation partielle du métal liquide à l'air libre, Il est utilisé dans l'inhibition contre la corrosion. Le  $Pb_3O_4$  se décompose à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  et fond à  $830\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### c- Le monoxyde de plomb ( $PbO$ )

C'est une poudre cristalline obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Il est dimorphe, car il subit à  $488,5\text{ }^\circ\text{C}$  une transformation polymorphique qui le fait passer d'une structure quadratique à une structure orthorhombique. Il existe sous deux formes allotropiques, la variété quadratique ( $\alpha$ ) de couleur rouge et la variété orthorhombique ( $\beta$ ) de couleur jaune. Les structures de ces deux variétés de  $PbO$  sont représentées sur les figures (I-2) et (I-3) [8].

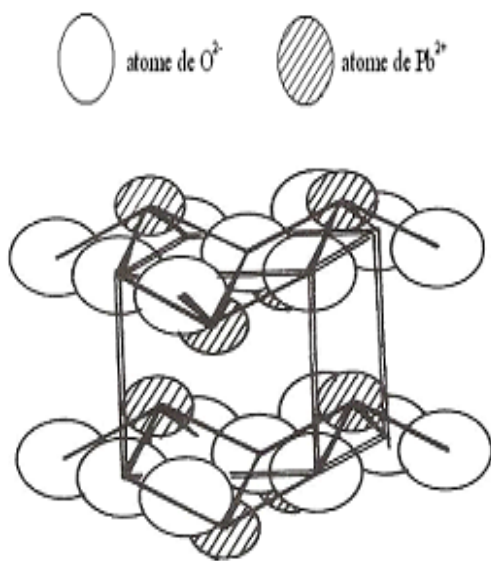


Figure I.2. Structure tétragonale de  $\alpha$ - $PbO$

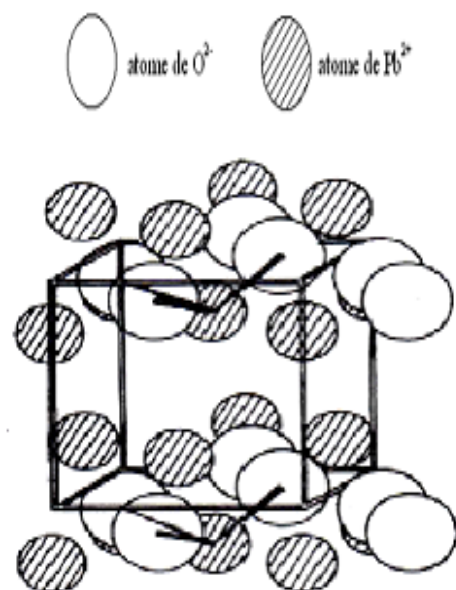


Figure I.3. Structure orthorhombique de  $\beta$ - $PbO$

## D- Le bioxyde de plomb (PbO<sub>2</sub>)

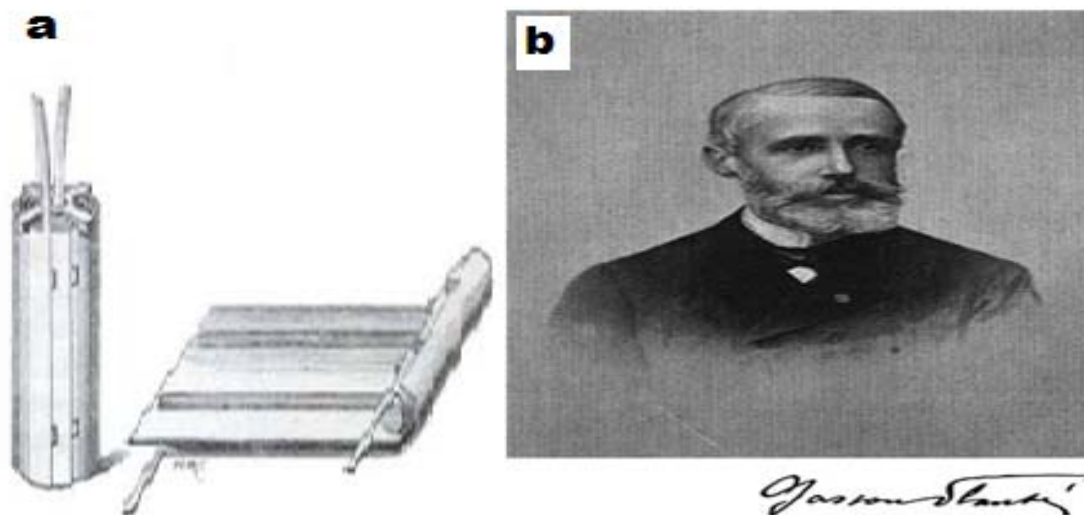
C'est un oxyde de plomb dont la valence est +IV, il se trouve sous deux formes allotropiques : orthorhombique ( $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>) et quadratique ( $\beta$ -PbO<sub>2</sub>). Le PbO<sub>2</sub> est un semi-conducteur de type-n [9]. La concentration des porteurs de charges pour  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> est plus grande que celle pour  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> [10]. La conductivité spécifique de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase  $\beta$ . La résistivité de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> mesurée par électrolyse est de  $0,91 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  à 20°C soit une conductivité électrique de  $1,1 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  [7,11]. Le PbO<sub>2</sub> est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du PbO<sub>2</sub>. La préparation de l'une ou de l'autre de ces variétés de bioxydes avec les proportions différentes influe sur le comportement électrochimique de la plaque positive de l'accumulateur au plomb. Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb est lié au rapport  $\alpha/\beta$  de PbO<sub>2</sub> existant dans cette plaque. Cependant, il est à noter que  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, est un bon conducteur électronique et que  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> l'est beaucoup moins, par contre, il a une capacité de réduction électrochimique importante contrairement à celle de la phase  $\alpha$ . Les deux variétés  $\alpha$  et  $\beta$  du dioxyde de plomb présentent des structures cristallographiques et des propriétés différentes. Les grains de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> sont plus grands par rapport à ceux de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, par contre, la surface de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> est plus régulière et présente moins de reliefs que celle de la phase  $\alpha$  [12, 13]. Les deux variétés de bioxyde de plomb présentes dans la masse active des plaques positives de l'accumulateur au plomb sont identifiées par les méthodes de DRX [14] ou diffraction des neutrons [15-17].

## I.2. Accumulateurs au plomb

### I.2.1. Historique

En 1799, 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.

Le système plomb-acide ait d'abord été découvert par Sinsteden en 1854 et l'histoire des accumulateurs au plomb industriels ne commence qu'en 1859, lorsque Gaston Planté a construit le premier accumulateur rechargeable. Le fonctionnement de ce premier exemplaire de batterie reposait sur l'utilisation de deux plaques conductrices en plomb recouvertes de matière active enroulées sur elles-mêmes et plongées dans un électrolyte à base d'acide sulfurique (Figure I.4-a) [18,19].



**Figure I.4.** Schéma de principe de la 1<sup>ère</sup> batterie au plomb (a) inventée par Planté (b)

L'histoire se poursuit en 1880 quand Émile Alphonse Faure inventât une nouvelle méthode de fabrication, les plaques de plomb pures sont remplacées par des grilles associées à l'oxyde de plomb. Cette nouvelle méthode permet une meilleure industrialisation et d'obtenir de meilleures performances électriques [20].

Depuis cette époque, les progrès techniques se sont multipliés pour faire de l'accumulateur au plomb-acide l'un des systèmes électrochimiques le plus répandu et utilisé dans le monde. Ces progrès techniques considérables qui ont porté sur la composition de la matière active, les additifs, les alliages de plomb, les séparateurs...etc.

À la fin des années 1950, la batterie à recombinaison de gaz, communément appelée batterie régulée par valve (VRLA) ou étanche est apparue. Durant les années soixante-dix, la maîtrise des procédés d'absorption d'acide dans des buvards de fibres de verre boro-silicatées a permis l'élaboration de séparateurs imbibés d'électrolyte et conduit à l'essor de cette nouvelle technologie. Ces références [18,19, 21,22] donnent des informations plus détaillées sur l'historique de la batterie plomb-acide.

### **I.2.2. Les avantages pour l'avenir des accumulateurs plomb-acide par rapport aux autres technologies**

Malgré un principe de fonctionnement commun, il existe de nombreuses technologies d'accumulateurs qui diffèrent selon les matériaux utilisés. Nous énumérons de manière non exhaustive les accumulateurs les plus développés [23, 24] ainsi que leur positionnement par rapport aux accumulateurs au plomb-acide.

La batterie au plomb doit d'être présentée en premier puisqu'il s'agit du premier accumulateur rechargeable inventé. Le principal avantage de cet accumulateur est son fonctionnement /coût. En effet, sa fabrication effectuée à partir du plomb, une matière première encore peu onéreuse, est généralement bien maîtrisée et par conséquent, son coût est limité.

Les batteries nickel-cadmium sont apparues au milieu des années 1960. Elles sont composées d'une électrode négative en cadmium, d'une électrode positive en oxyde de nickel et d'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium. Ces accumulateurs ont notamment été utilisés dans divers prototype de véhicules électriques qui ont donné lieu à une production industrielle de batterie Ni/Cd dans les années 1990, pour des systèmes stationnaires et pour des applications portables. Les éléments formés sont robustes et supportent des décharges profondes et accélérées. Contrairement à la technologie plomb-acide, la puissance des batteries Ni/Cd ne dépend que très peu de l'état de charge. Mais la toxicité du cadmium réduit l'intérêt de ce type de batterie et rend impossible d'envisager une fabrication à très grande échelle. De plus, elles sont chères, les performances sont assez limitées (40 à 50 Wh. Kg<sup>-1</sup>), et des problèmes de fonctionnement sont rencontrés lors de recharge à chaud.

La technologie des batteries alcalines a connu un renouveau avec le développement de la technologie nickel-métal hydrure dans les années 1990. Même, si cette dernière technologie a permis un gain de 25 à 30 en énergie par rapport au Ni/Cd, son développement ne semble avoir été finalement qu'une étape intermédiaire vers le développement de l'accumulateur au lithium. La technologie au lithium la plus répandue à l'heure actuelle est la technologie lithium-ion. Le lithium est utilisé sous forme ionique, en insertion dans une structure hôte, les avantages du lithium sont multiples, c'est pourquoi ces générateurs se développent fortement actuellement. De par, ses propriétés chimiques (l'élément le plus réducteur de la classification périodique), sa légèreté et son faible volume, l'utilisation du lithium conduit au développement d'un générateur avec une puissance et une énergie remarquables, et la capacité massique théorique est la plus importante. Cependant, son coût de fabrication encore très élevé et des soucis de sécurité limitent encore son usage pour certaines applications destinées au grand public [25].

Malgré l'évolution rapide de technologies prometteuses telles que : lithium-ion, nickel métal hydrure...etc., qui ont généralement un meilleur rendement et de meilleures performances

spécifiques peuvent être utilisées, mais ces technologies ont un coût encore élevé qui peut représenter un point limitant pour des applications à des véhicules d'une part et d'autre part, leur gestion (température, cycles de charge et de décharge, estimation de l'état de charge) sévère plus délicate. La batterie plomb-acide est destinée à jouer un rôle important dans l'automobile d'aujourd'hui et de demain, et ce pour plusieurs raisons à savoir :

- *Un coût moindre et une industrialisation maîtrisée*

La technologie plomb-acide est actuellement la moins chère et la seule maîtrisée du point de vue industriel, son prix de revient faible, sa fabrication aisée et sa bonne recyclabilité, le moyen de stockage le plus utilisé dans l'automobile pour le démarrage des moteurs à combustion interne, dans des applications stationnaires notamment le stockage de l'énergie photovoltaïque. A titre indicatif, le tableau I.3 donne un ordre d'idée des coûts et quelques caractéristiques des technologies actuelles et d'avenir.

**Tableau I.3.** Récapitulatif des principales caractéristiques des accumulateurs rechargeable [20, 24, 25].

	Plomb-acide (Pb)	Nickel-Cadmium (Ni-Cd)	Nickel -Hydrure métallique (Ni-MH)	Lithium-ion (Li-ion)	Lithium-métal (Li-métal)
Electrode positive	PbO <sub>2</sub>	NiOOH	NiOOH	LiCoO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Electrode négative	Pb	Cd	MH	C <sub>6</sub>	Li métal
Tension / V	2	1,2	1,2	3,6	3
Densité d'énergie massique / Wh.kg <sup>-1</sup>	30-50	45-80	60-110	120-250	110-210
Densité d'énergie volumique / Wh.L <sup>-1</sup>	75-120	80-150	220-330	300-600	220-330
Nombre de cycles	400-1200	2000	1500	500-2000	200-300
Température de fonctionnement	-20 à 60°C	-40 à 60°C	-20 à 60°C	-20 à 60°C	0 à 60°C
Coûts / €.KWh <sup>-1</sup>	200-250	600	1500-2000	1000-2000	1500-2000
Autodécharge / %	5	20	30	10	10
Avantages	Faible coût Autodécharge Puissance Recyclage	Fiabilité Performance à froid Puissance	Densité d'énergie Cyclabilité	Tension et densité d'énergie Cyclabilité	Densité d'énergie Batterie flexible
Inconvénients	Faible énergie	Faible énergie Toxicité	Autodécharge Coût	Recyclage Sécurité Coût	Performance à froide Coût

La comparaison entre toutes les technologies montre bien les avantages de la technologie plomb-acide.

- *L'évolution des performances*

La batterie plomb-acide est la technologie la moins performante en termes de puissance et d'énergie massiques, mais elle évolue. Les études actuelles laissent entrevoir pour l'avenir une amélioration des performances des batteries au plomb de près de 50 %. Une technologie récente de fabrication à base de plomb pur a permis d'améliorer sensiblement les performances en puissance des batteries plomb-acide. La technologie plomb bipolaire fait l'objet actuellement de nombreuses recherches et commence à donner de bons résultats. Des projets d'électrodes bipolaires à base de plastiques conducteurs laissent par ailleurs entrevoir de grands espoirs d'améliorations.

- *L'association à des organes de stockage rapide d'énergie*

On assiste depuis quelques années à des recherches actives dans les domaines des volants d'inertie et des supercapacités. Ces deux organes sont destinés à servir de tampon d'énergie entre le moteur et la batterie d'un véhicule électrique. Ils ont pour but d'encaisser ou de fournir rapidement les transferts d'énergie à forte puissance imposés par le véhicule. Une bonne gestion des transferts énergétiques entre ces organes et la batterie permettront une utilisation moins agressive et plus linéaire de celle-ci. Cet adoucissement du profil de décharge pourrait permettre une meilleure estimation de l'état de charge de la batterie. Sa durée de vie n'en sera qu'améliorée. L'utilisation plus énergétique de la batterie permettra d'augmenter son énergie spécifique à bord du véhicule électrique et donc l'autonomie de ce dernier [26]. L'orientation industrielle actuelle du développement de l'accumulateur au plomb pour les prochaines années se fera en comptant sur les technologies aux matériaux actifs solubles (Flow Battery) qui sont en développement depuis une décennie [27, 28].

### **I.2.3. La technologie plomb-acide**

Un accumulateur se compose de deux sortes de plaques dans un électrolyte qui réagit sur elles de la même façon que dans une pile ordinaire. Mais, tandis que dans celle-ci les électrodes et l'électrolyte usagés doivent être remplacés. Dans l'accumulateur, les mêmes plaques et le même liquide restent encore utilisables après décharge, parce que l'opération de la charge, qui constitue à faire passer un courant de sens inverse du courant de décharge, les régénère, c'est-à-dire les remet dans leur état chimique initial.

### I.2.3.1. Organes essentiels de l'accumulateur au plomb-acide

Les organes essentiels de l'accumulateur sont d'une part les électrodes et d'autres part l'électrolyte. Les cellules sont assemblées selon des structures classiques, prismatiques ou autres pour finir afin d'avoir le module élémentaire ou la batterie spécifique en tension, en courant et en durée de vie [29, 30].

Sur la figure I.5, on distingue les éléments constitutifs suivants :

*-Les séparateurs microporeux (1) :* ces séparateurs présentent une porosité uniforme et permettent une bonne circulation des ions, la diffusion du liquide et le dégagement des gaz, tout en garantissant l'isolation électronique entre électrodes positives et négatives (figure I.5).

*-Electrodes positives (2) :* qui forment les plaques positives ( $PbO_2$ ) (figure I.5). Elles sont constituées d'une grille d'alliage de plomb empâtée avec un mélange d'oxydes de plomb dont la préparation varie selon les constructeurs.

Les plaques positives sont recouvertes de pâte, comportant généralement un quart de litharge (oxyde de plomb fondu et cristallisé ( $PbO$ ), de couleur rouge-orangé), pour trois quarts de minium ( $Pb_3O_4$ ), humectée d'une solution sulfurique à 15 °B. Au cours de décharge, des cristaux de sulfate de plomb ( $PbSO_4$ ) remplacent progressivement le dioxyde de plomb. Cette transformation s'accompagne d'une importante variation de volume (+ 85 % environ). Pour les plaques négatives, les proportions sont de 1/4 de  $Pb_3O_4$  pour 3/4 de  $PbO$ . La décharge et la production de sulfate de plomb produit une variation de volume de +168 %. La forme de la grille permet de définir la surface de l'électrode et le volume de la couche de matière active. Selon l'application cette électrode peut être de forme plane (démarrage, éclairage) ou tubulaire (stationnaire, traction). Elle est constituée d'un matériau aussi inattaquable que possible. Les plus utilisés sont les alliages de plomb/antimoine ( $Pb + 3 \% Sb$ ) ou plomb/calcium et étain ( $PbO + 1\% Ca + 1 Sn\%$ ) [31]. Il est possible de modifier la composition des alliages de plomb suivant les propriétés que l'on désire obtenue. Ainsi 5 à 12 % en masse d'antimoine ou de calcium permettent d'améliorer les propriétés mécaniques du plomb. Le soufre, le cuivre, l'arsenic, le sélénium ou le tellure permettent de diminuer la taille des grains. L'étain, l'antimoine et l'arsenic augmentent la fluidité du métal. Le cobalt, l'argent, le bismuth et l'étain augmentent la résistance à la corrosion [32-35].

-Les séparateurs en fibres de verre (AGM) (3) : celui-ci est combiné avec le séparateur microporeux afin d'augmenter l'isolation entre électrodes et d'assurer une bonne compression des électrodes négatives, tout en assurant la conduction ionique.

-Collecteurs positif et négatif (4) : ils connectent entre elles les électrodes de même polarité et acheminent le courant vers les connecteurs externes. Leur dessin doit être réalisé de telle façon que le flux de courant provenant de chaque électrode soit le plus homogène possible.

-Orifice d'accès (5) : celui-ci permet d'introduire un instrument permettant de mesurer la densité de l'électrolyte (liée à sa concentration), afin de renseigner l'utilisateur sur l'état interne de la batterie car la densité évolue lors de cyclage à cause de phénomène de surcharge et de la sulfatation dure, ou de réaliser la mise à niveau de l'électrolyte.



Figure I.5. Vue éclatée des différents éléments d'une batterie [30]

-Orifice d'évacuation des gaz (6) : cet orifice permet l'évacuation des gaz produits durant le phénomène de dégagement gazeux. Il doit également empêcher une étincelle externe ou des flammes d'atteindre l'intérieur de la batterie afin d'éviter tout risque d'explosion des gaz dégagés par l'électrolyte.

-Electrode négative (7) : qui forment les plaques négative (figure I.5). Elles sont constituées d'une grille d'alliages de plomb empâtée avec un mélange d'oxydes de plomb.

*-Indicateurs de niveau d'électrolyte (8)* : ces lignes indiquent les niveaux minimum et maximum d'électrolyte afin d'assurer un fonctionnement correct. L'utilisateur doit veiller à vérifier régulièrement ce niveau.

*-L'électrolyte* : représente le canal conducteur dans lequel sont plongées les plaques, et qui permet les échanges ioniques entre celles-ci. Il est formé d'eau distillée et d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentré marquant 3 °C Baumé lorsque la batterie est chargée et le niveau est normal. La concentration d'acide varie pendant le fonctionnement de l'accumulateur. A la fin de décharge, la densité est de 1,20 à 1,28. La valeur de densité ne doit pas descendre au-dessous de 1,12 afin de ne pas faire fonctionner les plaques dans des conditions défectueuses.

## **I.2.4. Fonctionnement électrochimique de la batterie plomb-acide**

### **I.2.4.1. Réactions principales de charge et de décharge**

Le principe théorique de la batterie plomb-acide est la cellule électrochimique rechargeable composée d'une électrode de plomb Pb et d'une électrode de dioxyde de plomb PbO<sub>2</sub> plongées dans une solution électrolytique d'acide sulfurique aqueux. Les réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes mettent en jeu les couples PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> et PbSO<sub>4</sub>/Pb [36, 37].

Dans l'autre côté la valeur standard de la tension d'équilibre du couple PbO<sub>2</sub>/Pb pour un élément de batterie est calculée à partir des enthalpies libres standards (Eq.1). La force électromotrice du couple redox est influencée par l'électrolyte et dépend des activités de l'acide sulfurique et de l'eau (Eq. 2).

$$U^0 = - \frac{\Delta G^{\circ}_r}{nF} = \frac{393 \times 10^3}{2 \times 96487} = 2.04V \quad \text{Eq. 1}$$

$$U = U^0 + 2 \frac{RT}{nF} \times L n \frac{a_s}{a_w} = 2.09V \quad \text{Eq. 2}$$

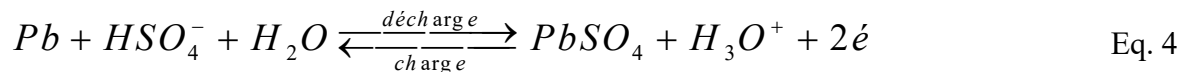
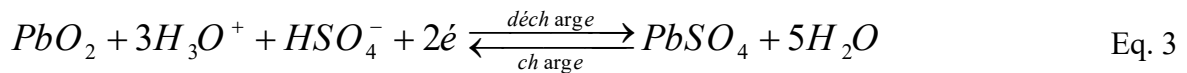
Avec :

$\Delta G^{\circ}_r$  : enthalpie libre de réaction ; F : constante de Farady 96485 C/mol ; n : nombre d'électrons échangés de la réaction (mole/l) (Eq.5) ; R : la constante des gaz parfaits 8,315 KJ/mol.K ; T: la température = 298, 15K ; a<sub>s</sub> : = 4,506 et a<sub>w</sub> = 0,7032 sont respectivement

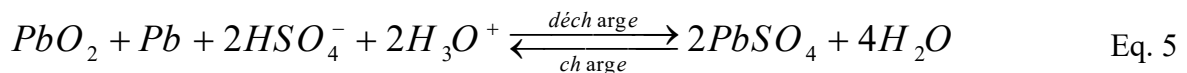
l'activité de l'acide sulfurique et de l'eau pour une concentration de 5 mol/l en acide sulfurique [38, 39].

Dans l'acide sulfurique (5,3 mol/L, 1,28 g/cm<sup>3</sup>) par exemple, PbSO<sub>4</sub>/Pb est le couple redox de l'électrode négative avec un potentiel théorique de -0,971 V/EMMS, soit une force électromotrice de 2,09 V et PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> est le couple redox de l'électrode positive avec un potentiel théorique de 1,12 V/EMMS. Le potentiel standard de ces deux couples étant respectivement E° (PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub>) = 1,685 V/ENH et E° (PbSO<sub>4</sub>/Pb) = -0,356V/ENH [38, 40].

Pour un fonctionnement en décharge, il y a réduction du dioxyde de plomb à l'électrode positive qui est la cathode et oxydation du plomb à l'électrode négative qui est l'anode. Ces transformations s'opèrent suivant les réactions d'oxydo-réduction selon les équations 3 et 4 respectives.



En charge, les électrodes négatives et positives deviennent respectivement cathode et anode. Il en résulte la réaction-bilan réversible, appelée « réaction de double sulfatation », au cours de la décharge, et la réaction opposée au cours de la recharge (Eq. 5).



En général, la réaction de charge de l'accumulateur n'est pas totale. Ceci est principalement dû à deux raisons :

Premièrement : le PbO<sub>2</sub> est un semi-conducteur ( $\sigma$  [PbO<sub>2</sub>] = 6 x 10<sup>3</sup> S/cm) contrairement au PbSO<sub>4</sub> qui est un isolant électrique ( $\sigma \leq 10^{-8}$  S/cm) ; alors que le plomb est un conducteur métallique ( $\sigma$  [Pb] = 4,5 x 10<sup>6</sup> S/cm) [40]. La seconde cause de cette mauvaise réversibilité est liée à l'agglomération des particules de PbO<sub>2</sub> au cours des réactions de charge et de décharge. En effet le volume d'une maille de sulfate de plomb (V [PbSO<sub>4</sub>] = 79,64 Å<sup>3</sup> [41-45] est le double de ceux des mailles associées aux deux variétés allotropiques de PbO<sub>2</sub> (V [ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>] = 40,55 Å<sup>3</sup> ; V [ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>] = 41,63 Å<sup>3</sup> [46]).

En conséquence, lors de la décharge de l'accumulateur au plomb-acide, les grains de sulfate de plomb formés à la surface des électrodes positives et négatives entrent en contact entre eux, ce qui conduit d'accroître la taille des grains des matériaux actifs des électrodes au cours des cycles charge/décharge. Plus les grains de matériaux actifs sont volumineux et plus il est difficile d'atteindre le centre des particules et de faire réagir la totalité du matériau actif. La proportion croissante de sulfate de plomb formé au cours des cycles de charge et de décharge de la batterie entraîne la sulfatation dure des électrodes et réduit les performances du dispositif [47,48]. Ceux-ci dépendent du type de collecteur utilisé, la matière active de la borne positive n'est utilisée qu'à 25-40 % dans le meilleur des cas [49].

#### I.2.4.2. Réactions secondaires

##### a- Inversion de polarité

Lors de décharge profonde ou prolongée, le sulfate de plomb formé à l'électrode positive peut se réduire en plomb métallique et le sulfate de plomb formé à l'électrode négative peut s'oxyder en dioxyde de plomb. Ainsi, un changement de polarité des bornes est observé après un passage où la tension de la batterie diminue jusqu'à 0 V puis augmente de nouveau.

##### b-Phénomène d'autodécharge

Le plomb et le dioxyde de plomb ne sont pas stables dans l'acide sulfurique. Pour atteindre leur état d'équilibre, le dioxyde de plomb se réduit naturellement en PbSO<sub>4</sub> tandis que le plomb de l'électrode négative s'oxyde en sulfate de plomb. Ces réactions spontanées d'oxydo-réduction de l'eau de la batterie aux dégagements importants d'O<sub>2</sub> sur l'électrode positive et d'H<sub>2</sub> sur l'électrode négative suivant les équations 6 et 7.



Le dopage des éléments comme le germanium et l'étain conduit à une diminution des phénomènes d'autodécharge du  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> et du  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> [50].

### I.2.5. Les différentes technologies d'accumulateur au plomb-acide

Il existe différentes technologies de batteries au plomb suivant les applications visées: démarrage, traction pour véhicule, industriels, secours électriques, énergie renouvelable...etc. Les différentes technologies plomb-acide utilisées dans le secteur industriel sont représentées dans l'organigramme de la figure I.6.

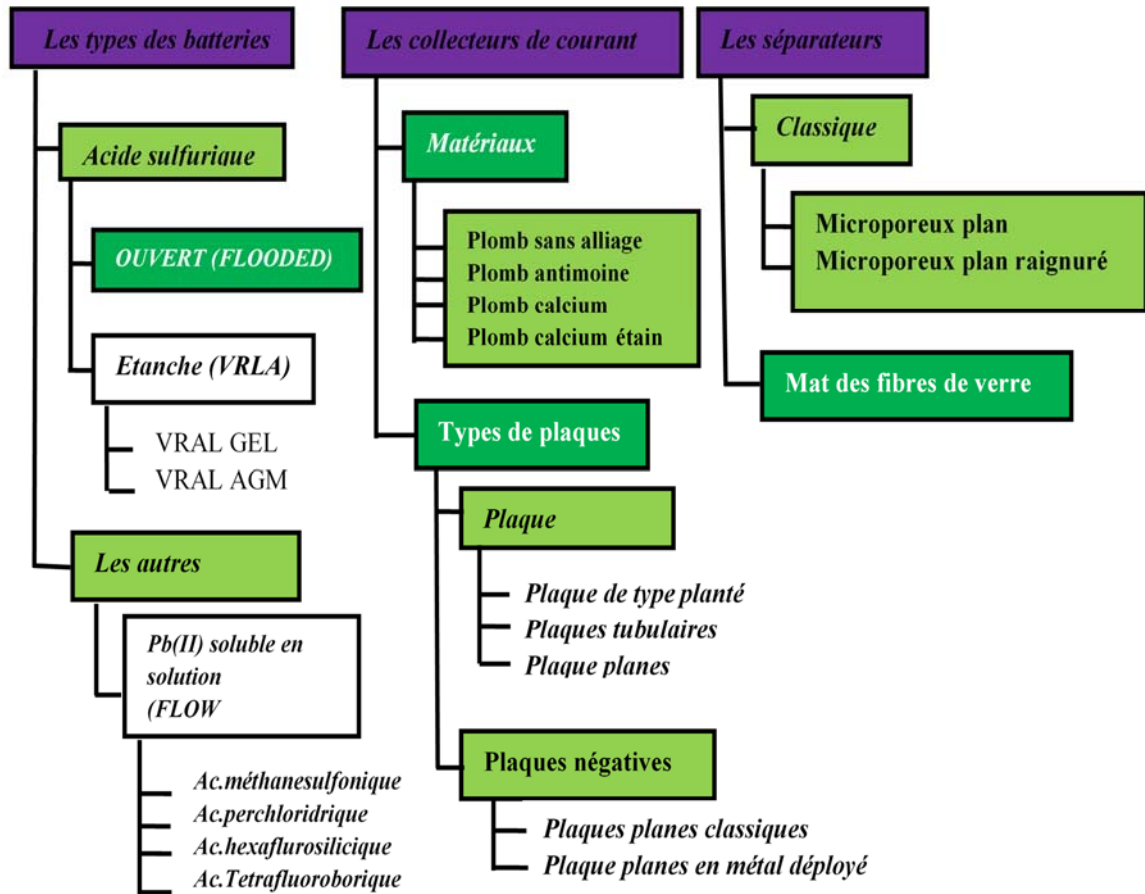


Figure I.6. Organigramme des technologies industrielles : batterie plomb-acide

Aujourd'hui plus d'une quarantaine de marques de batteries plomb-acide sont commercialisées dans le monde. De plus, il existe de nombreuses améliorations concernant l'architecture de la batterie, les additifs d'électrolyte, la formulation de matière active et l'élaboration de collecteur de courant effectuées à l'échelle du laboratoire [4, 30, 51-53]. Actuellement, deux grandes familles sont commercialisées : les batteries ouvertes et les batteries à recombinaison de gaz.

### **I.2.6. Technologie de fabrication de l'accumulateur au plomb**

Les produits de base pour fabriquer la matière active de la batterie au plomb sont le plomb et l'acide sulfurique. Le protocole de fabrication est le même pour les électrodes positives et les électrodes négatives. Plusieurs étapes sont nécessaires à l'élaboration des électrodes d'accumulateur au plomb-acide, il s'agit de :

#### **a. Préparation du collecteur de courant**

Le collecteur de courant est obtenu par coulée du métal fondu dans un moule en forme de grille (technologie coulée gravité) soit par le laminage d'un lingot de métal et perforation (technologie métal déployé). Les alliages plomb-antimoine (Pb-Sb) et plomb-calcium-étain (Pb-Ca-Sn) sont utilisés comme métal du collecteur [54-59]. L'alliage Pb-Ca-Sn tend à se répandre aujourd'hui pour les batteries plomb acide. Il renforce les propriétés mécaniques du collecteur de courant et sa résistance à la corrosion.

#### **b. Préparation de l'oxyde de plomb**

La matière active est fabriquée à partir d'oxyde de plomb (PbO). Deux procédés permettent sa fabrication : le procédé Barton, qui consiste en la fusion du plomb en présence d'air, et le procédé Moulin, qui consiste en l'abrasion de boulets par roulement en présence d'air [60]. On obtient généralement un mélange de 65 % à 83 % d'oxyde de plomb (PbO) et 17 à 35 % de plomb métallique non oxydé [61,62]. La quantité de plomb libre ne doit pas dépasser 35%, sinon la matière active fabriquée sera peu réactive. Cette réaction est exothermique ce qui nécessite donc un refroidissement pour maintenir la température à 110°C.

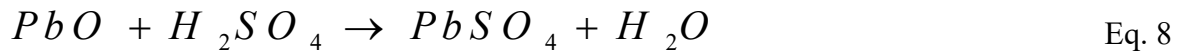
Le procédé Barton est généralement considéré comme plus économique car il nécessite moins d'énergie. Il permet la fabrication de PbO, majoritairement sous forme de  $\beta$ -PbO, plus facilement manipulable et présentant une bonne stabilité lors du stockage. Le procédé Moulin conduit à la formation de particules d'une matière active avec de meilleures performances initiales. Cependant le taux de conversion du plomb libre en PbO est plus faible et le PbO formé est moins cristallisé lors d'une fabrication selon le procédé Moulin [62].

### c. Préparation de la pâte

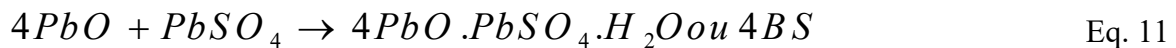
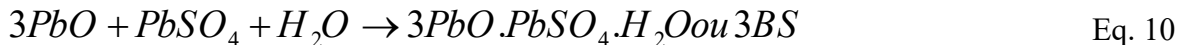
La pâte est préparée en mélangeant d'abord l'oxyde de plomb à l'eau déminéralisée. Une solution d'acide sulfurique de densité 1,40 est ensuite ajoutée progressivement au cours de la réaction. Lors de cette étape, différents additifs sont ajoutés pour améliorer la tenue mécanique, la résistance à la corrosion et la conductivité des électrodes.

Au cours du mélange, plusieurs réactions ont lieu donnant naissance à l'apparition de différentes phases telles que Pb, PbO, PbSO<sub>4</sub>, PbO.PbSO<sub>4</sub>, 3PbO. PbSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.

La composition finale de la pâte dépend de la qualité de l'oxyde, de la densité de l'acide sulfurique, du temps de mélange, et de la température. Le rôle de cette étape est de permettre la formation des précurseurs ou sulfates basiques de plomb (Eq.8) qui influencent les performances de la batterie [63-67].



Sous l'action d'un excès d'oxyde de plomb, la réaction décrite par l'équation 8 se poursuit et conduit à la formation de sulfates de plomb monobasiques (1BS) (Eq. 9), tribasiques (3BS) (Eq.10) et tétrabasique 4BS (Eq. 11).



De nombreux paramètres influencent la formation de ces précurseurs, comme la composition de l'oxyde de plomb, le rapport et la vitesse à laquelle sont ajoutés les réactifs et la température du malaxage [68-70].

### d. L'empâtage des grilles

Les grilles ensuite enduites mécaniquement de pâte. L'ensemble forme alors une plaque ou électrode non formée qui sera d'abord séchée superficiellement avant d'être soumise au mûrissage.

### e. Le mûrissage et le séchage

Pendant cette phase, les plaques sont empilées puis placées dans une enceinte à température et taux d'humidité contrôlés. Dans la littérature, l'étape de mûrissage englobe généralement la phase de mûrissage et la phase de séchage. Cependant les mécanismes associés à ces deux phases sont très différents et leur rôle respectif nécessite de bien les distinguer.

➤ **Le rôle de cette étape**

De nombreux processus se déroulent lors du mûrissage et du séchage de la pâte [68, 51, 70,71]. Ils sont représentés schématiquement sur la figure I.7.

La phase de mûrissage permet l'oxydation de plomb résiduel et la conversion des sulfates normale en sulfates basique de plomb. De plus, sous l'effet de la température et de l'humidité relative, particulièrement importante lors de l'étape de mûrissage, la recristallisation et la reconversion des sulfates basiques de plomb s'opèrent et conduisent au développement de la texture de la matière active.

La cohésion des particules individuelles se renforce et des interconnexions se forment entre les cristaux de sulfates basiques de plomb. Lors de la phase de séchage, la pâte se consolide par évaporation de son humidité. En parallèle, l'alliage de la grille se corrode et permet une bonne interconnexion entre la grille du collecteur et la matière active. A l'issue de l'étape de mûrissage, l'électrode a une texture poreuse et percolante.

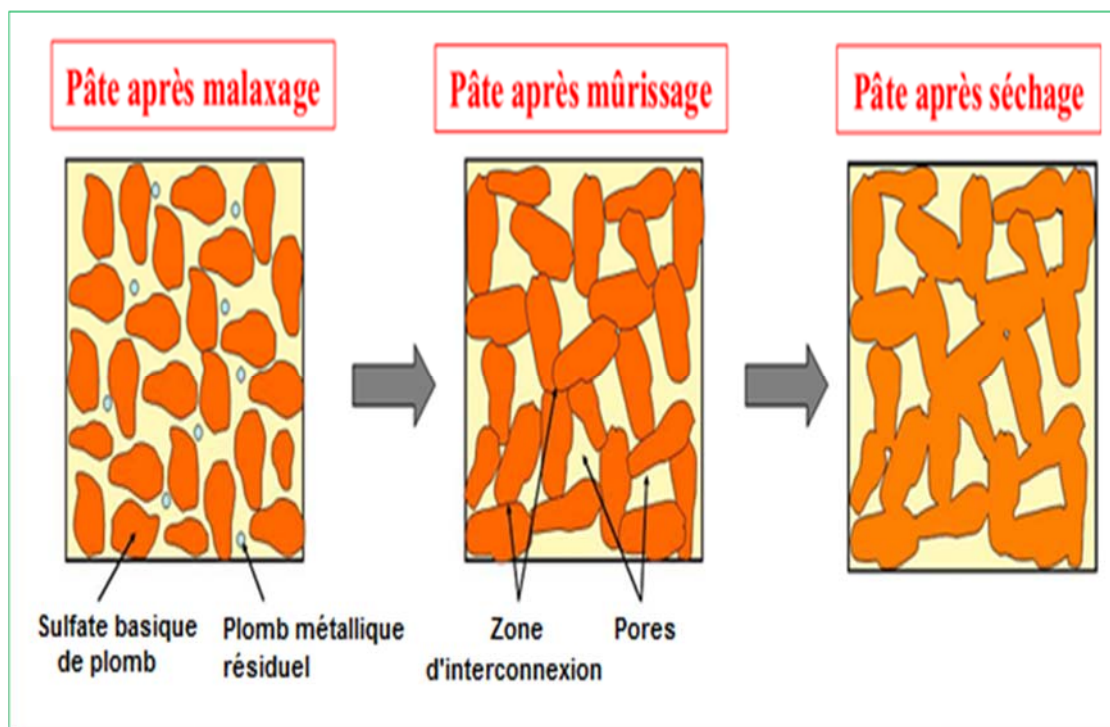


Figure I.7. Représentation schématique du mécanisme de mûrissage [51]

➤ **Les conditions de mûrissage**

La composition chimique des plaques mûries est largement dépendante des conditions en température et en humidité relative appliquées lors du mûrissage. La température de mûrissage, en particulier, détermine la composition de la pâte comme le montre la figure I.8.

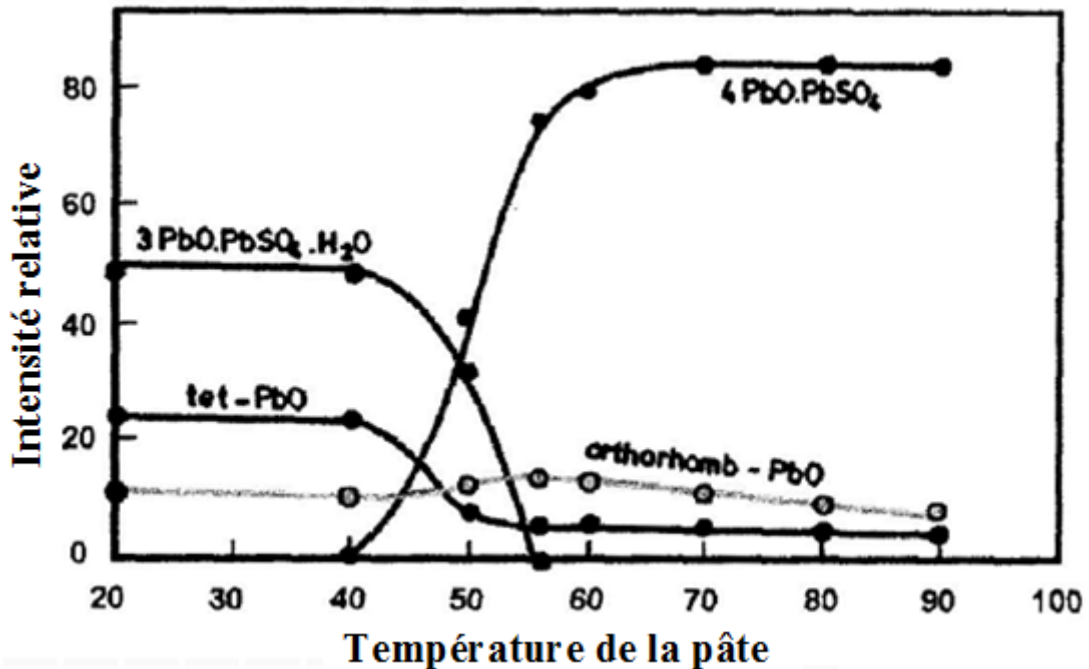


Figure I.8. Influence de la température sur la composition d'une pâte [51]

Pour des températures de mûrissage comprises entre 20 et 40 °C, la pâte d'électrode contient les phases cristallines suivantes : les 3BS et du PbO sous forme orthorhombique, notée  $\alpha$ -PbO, et sous forme rutile, notée  $\beta$ -PbO. Pour des températures comprises entre 40 et 60 °C, des cristaux de 3BS et 4BS se forment et du PbO sous ses deux formes allotropiques. Au-delà d'une température de mûrissage de 70 °C, seuls des 4BS sont formés [51,70].

La formation de 4BS est plus complexe que celle des 3BS puisqu'ils peuvent :

- Soit " germer" lors du malaxage à haute température, et cristalliser lors du mûrissage,
- Soit être formés lors du mûrissage par reconversion des 3BS formés lors du malaxage à basse température, si les conditions en humidité et en temps sont suffisantes. Dans ce second cas, la formation des 4 BS se fait en deux temps.

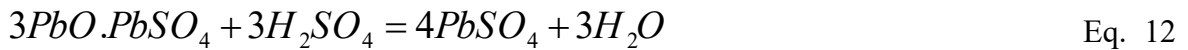
#### f. L'assemblage

A l'issue de séchage, les plaques vont être assemblées en éléments. Chaque élément est constitué par la mise en parallèle d'électrodes positives et d'électrodes négatives qui forment un faisceau d'électrodes positives et négatives. Les deux faisceaux d'électrodes sont

disposés de façon à avoir une alternance entre les électrodes de polarité différentes espacées par des séparateurs microporeux pour garantir l'isolation électrique entre elles [72].

### g. L'imbibition ou imprégnation des plaques

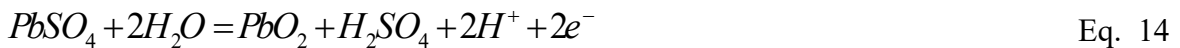
Avant de former les plaques, c'est-à-dire avant de leur faire subir leur première charge, celles-ci sont immergées dans l'acide sulfurique concentré. L'électrolyte va pénétrer dans les pores des plaques et transformer les sulfates basiques de plomb en sulfate de plomb neutre [73,74], selon les réactions décrites par les équations 12 et 13 :



### h. La formation

La formation consiste à faire passer un courant entre les bornes d'une cellule afin de transformer les matériaux actifs en dioxyde de plomb à l'électrode positive et en plomb spongieux à l'électrode négative, selon les réactions décrites par les équations 14, 15, 16, 17 suivantes : [61,75,76].

A l'électrode positive :



A l'électrode négative



Une fois formées, les plaques sont lavées à grande eau déminéralisée, puis séchées. Notons que les plaques négatives sont séchées sous vide pour éviter toute oxydation du plomb. L'ensemble est monté dans un bac en polypropylène et constitue l'accumulateur au plomb. Pour récapituler les différentes étapes de la fabrication d'une batterie au plomb-acide, la figure I.9 présente le synoptique du procédé.

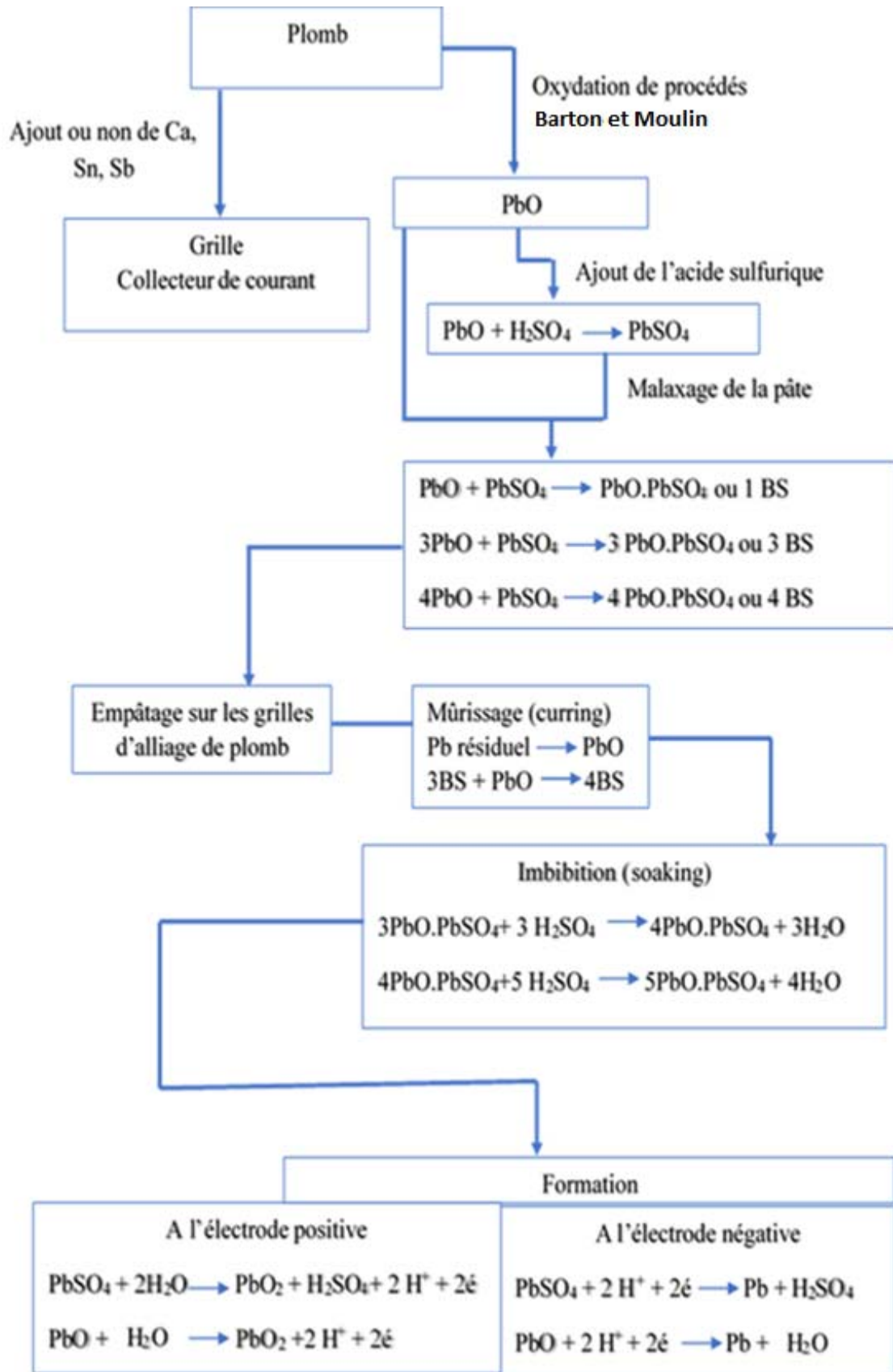
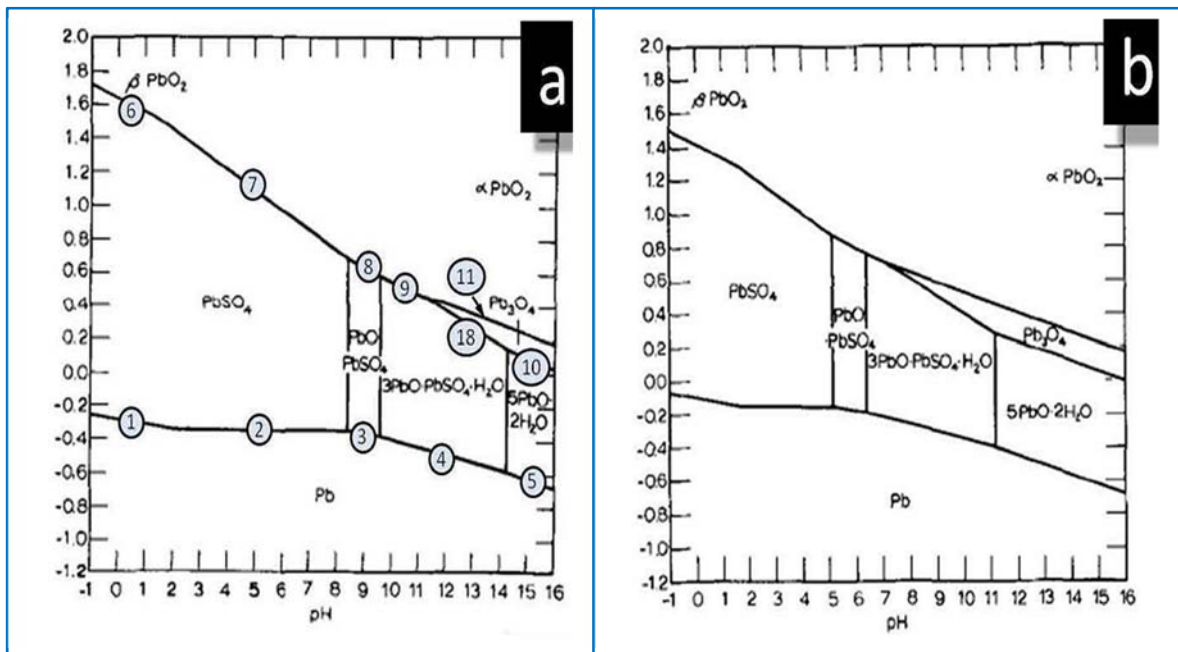


Figure I.9. Organigramme du procédé de fabrication d'une batterie au plomb-acide selon le procédé Faure [77]

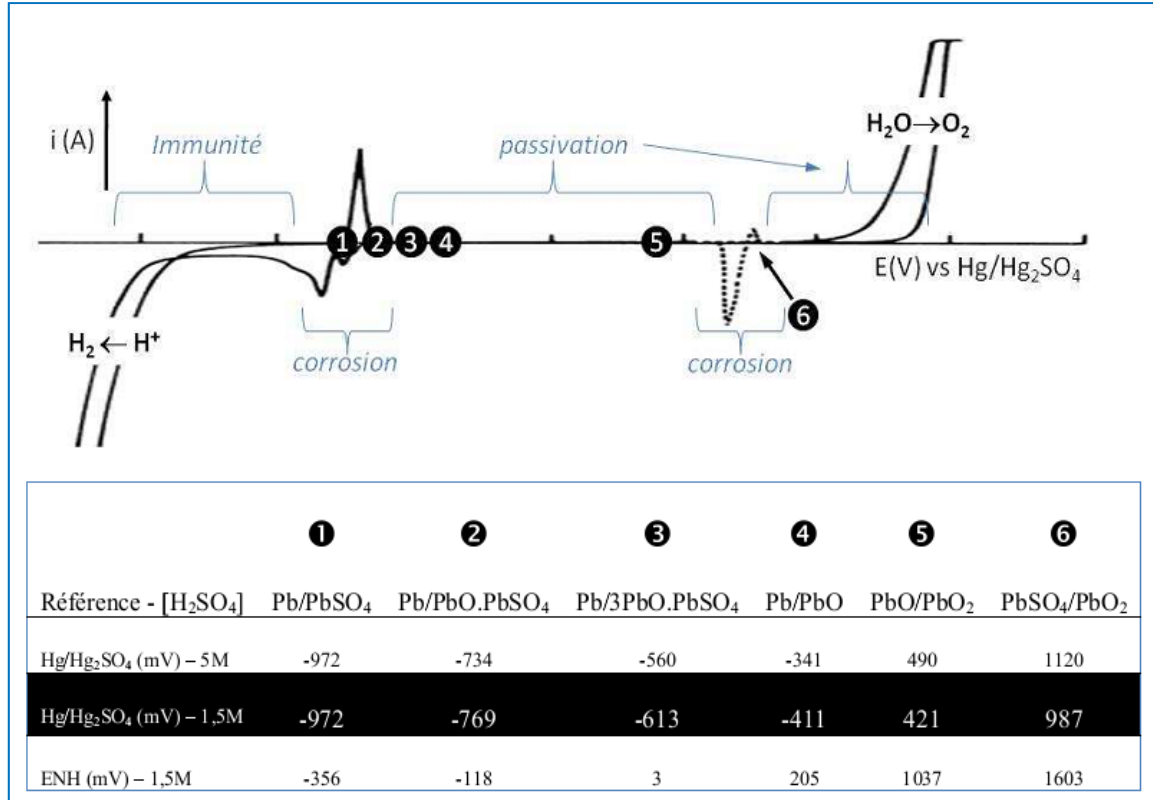
### I.2.7. Diagramme potentiel pH du plomb et corrosion du plomb dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Les diagrammes potentiel-pH représentés ci-après (Figure I.10) constituent une figuration synthétique des caractéristiques d'équilibre de l'ensemble des corps considérés, et expriment les circonstances dans lesquelles chacune des réactions considérées est possible ou impossible. Il permet de définir des "domaines de stabilité" pour chacune des corps condensés (solides et liquides) et des domaines de "prédominances" des différentes espèces pour le système plomb dans l'acide sulfurique pour une activité totale des ions ( $a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$ , figure I.10-a), et pour une activité correspondant à la limite basse des ions acides ( $a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-7}$ , figure I.10-b). La limite basse de l'activité des ions sulfates dans la matière active d'une batterie plomb-acide a été calculée précédemment [78]. Cette limite est attendue à l'intérieur de la couche de corrosion, dans des zones où l'acide est épuisé et où des produits de corrosion alcalins sont présents tel que : PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>. Ces diagrammes indiquent les solubilités de chacune de ces corps condensés sous l'ensemble de ces formes dissoutes. L'analyse de ces diagrammes est utile à l'étude de l'ensemble des questions liées au comportement électrochimique du plomb métallique, particulièrement en ce qui concerne sa corrosion [78, 79].



**Figure I.10.** Diagramme potentiel-pH du système Pb-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. a) :  $a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$ , b) :  $a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-6}$ . Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode normale à hydrogène soit  $E_{\text{ENH}} = -0,6158 \text{ V/EMMS}$  [78].

Le voltampérogramme de la figure. I.11 représente les différentes réactions d'oxydation et de réduction du plomb dans l'acide sulfurique entre -2 et +2 V/EMMS pour une vitesse de balayage en potentiel de 40 mV/s. Chaque pic de courant positif correspond à une oxydation et chaque pic de courant négatif correspond à une réduction.



**Figure I.11.** Voltammogramme du plomb dans l'acide sulfurique, pour des pH proches de zéro jusqu'au plus négatifs, pour une vitesse de balayage de 40 mV/s [80]

L'électrochimie du plomb en milieu acide sulfurique se décompose en cinq domaines (Fig.I.11) :

- Le domaine d'immunité du plomb métallique pour lequel aucun courant d'oxydation ni de réduction ne sont observés.

À des potentiels suffisamment négatifs, un courant de réduction est observé (Figure I.11). Ce courant engendre un dégagement gazeux de dihydrogène (H<sub>2</sub>) à la surface de l'électrode de plomb.

À des potentiels suffisamment positifs, un courant d'oxydation est observé (Figure I.11). Ce courant est lié à l'oxydation du plomb métallique en plomb divalent.

-Le domaine de dissolution du plomb métallique en plomb divalent dans des composés sulfatés ou oxydés. Chacune de ces réactions produisent des électrons et génèrent un courant

positif lors du balayage anodique (vers les potentiels positifs). Les réactions inverses génèrent un courant négatif lors d'un balayage cathodique (vers les potentiels négatifs).

Comme indiqué sur la figure I.10-a, l'oxydation du plomb métallique conduit soit à la formation de  $\text{PbSO}_4$  ( $\text{pH} < 8$ ), soit à la formation de produit de corrosion mixtes de type  $x\text{PbO}.\text{PbSO}_4$  ( $8 < \text{pH} < 14$ ), soit à la formation de  $\text{PbO}$  ( $\text{pH} > 14$ ).

-*Le domaine de passivation* où une fine couche de produits de corrosion, insolubles et isolants, recouvre la surface du plomb. Ce domaine est situé à des potentiels supérieurs à celui de l'oxydation du plomb métallique et inférieur à celui de l'oxydation du plomb divalent. À ces potentiels, le courant observé est très proche de zéro, où l'échange électronique dans les réactions d'oxydo-réductions sont impossible. Cette couche permet donc de préserver le métal de la corrosion en théorie. Expérimentalement, il a été prouvé que cette couche de  $\text{PbSO}_4$  est partiellement perméable à l'électrolyte avec un accès très limité des ions sulfates à travers cette couche protectrice. De ce fait, le pH de l'électrolyte après passage de la couche de sulfate de plomb est moins acide et engendre la formation d'espèces mixtes de  $\text{PbO}.\text{PbSO}_4$  (Figure I.11).

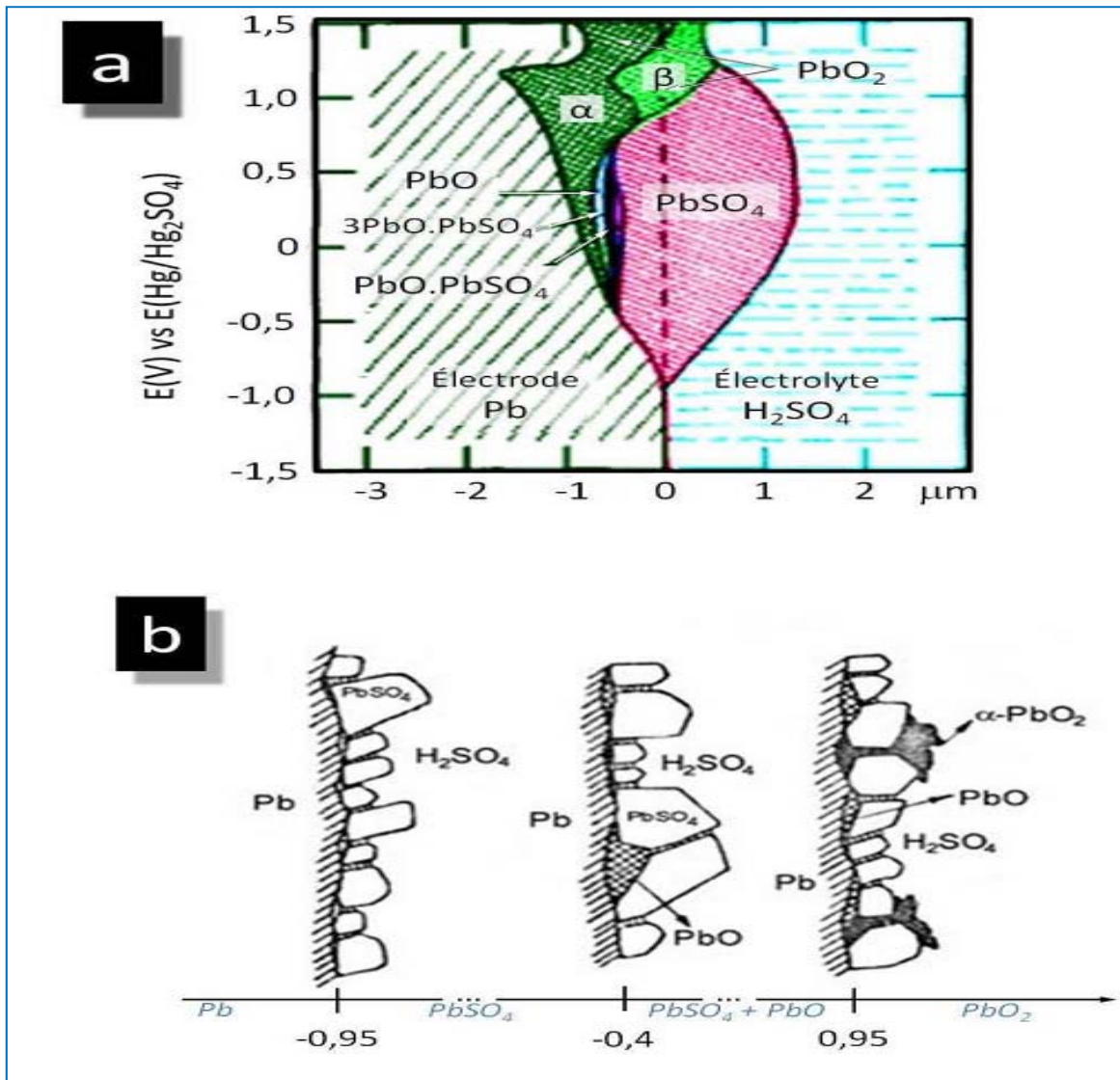
-*Le domaine d'oxydation des ions divalents en dioxyde de plomb*- En théorie, au-delà d'un certain potentiel, dépendamment de la concentration en acide ( $> 0,987 \text{ V/EMMS}$ , pour  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,5 \text{ M}$ ), toutes les espèces sont oxydées en dioxyde de plomb, soit  $\alpha\text{-PbO}_2$  en milieu basique ou  $\beta\text{-PbO}_2$  en milieu acide. Expérimentalement, en raison des différences de conductivité électrique de ces matériaux, il est très difficile d'oxyder à 100 % les matériaux issus de la passivation du plomb. De plus, ces potentiels d'oxydation très proches de la réaction d'électrolyse de l'eau et de dégagement de dioxygène perturbent l'oxydation totale du plomb divalent en dioxyde de plomb.

Finalement, il existe un second domaine de passivation lorsque le plomb atteint son degré d'oxydation maximal. Le  $\text{PbO}_2$  est la forme stable du plomb pour des potentiels très élevés ce qui permet notamment de produire de l'ozone à partir de l'oxydation de l'oxygène [81].

Autour du pic de réduction du  $\text{PbO}_2$  en  $\text{PbSO}_4$  (6, Figure I.11), un pic d'oxydation est systématiquement observé en retour et qui est situé à un potentiel plus ou moins positif que le pic de réduction du  $\text{PbO}_2$  en  $\text{PbSO}_4$  dépendamment de la concentration en acide sulfurique utilisée [81]. Le  $\text{PbSO}_4$  étant deux fois plus volumineux que  $\text{PbO}_2$ , lors de la réduction du sulfate de plomb en dioxyde de plomb une partie du métal est alors découverte ce qui provoque une brusque oxydation du plomb métallique mis à nu, en sulfate de plomb. L'organisation du film de passivation a été décrite par Ruetschi [78] et Pavlov [82] et est

représentée selon les schémas de la figure I.12. Initialement, un film de  $\text{PbSO}_4$  est formé et croît jusqu'à une épaisseur critique, accompagné par une chute ohmique importante, les ions sulfates et oxonium ne sont plus capables de pénétrer facilement à travers le film de  $\text{PbSO}_4$  formé. Il existe alors deux interfaces ; la première est  $\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  et la seconde est  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$ . À cause du champ électrique engendré par la couche dense de  $\text{PbSO}_4$ , qui se manifeste par une importante chute ohmique, les ions  $\text{H}^+$  ont tendance à être repoussés des microcavités de l'intérieur du film de  $\text{PbSO}_4$  tandis que les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ , et  $\text{OH}^-$  issus de la dissociation des molécules d'eau, seront attirés. Ce transfert de charge a pour effet d'augmenter nettement le pH sous la couche de  $\text{PbSO}_4$ . Le pH augmente rapidement au point que les ions  $\text{OH}^-$  sont capables d'oxyder ou d'hydrater le plomb soit en  $\text{PbO}$  soit en  $5\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [78]. Ainsi l'organisation de la couche de passivation se décrit comme un empilement de couches dont les produits de corrosion insolubles précipitent selon leur domaine de prédominance indiqué dans le diagramme potentiel-pH de la figure I.10, c'est-à-dire du métal vers la solution acide on observe la juxtaposition des composés se formant du milieu le plus basique vers le milieu le plus acide, tels que :  $\text{Pb métal} \rightarrow 5\text{PbO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (pH basique)  $\rightarrow 3\text{PbO}\cdot \text{PbSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}\cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$  (pH acide)  $\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ .

À des potentiels plus élevés, que ce soit à partir des informations du diagramme potentiel-pH (figure I.10) ou à partir du voltampérogramme cyclique (figure I.11), le  $\text{PbO}_2$  est généré dans un premier temps à partir du  $\text{PbO}$  pour un potentiel plus cathodique comparé au potentiel d'oxydation du sulfate de plomb en dioxyde de plomb. Alors, le début de la phase de formation du  $\text{PbO}_2$  a lieu à partir de la surface de plomb en dessous de la couche de  $\text{PbSO}_4$  et non à l'interface  $\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pour un potentiel encore plus anodique,  $\alpha\text{-PbO}_2$  se transforme en  $\beta\text{-PbO}_2$  ou  $\text{PbSO}_4$  s'oxyde directement en  $\beta\text{-PbO}_2$ . À des valeurs de potentiel plus élevées, tout le dioxyde de plomb est transformé sous la forme allotropique  $\beta$ .



**Figure I.12.** Schéma de l'organisation de la couche de passivation du plomb dans l'acide sulfurique en fonction du potentiel selon Ruetschi (a) [78] et Pavlov (b) [82, 83]

### I.2.8. Grandeurs caractéristiques d'un accumulateur au plomb

Les paramètres de la batterie plomb acide peuvent se classer en deux groupes :

Les accessibles représentés par les données physiques visibles et mesurables depuis l'extérieur de la batterie (température du bac, tension, courant et impédance, quantité d'énergie stockée). Ce sont des grandeurs qui intéressent l'utilisateur et qui servent à définir les caractéristiques des accumulateurs.

Les inaccessibles qui sont des grandeurs internes qui touchent la chimie et représentent l'état de l'accumulateur (quantité de matière active, densité de l'électrolyte, pression interne, porosité de l'électrode). Ces derniers sont généralement non mesurables en fonctionnement.

De façon schématique, les grandeurs électriques d'une batterie sont indicatrices de son énergie stockée, c'est-à-dire de son état de charge, et les grandeurs physico-chimiques de son état de santé [51, 71].

### I.2.8.1. Les caractéristiques électriques d'une cellule électrochimique [27, 51, 84-87]

- *La capacité* : charge électrique (exprimée en Ah) délivrée par un accumulateur au cours d'une décharge complète. Elle est donnée par l'équation 18.

$$Q = \int_0^t I(t).dt \quad \text{Eq.18}$$

Avec :

t : durée de passage de courant en seconde,

I : intensité de courant en Ampère traversant la batterie,

Q : quantité de charges exprimée en Coulomb ou Ampère-heure (1Ah = 3600 C).

Pour un régime de courant de décharge donné, une tension d'arrêt et une température définie.

La capacité est donnée par la loi de Faraday (Eq. 19) :

$$C = zF = I.t \quad \text{Eq. 19}$$

Avec :

z : nombre de charges électriques échangées, F: constante de Faraday (96500 C. mol<sup>-1</sup>),

Les capacités les plus fréquemment rencontrées sont :

*La capacité théorique*  $C_{th}$  : régie par la loi de Faraday et par la supposition d'un matière active utilisée à 100 %, elle donne la quantité d'électricité maximale disponible. 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<sup>-1</sup> et elle déterminée par la loi de Faraday (Eq. 20) :

$$C_{th} = (z.F) / M_{Ma} = (z .26,8) / M_{Ma} \quad \text{Eq. 20}$$

Avec :

F: la constante de Faraday (26,8 Ah.mol<sup>-1</sup>),

M<sub>Ma</sub>: masse molaire de la matière active limitant la réaction en Kg. mol<sup>-1</sup>.

La quantité de matière active qui limite généralement la réaction est la matière active positive, soit la quantité de PbO<sub>2</sub>, la capacité théorique de la cellule au plomb-acide se rapporte donc uniquement à celle-ci. La capacité théorique de la cellule est exprimée par l'équation 21.

$$C_{th} = (2.26,8.1000) / 239,2 \text{ Ah.Kg}^{-1} \quad \text{Eq. 21}$$

Il convient de souligner qu'en réalité seule une partie de la matière active est réellement active. On définit alors une capacité effective notée C<sub>eff</sub>, (Eq. 22) comme la capacité réellement délivrée lors d'une décharge complète à un courant de décharge constante.

$$C_{eff} = I . t \quad \text{Eq. 22}$$

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

On définit aussi C<sub>n</sub>, la capacité nominale. C'est la capacité effective qui apparaît aux catalogues des constructeurs. Elle est mesurée pour une durée de décharge fixée par des normes. Cette durée de références est différente selon la technologie de la batterie plomb-acide.

5h pour les batteries de traction de capacité définie au « régime C<sub>5</sub> ».

10h pour les batteries stationnaires de capacité définie au « régime C<sub>10</sub> ».

20h pour les batteries de démarrage de capacité définie au « régime C<sub>20</sub> ».

En pratique, la capacité dépend des nombreux paramètres de fabrication et des conditions d'utilisation ; elle augmente, par exemple, avec une élévation de la température de la décharge (augmentation de la mobilité des ions HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, diffusion améliorée au sein de la matière active...etc.).

*- Le rendement d'un accumulateur*

Le rendement d'un accumulateur est le rapport de la quantité d'électricité ou de l'énergie obtenue pendant la décharge à la quantité d'électricité ou à l'énergie dépensée pendant la charge. Il faut distinguer le rendement en quantité qui est un rapport d'Ampère-heures (Eq.23) et le rendement en énergie qui est un rapport en Watt heures (Eq.24).

$$\frac{Ah \text{ décharge}}{Ah \text{ charge}} \quad \text{Eq.23}$$

$$\frac{Wh \text{ décharge}}{Wh \text{ charge}} \quad \text{Eq.24}$$

Le rendement en énergie s'obtient en multipliant le rendement en quantité par rapport des tensions moyennes de décharge et de charge.

*- La tension nominale*

La tension nominale, exprimée en volt, est fixée par le potentiel de la réaction chimique de chaque élément du couple d'oxydo-réduction utilisé. Par exemple, dans le cas d'un accumulateur au plomb, la tension nominale (tension opérationnelle) par cellule est de 2,1 volts.

*- Tension en circuit ouvert*

Tension électrique aux bornes d'un élément ou d'une batterie quand le courant de décharge est nul, et elle est presque égale à la tension théorique quand l'accumulateur est complètement chargé.

*-Tension de fin de décharge*

A cette tension, l'accumulateur est considéré comme étant déchargé. Généralement, on ne doit pas descendre en dessous de cette tension pour éviter la détérioration de l'accumulateur. Si on prend le cas d'une cellule au plomb (2,1 volt) la tension de fin de décharge est environ 1,75 volt.

*-La résistance interne*

L'impédance interne de l'accumulateur est reliée à l'ensemble des éléments qui constituent l'accumulateur, elle comprend alors :

La résistance de l'électrolyte,

La résistance des matériaux actifs de chaque électrode,

La résistance de contact entre les électrodes et les cellules.

- *Le taux C*

Le courant de charge ou de décharge de la batterie d'accumulateurs est mesuré à un taux noté « C », c'est-à-dire, une batterie d'accumulateurs de capacité 1 Ah peut fournir un courant de 1A pendant une heure de décharge à un taux 1 C. La même batterie d'accumulateurs déchargée à un taux de 0.5 C fournira un courant de 0.5 A pour deux heures.

- *Effet mémoire*

L'effet mémoire se définit comme étant la perte de capacité après un certain nombre de cycles de charge et décharge. En réalité, pour remédier à ce problème, il faut décharger la batterie d'accumulateurs complètement avant de la recharger [86].

- *Cyclabilité ou durée de vie :*

C'est le nombre de fois que la batterie est chargée et déchargée sans qu'elle perde plus de la mobilité de sa capacité initiale. Cette grandeur est intimement liée à la réversibilité des processus électrochimiques mis en place et elle est très importante du point de vue des applications.

- *Profondeur de décharge (Depth of Discharge – DOD) :*

Rapport entre la quantité d'électricité déjà extraite d'un accumulateur et sa capacité.

- *État de charge (State of Charge – SOC) :*

La quantité de charge, en pourcentage de la capacité initiale, qui reste accumulée dans la batterie. Ce facteur est donné par l'équation 25.

$$SOC = \frac{C_{nominale} - C_{utilisé}}{C_{nominale}} = 1 - DOD \quad \text{Eq. 25}$$

$$\text{Avec : } DOD = \frac{C_{utilisé}}{C_{nominale}}$$

- *État de santé (SOH) :*

Facteur entre la capacité de charge actuelle d'une batterie par rapport à sa capacité initiale de charge. On reconnaît qu'une batterie a atteint sa durée de vie lorsque ce rapport est plus faible que 80 %. Ce facteur est donné par l'équation 26.

$$SOH = \frac{C_{charge}}{C_{nominale}} \quad \text{Eq.26}$$

### **I.2.9. Vieillessement de la batterie au plomb [88-90]**

Les phénomènes physiques et électrochimiques provoquant le vieillissement des batteries plomb-acide sont nombreux et complexes. Certains sont réversibles mais nécessitent le recours à un mode de charge adapté pour réhabiliter l'accumulateur, la gestion électrique des accumulateurs au plomb se fait à deux niveaux : une gestion quotidienne permettant de limiter les dégradations et une gestion de réhabilitation qui consiste à combattre les dégradations pour augmenter sa durée d'utilisation [26]. D'autres conduisent à la fin de vie de l'accumulateur.

La durée de vie d'un accumulateur est atteinte lorsque sa capacité potentielle est tombée à 80 % de sa capacité nominale. La raison de cette perte de capacité est la lente altération des divers éléments composant l'accumulateur et plus particulièrement les électrodes et l'électrolyte [91].

#### **I.2.9.1. Les dégradations "catastrophiques"**

Elles se traduisent, pour la batterie, par une soudaine impossibilité de se charger ou de délivrer de l'énergie électrique. Les causes de ces phénomènes irréversibles sont multiples :

- Des défauts de conception ou de fabrication peuvent entraîner en cours d'utilisation des courts-circuits entre les plaques ou des circuits ouverts par rupture des soudures inter-plaques ou inter-éléments,
- Une mauvaise utilisation (manques de charge, surcharges, décharges profondes, stockages prolongés à l'état déchargé) est souvent à l'origine de pertes de capacité irréversibles, importantes et brutales,
- Des chocs externes peuvent parfois provoquer des fissures du bac, des fuites d'électrolyte ou des ruptures de liaisons internes.

#### **I.2.9.2. Les dégradations « progressives irréversibles »**

Elles se caractérisent par des changements des paramètres physiques et chimiques de la batterie à l'échelle microscopique et se traduisent par un déclin graduel irréversible de capacité. Les paramètres de fabrication (composition chimique et structure des plaques, de l'électrolyte et du séparateur) et les conditions d'utilisation (fréquences, courants et profondeurs des décharges, profils des recharges, durées des stockages, quantités de surcharge, conditions de température ou encore état de l'électrolyte) influencent fortement

les types de dégradation. De nombreuses recherches ont mis en évidence différentes formes de dégradation ; les plus fréquentes et les plus limitatives pour la batterie concernent la plaque positive ; les dégradations de la plaque négative et du séparateur sont moins influentes et beaucoup mieux contrôlées.

### **I.2.9.3. La dégradation de la plaque positive**

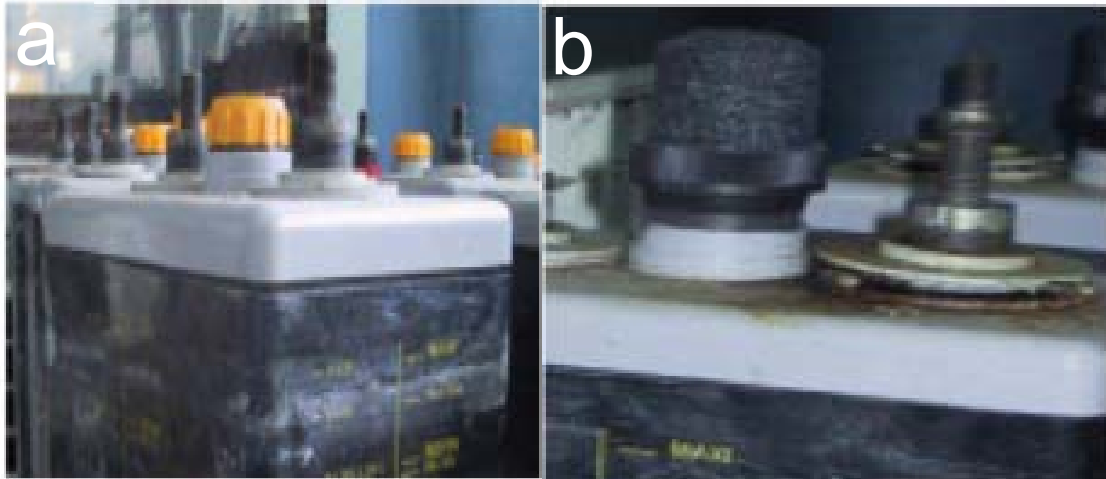
Plusieurs mécanismes de dégradation semblent affecter les performances de la plaque positive.

#### **a- Dégradation de la matière active positive**

Les processus physico-chimiques de charge et de décharge ayant lieu au sein de la matière active en cyclage ont tendance à modifier sa morphologie en créant et en isolant mécaniquement et électriquement des agglomérats de grains de  $\text{PbO}_2$ . On observe, avec le nombre des cycles, un "amollissement" de la pâte et des augmentations importantes des surtensions par pertes de contact électrique dans la matière active. D'autres études [92] avancent que la perte de capacité de la plaque positive est également due à une perte d'activité électrochimique des grains de  $\text{PbO}_2$  encore appelée "amorphisation" Cette hypothèse est toutefois contestée [93].

#### **b- Corrosion des collecteurs du courant**

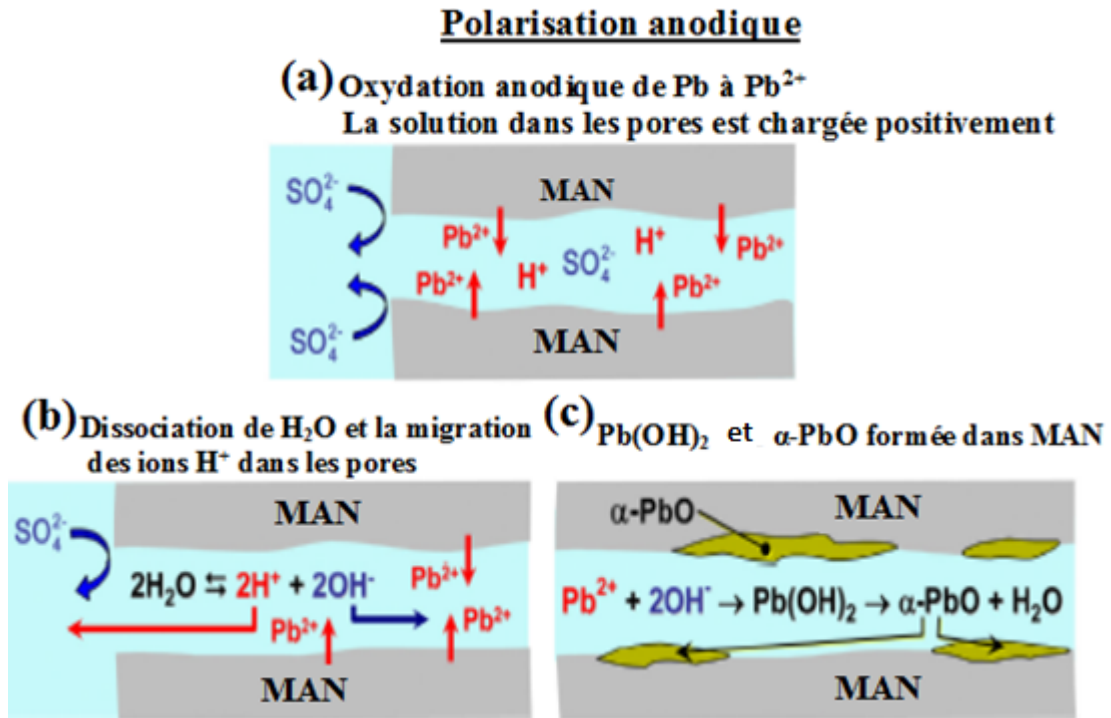
Toutes les batteries au plomb ont une durée de vie finie à cause de la corrosion des grilles. La grille positive et la zone conductrice est le support pour la matière active. Sa corrosion augmente la résistance électrique de la grille (de 5 à 30 %) par la formation d'une couche passive sous forme d'oxydes de plomb mixtes  $\text{PbO}_{2-x}$  ( $x < 1$ ) moins bon conducteur que  $\text{PbO}_2$  et une augmentation de son volume, qui associés à une modification de la distribution de matière active, conduit à une perte de contact électrique avec l'électrolyte. Cette croissance peut entraîner une dégradation importante de la batterie complète, par exemple un soulèvement du couvercle ou de la borne positive. La figure I.13 montre l'importance des effets de cette dégradation.



**Figure I.13.** Manifestations externes de phénomène de corrosion : (a) soulèvement du couvercle (b) poussée de la borne positive [26].

La corrosion de la grille dépend du potentiel de l'électrode, de la température, de la composition de la grille et de sa qualité lors de sa fabrication.

Le potentiel standard du couple  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$  est supérieur au potentiel standard du couple  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}$ , il y a naturellement une corrosion galvanique entre la matière active et la grille de l'électrode positive en milieu acide sulfurique. De plus le potentiel de fonctionnement de la borne positive se situe entre 0,6 et 1,6 V/EMMS, c'est-à-dire à un potentiel où les degrés d'oxydation 2 ou 4 du plomb sont favorisés. Les produits de corrosion de la grille de plomb ont une structure multicouche de différentes compositions d'oxyde de plomb. Ainsi la couche oxydée la plus proche du cœur de la grille est constituée de  $\text{PbO}$ , puis les couches les plus éloignées sont de plus en plus oxydées jusqu'à atteindre une composition non stœchiométrique déficitaire en oxygène  $\text{PbO}_{1,95}$ . Si l'interface métal/oxyde est découverte et en contact avec l'électrolyte, il y a formation de  $\text{PbSO}_4$  à partir des anions  $\text{HSO}_4^-$  et des cations  $\text{Pb}^{2+}$  issue de l'oxydation du plomb métallique [94, 95]. La figure I.14 présente un exemple de phénomène d'alcalinisation de la solution dans les pores de la MAN et la formation de  $\text{PbO}$ .



**Figure I.14.** Schéma représente un modèle de processus d'alcalinisation de la solution dans les pores de la MAN et la formation de PbO [96]

#### I.2.9.4. Sulfatation des plaques négatives

La sulfatation dure des plaques négatives est une cause principale de défaillances de la batterie plomb-acide. Ce phénomène, qui apparait principalement sur l'électrode négative, traduit l'apparition de sulfate de plomb résiduel qui n'est plus consommé lors des réactions chimiques [97, 98,99]. Son origine peut être la stratification de l'électrolyte (§ I.2.9.5) conduisent à une augmentation de la densité d'acide, le déplacement de la matière active, la faible tension de la grille négative.

La sulfatation peut être fortement augmentée par une élévation de la température à la plaque négative (oxydation de la surface par le cycle de l'oxygène qui dégage de la chaleur).

Afin d'éviter la formation de sulfate dur pendant les cycles charge/décharge, La matière active négative contient des "expandeurs" (sulfate de baryum, noir de carbone, dérivés sulfonés de lignine (figure 1, Annexe I ),...etc.) ; destinés à empêcher les grains de plomb de grossir, de se recombinaison pour former des agglomérats, ils évitent les pertes de capacité par diminution de la surface de contact entre le plomb et l'électrolyte en maintenant la présence de pores dans la matière active négative (figure I.15). Il arrive que ces expandeurs se dégradent par dissolution, décomposition thermique ou réaction chimique avec l'acide [100,101].

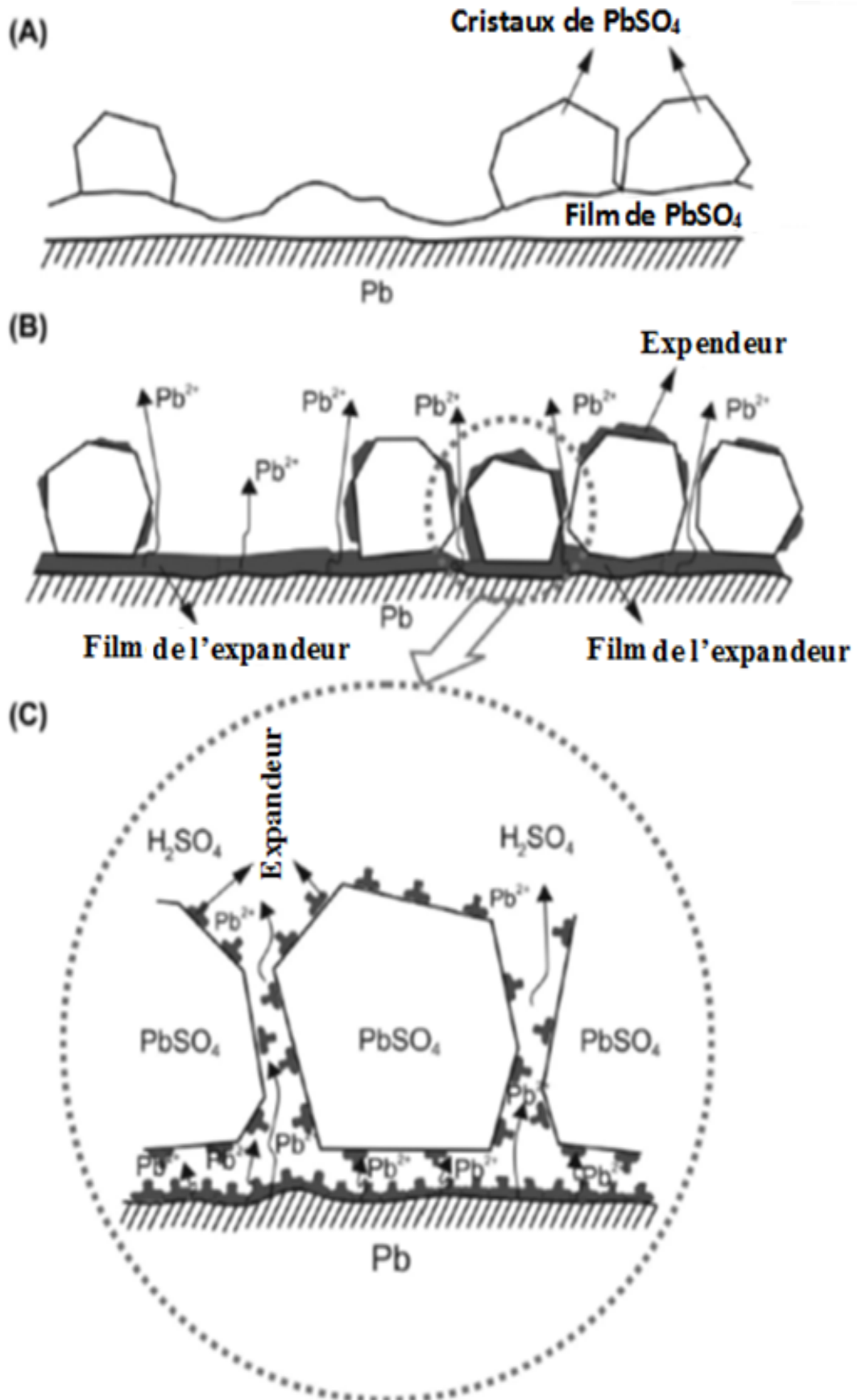


Figure III.15. Schema de la structure de la couche de passivation, a) en absence de l'expandeur, b) et c) en présence de l'expandeur [100].

De nombreux efforts ont été réalisés sur le développement de plusieurs nouvelles fonctionnalités telles que le cycle de démarrage des véhicules, mais cette application nécessite une batterie qui fonctionne en continu à l'état partiel et qui doit également être chargée et déchargée à taux élevé [102 ,103]. Différentes méthodes ont été suggérées, par exemple, l'addition de noir de carbone [104] et du bismuth [105]. Afin d'éviter la formation de sulfate de plomb pendant le cycles charge /décharge, la conversion électrochimique de  $\text{PbSO}_4$  au Pb préparé à partir de l'acétate de plomb et de la solution de sulfate de sodium en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) a été conseillée [106].

Les gros cristaux sont moins facilement transformables lors de la charge. Au cours d'une recharge, les petits cristaux réagissent en priorité. L'accumulation de sulfate de plomb sous forme de gros cristaux réduit la quantité de matière active disponible et donc la capacité disponible. La figure I.16 représente une image MEB d'une électrode sulfatée avec des gros cristaux et un modèle de sulfatation de la plaque négative.

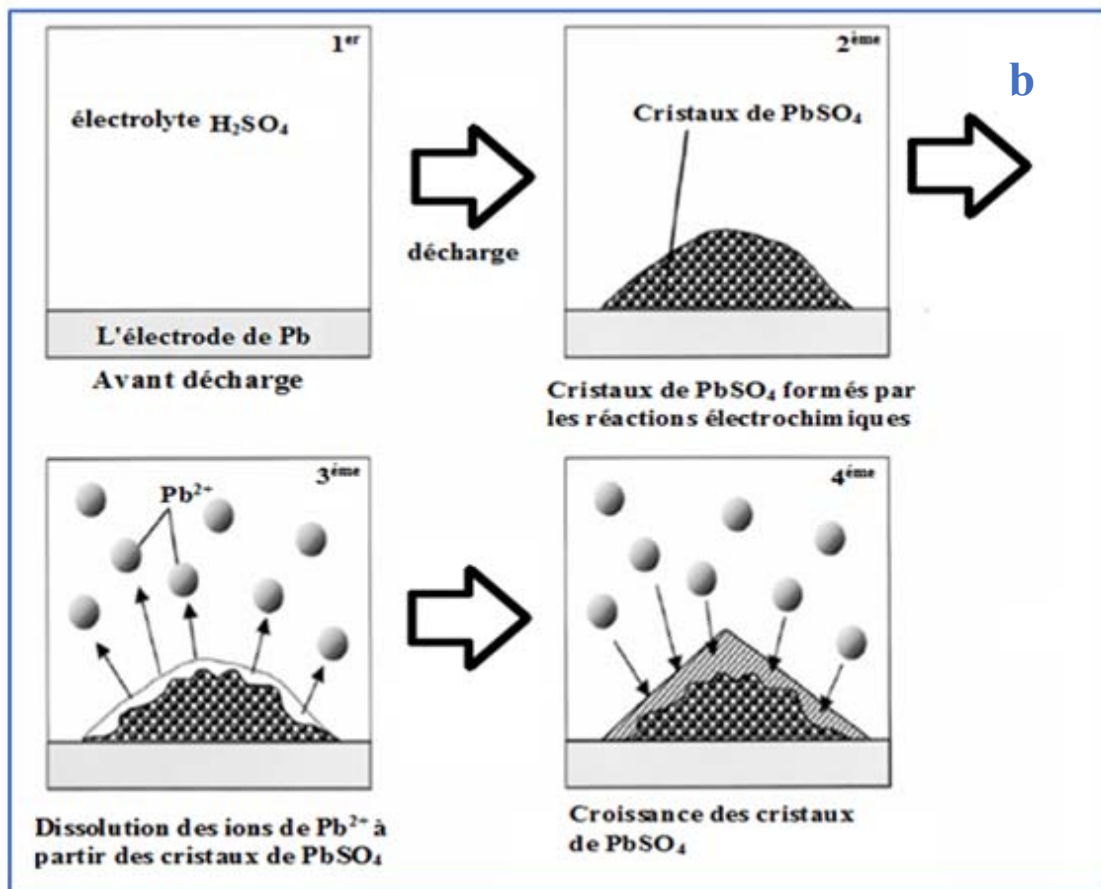
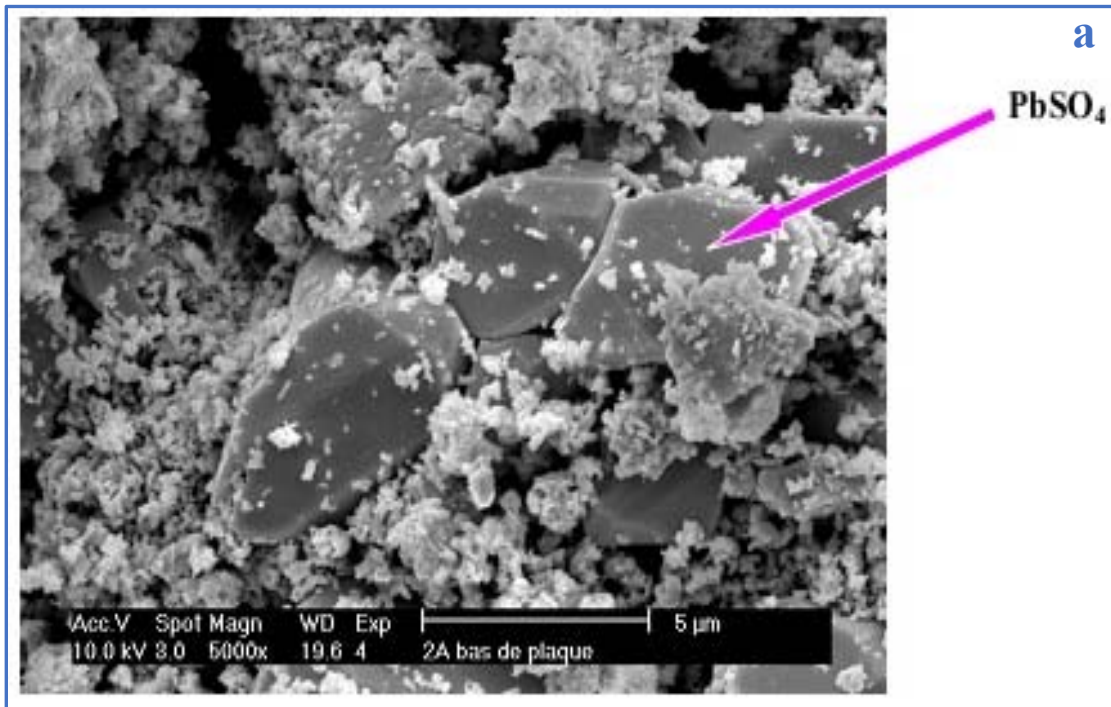


Figure I.16. (a) Micrographie d'une électrode insuffisamment chargée [26],  
 (b) modèle de sulfatation de la plaque négative [107]

### **I.2.9.5. Stratification de l'électrolyte**

Dans le cas de batteries à électrolyte liquide, l'acide est souvent plus dense en bas de la batterie qu'en haut. Ceci est dû aux forces de gravité et aussi à une recharge insuffisante n'assurant pas le dégagement gazeux qui permet l'homogénéisation de l'électrolyte. La stratification n'est pas en elle-même une dégradation mais elle influe sur le comportement de la batterie en cyclage et provoque d'autres processus de vieillissement. En effet, elle conduit à une inhomogénéité de la décharge des électrodes qui sont plus déchargées en bas. Elle diminue aussi la capacité disponible et change les caractéristiques tension-courant [108]. La Figure I.17 est une représentation schématique de ce phénomène. On peut constater qu'en fin de charge ou en fin de décharge, l'électrolyte est stratifié. Toutefois, si l'accumulateur au plomb est surchargé de manière plus importante, le dégagement gazeux peut entraîner une meilleure homogénéisation de l'électrolyte qui annule les effets de la stratification.

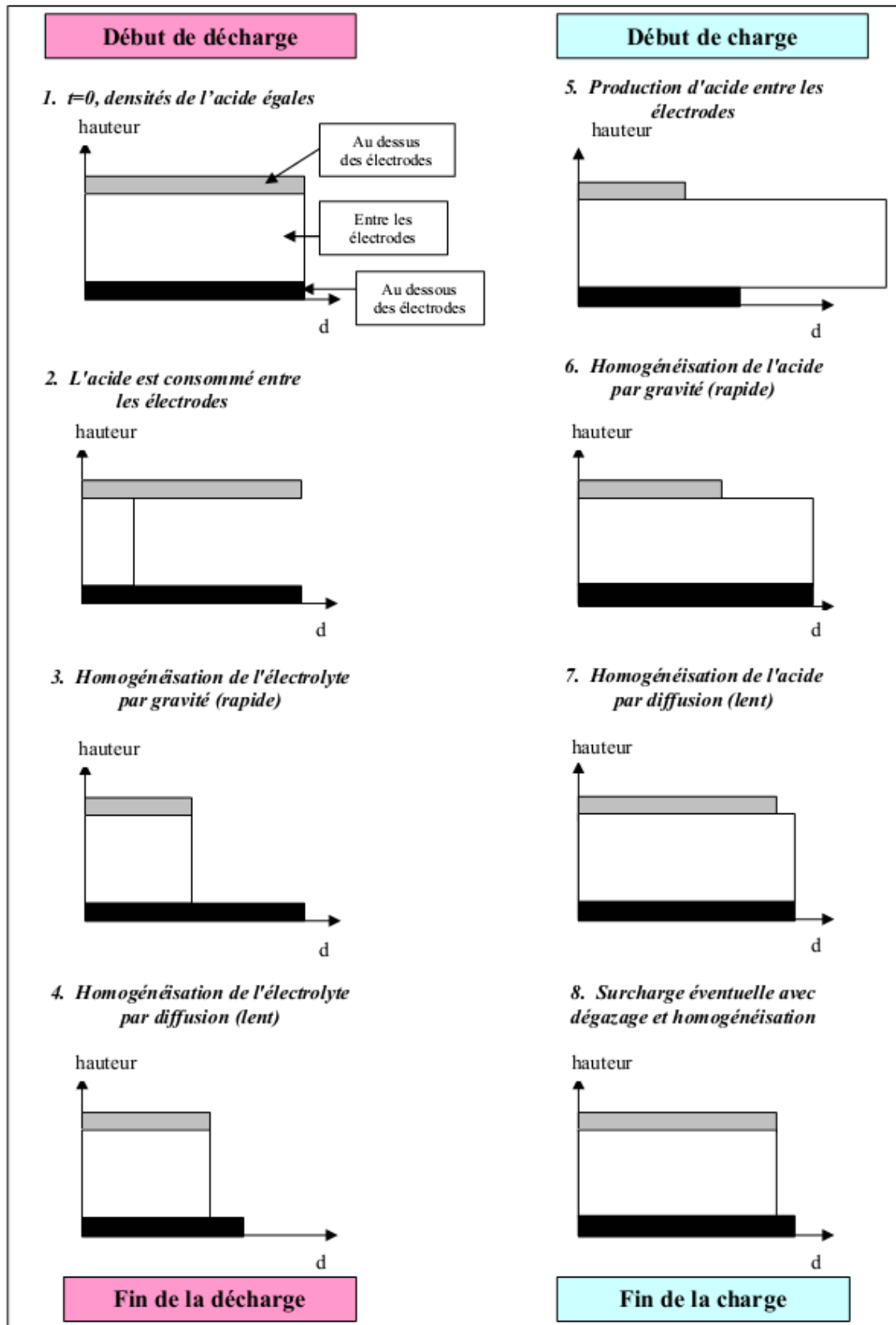


Figure I.17. Représentation schématique de la stratification de l'acide selon l'état de charge [26]

### **I.2.9.6. Dégagement gazeux et dessèchement des électrodes**

Durant l'utilisation, le mécanisme de recombinaison des éléments n'est pas efficace à 100 % et l'eau est perdue petit à petit par sa transformation en gaz par électrolyse. C'est une des principales raisons de panne. La perte de l'eau conduit à une augmentation de la densité de l'électrolyte (une évaporation de 25 % d'eau correspond à une variation de la densité de 1,30 à 1,36). A la valeur limite de 1,36, le phénomène de sulfatation des grilles s'accélère et la densité commence à diminuer (transformation irréversible). La tension de la cellule est directement proportionnelle à la densité de l'électrolyte et n'est donc plus un très bon indicateur de l'état de santé de la batterie.

La perte de gaz est un phénomène important pour la batterie, car elle correspond à l'échappement d'hydrogène et de l'oxygène (donc à une perte d'eau). Cette perte est expliquée par les variations du rapport entre l'oxygène et l'hydrogène au sein de la batterie durant la charge. La présence de ces gaz conduit à une surpression du bac étanche et le risque d'explosion est éliminé par évacuation du surplus par la valve.

### **I.2.9.7. Décohésion de la matière active**

Elle est liée au cyclage et vient de la transformation de la matière active en sulfate de plomb qui est de 1,94 fois plus volumineux que le dioxyde de plomb et de 2,5 fois plus que le plomb [109,110]. Ces changements de volume répétés conduisent à une perte de connexion entre la matière active et le reste de l'électrode. Ce phénomène augmente avec la profondeur de décharge. Cela engendre une perte de capacité de la batterie et peut engendrer des courts circuits.

### **I.2.9.8. Les courts-circuits**

Ces courts-circuits peuvent être engendrés par :

- Une croissance des dendrites de la matière active négative vers l'électrode positive à travers les séparateurs. Leur croissance augmente avec des longues périodes à faible état de charge,
- La corrosion des collecteurs de courant qui conduit au détachement de la matière active qui peut tomber entre les électrodes,
- La matière active tombée au fond du bac à cause de la décohésion,
- La corrosion des grilles qui croissent de taille, ce qui augmente la pression et fait percer le séparateur. On a aussi un risque de court-circuit au-dessus du séparateur.

### **I.3. Lutte contre les modes de défaillances des électrodes**

Nous exposerons dans cette partie les différents moyens qui peuvent être utilisés pour augmenter la capacité de la batterie et ou pour limiter la dégradation des matières actives et la dégradation de collecteur de courant.

#### **I.3.1. Augmentation de la capacité**

La composition de la pâte avant la formation influence les caractéristiques de la matière active finale [111]. Le contrôle de certains paramètres permet la synthèse de matière active avec de bonnes propriétés physico-chimiques.

##### **I.3.1.1. Impact de la composition des précurseurs**

Les performances des électrodes sont sensibles à la composition de la pâte avant la formation.

Une pâte composée de 3BS permet d'atteindre de bonnes performances électriques initiales mais sa durée de vie est très courte. A l'inverse, les pâtes contenant des 4BS permettent d'atteindre des durées de vie plus longues au détriment des performances initiales, plus faible [112, 113].

La matière active positive est un matériau poreux et sa capacité dépend de deux modes de conduction : La conduction électronique et la conduction ionique en son sein. La diffusion de l'électrolyte, c'est-à-dire la diffusion ionique se fait dans sa porosité et la conductivité électronique se fait le long de son squelette ou texture. La capacité peut donc être augmentée en améliorant l'un ou l'autre, ou bien les deux.

##### **I.3.1.2. Amélioration de la conductivité ionique**

La conduction ionique peut être augmentée en favorisant la diffusion de l'électrolyte. Deux approches sont possibles.

Une première solution consiste à augmenter la porosité de l'électrode en contrôlant par exemple la densité des pâtes lors de leur fabrication.

### **a- Augmentation de la porosité par un procédé de fabrication de pâte contrôlé**

La porosité et la densité des matériaux actifs peuvent être contrôlées en ajustant les quantités d'acide sulfurique et d'eau lors de la fabrication de pâte.

Les matériaux actifs positifs avec une porosité importante permettent de délivrer une capacité importante en début de cyclage du fait de leur large surface spécifique [114]. Cependant l'effet est de courte durée et la batterie s'arrête plus rapidement que si les matériaux actifs avaient une porosité plus faible, à cause d'une fragilité importante par manque de cohésion des matières actives [111]. Une autre alternative est d'utiliser des additifs de porosité directement dans la pâte.

### **b- L'utilisation des additifs**

#### **➤ Les additifs qui modifient la texture initiale**

Le plus souvent, l'ajout d'additifs a un impact sur la texture initiale des matériaux actifs. En modifiant leur texture, les caractéristiques électrochimiques des matériaux actifs mûris ou formés sont fortement modifiées. La capacité et la durée de vie des électrodes en sont donc affectées.

#### **➤ Les réservoirs d'électrolyte et autres**

On distingue des additifs qui modifient la texture initiale et donc les caractéristiques physico-chimiques initiales des matériaux actifs, de ceux qui interviennent lors de l'évolution texturale de la matière active. Bien que l'on observe des effets, notamment sur la diffusion de l'électrolyte, le mode d'action de ces additifs n'est en général pas bien compris. Néanmoins on distingue notamment des additifs capables de jouer un rôle de réservoir d'électrolyte lors de la décharge des électrodes, ou bien capables de stabiliser les matériaux actifs. Ces additifs, répartis de façon homogène dans la pâte, pourraient créer des pores, disponibles pour la circulation de l'électrolyte, lorsqu'ils s'oxydent. Ainsi une certaine porosité pourrait alors être atteinte au fur et à mesure de cyclage par la dégradation progressive des additifs présents dans la pâte. La diminution du taux d'utilisation de la matière active positive serait alors ralentie. Le tableau I.4 donne des exemples concernant les effets des additifs de porosité et leurs modes de fonctionnement.

**Tableau I.4.** Tableau récapitulatif des additifs de porosité et leurs modes d'action [51, 115-123]

Additifs testés	Taux de charge testé	Catégorie	Mode de fonctionnement
Noir d'acétylène	0.2 à 2 %	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation du volume poreux des matériaux actifs
		Réservoir d'électrolyte et autres	Maintien de la porosité lors de la restructuration des matières actives
Graphite expansé	0.5 %	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation de la porosité des matériaux actifs
		Réservoir d'électrolyte et autres	Maintien de la porosité lors de la restructuration des matières actives
Gel de silice	0.2 à 1 %	Réservoir d'électrolyte et autres	Réservoir d'électrolyte
Zéolites	1 à 2 %	Réservoir d'électrolyte et autres	Réservoir d'électrolyte
Diatomites	3 à 5 %	Réservoir d'électrolyte et autres	Maintien de la porosité lors de la restructuration des matières actives
Graphite	0.1 à 12 %	Réservoir d'électrolyte et autres	Surfactant
		Agent de pompage de l'électrolyte par électro-osmose	Surfactant
Microsphère de verre	1.1 à 6.6 %	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation de la porosité des matériaux actifs
Microfibre de verre	0.5 à 1.5 %	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation de la surface spécifique des matériaux actifs
Flocons de verre recouverts d'étain	2 %	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation du volume poreux des matériaux actifs
Graphite anisotrope	0.2 %	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation du volume poreux des matériaux actifs
Carboxyméthyl-cellulose	0.2 à 2 %	Optimisation de la texture initiale des matériaux actifs	Augmentation du volume poreux des matériaux actifs

#### ➤ Augmentation de la conduction électrique

Une autre alternative pour augmenter les performances électriques de la matière positive est d'augmenter la conductivité des matériaux actifs. En effet, si des additifs possèdent de bonnes propriétés de conduction sont dispersés de façon homogène dans la matière active. Un réseau de conduction électronique est créé et augmente le nombre de chemins électriques entre les régions où les grains de  $PbO_2$  sont isolés jusqu'à la grille de collecteur. Ainsi le taux d'utilisation de la matière active pourrait être fortement augmenté. Le tableau I.5 regroupe des additifs de conduction.

**Tableau I.5.** Récapitulatif des additifs de conduction [115, 123, 124]

Additifs testés	Taux de charge testé	Catégorie
Noir d'acétylène	0.2 à 2 %	Renfort au réseau de conduction des matériaux actifs
Flocons de verre recouverts d'étain	2 %	Renfort au réseau de conduction des matériaux actifs
Métaplombate de baryum	0.1 à 0.3 %	Renfort au réseau de conduction des matériaux actifs

L'utilisation des additifs dans l'électrolyte de la batterie plomb acide est une autre approche qui modifie la surtension du potentiel de dégagement d'hydrogène et d'oxygène et diminue la vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) de l'alliage de plomb et offre l'amélioration de la durée de vie de la batterie [124-126].

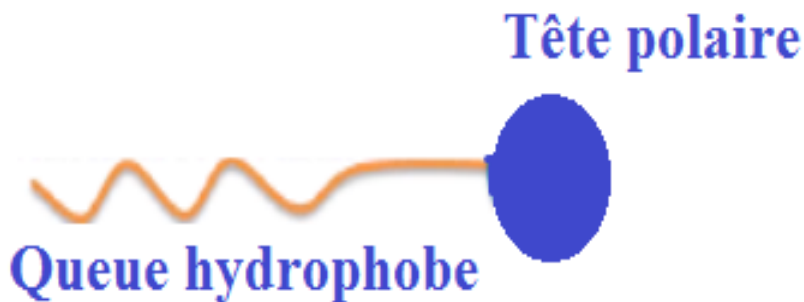
Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude de surfactants (additives d'électrolyte) et aussi à la protection du collecteur de courant par la polyaniline. Ces deux axes seront traités dans le paragraphe § I.4.et §I.5 respectivement.

## I.4. Les surfactants

### I.4.1. Définition

Ce sont des composés qui possèdent une activité superficielle. Le mot surfactant est donc plus précis qu'agent de surface, et est surtout beaucoup plus général que le mot "tensioactif" qui signifie textuellement "qui produit un effet sur la tension". Aujourd'hui on connaît des surfactants qui ne sont pas utilisés pour leur effet sur la tension et qui peuvent produire des effets émulsifiants, dispersants, hydrophobants ou humectants considérables, propriétés de ces substances au même titre que les dénominations d'inhibiteur de corrosion, agent moussant, détergent, antiflocculant,...etc. Aujourd'hui les surfactants sont appelées "*Supermolécules*" du fait de leurs extraordinaires propriétés et de leur infinité d'applications pratiques.

Les surfactants sont constitués de molécules amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, c'est-à-dire comportant deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (chargée ou non) liée à une chaîne, le plus souvent hydrocarbonée, à caractère hydrophobe, comme l'illustre la figure I.18. Cette dualité est à l'origine des propriétés interfaciales (d'adsorption) et d'association (micellisation) des surfactants, [127,126].



**Figure I.18.** Représentation schématique d'une molécule de surfactant

Le champ d'application des surfactants est probablement un des plus vaste de la science et de la technologie moderne. Quand on examine une surface ou une interface, c'est-à-dire la limite entre deux phases immiscibles, on est pratiquement sûr de rencontrer un surfactant qui joue un rôle particulièrement déterminant en ce qui concerne les propriétés.

Il existe diverses classifications des surfactants, que l'on va examiner aux paragraphes suivants.

#### **I.4.2. Les différentes familles de surfactants**

La classification des surfactants la plus commune est celle qui se base sur la nature des têtes polaires, « partie hydrophile » de ces molécules, car elle donne la meilleure façon de les caractériser. On distingue ainsi quatre classes de surfactants : les non-ioniques, les anioniques, les cationiques et les amphotères et il y a aussi les surfactants polymères (synthétisés ou naturels) et les particules de surfactants solide ( $\text{SiO}_2$  minéral ou particules polymérique -latex) [127].

##### **I.4.2. 1. Les surfactants non ioniques**

Cette classe de surfactants est constituée de plusieurs groupes tels que les alcools polyéthoxylés, les alkylphénols polyéthoxylés, les esters d'acides gras et de polyéthylèneglycols,...etc. La figure I.19 représente des exemples des surfactants non ionique et leurs modes d'action [127].

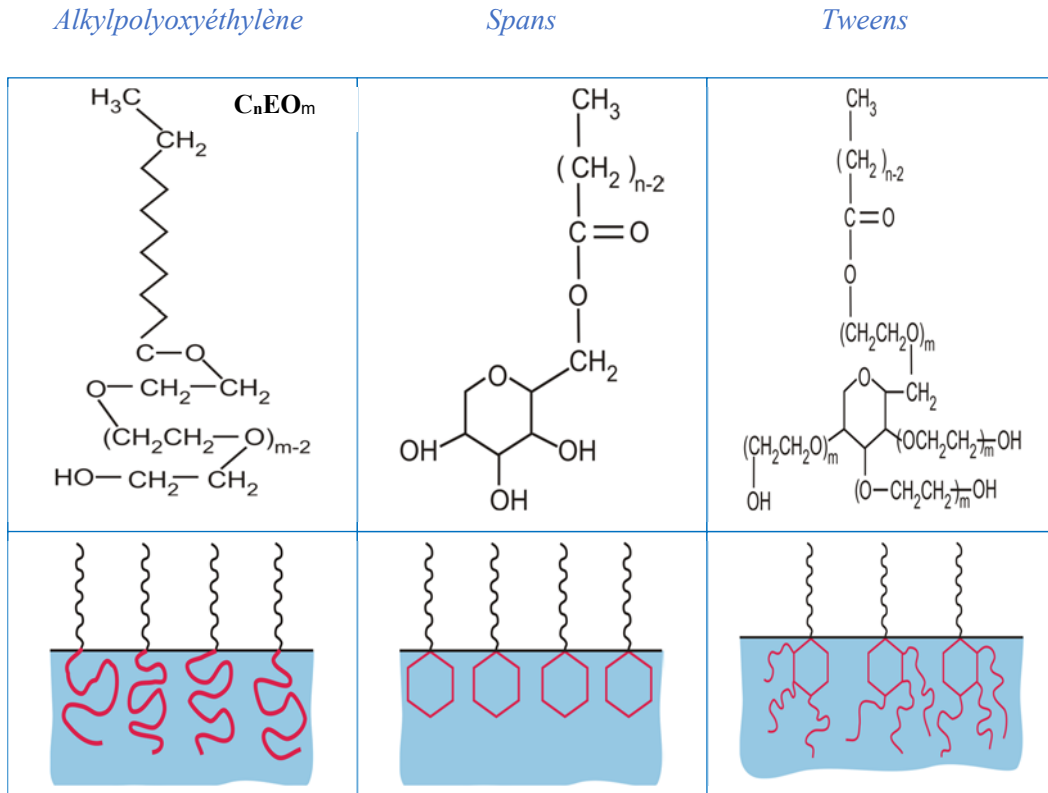


Figure I.19. Exemples des surfactants non ioniques et leurs modes d'action [127]

### I.4.2.2. Les surfactants ioniques

#### a- Les surfactants anioniques

Ceux qui produisent un ion surfactif de type anion, c'est-à-dire qui possède une charge négative, comme les carboxylates (savons), les alkylsulfates, les alkylarylsulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les alkyléthersulfates, les alkylphényléthersulfates, les sulfonates ou les sulfates de métaux alcalins et autres cations monovalents...etc. La figure I.20 représente la formule développée de dodécylsulfate de sodium ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ) et leur mode d'action [127].

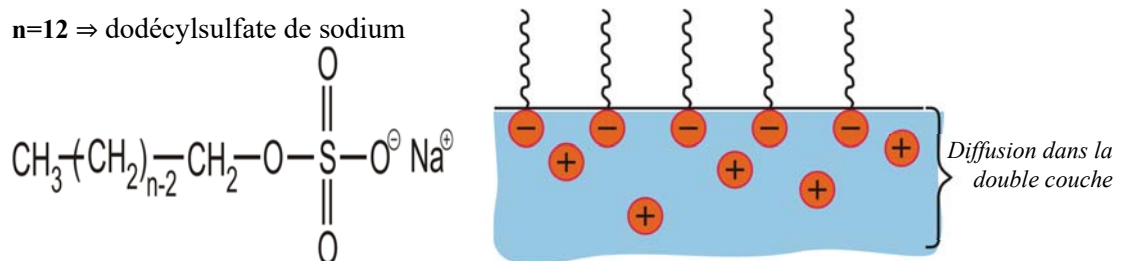


Figure I.20. Formule développée de dodécylsulfate de sodium et son mode d'action [127]

### b- Les surfactants cationiques

Ces surfactants s'ionisent en solution aqueuse sous forme d'un cation organique surfactant et d'un anion qui est en général plus petit. Les plus répandus dérivent d'amines grasses, les principaux sont des sels d'ammonium quaternaire. Les surfactants cationiques sont compatibles avec les surfactants non ioniques et amphotères mais ne peuvent pas être utilisés avec les surfactants anioniques à cause de leur tendance à former des sels insolubles dans l'eau. La figure I.21 représente la formule d'un surfactant cationique et son mode d'action.

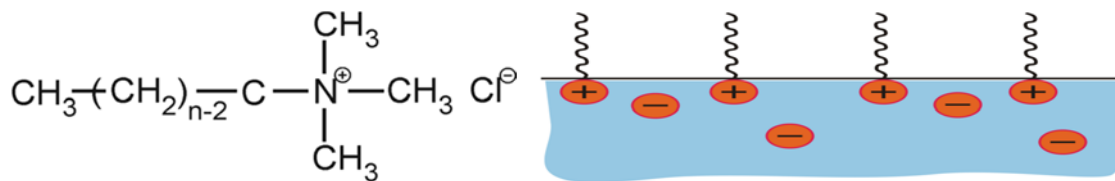
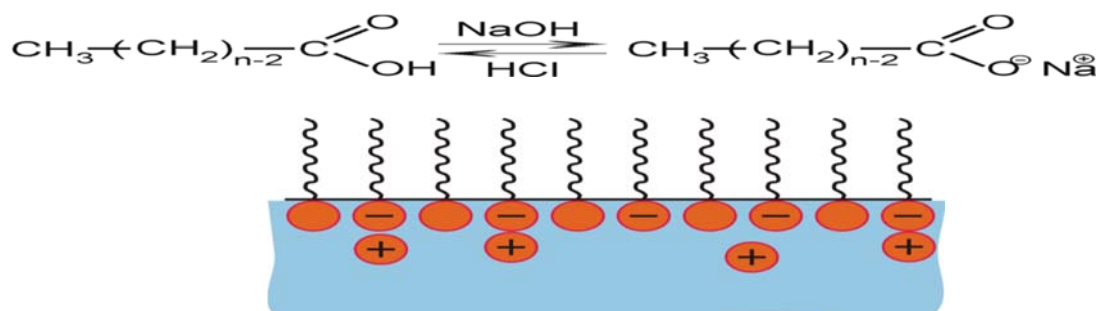


Figure I.21. Représente la formule d'un surfactant cationique et leur mode d'action [127]

### I.4.3.3. Les surfactants amphotères

Etant dépendants du pH, ces surfactants possèdent tantôt les propriétés des surfactants anioniques, tantôt celles des cationiques. On y trouve principalement : les bétaïnes, les alkyl-carboxylates, les sulfo-bétaïnes, les dérivés des amino-acides,...etc. Ces classes représentent les surfactants traditionnels. La figure I.22 représente les formules de deux surfactants amphotères et leurs modes d'action.

#### a) Lipide naturel (alkylcarboxylate),



#### (b) Bétaïnes

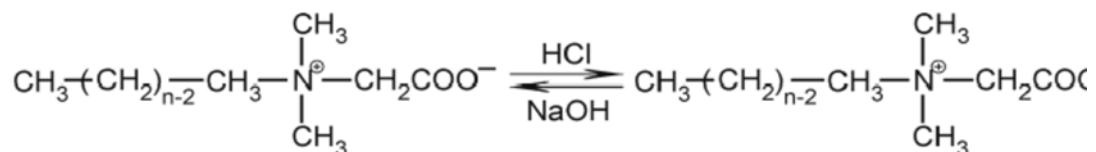


Figure I.22. Formules de deux surfactants amphotères a) Alkyl-carboxylates b) Bétaïnes et leurs modes d'action [127].

## Références

- [1]. *BO. Sundman, BO. Jansson, Jan. Olof. Andersson, "The Thermos-Calc databank system" Calphad, 1985, vol. 9(2), p.153-190.*
- [2]. *RECYLEX-Rapport régénérer la mine urbaine-présentation du site de Villefranche-sur-Saône. [www.entreprises.gouv.fr/.../presentation\\_2015\\_du\\_site\\_de\\_villefranche\\_03.02.2015](http://www.entreprises.gouv.fr/.../presentation_2015_du_site_de_villefranche_03.02.2015).*
- [3]. *Fogiel.M, "Handbook of basic electricity", Research & Education, Association, 2002.*
- [4]. *Bourgoin Xavier, "Elaboration et caractérisation physico-chimique de nano-composites plomb/céramique pour batteries Acide", Thèse de Doctorat, 2007, Université Henri Poincaré Nancy 1.*
- [5]. *Patnaik, Pradyot, "Handbook of inorganic chemicals. New York: McGraw-Hill, 2003.*
- [6]. *Webster, John G. et Eren, "Measurement, instrumentation, and sensors handbook: spatial, mechanical, thermal, and radiation measurement", 2014.*
- [7]. *Foudia. Malika, "Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme de formation de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>", Thèse de doctorat, 2014. Université Ferhat Abbas-Sétif.*
- [8]. *Latri, Nouari, "Effet de l'ajout des additifs sur l'amélioration des performances électriques d'un accumulateur au plomb", 2015.*
- [9]. *W. Mindt., "Electrical Properties of Electrodeposited PbO<sub>2</sub> Films" J. Electrochem. Soc., 1969, vol. 116, p. 1076-1080.*
- [10]. *F. Lappe, "Some physical properties of sputtered PbO<sub>2</sub> films ", J. Phys. Chem. Solids., 1962, vol.23, 1563-1566.*
- [11]. *U.B. Thomas, "The Electrical Conductivity of Lead Dioxide" J. Electrochem. Soc., 1948, 94, 42-49.*
- [12]. *D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker, "Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, 1ed., ELSEVIER, 2004.*
- [13]. *P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, Tome VII, Ed., Masson, 1960, p.618.*
- [14]. *Vigouroux, J. P., calvarin, G., et husson, E, "Etude vibrationnelle des oxydes PbO  $\alpha$  et  $\beta$  PbO : Interprétation en relation avec la dilatation thermique". Journal of Solid State Chemistry, 1982, vol. 45(3), p. 343-352.*
- [15]. *D'antonio, peter et santoro, A, "Powder neutron diffraction study of chemically prepared  $\beta$ -lead dioxide. Acta Crystallographica Section B": Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1980, vol. 36 (10), p. 2394-2397.*
- [16]. *Hill, Roderick J, "The crystal structures of lead dioxides from the positive plate of the lead/acid battery". Materials Research Bulletin, 1982, vol. 17(6), p. 769-784.*
- [17]. *A. Santoro, P. D'antonio, S.M. Colder, J. Electrochem.Soc., 1983, vol.13, p.1451.*
- [18]. *Planté, Gaston, "The Storage of Electrical Energy And Researches in the Effects Created by Currents Combining Quantity with High Tension". Whittaker, 1887.*

- [19]. *P. Kurzweil*, "Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery-The genesis of the first practical rechargeable battery"*Journal of Power Sources*, 2010, 195, p.4424–4434.
- [20]. *Detchko Pavlov*, " Batteries: Science and Technology (Second Edition) Chapitre I: Invention and Development of the Lead Acid Battery", 2017, p. 3-32.
- [21]. *J.Garche*, "On the historical developpement of the lead /acide bettery, especially in Europe". *Journal of Power Source*, 1990, vol. 31, p. 401-406.
- [22]. *Paul Ruetschi*, "Mold for casting grid for tubular plates of a lead-acid battery and resulting casting ", *Journal of Power Sources*, 1977/78, vol. 2, p.3.
- [23]. *D. Lindent*, "Handbook of batteries and fuel cells, McGraw-Hill, New York, 1984.
- [24]. *Céline barchasz* " Développement d'accumulateurs lithium/soufre", *Thèse de doctorat*, 2011, Université de Grenoble.
- [25]. *Laurent Vandepaer, Julie Cloutier, Ben Amor*, " Environmental impacts of Lithium Metal Polymer and Lithium-ion stationary batteries", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol.78, p.46-60.
- [26]. *Olivier Caumont* " Détermination de l'état de charge d'une batterie plomb-acide en utilisation véhicule électrique", *Thèse de doctorat*,1997, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- [27]. *G. Dillenseger*, "Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours", 2004, *Thèse de doctorat*, Université de Montpellier, p. 195.
- [28]. *Adam Z. Webera, and Trung Van Nguyenb*, "Redox Flow Batteries–Reversible Fuel Cells ", *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, vol.163 (1).
- [29]. *Delprat* "Evaluation de stratégies de commande pour véhicules hybrides parallèles " 2002, *Thèse de Doctorat*, Université de Valenciennes et du Hainant- Cambrésis.
- [30]. *Fathia Karoui*. "Optimisation de stratégies de gestion des batteries au plomb utilisées dans les systèmes photovoltaïques", 2007, *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Grenoble INPG.
- [31]. *Detchko Pavlov*, "Chapter 4: Lead Alloys and Grids. Grid Design Principles Lead-Acid Batteries: Science and Technology (Second Edition) ", 2017, Pages 169-243.
- [32]. *Ijomah, M. N. C.* "Electrochemical behavior of some lead alloys". *Journal of The Electrochemical Society*, 1987, vol. 134, no 12, p. 2960-2966.
- [33]. *Carlos, I. A., Matsuo, T.T., Siqueira, J. L. P., et al.* "Voltammetric and morphological study of lead electrodeposition on copper substrate for application of a lead–acid batteries". *Journal of power sources*, 2004, vol. 132 (1), p. 261-265.
- [34]. *Bui, Nam, Mattesco, Patrick, Simon, Patrice, et al.* "The tin effect in lead-calcium alloys". *Journal of power sources*, 1997, vol. 67(1-2), p. 61-67.

- [35]. Garakani, Tayebah Mirzaei, Norouzi, Parviz, hHmzehloo, Majid, et al. "Electrodeposition of Nano-Structured PbO<sub>2</sub> on Glassy Carbon Electrodes by FFT Continuous Cyclic Voltammetry". *Int. J. Electrochem. Sci*, 2012, vol. 7, p. 857-874.
- [36]. Dietz, H., Garche, J., et Wiesener, K, "The effect of additives on the positive lead-acid battery electrode". *Journal of power sources*, 1985, vol. 14 (4), p. 305-319.
- [37]. Devilliers, Didier et Mahé, Éric. "Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques". *L'actualité chimique*, 2003.
- [38]. Ruetschi, Paul. "Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries". *Journal of Power Sources*, 2004, vol. 127 (1), p. 33-44.
- [39]. Bullock, Kathryn Rice. "The electromotive force of the lead acid cell and its half-cell potentials". *Journal of power sources*, 1991, vol. 35(3), p. 197-223.
- [40]. Weast, R. C. et Astle, M. J. "Handbook of Chemistry and Physics", 61st Edn., p. E-56. Chemical Rubber Co., Cleveland, 1981.
- [41]. Atlung, Sven et Jacobsen, Torben. "On the thermodynamics of the agglomerate-of-spheres' model for the PbO<sub>2</sub> electrode". *Journal of power sources*, 1997, vol. 66 (1), p. 147-150.
- [42]. Bashtavelova, E. et Winsel, A. "The PbO<sub>2</sub> agglomerate-of-spheres : investigation of four grid materials". *Journal of power sources*, 1997, vol. 67(1-2), p. 93-103.
- [43]. Höpfinger, H. et Winsel, A. Elasticity and electrical properties of porous bodies described as an agglomerate-of-spheres. *Journal of power sources*, 1995, vol. 55(2), p. 143-152.
- [44]. Zhang, Song et Edwards, Dean. "Three-dimensional conductivity model for porous electrodes in lead acid batteries". *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 172(2), p. 957-961.
- [45]. Miyake, M., Minato, I., Morikawa, H., et al. Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite, and anglesite. *American Mineralogist*, 1978, vol. 63(5-6), p. 506-510.
- [46]. Hill, R. J. Calculated X-ray powder diffraction data for phases encountered in lead/acid battery plates. *Journal of Power Sources*, 1983, vol. 9(1), p. 55-71.
- [47]. A. N. Fleming and J. A. Harrsso, The electrochemical oxydation of Pb to from PbSO<sub>4</sub>, *Electrochimico. Acta*, 1976, Vol. 21, pp. 905-912.
- [48]. C. Armenta-Deuet T. Donaire, "Determination of an ageing factor for lead/acid batteries -I. Kinetic aspects", *J. Power Sources*, 58, 1996, p. 123-133.
- [49]. Gyenge, E., Jung, J., Splinter, S., et al. "High specific surface area, reticulated current collectors for lead-acid batteries. *Journal of applied electrochemistry*, 2002, vol. 32, no 3, p. 287-295.
- [50]. Delmastro, A. et Maja, M. Some Characteristics of PbO<sub>2</sub> Doped with Various Elements. *Journal of The Electrochemical Society*, 1984, vol. 131, no 12, p. 2756-2760.
- [51]. Storck-Gantois, Fanny. "Effet de la compression et de l'ajout d'additifs sur l'amélioration des performances d'un accumulateur au plomb". 2008, Thèse de doctorat, Université de Paris 6.

- [52]. [Doug Bathauer](#), *New lead-acid battery weight loss plan finds place at CAFE*, *Renewable Energy Focus*, 2015, Vol.16(5-6), p.116-117.
- [53]. [Oury, Alexandre](#). "Accumulateurs au plomb-acide méthanesulfonique à circulation d'électrolyte pour les applications photovoltaïques et support des réseaux". 2013. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes.
- [54]. [Burbank, Jeanne](#). "The Role of Antimony in Positive Plate Behavior in the Lead-Acid Cell". *Journal of The Electrochemical Society*, 1964, vol. 111(10), p. 1112-1116.
- [55]. [Kosai, M., Yasukawa, S., Osumi, S., et al.](#) Effect of antimony on premature capacity loss of lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*, 1997, vol. 67(1-2), p. 43-48.
- [56]. [Pavlov, D.](#) Semiconductor mechanism of the processes during electrochemical oxidation of PbO to PbO<sub>2</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1981, vol. 118, p. 167-185.
- [57]. [Döring, H., Garche, J., Dietz, H., et al.](#) Current less passivation of the PbO<sub>2</sub> electrode with respect to the influence of tin. *Journal of power sources*, 1990, vol. 30(1), p. 41-45.
- [58]. [Pavlov, D., Monakhov, B., Maja, M., et al.](#) "Mechanism of action of Sn on the passivation phenomena in the lead-acid battery positive plate (Sn-free effect) ". *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, vol. 136(1), p. 27-33.
- [59]. [Prengaman, R. David](#). "The metallurgy and performance of cast and rolled lead alloys for battery grids". *Journal of Power Sources*, 1997, vol. 67(1-2), p. 267-278.
- [60]. [Blair, T. L.](#) "Lead oxide technology-past, present, and future". *Journal of power sources*, 1998, vol. 73(1), p. 47-55.
- [61]. [Bode, Hans](#), "Lead-acid batteries", 1977, Wiley & Sons.
- [62]. [Corino, G. L., Hill, R. J., Jessel, A. M., et al.](#) " A study of the phase composition, crystallinity, morphology, porosity and surface area of leady oxides used in lead/acid battery plates". *Journal of power sources*, 1985, vol. 16(2), p. 141-168.
- [63]. [Perkins, Jeff](#), *Materials and mechanisms determining the performance of lead-acid storage batteries an invited review*. *Materials Science and Engineering*, 1977, vol. 28(2), p. 167-199.
- [64]. [S.C. Barnes, R.T. Mathieson](#), in: D.H. Collins(ed), *Batteris 2*, Pergamon Press, Oxford,, G.B, 1965, p.41-52.
- [65]. [Pavlov, D., Iliev, V., Papazov, G., et al.](#) Formation Processes of the Lead-Acid Battery Negative Plates. *Journal of The Electrochemical Society*, 1974, vol. 121(7), p. 854-860.
- [66]. [Zerroual, L., Tedjar, F., Guitton, J., et al.](#) "Mechanism of PbO<sub>2</sub> formation in lead/acid battery positive plates". *Journal of power sources*, 1993, vol. 41(3), p. 231-238.
- [67]. [Zerroual, L., Chelali, N., Tedjar, F., et al.](#) "Conversion of tribasic lead sulfate to lead dioxide in lead/acid battery plates 1. Relationship between the phase compositions of plates in the cured and formed states". *Journal of power sources*, 1994, vol. 51(3), p. 425-431.

- [68]. Ozgun, H., Lam, L. T., Rand, D. A. J., et al. "Effect of plate preparation on active-material utilization and cycleability of positive plates in automotive lead/acid batteries". *Journal of power sources*, 1994, vol. 52(2), p. 159-171.
- [69]. CHEN, Jenn-Shing Et WANG, L. F. "Effect of curing on positive-plate behaviour in electric scooter lead/acid cells". *Journal of power sources*, 1998, vol. 70, no 2, p. 269-275.
- [70]. Pavlov, D. "Essentials of lead-acid batteries". *Society for Advancement of Electrochemical Science and Technology*, 2006.
- [71]. Pavlov, D. et Ruevski, S. "Semi-suspension technology for preparation of tetrabasic lead sulfate pastes for lead-acid batteries". *Journal of power sources*, 2001, vol. 95(1), p. 191-202.
- [72]. Nguyen Thi Minh Phuong, "Lead Acid Batteries In Extreme conditions: Accelerated charge, Maintaining the charge with imposed low current, polarity inversions". *Thèse de doctorat 2009, University Montpellier II*.
- [73]. Dimitrov, M., Pavlov, D., Rogachev, T., et al, "Processes taking place in the paste of lead-acid battery plates during soaking prior to formation and their influence on battery performance". *Journal of power sources*, 2005, vol. 140(1), p. 168-180.
- [74]. Grugeon-Dewaele, S., Leriche, J. B., Tarascon, J. M., Et al. "Soaking and formation of tetrabasic lead sulfate". *Journal of power sources*, 1997, vol. 64, no 1, p. 71-80.
- [75]. Detchko Pavlov, "Positive Lead-Acid Battery Plates, *Lead-Acid Batteries: Science and Technology (Second Edition)*", 2017, p.461-500.
- [76]. Pavlov, D., Papazov, G., et Iliev, V. "Mechanism of the Processes of Formation of Lead-Acid Battery Positive Plates". *Journal of the electrochemical society*, 1972, vol. 119(1), p. 8-19.
- [77]. Laruelle, S., Grugeon-Dewaele, S., Torcheux, L., et al. The curing reaction study of the active material in the lead-acid battery. *Journal of power sources*, 1999, vol. 77(1), p. 83-89.
- [78]. Ruetschi, P. et Angstadt, R. T. "Anodic oxidation of lead at constant potential". *Journal of the Electrochemical Society*, 1964, vol. 111(12), p. 1323-1330.
- [79]. Jolly, William L. The thermodynamic properties of chloramine, dichloramine and nitrogen trichloride. *The Journal of Physical Chemistry*, 1956, vol. 60(4), p. 507-508.
- [80]. Czerwiński, A., Żelazowska, M., Grdeń, M., et al. "Electrochemical behavior of lead in sulfuric acid solutions". *Journal of power sources*, 2000, vol. 85(1), p. 49-55.
- [81]. Amadelli, R., De Battisti, A., Girenko, D. V., et al, "Electrochemical oxidation of trans-3, 4-dihydroxycinnamic acid at PbO<sub>2</sub> electrodes : direct electrolysis and ozone mediated reactions compared". *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 46 (2), p. 341-347.
- [82]. Pavlov, D. et Iordanov, N. " Growth processes of the anodic crystalline layer on potentiostatic oxidation of lead in sulfuric acid". *Journal of the Electrochemical Society*, 1970, vol. 117(9), p. 1103-1109.
- [83]. Pavlov, D. "The 6th International conference on Lead acid batteries LABAT'2005", Varna, Bulgaria, June 13-16, 2005.

- [84]. *Marchildon, Jacques*. "Détermination de l'état de charge et l'état de santé d'une batterie plomb acide par la méthode de deux impulsions". 2014. Thèse de doctorat. Université du Québec à Trois-Rivières.
- [85]. *Larminie, James et Lowry, John*, "Electric vehicle technology explained". John Wiley & Sons, 2004.
- [86]. *An Li*. "Analyse expérimentale et modélisation d'éléments de batterie et de leurs assemblages : application aux véhicules électriques et hybrides. Energie électrique". Université Claude Bernard - Lyon I, 2013.
- [87]. *G. Horowitz, A. Bourrasse*. "Cellules photo-'electrochimiques a` 'electrodes semiconductrices pour la conversion et le stockage de l'energie solaire". *Revue de Physique Appliquée*, 1980, 15 (3), p.463-476.
- [88]. *Culpin, B. et Rand, D. A. J.* "Failure modes of lead/acid batteries". *Journal of power sources*, 1991, vol. 36(4), p. 415-438.
- [89]. *Wagner, Rainer*. "Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries in different applications". *Journal of Power Sources*, 1995, vol. 53(1), p. 153-162.
- [90]. *Brissaud, Christine*. "Etude morphologique et structurale des mécanismes de dégradation des batteries plomb/acide à recombinaison de gaz lors des tests de cyclage et de surcharge". 1996. Thèse de doctorat.
- [91]. *Berndt, D., Meissner, E., et Rusch, W.*, "Aging effects in valve-regulated lead-acid batteries". In : *Telecommunications Energy Conference, INTELEC'93. 15th International. IEEE*, 1993. p. 139-145.
- [92]. *Hill, R. J., Foxworthy, A. M., et White, R. J. Peaks*, "PC-based method for quantitative X-ray diffraction phase analysis of lead-acid battery materials". *Journal of Power Sources*, 1990, vol. 32(4), p. 315-328.
- [93]. *Ruetschi, P. et Angstadt, R. T.*, "Anodic oxidation of lead at constant potential". *Journal of the Electrochemical Society*, 1964, vol. 111(12), p. 1323-1330.
- [94]. *Pavlov, D. et Iordanov, N.*, "Growth processes of the anodic crystalline layer on potentiostatic oxidation of lead in sulfuric acid". *Journal of the Electrochemical Society*, 1970, vol. 117(9), p. 1103-1109.
- [95]. *Brinic, S., Metkos-Hukovic, M., et Babic, R.*, "Impedance spectroscopy as a tool for characterization of surface films on lead and lead alloys". *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2005, vol. 8(4), p. 273.
- [96]. *Detchko Pavlov*, "Lead-Acid Batteries: Science and Technology (Second Edition), Chapter 15: Lead–Carbon Electrodes" 2017, p.621-662.
- [97]. *Kappus, W. et Winsel, A.*, "Sulfate passivation in the lead-acid system as a capacity limiting process". *Journal of Power Sources*, 1982, vol. 8(2), p. 159-173.

- [98]. *Ruetschi, Paul*, "Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries". *Journal of Power Sources*, 2004, vol. 127(1), p. 33-44.
- [99]. *Azim, AA Abdul et Ismail, A. A*, "Evaluation of expanders used in the negative lead battery electrode". *Journal of Applied Electrochemistry*, 1974, vol. 4(4), p. 351-356.
- [100]. *Pavlov, D., Nikolov, P., et Rogachev, T*, "Influence of expander components on the processes at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part I: Effect of lignosulfonates and BaSO<sub>4</sub> on the processes of charge and discharge of negative plates". *Journal of Power Sources*, 2010, vol. 195(14), p. 4435-4443.
- [101]. *Moseley, Patrick T., Rand, David AJ, et Monahov*, "Boris. Designing lead–acid batteries to meet energy and power requirements of future automobiles". *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 219, p. 75-79.
- [102]. *Moseley, Patrick T.* "High rate partial-state-of-charge operation of VRLA batteries". *Journal of Power Sources*, 2004, vol. 127(1), p. 27-32.
- [103]. *Ebner, Ellen, Burow, Daniel, Börger, Alexander, et al.* "Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro-hybrid applications". *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 239, p. 483-489.
- [104]. *Lam, L. T., Ceylan, H., Haigh, N. P., et al.* "Influence of bismuth on the charging ability of negative plates in lead–acid batteries". *Journal of power sources*, 2002, vol. 107(2), p. 155-161.
- [105]. *Liu, Yi, Gao, Pengran, Bu, Xianfu, et al.* "Nanocrosses of lead sulphate as the negative active material of lead acid batteries". *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 263, p. 1-6.
- [106]. *Yamaguchi, Yoshiaki, Shiota, Masashi, Nakayama, Yasuhide, et al.* "In situ analysis of electrochemical reactions at a lead surface in sulfuric acid solution". *Journal of Power Sources*, 2000, vol. 85(1), p. 22-28.
- [107]. *Jossen, Andreas, Garche, Juergen, et Sauer, Dirk Uwe.* "Operation conditions of batteries in PV applications. *Solar energy*", 2004, vol. 76(6), p. 759-769.
- [108]. *Prengaman, R. D.* *Lead–acid technology: a look to possible future achievements. Journal of power sources*, 1999, vol. 78(1), p. 123-129.
- [109]. *Benchetrite, D.* *Optimisation de la recharge des accumulateurs au plomb à usage photovoltaïque. 2004. Thèse de doctorat. Université de Picardie Jules Verne.*
- [110]. *Pavlov, D.* "Essentials of lead-acid batteries". *Society for Advancement of Electrochemical Science and Technology*, 2006.
- [111]. *Prengaman, R. David.* "Improvements to active material for VRLA batteries". *Journal of power sources*, 2005, vol. 144(2), p. 426-437.
- [112]. *Laruelle, S., Grugeon-Dewaele, S., Torcheux, L., et al.* "The curing reaction study of the active material in the lead-acid battery". *Journal of power sources*, 1999, vol. 77(1), p. 83-89.

- [113]. Ozgun, H., Lam, L. T., Rand, D. A. J., et al. "Effect of plate preparation on active-material utilization and cycleability of positive plates in automotive lead/acid batteries". *Journal of power sources*, 1994, vol. 52(2), p. 159-171.
- [114]. Dietz, H., Garche, J., et Wiesener, K. "The effect of additives on the positive lead—acid battery electrode". *Journal of power sources*, 1985, vol. 14(4), p. 305-319.
- [115]. Baker, S. V., Moseley, P. T., et Turner, A. D. "The role of additives in the positive active mass of the lead/acid cell". *Journal of Power Sources*, 1989, vol. 27(2), p. 127-143.
- [116]. Ferreira, A., Jordan, J., Wertz, J., et al. "Manufacturing improvements in the processing of lead-acid battery plates and reduction in plate dusting with an active-material additive". *Journal of power sources*, 2004, vol. 133(1), p. 39-46.
- [117]. Mcallister, S.D., Ponraj, Rubha, Cheng, I. Francis, et al. "Increase of positive active material utilization in lead-acid batteries using diatomaceous earth additives". *Journal of power sources*, 2007, vol. 173(2), p. 882-886.
- [118]. Wang, Suqin, Xia, Baojia, Yin, Geping, et al. "Effects of additives on the discharge behaviour of positive electrodes in lead/acid batteries". *Journal of power sources*, 1995, vol. 55(1), p. 47-52.
- [119]. Toussaint, G., Torcheux, L., Alzieu, J., et al. "Effect of additives in compressed lead—acid batteries". *Journal of power sources*, 2005, vol. 144(2), p. 546-551.
- [120]. Mcallister, Simon D., Ponraj, Rubha, Cheng, I. Francis, et al. "Increase of positive active material utilization in lead-acid batteries using diatomaceous earth additives". *Journal of power sources*, 2007, vol. 173(2), p. 882-886.
- [121]. Dietz, H., Garche, J., et Wiesener, K. "On the behaviour of carbon black in positive lead-acid battery electrodes. *Journal of applied electrochemistry*", 1987, vol. 17(3), p. 473-479.
- [122]. Lam, L. T., Lim, O., Ozgun, H., et al. "Seeking enhanced lead/acid battery performance through the use of conductive tin-dioxide-coated glass-flakes". *Journal of power sources*, 1994, vol. 48(1-2), p. 83-111.
- [123]. Bullock, Kathryn R. *Lead/acid batteries*. *Journal of power sources*, 1994, vol. 51(1-2), p. 1-17.
- [124]. Rezaei, Behzad, Havakeshian, Elaheh, et Hajipour, Abdol R. "Influence of acidic ionic liquids as an electrolyte additive on the electrochemical and corrosion behaviors of lead-acid battery". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, vol. 15(2), p. 421-430.
- [125]. REZAEI, Behzad, ENSAFI, Ali Asghar, et JAHROMI, Ahmad Reza Taghipour. "Electrochemical performance of lead acid battery using ammonium hydrogen sulphate with different alkyl groups". *Ionics*, 2012, vol. 18(1-2), p. 109-116.
- [126]. R. Vittal, H. Gomathi, Kang-Jin Kim, "Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes", *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, vol.119, p.55-68.

[127]. *N. D. Denkov and S. Tcholakov, "Surfactants-classification, features and applications"*  
[https://dce.uni-sofia.bg/eufoam2010/.../ts.../Surfactants\\_ND.pdf](https://dce.uni-sofia.bg/eufoam2010/.../ts.../Surfactants_ND.pdf).

---

# Chapitre II

## *Matériels et méthodes*

---

*Ce chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surface mise en œuvre. Une description des électrodes, de l'électrolyte, des montages effectués, des techniques utilisés et les conditions expérimentales appliquées, permet dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'études des batteries au plomb-acide. Les méthodes d'analyse physique et de topographie de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.*

## II.1. Equipement et mesures électrochimiques

### II.1.1. Potentiostat/galvanostat

Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat/galvanostat (Autolab 302N, logiciel NOVA version 1.7). L'Autolab 302N est utilisé sur des plages de courant entre 100mA à 10 nA et en tension 0 à 20 V (ou  $\pm 10$  V). La gamme de fréquences pouvant être utilisée en impédance est comprise entre  $10^5$  Hz et 1 mHz. L'équipement est piloté par un ordinateur via le logiciel NOVA 1.7 pour l'acquisition et le traitement des données. Les protocoles sont chargés et lancés à partir de l'ordinateur. Les données sont mémorisées temporairement au niveau du potentiostat/galvanostat puis transférées à l'ordinateur pour y être stockées. L'Autolab 302N (Figure II.1) permet de paramétrer un protocole, de visualiser en direct les résultats des manipulations et est composé de nombreux outils pour le dépouillement, l'analyse et le traitement des résultats. Certains des paramètres d'enregistrement peuvent être modifiés en cours d'acquisition, tels que les bornes limites de tension, la vitesse de balayage...etc.



**Figure II.1.** Schéma de l'équipement électrochimique Autolab 302N

Plusieurs techniques électrochimiques ont été lancées dans ce travail de thèse à partir de logiciel NOVA 1.7. Le protocole expérimental utilisé pour chaque technique sera détaillé dans le §.II.4

## II.1.2. Cellules électrochimiques

Les mesures électrochimiques de chapitre III partie 1, 2 ont été réalisées dans une cellule cylindrique en verre pyrex d'une contenance de 250 ml (Figure II.2). Elle est munie d'une double enveloppe, permettant la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. La cellule est surmontée d'un couvercle en verre qui permet d'adapter :

- Une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS),
- Une contre-électrode en platine,
- Une électrode de travail enrobée dans une résine époxy, qui permet de délimiter une section plane (surface étudiée) et qui évite toute infiltration d'électrolyte.

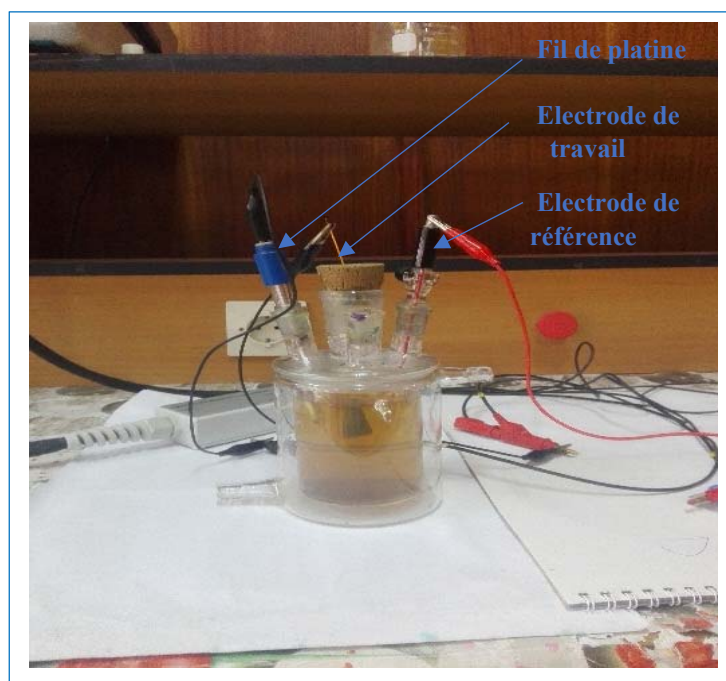


Figure II.2. Schéma de la cellule électrochimique utilisée de capacité de 250 ml

## II.1.3. Electrodes

### II.1.3.1. Electrode de référence

L'électrode utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS), schématisée par la séquence électrochimique  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl sat}$ . Celle-ci présente un potentiel de +0,241 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est placée près de l'électrode de travail (2 mm) dans le but de minimiser la chute ohmique provoquée par l'électrolyte.

*Remarque* : Nous avons utilisé l'électrode au calomel saturée (ECS) à la place de l'électrode Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4} = + 0.6158 \text{ V/ENH}$ ), par contre ce dernier est plus convenable en milieu acide sulfurique.

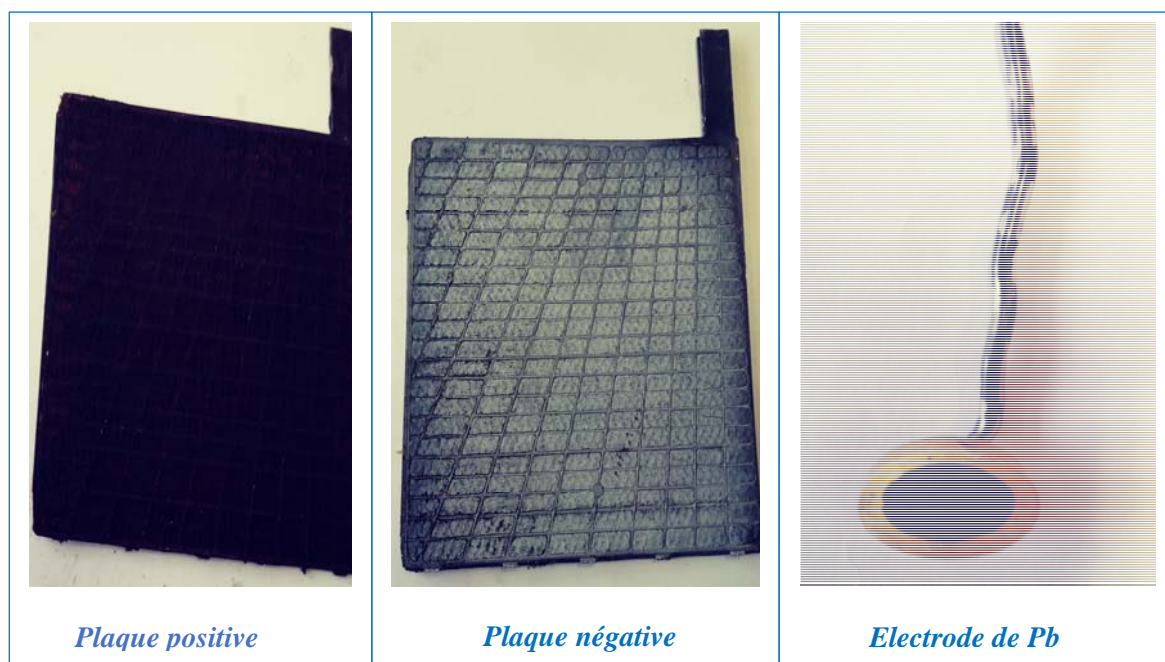
### II.1.3.2. Electrode auxiliaire

La contre électrode utilisée est un fil de platine de 1m enroulée. Elle permet de fermer le circuit et d'imposer le courant qui traverse la cellule. Il est placé en parallèle à l'électrode de travail, pour obtenir une bonne homogénéité du champ électrique et une répartition uniforme du courant.

### II.1.3.3. Electrodes de travail

Trois types d'électrodes du travail ont été utilisées : plaques négatives, plaques positives et l'électrode de Pb. Pour les plaques positives et négatives, nous avons coupé une série des plaques de surface de 8,5 cm<sup>2</sup> au centre des plaques à partir d'un même lot de fabrication.

La préparation de ces quatre électrodes est décrite au § II.2.2 et la figure II. 3 représente les images des électrodes utilisées.



**Figure II.3.** Schéma des électrodes du travail utilisées

## II.1.4. Electrolytes

Plusieurs solutions à base d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  ont été préparées dans ce travail à savoir :

- *Solutions d'étude des plaques positives, négatives*

Le milieu est constitué par la solution électrolytique d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à 0,5M ou de la solution  $H_2SO_4$  à 0,5M/SF (SF 1 ou SF 2) à température ambiante. Les concentrations de surfactants sont variées entre 5 jusqu'à 100 ppm. La solution d'acide a été préparée à partir de l'acide sulfurique concentrée (98%) et de l'eau distillée.

- *Milieu d'étude des batteries (tests de charge /décharge)*

Les densités rencontrées habituellement pour les électrolytes des batteries plomb acide sont comprises entre 1,24 et 1,30  $g/cm^3$  soit une concentration moyenne de 5 mol/l [1,2]. Dans notre cas les tests de charge/décharge des batteries sont lancées sur des batteries de capacité de 75 A/h en présence de l'acide sulfurique à une concentration de 5 mol/l. Ces batteries ont été fournées par l'Unité d'Accumulateur d'Oued Smar-Alger.

## II.2. Composition et préparation des électrodes de travail

### II.2.1. Composition des électrodes

Dans le cadre de cette étude, différentes électrodes ont été utilisées :

- *L'électrode de plomb pure* : sa pureté est de 99.99 % il est utilisé pour fabriquer la matière active négative (plomb spongieux).
- *La plaque négative* : est composée du collecteur du courant (la grille) empâtée par la matière active de plomb spongieux.
- *La plaque positive* : est composée de la grille empâtée par la matière active de dioxyde de plomb ( $PbO_2$ ).

Les principales étapes de fabrication des plaques positives et négatives sont résumées en Annexe I.

- *Le collecteur du courant (Pb-Sb)* : le matériau de collecteur de courant est composé essentiellement de plomb de deuxième fusion additionné des éléments (en masse) regroupés dans tableau II.1.

**Tableau II.1.** Composition du collecteur du courant

Elément	Sb	Sn	Se	As	Ag	Bi	Cu	Fe	Zn	Cd	Pb
<b>Composition massique (%)</b>	1.90	0.072	0.022	0.097	0.0015	0.013	0.014	0.0038	0.0003	0.0001	97.87

Les plaques positives et négatives utilisées dans les tests électrochimiques obtenues industriellement, ont subi des contrôles chimique et physique au niveau de laboratoire de contrôle qualité de l'unité d'accumulateur d'Oued Smar. Le tableau II.2 résume l'ensemble des contrôles réalisés.

**Tableau II.2.** Contrôle physico-chimiques des plaques positives et négatives formées

Plaque positive formées	Plaque négative formées
Détermination de l'humidité	Détermination de la hausse de température
Détermination du PbO <sub>2</sub>	Détermination du PbO
Détermination de l'acide libre	Détermination du plomb
Détermination des sulfates	Détermination des sulfates

## II.2.2. Préparation des électrodes

### II.2.2.1. L'électrode de Plomb (Pb)

L'électrode de Pb est usinée sous forme de cylindre afin, que la section traverse présente une surface de 1,2 cm<sup>2</sup> (figure II.3).

L'électrode est découpée mécaniquement, puis soudée à un fil électrique. L'ensemble est enrobé avec une résine thermodurcissable.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai un prétraitement, qui consiste à un polissage de sa surface au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC #600, #800 et #1200), suivi d'un rinçage à l'eau distillée. Le polissage des électrodes est obtenu à l'aide d'une polisseuse (Minitech 233) (Figure II. 4) sous écoulement d'eau et avec une vitesse fixe. La surface est ensuite nettoyée dans un bain d'acétone et de l'eau distillée. La qualité de cette préparation est importante vu l'importance de l'état de la surface dans les mesures électrochimiques, de plus, elle permet de minimiser l'hétérogénéité de surface.



Figure II 4. Polisseuse (Minitex 233)

### II.2.2.3. Préparation des plaques positives et négatives

Les plaques positives et négatives ont été fabriquées industriellement à l'Unité d'Accumulateur d'Oued Smar-Alger. La composition et le résumé de processus de fabrication des plaques sont décrites en Annexe I.

Pour les tests électrochimique les deux plaques ont été préparées de la même manière. Les plaques obtenues ont été découpées mécaniquement ensuite, chaque plaque est soudée à un fil électrique. L'enrobage a été réalisé à l'aide de la colle à bois et de vernis noir à la place de la résine thermodurcissable à cause de l'épaisseur des plaques très petit. La surface des plaques positives ou négatives est de  $8,5 \text{ cm}^2$ . Une série des plaques de même lot de fabrication ont été utilisées dans notre étude.

### II.3. Choix des surfactants

La formation de la couche de passivation sur la surface des matières actives et la différence du potentiel existe entre le collecteur du courant et la matière active positive, conduisent à diminuer la capacité prématurée des électrodes, et par conséquence cette dégradation limite la durée de vie de l'accumulateur au plomb-acide. Le rôle de surfactant dans l'accumulateur plomb-acide est de rendre les cristaux de  $\text{PbSO}_4$  active électrochimiquement et le film de  $\text{PbSO}_4$  poreux afin d'augmenter le cycle charge/décharge des électrodes. Pour ces raisons nos recherches sont dirigées vers des surfactants qui ont un

effet sur la formation et la croissance de  $PbSO_4$  et aussi sur les oxydes du plomb ( $PbO_2$ ,  $PbO$ ...etc).

Les surfactants sélectionnés doivent remplir les critères suivants :

- Être inerte aux potentiels électrochimiques de travail,
- Conserver une bonne adhésion aux matériaux actifs,
- Posséder une bonne résistance à l'acide sulfurique sur de longues périodes,
- Ne pas être toxique pour le recyclage, être efficace à faible concentration.

Outre les critères présentés précédemment, les surfactants utilisés doivent également être stable thermiquement dans des environnements fortement corrosifs.

Après des tests d'électrochimie préliminaires, nous avons sélectionnés deux surfactants :

- Surfactant 1 (SF 1) : Alkyl phosphonate poly-carboxyle copolymère
- Surfactant 2 (SF 2) : Organique ammonium phosphonate

### II.3.1. Composition et propriétés physico-chimique des surfactants

Le tableau II. 3 résume les propriétés physico-chimiques de surfactant 1 et surfactant 2

**Tableau II. 3** . Propriétés physico-chimiques de SF 1 et SF 2.

Produit	Nom	Pourcentage %	Propriétés physico-chimiques
SF 1	Alkyl phosphonates	20- 40	Liquide
	Polycarboxyle copolymère	10-20	Jaune claire
	eau	40-70	Soluble dans l'eau pH solution concentrée : 6-7 Température de rupture (°C) : > 70 Température d'ébullition (°C) > 100 Température de fusion (°C) < 0
SF 2	Organique ammonium phosphonates	10-30 %	Liquide Jaune foncé Soluble dans l'eau pH de la solution concentrée 6-8 Température d'ébullition (°C) > 100 Température de fusion (°C) < -18 Densité relative : 1,140 - 1,210 à 16 °C

## II.4. Techniques électrochimiques

### II.4.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire du potentiel entre les limites  $E_{inf}$  et  $E_{sup}$  choisies par l'expérimentateur. La programmation de potentiel est dite triangulaire et est caractérisée par la vitesse de balayage  $V = dE/dt$ . Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué appelé voltampérogramme. Cette méthode permet d'examiner le degré de réversibilité des systèmes, de déterminer le mécanisme de la réaction au sein de l'électrode [3]. Le choix de domaine de potentiel et la vitesse de balayage est directement lié à la nature de la matière étudiée.

Dans le cas des batteries plomb-acide, la voltampérométrie cyclique est principalement utilisée pour identifier des pics de transition de phase au cours de la réaction de la matière active avec l'électrolyte. Les réactions de la matière active avec l'électrolyte ont été étudiées, dans une cellule à 3 électrodes, un balayage en tension dans le domaine de -1 à 2 V/ECS a été appliqué aux électrodes avec différentes vitesses : 5, 10, 20, 50...100 mV/s, en mesurant le courant traversant l'électrode de travail.

### II.4.2. Voltammétrie linéaire

Comme pour la voltammétrie cyclique, la voltammétrie à balayage linéaire (VBL) consiste à faire varier linéairement la tension de l'électrode de travail d'une valeur de potentiel à une autre. Une fois le potentiel atteint, la technique se termine contrairement à la voltammétrie cyclique où un cyclage est effectué. Dans ce travail la voltammétrie à balayage linéaire permet de suivre l'évolution des gaz (l'hydrogène et l'oxygène). Les voltammogrammes obtenus ont été lancés dans le domaine du potentiel de dégagement de l'hydrogène avec une vitesse de 5 mV/s. La VBL s'effectue à faible vitesse (5mv/s) afin de rendre négligeable la contribution capacitive du courant.

### II.4.3. Méthode de Tafel

Les courbes de Tafel sont lancés sur un domaine de balayage en potentiel entre  $\pm 300$  mV ou  $\pm 250$  mV par rapport au potentiel de circuit ouvert avec des faibles vitesses de balayage (0,02 ; 0,2 mV/s), après la stabilisation du système en circuit ouvert [4]. Les paramètres électrochimiques sont déterminés par extrapolation des droites de Tafel

cathodique de la réduction des protons (pente  $\beta_c$ ) et anodique (pente  $\beta_a$ ) de l'oxydation du plomb en sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique [5]. Il est important d'avoir une vitesse de balayage assez faible afin de considérer le système dans un état stationnaire. L'affinement des courbes de polarisation et la détermination des paramètres associés ont été obtenus à partir des logiciel Nova 1.7, une fois la courbe expérimentale obtenue, l'affinement est effectué automatiquement via la fonction Tafel Fit (corrosion rate, Fit) du logiciel. Une fois que la courbe affinée est superposée à la courbe expérimentale le logiciel calcul automatiquement les paramètres associés [4].

#### **II.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de tester la réponse d'un système à une impulsion modulée en voltage ou en courant à des fréquences différentes. Elle permet ainsi de séparer les processus les plus rapides, qui donnent une réponse aux fréquences élevées, des processus lents qui donnent une réponse aux fréquences basses. Le signal d'excitation, en potentiel ou en courant, est le plus souvent une sinusoïde de faible amplitude entrée sur un point de fonctionnement stationnaire du système étudié. Dans les conditions de linéarité (petits signaux), la réponse permanente en courant ou en potentiel, est elle-même sinusoïdale, et l'impédance du système est déterminée par son module et d'autres paramètres. Comme le rapport des amplitudes et la différence des angles de phase des signaux en potentiel et courant. La mesure est répétée pour différentes fréquences du signal d'excitation, généralement en progression géométrique, et l'impédance tracée graphiquement le plus souvent dans les représentations de Nyquist ou de Bode [6, 7].

Une description du principe de la technique est présentée en Annexe I. Cette technique repose sur le fait que les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) peuvent être assimilés à des circuits électriques équivalents. Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. L'attribution des différents processus au spectre d'impédance est une question assez discutée. En général, cette attribution passe d'abord par le choix d'un circuit équivalent qui ajuste « au mieux » les spectres expérimentaux, en attribuant ensuite les éléments du circuit à des éléments physiques à l'intérieur de la cellule, le tout est extrêmement délicat et souvent sujet à controverse.

Une caractéristique des réactions par SIE a été menée pour chaque système dans la même cellule à trois électrodes à température ambiante. L'amplitude de 10 mV de la perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel imposé, a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité pour un intervalle de fréquences compris entre 100 kHz et 1 mHz avec 5 mesures par décade.

A l'obtention des résultats, il semble assez naturel de faire l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte ont été modélisés par la proposition des circuits électriques équivalents. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension des systèmes étudiés.

#### **II.4.5. Chronoampérométrie**

La Chronoampérométrie est une des méthodes électrochimiques la plus simple. Elle consiste à enregistrer l'évolution du courant du système étudié en fonction du temps. Pour ce faire, il est possible d'imposer un potentiel choisi. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cadre des dépôts métalliques ou polymère. Elle permet alors de mettre clairement en évidence qualitative (à l'aide des méthodes théoriques) de nucléation, puis de croissance cristalline, dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion [8].

Dans notre travail, cette méthode a été utilisée pour étudier le dépôt de sulfate de plomb formé sur les électrodes au cours de cycles charge/décharge.

#### **II.4.6. Chronopotentiométrie**

Dans cette méthode on impose un courant d'intensité constante puis on suit l'évolution du potentiel du système en fonction du temps et on trace ensuite la courbe (potentiel-temps), cette méthode permet la détermination de la quantité de charge de la masse étudiée, appelée aussi la capacité de décharge. Dans notre travail cette méthode a été utilisée pour tester le potentiel des batteries.

## **II.5. Tests des batteries (indicateurs de charge et de décharge utilisés)**

Pour jauger au mieux "l'état de la batterie", nous avons employé un maximum d'indicateurs : densité, tension, capacité, énergie, tous donnent une information relative à chaque batterie, mais le fait d'expérimenter avec un même lot de fabrication permettra des comparaisons entre batteries.

### **II.5.1. Mesure de la tension de la batterie**

La tension des batteries est un indicateur de l'état de décharge et de la dynamique de recharge de la moyenne des 6 éléments.

En autodécharge, le suivi de la tension de la batterie donne une estimation de l'état de décharge. En charge, la tension de la batterie n'est qu'une information de "niveau", et c'est plutôt le courant qui permet d'estimer l'état de charge. L'indicateur tension sera surtout utile en autodécharge [9].

### **II.5.2. Test de décharge**

« Indicateur global, de la quantité restituable par 6 éléments en série. Dès qu'une électrode d'un élément tend à vouloir s'inverser de polarité, la f.e.m. globale de la batterie chute brutalement. C'est dans cette zone que le seuil bas de décharge est fixé. La capacité résiduelle mesurée est donc celle du plus faible des 6 éléments » [9].

Afin de minimiser le facteur dispersion, nous expérimentons sur des batteries de démarrage de 12V, issues du même fabricant (Unité d'accumulateur d'Oued Smar) et d'un même lot de fabrication, de capacité nominale de 75Ah.

Lorsque nous ferons des tests de décharge pour connaître la capacité résiduelle d'une batterie, celle-ci sera déchargée à courant constant avec comme seuil d'arrêt 10,5V. La quantité restituée pourra notamment être comparée au 75Ah pour ces décharges. Deux types de décharge ont été réalisés dans ce travail. Les détaillés des deux tests seront donnés dans le chapitre III.2.

## II.6. Techniques physiques

### II.6.1. Caractérisation par FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la solution ou par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser la structure chimique des produits ou de matériau utilisé.

Les spectres FTIR des produits, solutions et de matériaux ont été réalisés en mode transmission avec un spectromètre Thermo-Scientific Nicolet IS10 muni d'un Cristal ZnSe et le logiciel OMNIC 9. Les mesures ont été effectuées entre 4000 et 600  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution moyenne de 2  $\text{cm}^{-1}$  sur 32 scans. L'échantillon liquide ou le matériau est déposé directement sur le cristal. Sur tous les spectres, la correction de la ligne de base a été effectuée ainsi que celles associées aux bandes d'absorption d' $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_2$ .

### II.6.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons x sur poudre permet de contrôler pour chaque composé la nature des phases présentes et de déterminer les paramètres structuraux des phases cristallisées.

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Phillips PW1830. L'appareil est muni d'une anticathode en cuivre utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda K_{\alpha\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$ ). L'appareil est alimenté par un courant de 45 KV pour une intensité de 40 mA. Le domaine angulaire d'étude est compris entre 25 et 140° (en  $2\theta$ ) avec un pas de 0,01671° et un temps de pose de 250 ms pour chaque position. Les diffractogrammes obtenus ont été traités à l'aide de logiciel H'Pert High Score.

### II.6.3. Caractérisation microscopie électronique à balayage (MEB)

L'état de surface des systèmes étudiés est une donnée importante dans la compréhension des mécanismes de formation de  $\text{PbSO}_4$ . La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer des détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons

secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayon X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objet, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé.

Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique

Après cyclage des électrodes, des tests de caractérisations des matières actives négatives et positives ont été effectués afin d'identifier les phases pour chacune des électrodes correspondent essentiellement au sulfate de plomb.

## Références

- [1]. *D. Pavlov, G. Petkova et T. Rogachev, "Influence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on the performance of lead-acid battery negative plates", J. Power Sources, 2008, vol. 175 (1), p. 586-594.*
- [2]. *N. Yu et L. Gao, "Electrodeposited PbO<sub>2</sub> thin film on Ti electrode for application in hybrid supercapacitor", Electrochem. Commun., 2009, vol.11(1), p. 220-222.*
- [3]. *Bdelhamid Errachid El Salhi, " la voltammétrie cyclique" cours sur les méthodes électrochimiques, Université Claude Bernard-Lyon 1.*
- [4]. *Didier Devilliers et Éric Mahé "Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques : Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels", l'actualité chimique - janvier 2003.*
- [5]. *Cecchetto, Laura, "Réalisation et étude de films minces de polyaniline en tant que couche de protection anti-corrosion d'alliages base aluminium". 2002. Thèse de doctorat. Grenoble INPG.*
- [6]. *S.B. Chaouche, A. Lounis, G. Nezzal" Effect of Microstructure on corrosion resistance of pipeline steel ", international journal of microstructure and Materials proprieties, 2011, vol.6 p.526-542.*
- [7]. *Jean-Baptiste Jorcin, "Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : Caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu" Thèse de doctorat, institut polytechnique national de Toulouse, 2007, N° d'ordre : 2459.*
- [8]. *Trémillon, "Electrochimie Analytique et Réaction en Solution", Tome 2, édition Masson, Paris 1993.*
- [9]. *Dillenseger, Guillaume. "Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours", Thèse de doctorat, 2004, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc.*

---

# **Chapitre III**

## *Résultats et discussions*

### **Partie III.1**

#### *Effet des surfactants sur le comportement électrochimique des plaques négatives*

---

### III.1.1. Introduction

Dans les batteries plomb-acide, les plaques négatives ont plus tendance de à se sulfater que les plaques positives [1]. Les surfactants ont été largement appliqués dans le système plomb- acide afin d'améliorer la durée de vie des cellules électrochimiques. L'adsorption des molécules de surfactants sur une surface métallique améliore ou change les propriétés interfaciales du métal. Ces molécules se combinent entre l'adsorption et l'amélioration de performance. Par exemple, les surfactants avec une chaîne hydrophobe C-H et des groupements hydrophiles peuvent être adsorbés à la surface hydrophobe de MA de plomb. Ces molécules changent les propriétés de l'interface matière active/solution qui améliore le processus électrochimique de la matière active [2-5].

Dans cette étude, l'effet de deux surfactants (SF1, SF2) sur le comportement électrochimique des plaques négatives a été étudié dans le but est d'améliorer la performance de ces plaques et d'augmenter leur durée de vie. Le comportement électrochimique des plaques a été étudié par des techniques électrochimiques tels que : voltamétrie cyclique (CV), voltamétrie linéaire (LV), méthode de polarisation (Tafel), chrono-ampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Des circuits électriques équivalents ont été proposés afin, d'évaluer le comportement électrochimique des systèmes étudiés en absence et en présence des molécules de surfactants en milieu  $H_2SO_4$  à 0,5 M.

La morphologie des cristaux et la composition des phases après les cycles charge/décharge ont été obtenues par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Diffraction des Rayons X (DRX).

Les propriétés physico-chimiques de deux surfactants (SF 1 et SF 2) ont été données au chapitre II, §. II.2 et leurs spectres FTIR en Annexe II.

Les électrolytes utilisés dans cette partie sont des solutions composées de l'acide sulfurique et la solution de surfactant ( $H_2SO_4$  à 0,5M/SF1 ;  $H_2SO_4$  à 0.5M/SF2) et ponctuellement la solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à 0,5M à titre comparative. Les concentrations pour chaque surfactant sont entre 10 et 100 ppm. La concentration critique pour les deux surfactants est de 100 ppm. Cette concentration a été déterminée par des tests préliminaires de la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Les plaques ou les électrodes utilisées dans cette partie ont été fournies par l'Unité d'Accumulateur d'Oued Smar -Algérie. Elles sont composées de collecteur de courant (la

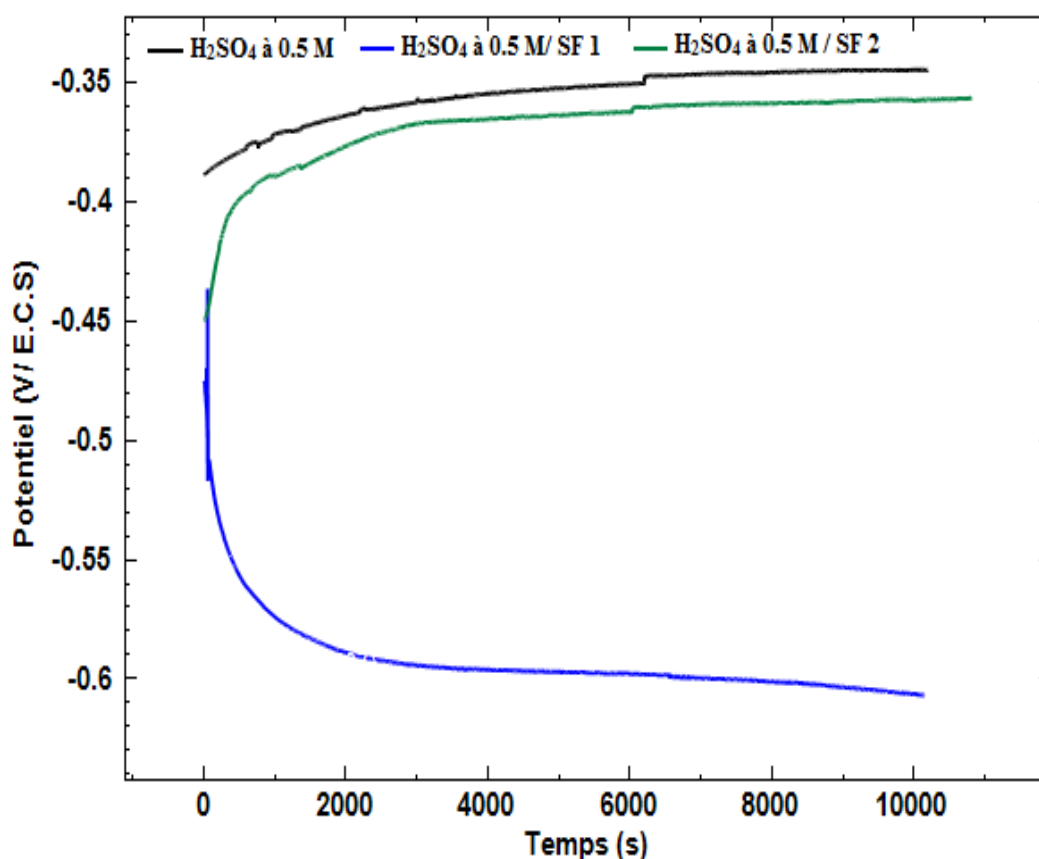
grille) sur laquelle la matière active négative est empâtée. Cette dernière a été préparée avec de l'acide sulfurique concentré, le monoxyde de plomb PbO, Vanisperm, BaSO<sub>4</sub> et le noir de carbone. Par contre le collecteur de courant a été fabriqué à partir de plomb alliage. Des informations plus détaillées concernant la fabrication des plaques sont données en annexe I. La composition de collecteur de courant a été donnée au tableau II.2, §. II.2.1.

### III.1.2. Etude des plaques négatives par des techniques électrochimiques

#### III.1.2.1. Mesure du potentiel libre des plaques négatives

Afin, de vérifier l'effet des molécules de surfactants sur le potentiel de formation des plaques négatives, nous avons procédé à la mesure de potentiel des électrodes en absence et en présence des molécules de surfactant (SF1, SF2) en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M.

La figure III.1, représente la variation de potentiel en fonction du temps, en absence et en présence de surfactant (SF 1, SF2) à une concentration de 100 ppm.



**Figure III.1.** Evolution de potentiel des plaques négatives, en absence et en présence de surfactant (SF1, SF 2) en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M.

La figure III.1 montre une augmentation du potentiel au début de l'immersion en absence et en présence de SF 2. Par contre, en présence de SF 1, le potentiel diminue pour en fonction

de temps de l'immersion. Après un temps de 2000 s, on remarque l'apparition de plateau pour chaque courbe qui signifie que le potentiel se stabilise. Le plateau du potentiel est contrôlé par la réaction de sulfate de plomb tribasique (3SB). En charge, le potentiel de la plaque n'est qu'une information de "niveau". Les valeurs des potentiels d'équilibre des systèmes Pb/PbSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> étudiées sont regroupées dans le tableau III.1

**Tableau III.1.** Valeurs du potentiel libre des plaques négatives

Système	Potentiel (V/ ECS)
MAN/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M	-0,34
MAN/ MAN/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M/ SF 1 à 100 ppm	-0,60
MAN/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M/ SF 2 à 100 ppm	-0,36

Une polarisation très importante de la plaque négative est obtenue dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF 1. Le potentiel mixte du film anodique d'oxydation devient plus positif en absence des molécules de surfactants (SF1, SF2). Par conséquent, la diffusion des ions à travers le film de passivation de PbSO<sub>4</sub> devient difficile [6-7]. Les valeurs du potentiel sont entre -0,34 et -0,60 V/ECS, elles confirment que les plaques sont complètement formées, c'est -à-dire qu'il y a majoritairement du plomb dans la composition de la pâte négative formée.

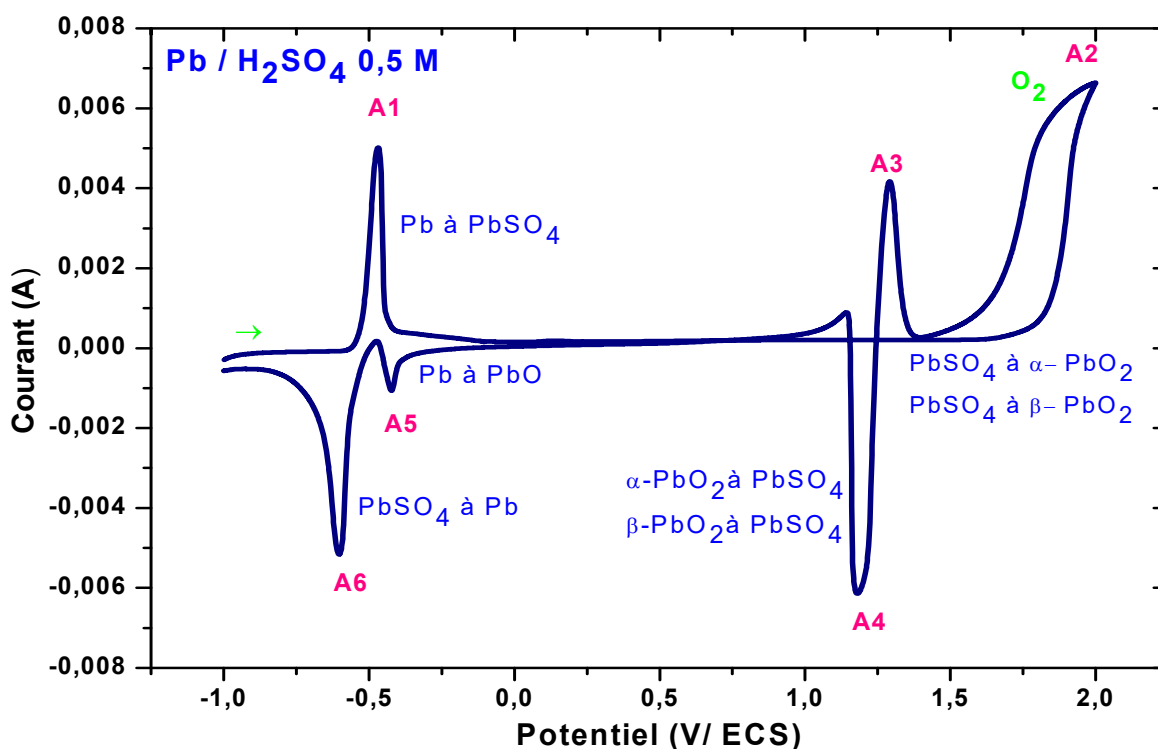
### III.1.2.2. Étude par voltammétrie cyclique

Le comportement électrochimique et les réactions d'oxydo-réductions du plomb (Pb) en milieu acide sulfurique sont complexes et dépendent de plusieurs paramètres : la cinétique, la concentration de l'électrolyte, la vitesse de balayage, le domaine de balayage du potentiel et la surface de l'électrode, ...etc [8, 9].

Les réactions d'oxydo-réductions du plomb dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M, en absence et en présence de surfactants (SF1, SF2) ont été étudiées par voltamétrie cyclique dans le but de confirmer le rôle de PbSO<sub>4</sub> pendant le processus anodique d'oxydation. Le film de PbSO<sub>4</sub> est imperméable aux ions SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, mais il est perméable aux ions H<sup>+</sup>, ceci explique la création d'une différence de potentiel dans le film de PbSO<sub>4</sub> qui conduit à un pH élevé (pH basique) pendant l'oxydation de Pb à PbSO<sub>4</sub> à la formation des oxydes de plomb sous la couche de PbSO<sub>4</sub>. La formation de la couche de PbSO<sub>4</sub> sur les matières actives négatives cause l'isolation électrique et ionique et limite considérablement leur durée de vie [10, 11].

### III.1.2.2.1. Voltammétrie cyclique de l'électrode de plomb (Pb)

La figure III.2 représente le voltampérogramme cyclique enregistré sur l'électrode de plomb en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M, avec une vitesse de balayage du potentiel de 5 mV/s. Le voltampérogramme est enregistré entre -1 et 2 V/ECS (entre le potentiel de dégagement d'hydrogène et celui de dégagement d'oxygène).



**Figure III.2.** Voltampérogramme cyclique de l'électrode de Pb dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M, avec une vitesse de balayage 5 mV/s.

Dans la zone de balayage anodique, le voltamogramme indique l'apparition d'un seul pic (A1), qui correspond à l'oxydation de Pb en  $\text{Pb}^{2+}$  (formation de  $\text{PbSO}_4$ ) [12]. Lors du balayage cathodique, cinq pics apparaissent qui correspondent à la transition de :  $\text{PbSO}_4$  à  $\text{PbO}_2$  (A2) ;  $\alpha\text{-PbO}_2$  et  $\beta\text{-PbO}_2$  à  $\text{PbSO}_4$  (A4) [8, 10, 12] ;  $\text{PbO}$  à  $\text{Pb}$  (A5) [10] ;  $\text{PbSO}_4$  à  $\text{Pb}$  (A6) [8, 10, 12]. Le pic A3 correspond à la formation de  $\text{PbO}_n$  à partir de  $\text{PbO}$  [10].

La transition de  $\text{PbSO}_4$  à  $\alpha$  et  $\beta\text{-PbO}_2$  (A2) a lieu simultanément avec le dégagement d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) [8]. Le pic de réduction de  $\text{PbSO}_4$  à  $\text{Pb}$  apparaît dans la zone de balayage cathodique (A6). Cette réduction regroupe les petits et les grands cristaux de  $\text{PbSO}_4$ .

Le film anodique formé entre le potentiel de -0,53 V/ECS à 0 V est composé de cristaux de sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4$  qui provoquent la passivation de l'électrode. Le palier du courant au-dessus de 0 V où le courant est indépendant du potentiel, correspond à la région du

potentiel dans laquelle il y a formation de PbO. Lorsque le film de PbO est en contact direct avec l'électrolyte, sa réduction est possible et se traduit par l'apparition sur le voltampérogramme du pic de transition de PbO à Pb (Figure III.2, A5) dans la portion cathodique. Les résultats de certains chercheurs montrent que l'oxydation de Pb au PbO et la formation des sulfates basiques commencent au potentiel de -0,2 V/ECS [13,14].

La réaction initiale de l'acide sulfurique avec l'oxyde de plomb mène à la formation de sulfates de plomb normales, qui sont instables sous l'influence d'excès d'oxyde de plomb et de l'eau. Les sulfates formés sont convertis en sulfates de plomb basiques ( $\text{PbO.PbSO}_4$ ), tribasiques ( $3\text{PbO.PbSO}_4$ ), ou tétra-basiques ( $4\text{PbO.PbSO}_4$ ). Les sulfates de plomb tribasiques se cristallisent sous forme de petites aiguilles avec une surface spécifique élevée. Cependant, les sulfates de plomb tétra-basique sont des cristaux plus encombrants [10, 12]. En cycle charge/décharge, une quantité importante des cristaux de  $\text{PbSO}_4$  se forme sur la surface active. Avec le temps la taille et le taux de ces cristaux changent rapidement et par conséquent la réduction d'une grande partie de ces cristaux devient irréversible. Ce phénomène couvre graduellement la surface de l'électrode jusqu' au recouvrement total de la surface par une couche continue et semi-conductrice de  $\text{PbSO}_4$ . Cette dernière isole la surface active de l'électrolyte et provoque la perte de la capacité prématurée des plaques négatives [10].

#### III.1.2.2.2. Voltammétrie cyclique de l'électrode de Pb en présence des surfactants

Des voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés en présence de surfactants (SF1, SF2) aux différentes concentrations (10, 15, 20, 50, 100 ppm) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M, avec une vitesse de balayage de 5 mV/s entre le domaine de dégagement d'hydrogène et d'oxygène (-1 et 2 V / ECS). Les figures III.3 et III.4 représentent les voltampérogrammes cycliques obtenus. Les valeurs des potentiels et des courants des pics obtenus sont regroupées dans le tableau III.2 et III.3.

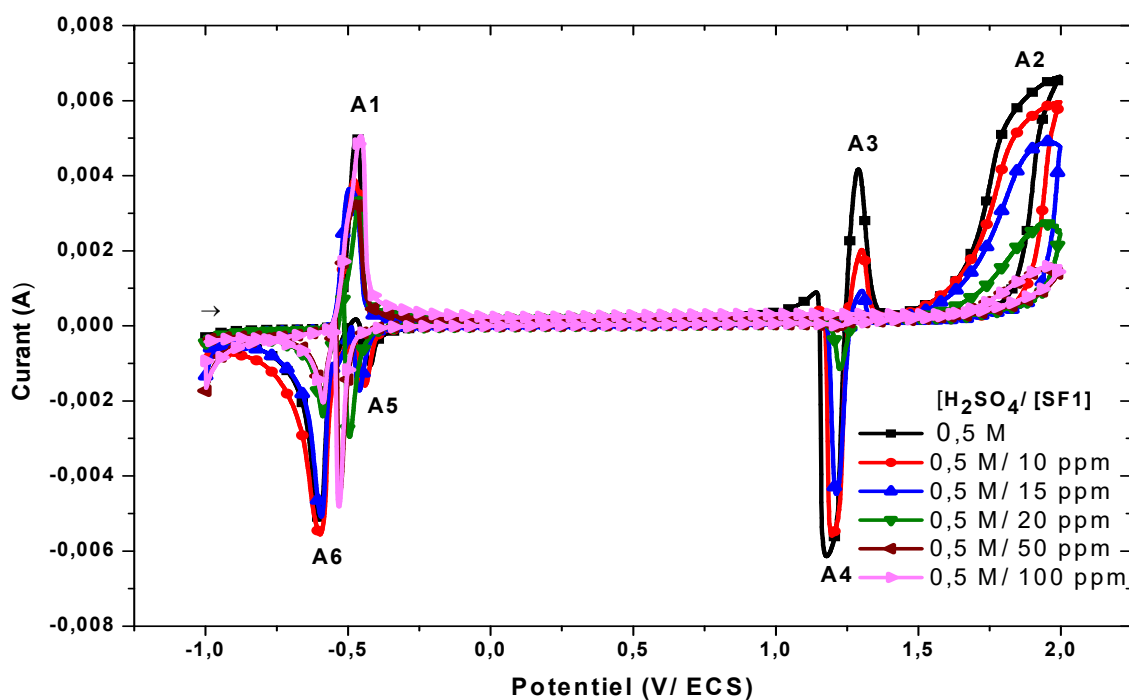


Figure III.3. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Pb dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF1, avec une vitesse de balayage de 5 mV/s.

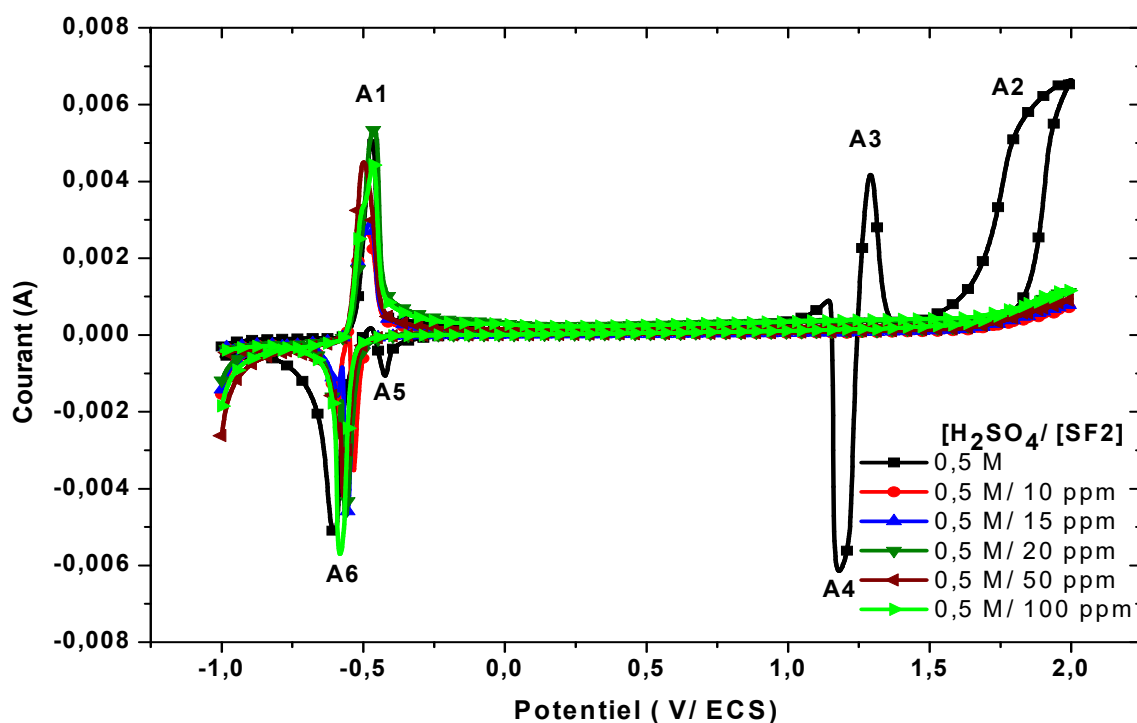


Figure III.4. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Pb dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF 2, avec une vitesse de balayage 5 mV/s.

A une concentration de 10 ppm de surfactants (SF 1 ou SF 2), les voltampérogrammes obtenus montrent l'apparition des pics A1 et A6 de transition de Pb à PbSO<sub>4</sub> et de PbSO<sub>4</sub> à

Pb respectivement. La formation de ces pics indique que les cristaux de  $\text{PbSO}_4$  se forment à la surface de l'électrode. Avec l'augmentation de la concentration en surfactant (SF 1 ou SF2), l'intensité des pics A1 et A6 diminue. D'un autre côté, l'intensité des pics A2 et A4 de formation de  $\text{PbSO}_4$  à partir de  $\text{PbO}_2$  et le courant de la réaction inverse diminuent en présence de SF 1. Ces deux pics disparaissent progressivement avec l'augmentation de la concentration en SF 1. En présence de SF2 en faible concentration, les deux pics A2 et A4 disparaissent complètement et les courants cathodiques diminuent avec l'augmentation de la concentration en SF 2. Ces résultats confirment que la quantité de  $\text{PbSO}_4$  formée sur la surface de l'électrode de plomb est réduite.

Sous le film de  $\text{PbSO}_4$ , le monoxyde de plomb  $\text{PbO}$  est formé [11,13-15], la diminution de l'intensité du pic A5 (Figures III.3 et III.4) qui est liée à la transition de  $\text{PbO}$  en  $\text{Pb}$  montre qu'une petite quantité de  $\text{PbO}$  est formée sous la couche de  $\text{PbSO}_4$ . En présence des molécules de surfactants à l'extrémité anodique du potentiel, l'évolution de l'oxygène diminue et au même temps les courants de transition de  $\alpha\text{-PbO}_2$  et  $\beta\text{-PbO}_2$  à  $\text{PbSO}_4$  et les courants des réactions inverses diminuent (figures III.3 et III.4 ; Pics : A2, A4 ; tableau III.3). Ce résultat confirme qu'il y a moins d'oxyde de plomb formé sous le film de  $\text{PbSO}_4$  et par conséquent la performance des plaques négatives augmente.

**Tableau III.2.** Valeurs du potentiel et du courant des pics A1( $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ ) et A6 ( $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$ ).

[ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ]/[SF]	Pic A1 ( $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ )		Pic A6 ( $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$ )	
	E (V)	I (mA)	E (V)	I (mA)
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M	-0.46	4.8	-0.59	-5.1
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M / SF 1 à 10 ppm	-0.47	3.8	-0.59	-5.5
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M / SF 1 à 15 ppm	-0.48	3.6	-0.59	-5.0
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M / SF 1 à 20 ppm	-0.45	3.2	-0.59	-2.9
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M / SF 1 à 50 ppm	-0.46	3.2	-0.58	-4.3
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M / SF 1 à 100 ppm	-0.47	4.8	-0.58	-4.8
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M / SF 2 à 10 ppm	-0.49	2.6	-0.53	-3.5
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M / SF 2 à 15 ppm	-0.47	2.8	-0.55	-4.6
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M / SF 2 à 20 ppm	-0.45	5.3	-0.56	-4.6
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M / SF 2 à 50 ppm	-0.49	4.4	-0.56	-4.1
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M / SF 2 à 100 ppm	-0.46	4.3	-0.55	-5.6

La présence des molécules de surfactants en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bloque les sites de formation des oxydes de plomb ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ...) [11,16]. Ce comportement observé, est bien signalé sur les voltammogrammes de la figure III.4 et le tableau III.3 en présence de SF 1 ou de SF 2.

**Tableau III.3.** Valeurs du potentiel et du courant des pics A2(PbSO<sub>4</sub> → PbO<sub>2</sub>), A4(PbO<sub>2</sub> → PbSO<sub>4</sub>)

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]/[SF]	Pic A2 (PbSO <sub>4</sub> → PbO <sub>2</sub> )		Pic A4 (PbO <sub>2</sub> → PbSO <sub>4</sub> )	
	E(V)	I (mA)	E(V)	I (mA)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M	1.18	-6.1	1.99	6.6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M / SF 1 à 10 ppm	1.20	-5.5	1.99	5.8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M / SF 1 à 15 ppm	1.21	-4.4	1.99	4.8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M / SF 1 à 20 ppm	1.22	-1.1	1.99	2.5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M / SF 1 à 50 ppm	1.28	-89.9 10 <sup>-3</sup>	1.99	1.5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M / SF 1 à 100 ppm	-	-	1.99	1.5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M / SF 2 à 10 ppm	-	-	1.99	07.3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M / SF 2 à 15 ppm	-	-	1.99	8.1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M / SF2 à 20 ppm	-	-	1.99	11.6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M / SF2 à 50 ppm	-	-	1.99	0.9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M / SF2 à 100 ppm	-	-	1.99	1.2

La présence des molécules de surfactants en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M défavorise la sulfatation dure et augmente la performance des plaques négatives. Pour confirmer les résultats mentionnés ci-dessus ; des tests de stabilité ou des voltamogrammes de longue durée ont été lancés (§.III.1.2.2.4).

### III.1.2.2.3. Influence de la vitesse de balayage du potentiel

La cinétique d'oxydation et de réduction de PbSO<sub>4</sub> des électrodes négatives a été étudiée en utilisant la méthode de la voltammétrie cyclique. La figure III.5 présente les voltampérogrammes cycliques enregistrées dans un domaine de balayage de potentiel de -1 à 0,25/ECS à différentes vitesses de balayage, en absence et en présence de 15 ppm en surfactant (SF 1 ou SF 2).

Les courants anodiques correspondent à la transition de Pb à PbSO<sub>4</sub> (pic A1, figure III.5), et les courants cathodiques correspondent à la réaction inverse de transition de Pb à PbSO<sub>4</sub> (pic A1, figure III.5). L'analyse de la dépendance des potentiels et des courants des pics en fonction de la vitesse de balayage (figures III.6 et III.7) indique que les potentiels des pics sont sous contrôle de la résistance ohmique. Une dépendance linéaire entre les courants ou les potentiels des pics et la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III.6) a été observée.

L'extrapolation à une vitesse  $V = 0$ , donne les valeurs des potentiels et des courants de la réaction de formation et la réaction cathodique de nucléation de sulfate de plomb ( $\text{PbSO}_4$ ) (tableau III.4). Le potentiel de la réaction anodique de formation de  $\text{PbSO}_4$  à partir de Pb et le potentiel cathodique de réduction de  $\text{PbSO}_4$  à Pb en présence de surfactants est plus négatif que les potentiels en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M. [17,18]. Par contre les courants anodiques et cathodiques sont plus grands en présence des molécules de surfactants. Cela confirme que les propriétés électrochimiques de la couche de passivation sont améliorées et le film de  $\text{PbSO}_4$  est plus poreux en présence des molécules de surfactants, cette porosité conduit à augmenter la conductivité ionique à travers les pores de  $\text{PbSO}_4$ .

**Tableau III.4.** Valeurs des potentiels des pics de formation et de réduction de  $\text{PbSO}_4$

$[\text{H}_2\text{SO}_4] / [\text{SF}]$	<b>I<sub>a</sub> (A)</b>	<b>E<sub>a</sub> (V/ECS)</b>	<b>I<sub>c</sub> (A)</b>	<b>E<sub>c</sub> (V/ECS)</b>
$\text{H}_2\text{SO}_4$ à 0.5 M	0,13	-0,50	-0,051	-0,56
$\text{H}_2\text{SO}_4$ à 0.5 M / SF 1	0,15	-0,51	-0,11	-0,57
$\text{H}_2\text{SO}_4$ à 0.5 M / SF 2	0,25	-0,58	-0,14	-0,57

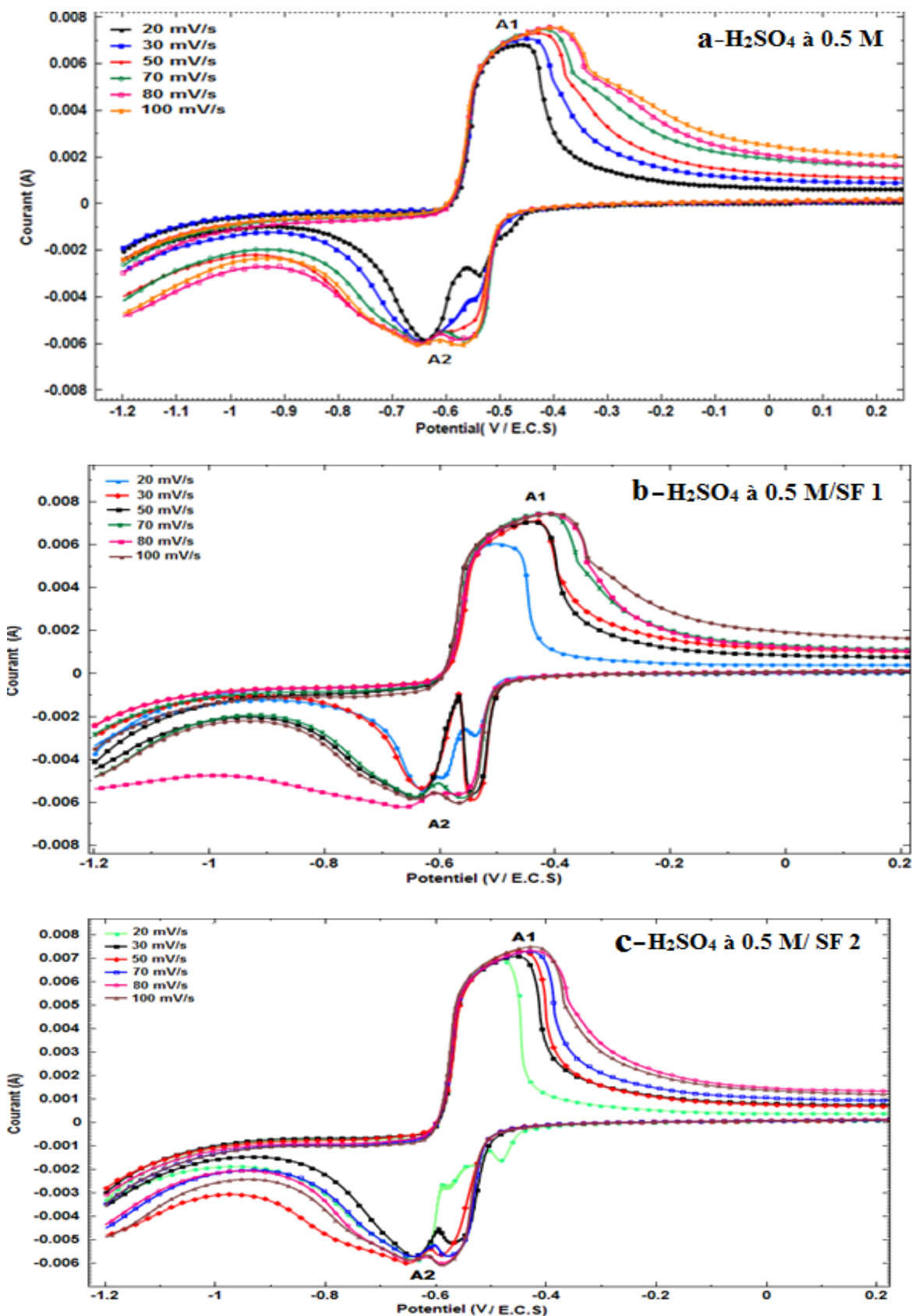


Figure III.5. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de plomb, avec différentes vitesses de balayage du potentiel (20, 30, 50, 70, 80, 100 mV/s)

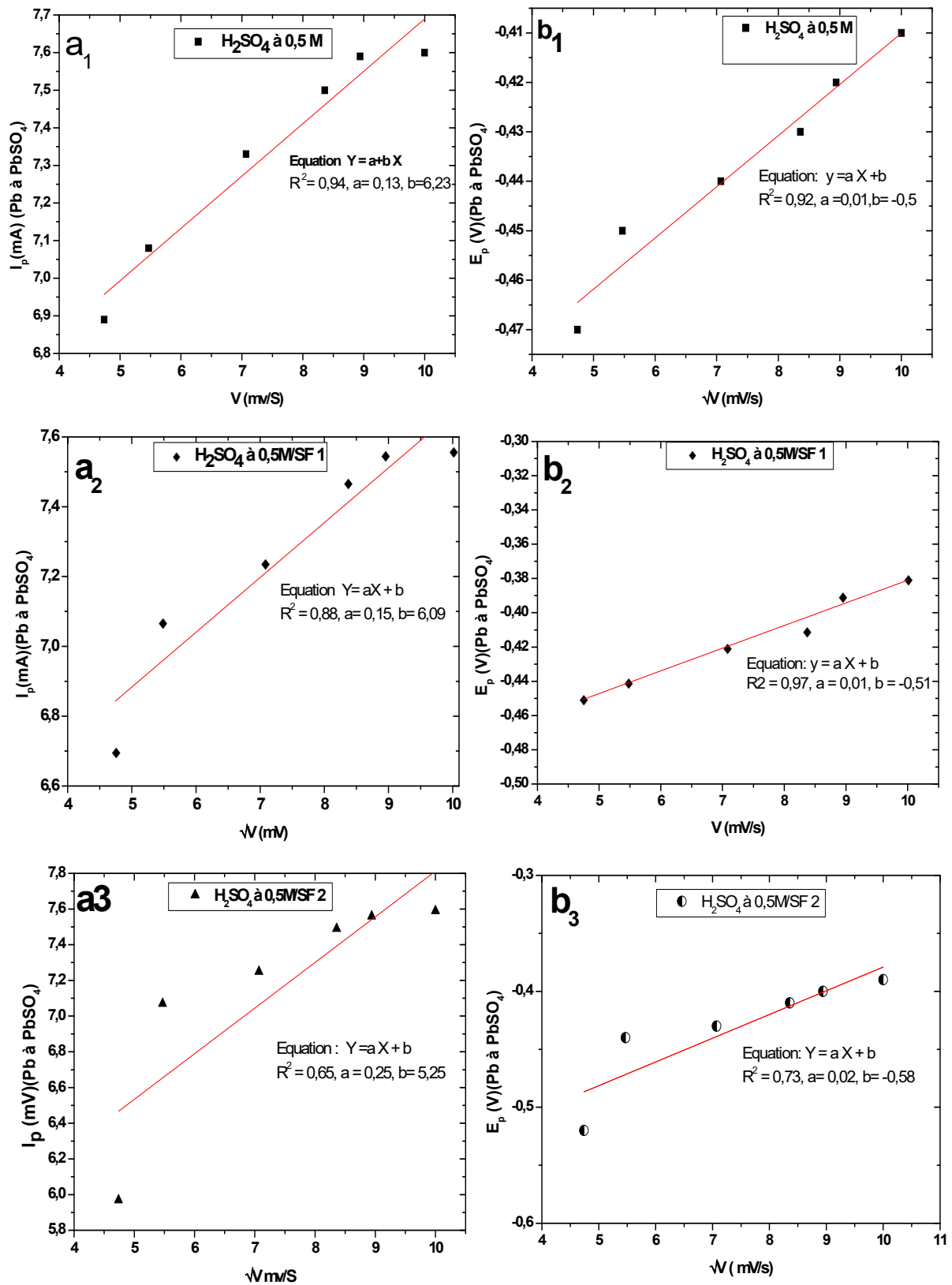
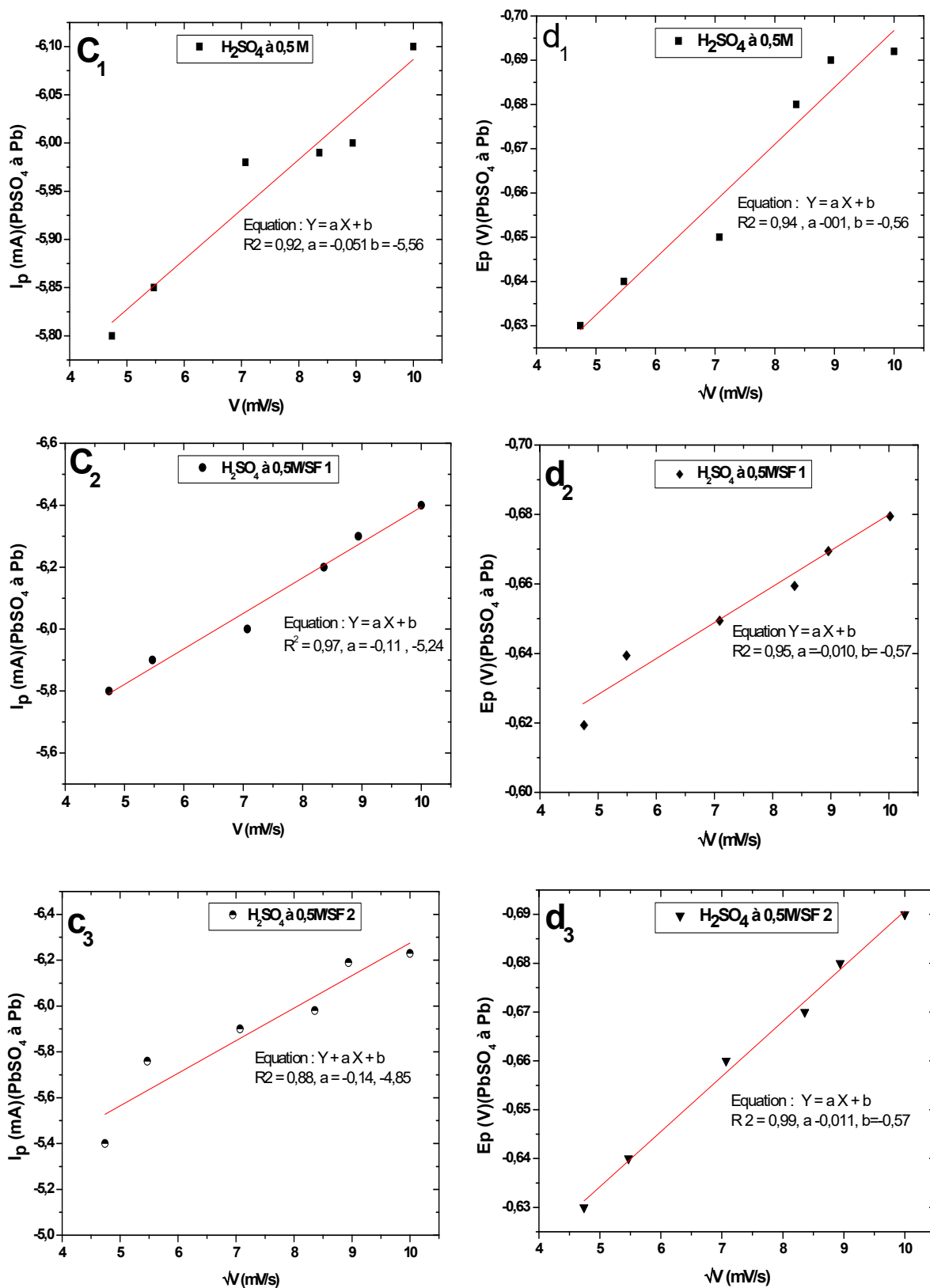


Figure III.6. Relation entre le potentiel ou le courant de pic d'oxydation de Pb à PbSO<sub>4</sub> et la racine carrée de la vitesse de balayage, (a1, b1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M, (a2, b2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M /SF 1, (a3, b3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M /SF 2.



**Figure III.7.** Relation entre le potentiel ou le courant de pic de réduction de PbSO<sub>4</sub> à Pb et la racine carrée de la vitesse de balayage, (c1, d1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5M, (c2, d2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF 1, (c3, d3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M /SF 2

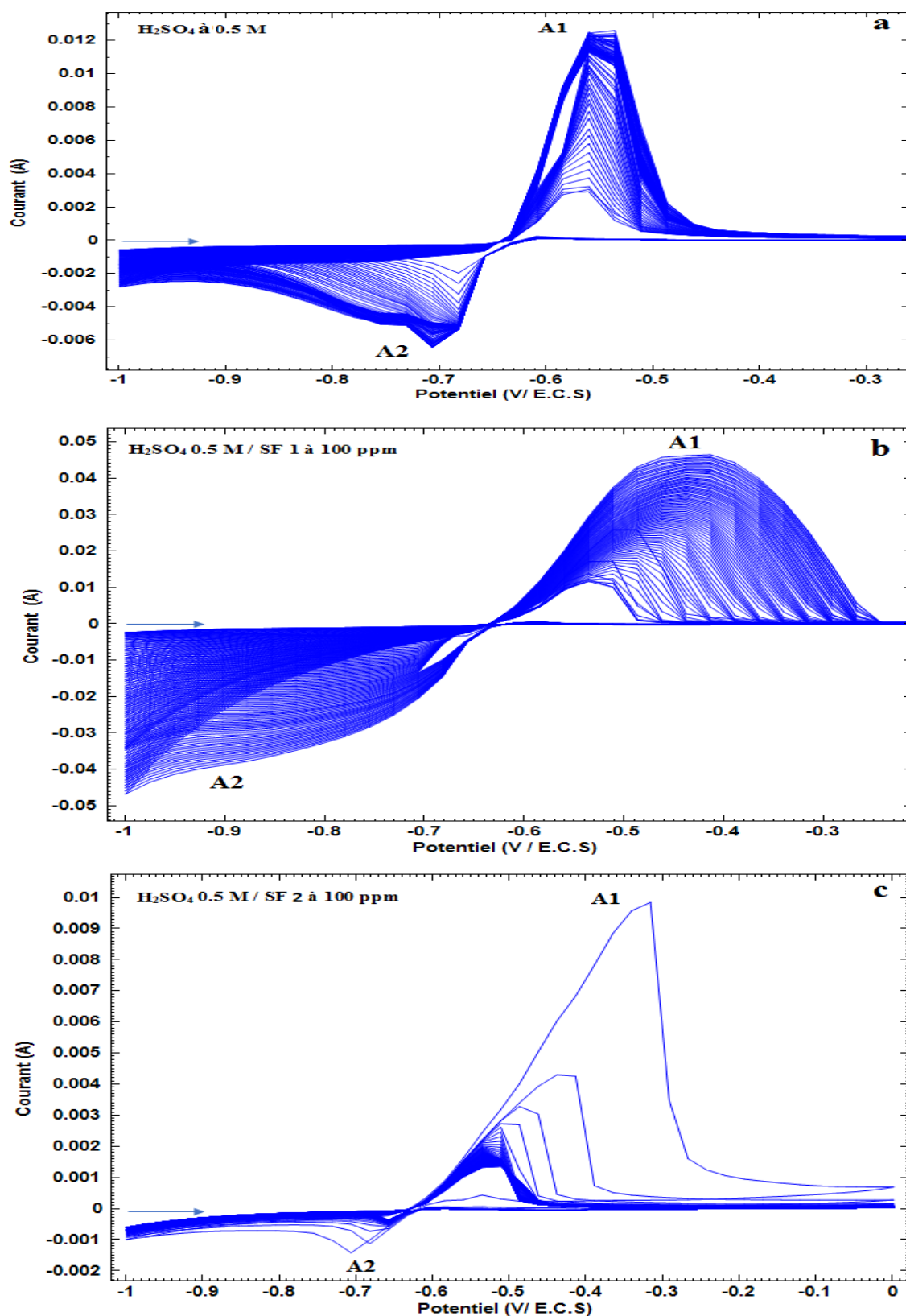
#### III.1.2.2.4. Stabilité en charge/décharge

Des tests de cycle charge/décharge de longue durée des électrodes de Pb ont été réalisés dans le but d'étudier l'effet de surfactants (SF 1, SF 2) sur la stabilité du film de PbSO<sub>4</sub> déposé sur la surface de plomb. Ces tests ont été réalisés par voltammétrie cyclique entre -1 et 0 V/ECS pour 100 cycles avec une vitesse de balayage de 20 mV/s, dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/SF1 et dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M/SF2 ainsi qu'une comparaison avec un voltampérogramme enregistré sur l'électrode de Pb en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M. La figure III.8 représente les voltampérogrammes obtenus à température ambiante.

Dans la branche anodique (figure III.8-a-b-c), une seule réaction électrochimique a été observée durant les cycles voltammétriques. Cette réaction est liée à la conversion de Pb au PbSO<sub>4</sub> (pic A1). Cependant, dans la branche cathodique, la décharge d'ion hydrogène se produit en parallèle avec la réduction du sulfate de plomb (pic A2). Les trois processus sont influencés par la présence des molécules de surfactants (SF1, SF2).

Cycle après cycle, les voltampérogrammes obtenus (Figure III.8-a- b) montrent la croissance des cristaux de PbSO<sub>4</sub> formés sur la surface de l'électrode. Les courants des pics d'oxydation et de réduction en présence de surfactant SF 1 sont beaucoup plus forts comparés aux courants obtenus en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M en raison de la différence de la conductivité de PbSO<sub>4</sub> formé. Par contre, en présence de SF 2 (Figure III.8-c), on remarque une diminution des courants des pics d'oxydation et de réduction en fonction du nombre de cycle, la quantité des cristaux de PbSO<sub>4</sub> diminue avec l'augmentation de nombre de cycle charge/décharge (Figure III.8-c). Les molécules de SF 2 inhibent ou bloquent la croissance des cristaux de PbSO<sub>4</sub> formés sur la surface de l'électrode ou les molécules de SF 2 empêchent les ions de Pb<sup>2+</sup> et de SO<sub>4</sub><sup>-</sup> de former le PbSO<sub>4</sub>. En présence de SF 1 lors des cycles subséquents, les courants de réduction enregistrés sont de plus en plus forts jusqu'à atteindre une valeur maximale. En présence de SF2 le phénomène inverse est obtenu c'est-à-dire le courant diminue avec l'augmentation du nombre de cycle.

Pour suivre le comportement de formation et de réduction de PbSO<sub>4</sub> on a enregistré les valeurs des courants des pics anodiques et cathodiques à l'aide de logiciel NOVA 1.7. Les courbes de la variation du courant en fonction du temps des différentes systèmes sont donnés en Annexe 2 Figure 7. Le tracé de la variation de ces courants en fonction du nombre de cycle est donné sur la figure III.9-a.



**Figure III.8.** Voltammogrammes cycliques de l'électrode de Pb en absence et en présence de surfactant (SF1, SF2), avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

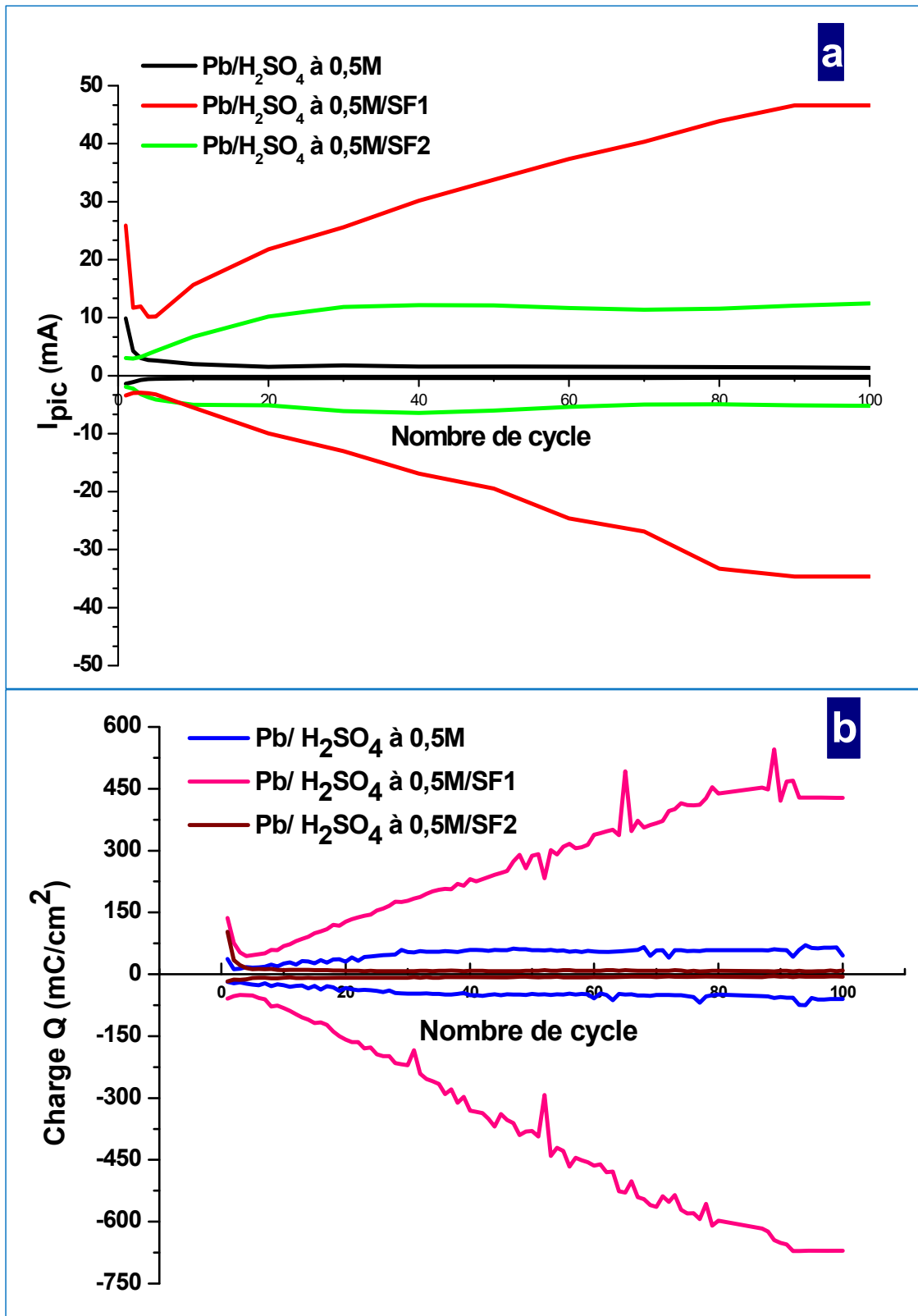


Figure III.9. Courant des pics et la charge des différents systèmes étudiés : a) courants anodiques et cathodiques, b) Charge anodique et cathodique

La figure III.9-a montre que les courants anodiques et cathodiques enregistrés en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SF 1 pour l'électrode de plomb sont supérieurs à ceux de l'électrode de Pb en

milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M qui sont eux-mêmes supérieurs à ceux de l'électrode de Pb en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SF } 2$ .

Pavlov [19] a suggéré que la diminution du courant de sommet des pics provient de l'abaissement de la surface active due à la formation d'un film moins poreux pendant le processus cyclique.

Mac Donald [20] a montré que, dans le cas d'une électrode où la couche de passivation est formée, la tendance de la courbe voltammétrique tracée en balayage de potentiel est linéaire et dépend du changement de la résistance de la couche de passivation. Selon cette interprétation, les pentes des courbes voltammétriques sont affectées par la porosité et l'épaisseur de la couche de passivation formée. Dans le cas du plomb dans l'acide sulfurique, les changements de la résistance de contact sont affectés par formation de film de  $\text{PbSO}_4$  [21].

Il apparaît que les surfactants étudiés améliorent les propriétés électrochimiques du film anodique pendant le cycle charge/décharge, ce qui garantit une meilleure conductivité du film anodique sur l'électrode de plomb. Le SF 1 facilite l'oxydation et la réduction de  $\text{PbSO}_4$  formé sur la surface de l'électrode. Par conséquent l'activité électrochimique de  $\text{PbSO}_4$  augmente.

En considérant la tendance de la forme des courbes voltammétriques, il faut noter que les deux surfactants étudiés modifient à la fois les branches anodiques et cathodiques des cycles voltammétriques car dans le premier cas, ils affectent la structure du sulfate de plomb formé alors que dans ce dernier cas, ils exercent une influence sur la formation de cristaux de plomb et sur l'évolution de l'hydrogène.

Les résultats trouvés indiquent que la quantité de matière concernée par les phénomènes électrochimiques de réduction augmente rapidement avec le nombre de cycle en présence de SF1 comparés au milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M. En présence de SF 2, la valeur du courant en décharge se stabilise et tend vers une valeur limite.

L'aire délimitée par l'axe des abscisses et le pic de la réaction d'oxydation de Pb en  $\text{PbSO}_4$  ou le pic de la réaction inverse correspondent aux quantités de charge  $Q_a$  et  $Q_c$  impliquées dans ces deux réactions respectives, qui est proportionnelle à la quantité de matériaux impliquée dans les réactions anodiques ou les réactions cathodiques. Ces quantités de charge sont calculées à partir de l'aire des pics d'oxydo-réductions. La courbe III.9-b montre la

variation de la charge anodique et cathodique des différents systèmes étudiés. Le tableau III.5 regroupe pour des certains cycles la charge anodique (Qa) et cathodique (Qc) des pics des systèmes étudiés.

**Tableau III.5.** La quantité de charge (Q) stockée dans la branche anodique et cathodique en fonction de nombre de cycles de l'électrode de plomb en absence et en présence de surfactants

Nombre de cycle		1	5	10	20	30	40	50	100	Rf(%) à 100 cycles
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M</b>	Qa (mC)	37,24	15,83	26,11	30,64	53,75	59,14	58,82	45,75	130,64
	-Qc (mC)	18,27	25,04	26,18	33,65	46,69	50,65	48,05	59,77	
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>0,5 M /SF 1</b>	Qa (mC)	136,5	46,72	68,45	127,25	178	230,33	287,9	428,1	156,65
	-Qc (mC)	58,75	51,25	81,5	158,16	220,25	330,91	380,16	670,64	
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /SF 2</b>	Qa (mC)	103	12,58	10,29	8,55	7,44	8,7	8,79	9,3	61,72
	-Qc (mC)	17,7	8,7	8,13	8,37	8,03	6,61	6,55	5,74	

D'après le tableau III.5, durant le processus cyclique, la grande quantité de la charge électrique (Qa et Qc) a été notée en présence de SF 1 comparée aux deux autres systèmes (MAN/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M ; MAN/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF 2). L'adsorption des molécules de SF 1 sur la surface du plomb est conclue à observer une augmentation importante de de Qa par rapport au milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M. Le sulfate de plomb se forme plus facilement sur la surface de plomb, ceci est dû à une réactivité élevée du Pb en présence des molécules de SF 1.

A partir des valeurs de Qa et Qc (Annexe 2 ; Figure 7), nous avons calculer le rendement faradique à 100 cycle des différents systèmes étudiés, qui est le rapport de la quantité de charges restituée en décharge sur celle apportée aux électrodes en charge, est dans la plupart des cas inférieur à 100 %. Il se situe en général entre 80 % et 90 %. Certaines conditions d'utilisation peuvent mener à des rendements légèrement supérieurs à 90 % ou à l'inverse bien inférieur à 80 %. Au final, le rendement faradique en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF1 est le plus grand comparé aux deux autres systèmes. L'adsorption de surfactant sur la surface du plomb affecte notamment les deux comportements électrochimiques cathodique et anodique de plomb dans l'acide sulfurique, c'est-à-dire que cela affecte à la fois l'évolution de l'hydrogène, la formation et la réduction de sulfate de plomb.

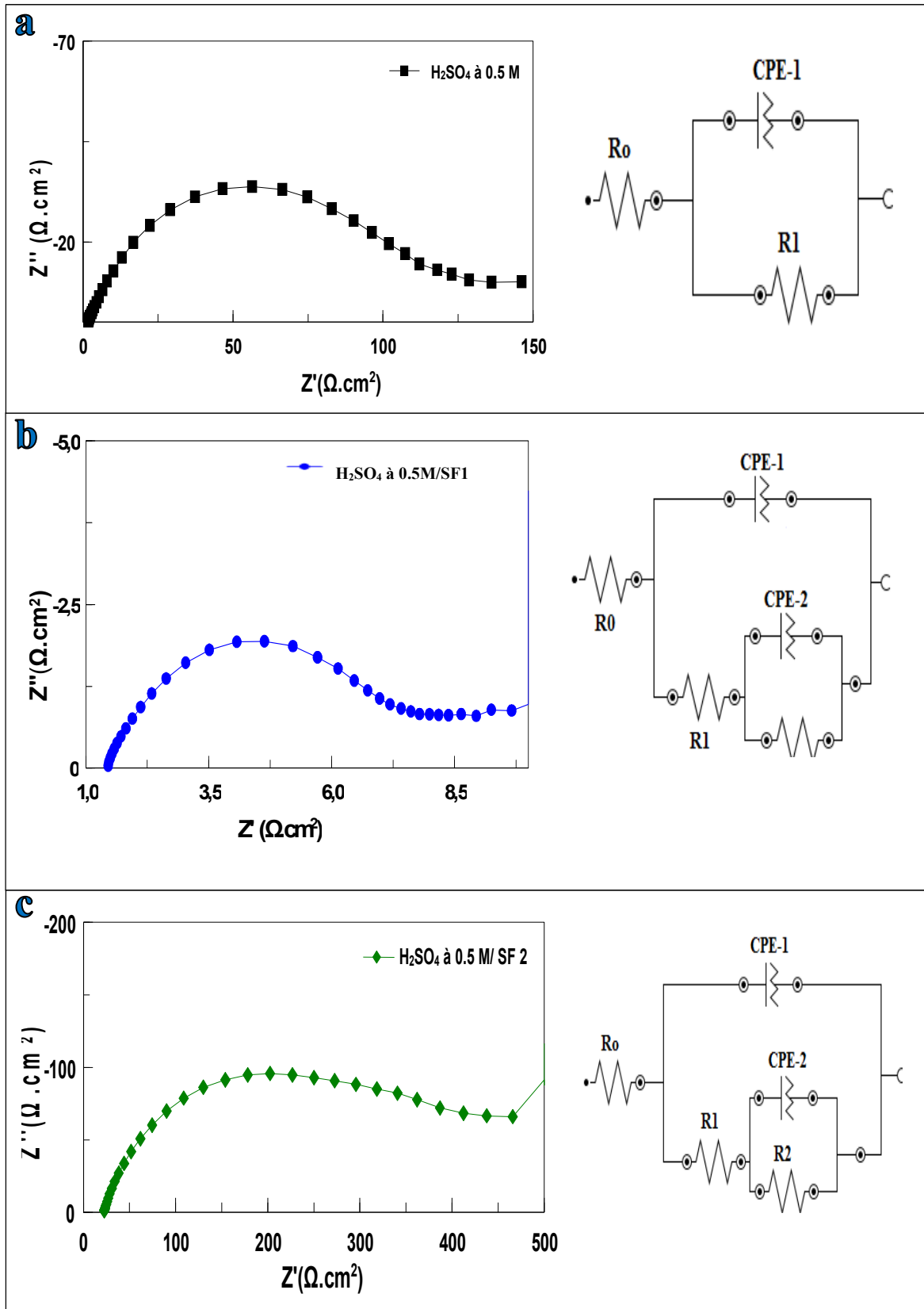
### II.1.2.3. Etude de l'interface Pb/PbSO<sub>4</sub> par SIE après 100 cycles charge/décharge

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique puissante, non destructive et informative, qui a été couramment utilisée dans l'étude de système plomb acide [22]. Cette méthode a été utilisée pour étudier la résistance du film anodique formé après le test de la voltamétrie cyclique à plusieurs nombres de cycles charge/décharge.

Pour accéder aux paramètres de film formé et aux propriétés de l'interface métal/solution, un signal sinusoïdal est appliqué. Pour chaque spectre le balayage de fréquence varie de 10<sup>5</sup> Hz à 1 mHz avec une amplitude de 10 mV/s avec 5 mesures par décade. La figure III.10 illustre l'évolution des diagrammes de Nyquist enregistrés sur l'électrode de plomb dans les différents milieux (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/SF 1 ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/SF2).

Pour les trois systèmes étudiés : Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M, Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/SF 1 et Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/SF 2, les diagrammes d'impédance révèlent que chaque spectre se compose d'un demi-cercle (boucle capacitive aplatie). Le diamètre de la boucle capacitive en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est plus grand que celui obtenu en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ SF1 qui à son tour est plus faible à celui obtenu en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M / SF 2.

Les paramètres électrochimiques pour les trois systèmes étudiés ont été estimés à partir de fit de demi-cercle qui s'adapte à l'ajustement des spectres avec le circuit électrique équivalent (Figure III.10). Les valeurs des paramètres obtenus sont regroupées dans le tableau III.6. En absence de surfactants, le circuit électrique équivalent (Figures A.10) représente le block R1- CPE-1 qui est un circuit en parallèle avec R<sub>0</sub>. Ce circuit représente le modèle d'un film de PbSO<sub>4</sub> formé sur la surface de plomb, R<sub>0</sub> la résistance ohmique est déterminée principalement par la conductivité de l'électrolyte, R1-CPE-1 décrivent le comportement transitoire causé par la réaction de transfert de charge en combinaison avec la capacité de film formé sur la surface de l'électrode. Le modèle proposé indique que la couche de passivation formée sur la surface de plomb est continue et présente un nombre de pores limité. En présence de SF 1 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M, le circuit proposé montre la présence d'un phénomène d'adsorption sur la surface de Pb, ce comportement se justifie sur le circuit par la présence d'une deuxième boucle liée aux phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/électrolyte.



**Figure III.10.** Diagrammes de Nyquist d'électrode de plomb après 100 cycles charge/décharge, (a) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M, (b) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M/SF(c) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF 2.

**Tableau III.6.** Paramètres électrochimique obtenus à partir des diagrammes d'impédance en absence et en présence de surfactants (SF 1 ou SF 2)

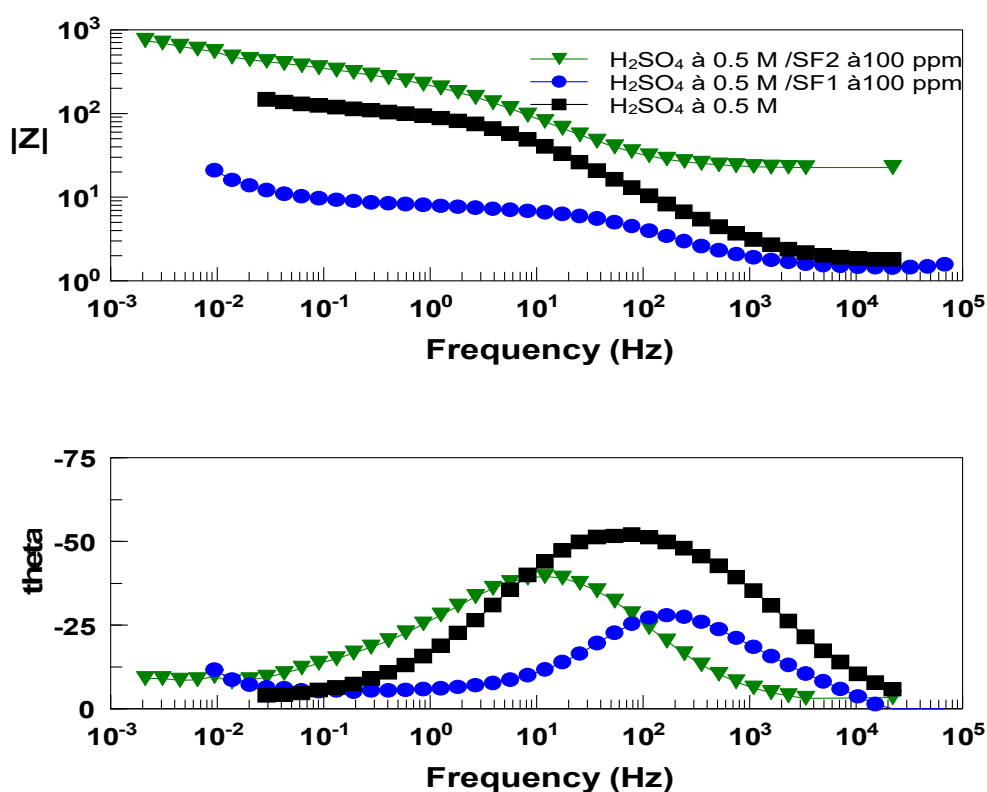
Solution		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M/ SF 1		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M/ SF 2	
Paramètres		Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)
R0 (Ω. cm <sup>2</sup> )		1,62	0,78	1,42	0,56	21,72	0,41
C PE-1	C PE-1-P . 10 <sup>-3</sup> (F/cm <sup>2</sup> )	10,1	1,6	22,01	8,98	6,59	2,20
	n 1	0,7	0,34	0,72	1,48	0,70	0,57
R 1(Ω. cm <sup>2</sup> )		117,2	0,78	0,02	5,01	290,5	2,33
C PE-2	C PE-2-P . 10 <sup>-3</sup> (F/cm <sup>2</sup> )			3,93	7,56	11,08	4,20
	n 2			0,49	0,38	0,75	4,81
R 2 (Ω. cm <sup>2</sup> )				9,68	9,31	163,8	5,76

En présence de SF 2, le circuit est composé de bloque (R1-CPE-1) qui est lié aux propriétés de PbSO<sub>4</sub> et à l'adsorption des molécules de surfactants. Une deuxième boucle est liée aux phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution et à l'intérieur des pores de film poreux, le block R1-CPE-2 est lié en parallèle à la résistance R3. Ces modèles ont déjà été proposés par d'autres auteurs [22-25].

Le tableau III.6 montre que la plus faible résistance et la plus grande capacité du film formé sont notées en présence de SF1. Il est clair que, le SF 1 favorise la formation d'un film de PbSO<sub>4</sub> plus poreux et moins résistant (la résistance diminue et la porosité augmente). Ainsi, il améliore la conductivité de l'électrode de plomb avec une capacité élevée. Par contre, en présence de SF2, la résistance du plomb métallique augmente et la capacité diminue, cela explique que le SF 2 forme un film plus résistant et moins poreux comparé au SF 1. Cette

augmentation de la résistance est peut-être liée à l'adsorption des molécules de surfactants sur la surface de l'électrode de plomb ou à la formation d'un film de  $\text{PbSO}_4$  moins poreux.

Les diagrammes de Bode représentés sur la figure III.11 correspondent aux données des diagrammes de Nyquist de la figure III.10. Ces données correspondent à l'évolution d'une surface de plomb en absence et en présence de surfactants (SF 1, SF 2). Ces diagrammes montrent l'apparition des phases ou des constantes de temps à haute fréquence.



**Figure III.11.** Diagrammes de Bode de l'électrode de plomb, en absence et en présence de surfactants (SF 1, SF 2) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M.

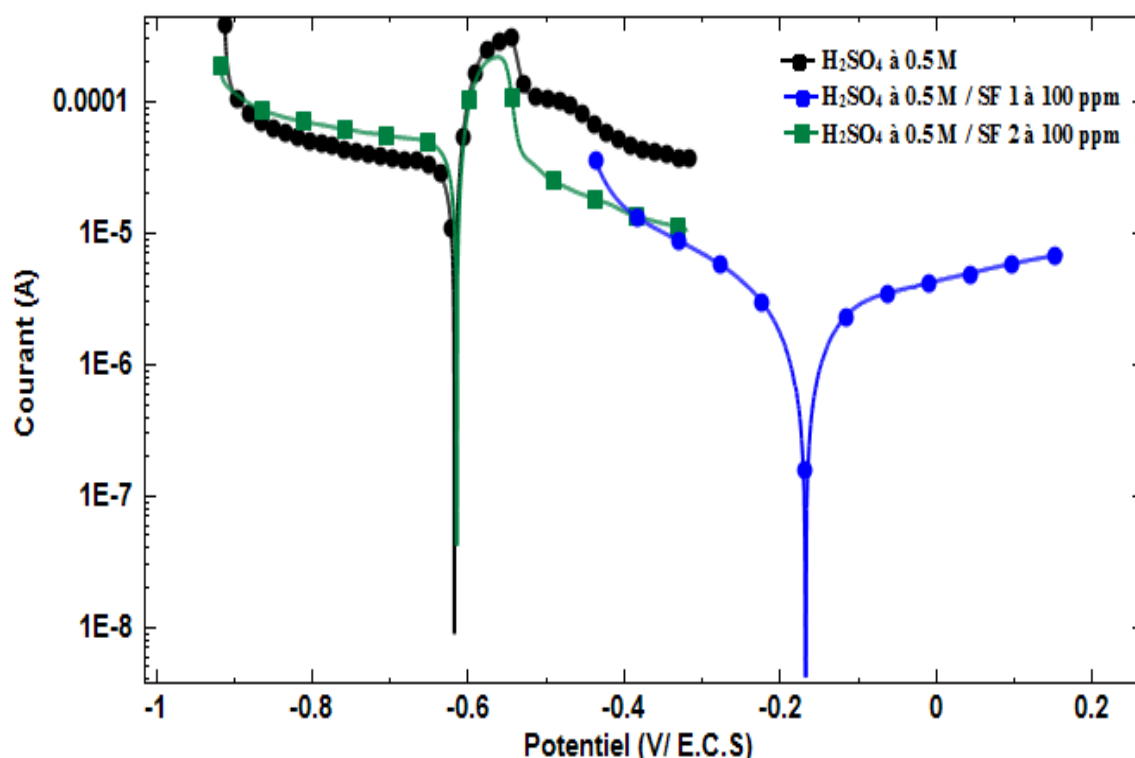
En présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M, cette constante augmente avec un décalage vers les plus hautes fréquences. Ce phénomène est attribué à la croissance de l'épaisseur du film anodique de  $\text{PbSO}_4$ . On suppose que la couche de passivation de  $\text{PbSO}_4$  formée est continue.

Par contre, en présence de SF 1 ou SF 2 les diagrammes de Bode reflètent deux processus principaux à la surface de l'électrode avec des cinétiques électrochimiques différentes. Le premier est attribué au film de  $\text{PbSO}_4$  et à l'adsorption des molécules de surfactant à la surface de plomb. Tandis que le seconde est lié au processus de corrosion du plomb à l'interface métal/solution.

Les diagrammes de Bode à haute fréquence montrent que la croissance des cristaux de  $\text{PbSO}_4$  augmente rapidement en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comparé aux diagrammes obtenus en présence de surfactants (SF1, SF2). On suppose que l'augmentation de la résistance du plomb en présence de SF 2 est liée à l'action des molécules de SF 2 sur la surface du plomb (adsorption des molécules sur la matière active).

#### III.1.2.4. Mesure de polarisation (courbes de Tafel)

Afin d'examiner le comportement électrochimique de Pb et de  $\text{PbSO}_4$  formé dans les différents milieux ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF 1 ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF 2), des courbes de polarisation ont été tracées après l'essai de la voltammétrie de longue durée selon le protocole suivant : après 100 cycle de charge/décharge, les électrodes sont immergées dans les solutions pendant une journée. Ensuite, le tracé des courbes a été réalisé entre  $\pm 300$  mV par rapport au potentiel de circuit ouvert à une vitesse de balayage de 0,2 mV/s. Les courbes du courant en fonction du potentiel obtenues sont représentées représentés sur la figure III.12.



**Figure III.12.** Courbes de Tafel de l'électrode de plomb obtenues dans les milieux :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/ SF 1,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/ SF 2, la vitesse de balayage est de 0,2 mV/s

La courbe de polarisation de l'électrode de Pb (figure III.12) en présence de SF 1 se déplace vers des potentiels plus anodiques et atteint de densité de courant de corrosion plus élevées.

Les divers paramètres électrochimiques des systèmes étudiés ont été déterminés par extrapolation des droites anodiques et cathodiques des courbes de Tafel. Ainsi, le potentiel ( $E_{\text{corr}}$ ) et la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), la vitesse de corrosion, les coefficients de Tafel anodique ( $\beta_a$ ) et cathodique ( $\beta_c$ ), les valeurs de résistances de polarisation ( $R_p$ ) ont été obtenus. Le tableau III.7 regroupe les valeurs enregistrées.

**Tableau III.7.** Paramètres électrochimique obtenus à partir des courbes de Tafel

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]/[SF]	Ba mV/dec	Bc  mV/dec	E <sub>corr</sub> mV/ECS	i <sub>corr</sub> μA/cm <sup>2</sup>	V <sub>corr</sub> mm/an	R <sub>p</sub> (KΩ.cm <sup>2</sup> )
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M	244,73	652,03	-619,05	5,69	0,14	13,55
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M /SF 1 à 100 ppm	483,74	11,17	-168,86	6,49	0,19	25,82
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M /SF 2 à 100 ppm	345,11	640,46	-615,99	17,22	0,52	4,71

Les densités de courant de corrosion du plomb en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M ou en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF 1 sont presque similaires soient respectivement 5,69 et 6,49 μA/cm<sup>2</sup> (tableau III.6). La valeur obtenue pour l'électrode en présence de SF 2 est plus grande avec une valeur égale à 17,22 μA/cm<sup>2</sup>.

En milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M la valeur de la vitesse de corrosion est de 0,14 mm/an. Par contre, les valeurs des vitesses de corrosion de l'électrode de plomb après l'ajout de SF 1 ou SF2 en milieu acide sont respectivement 0,19 et 0,52 mm/an (tableau III.7). Cette augmentation de la vitesse se traduit par l'augmentation de la surface de plomb réactive en présence des molécules de surfactants en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M.

La cinétique d'oxydation du plomb ( $\beta_a$ ) (tableau A.7) montre que la plus grande valeur de coefficient anodique de Tafel a été enregistrée en présence de SF 1 (483,74mV/décade). Ce résultat traduit une augmentation du taux d'oxydation du plomb en sulfate de plomb.

La cinétique de réduction du plomb ( $\beta_c$ ) (tableau A.7) indique que la valeur du coefficient de Tafel cathodique en milieu  $H_2SO_4$  0,5M est plus faible. Ceci indique que la cinétique de réduction des protons à la surface de cette électrode est plus rapide comparée aux autres systèmes.

La valeur de la résistance de polarisation de l'électrode de plomb après l'ajout de SF 2 en milieu acide est de  $4,71 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$  (tableau A.7). Comparée à la valeur obtenue en milieu  $H_2SO_4$  à 0,5M ( $13,55 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ ), en présence de SF 2, l'électrode est très conductrice en milieu acide et montre un comportement métallique. Ce phénomène est expliqué par la diminution de  $PbSO_4$  avec l'augmentation du nombre de cycle charge/décharge. Ce résultat confirme le blocage des sites de formation de  $PbSO_4$  par les molécules de SF 2.

La valeur de la résistance obtenue en présence de SF 1 ( $25,82 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ ) est supérieure à celle de l'électrode de Pb en milieu  $H_2SO_4$  à 0,5 M ( $13,55 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$ ) ; ce qui indique qu'en présence de SF1 l'électrode de plomb présente un pouvoir protecteur élevé comparé au milieu  $H_2SO_4$  à 0,5 M. La diminution de la profondeur de corrosion est certainement liée à la nature de la couche de passivation formée au cours du cycle et dépend des propriétés de conductivité électrique (compacité, nature chimique) et ionique (porosité).

L'épaisseur du film de passivation formé a été estimée à partir de la charge cathodique ( $Q_c$ ) obtenue à partir des courbes de la voltammétrie cyclique (Figure III.8) selon l'équation 27[26, 27].

$$e = \frac{1}{d \cdot s} \cdot \frac{Q_c}{2F} \cdot M \quad \text{Eq. 27}$$

Avec

$e$  : épaisseur en  $\mu\text{m}$  ;  $F$  :  $96450 \text{ C/mol}$  ;  $S$  : surface de l'électrode de Pb =  $1.2 \text{ cm}^2$  ;  $d$  : densité de Pb =  $11.35 \text{ g/cm}^3$  ;  $M$  : Masse molaire de Pb =  $207.3 \text{ g/mol}$  ;  $Q_c$  : la charge de pic de réduction en (C).

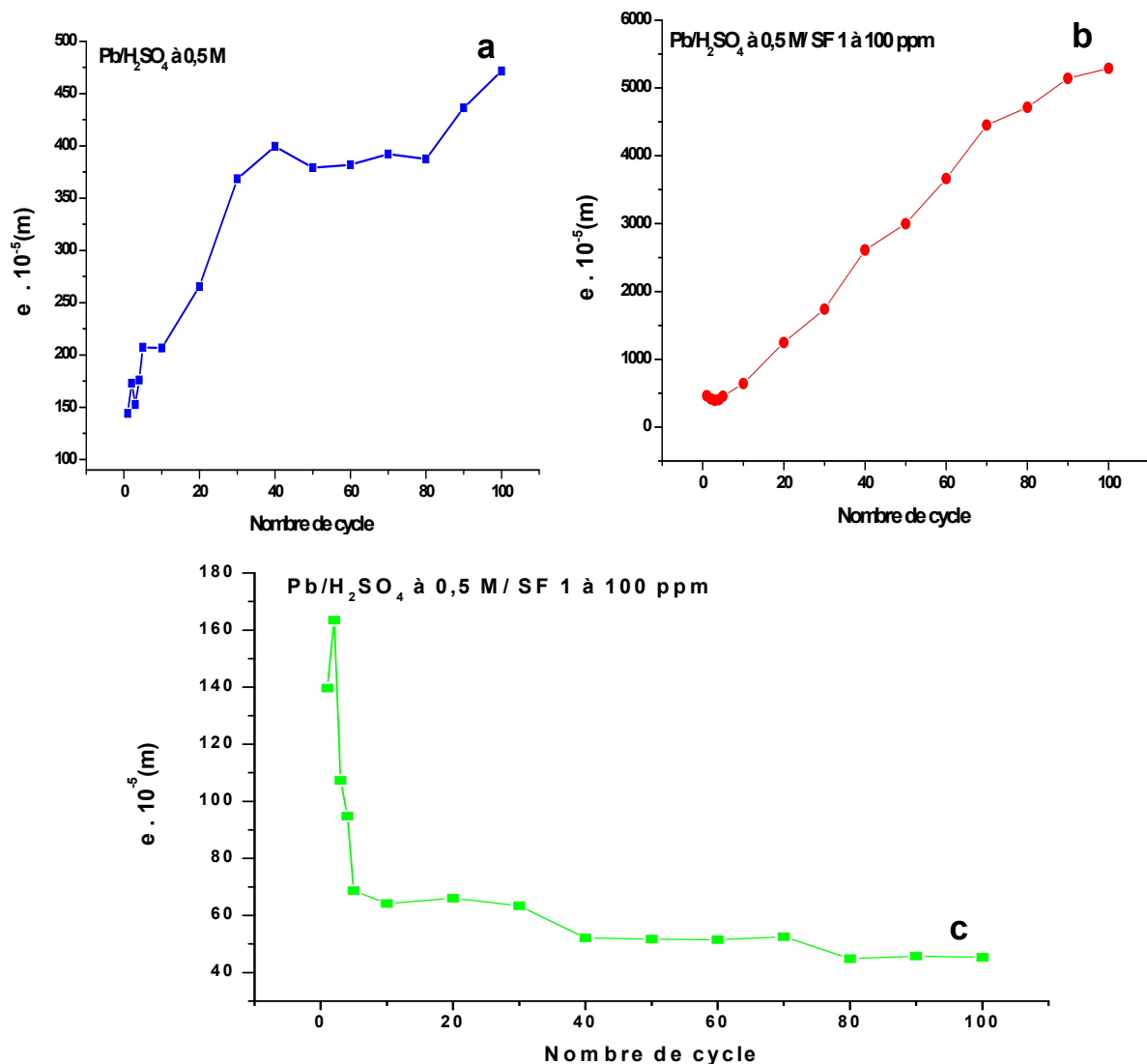
La figure III.13 représente l'évolution de l'épaisseur de film de passivation formé en fonction du nombre de cycle en absence et en présence de surfactants (SF1, SF2).

En milieu  $H_2SO_4$  à 0,5 M, l'épaisseur du film de passivation augmente pour un nombre de cycles de 1 à 40 (Figure III.13-a), puis stabilise entre 40 et 80 à la fin augmente jusqu'à 100 cycles. L'augmentation et la stabilisation de l'épaisseur explique la croissance de  $PbSO_4$  sur

la surface du plomb et l'augmentation après la stabilisation indique l'existence des réactions entre les cristaux de  $\text{PbSO}_4$ . Ce phénomène conduit à la croissance rapide de cristaux de  $\text{PbSO}_4$ .

En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M/ SF 1 à 100 ppm, l'épaisseur du film de passivation formé augmente linéairement avec le nombre de cycles (Figure III.13-b). Ceci explique l'augmentation de taux d'oxydation de Pb qui conduit à la création de nouvelles surfaces actives. Par contre en présence de SF 2, l'épaisseur du film formé diminue avec l'augmentation de nombre de cycles (figure III.13-c). Ce phénomène est expliqué par le blocage des sites de Pb par les molécules de SF2 qui conduit à la diminution de la surface active.

L'augmentation de l'épaisseur de film de passivation en présence de SF 1 confirme que l'oxydation et la réduction de  $\text{PbSO}_4$  augmente rapidement en fonction du nombre de cycle comparée au milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M. Les molécules de SF1 favorisent la formation et la réduction des cristaux de  $\text{PbSO}_4$ . Par contre, le SF 2 retarde la formation de  $\text{PbSO}_4$  et en parallèle la quantité de  $\text{PbSO}_4$  réduite diminue et la durée de vie des plaques négatives augmente.



**Figure.III.13.** Evolution de l'épaisseur de la couche de passivation formée sur l'électrode de Pb : a)  $Pb/H_2SO_4$  à 0,5 M ; b)  $Pb/H_2SO_4$  à 0,5 M / SF 1 ; (c)  $Pb/H_2SO_4$  à 0,5 M/SF 2

### III.1.2.5. Evolution d'hydrogène

Au cours des cycles charge/décharge de la batterie plomb-acide, la solution aqueuse d'acide sulfurique libère de l'hydrogène et de l'oxygène, le dégagement de ces deux gaz possède un effet incontestable sur la performance de la batterie plomb-acide [28]. Il est très important de mentionner l'effet des molécules de surfactants sur l'évolution d'hydrogène. Le dégagement de l'hydrogène est produit sur la plaque négative. Ce test est lancé en utilisant la voltammétrie à balayage linéaire (LSV) dans un domaine de potentiel entre -1,8 et -1/ ECS avec une vitesse de balayage de potentiel de 5 mV/s. La figure III.14 représente les voltammogrammes obtenus pour les différents systèmes étudiés.

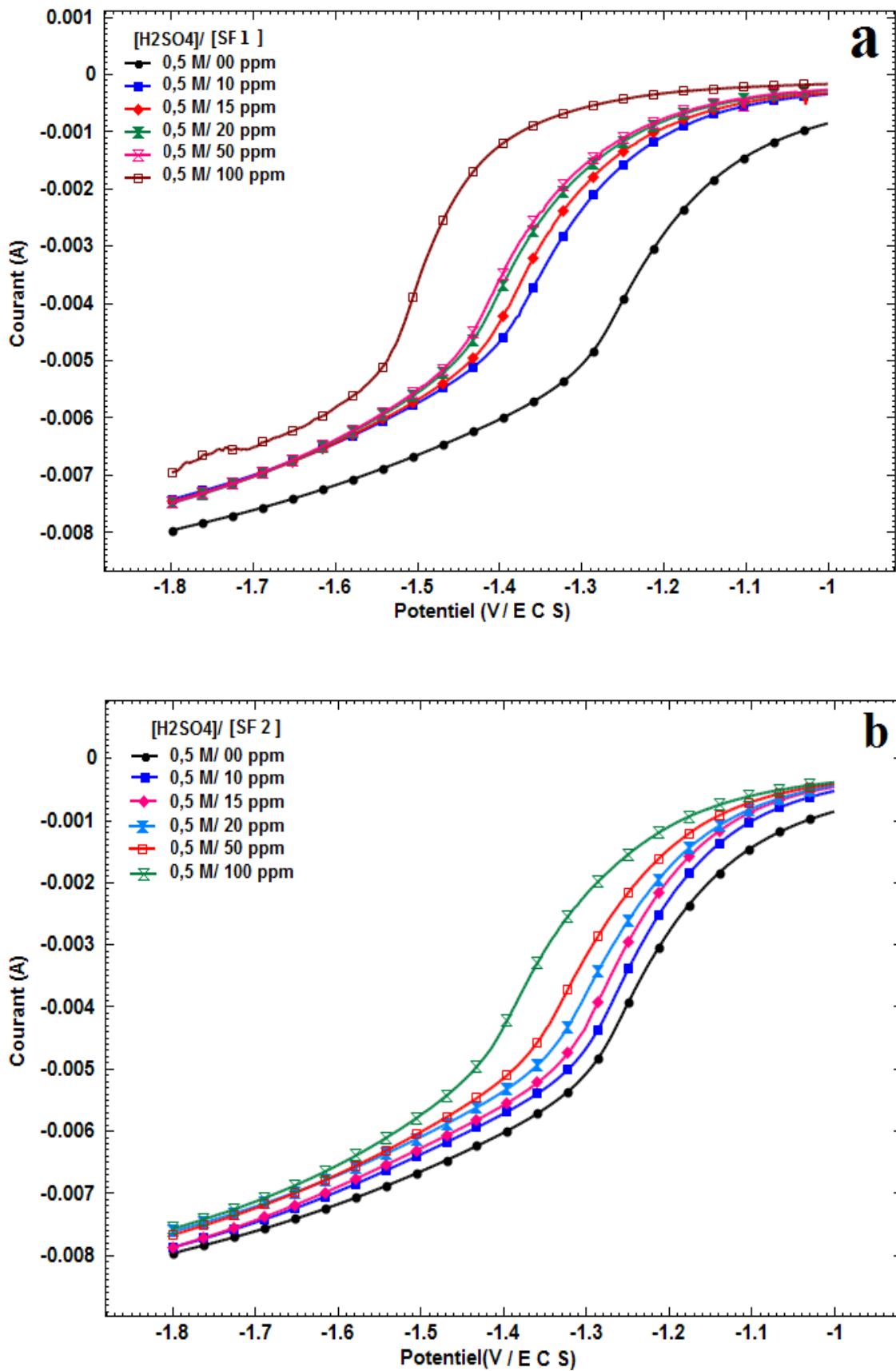
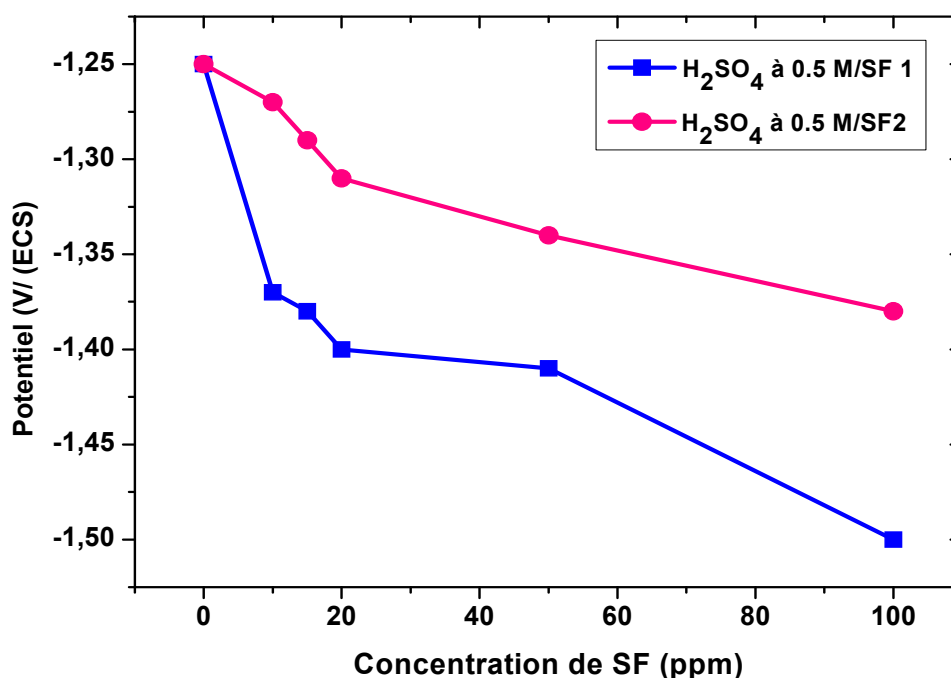


Figure III.14. Courbes d'évolution d'hydrogène des plaques négatives, obtenu par LSV  
 a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5 M/SF 1, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5 M/SF 2

Le dégazage d'hydrogène est moins important en présence des molécules de surfactant (SF1, SF2), ce qui est intéressant pour la technologie plomb-acide. Pour étudier l'effet de la concentration des surfactants choisis sur le potentiel de dégagement d'hydrogène, on a enregistré les valeurs de potentiel à un courant de -3 mA (Figure III.15) à partir des courbes de la voltammétrie linéaire (LSV).



**Figure III.15.** Evolution du potentiel de dégagement d'hydrogène en présence de surfactants (SF1 ou SF2) à une courant de 3 mA.

Avec l'augmentation de la concentration en surfactant (SF1, SF 2), le potentiel de dégagement d'hydrogène se déplace vers des valeurs plus négatives. La présence de l'un des surfactants (SF1, SF2) dans l'électrolyte de la batterie influe sur l'activité des ions en solution, et en parallèle influe sur la réduction de  $\text{PbSO}_4$  formé à la surface du plomb. Ce changement implique une influence sur la concentration des ions hydrogène en présence des cristaux de  $\text{PbSO}_4$ .

L'adsorption des molécules de surfactants sur la surface de plomb affecte le comportement électrochimique des réactions anodiques et cathodiques du plomb en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , c'est-à-dire qu'il affecte l'évolution de la réaction de dégagement d'hydrogène, la formation et la réduction des cristaux de  $\text{PbSO}_4$ .

### III.1.2.6. Courbes de Tafel des plaques négatives

Afin d'examiner le comportement électrochimique des plaques négatives, des courbes de polarisation sont tracées en fonction de la concentration de chaque surfactant et le protocole suivant a été achevé pour la mesure des courbes de polarisation : Après le temps de stabilisation en circuit ouvert, un balayage linéaire du potentiel a été réalisé entre  $\pm 300$  mV/OCP, à une vitesse de balayage de 0,2 mV/s. Les courbes du courant en fonction du potentiel sont données à la figure III.16 et les valeurs des paramètres de corrosion obtenues sont résumées dans le tableau III.8.

La figure III.16 montre qu'après l'ajout des molécules de surfactant (SF1, SF2) dans la solution d'acide, les potentiels de corrosion se déplacent vers des potentiels plus anodiques. Ce déplacement anodique du potentiel est accompagné par une diminution de la valeur de la densité de courant de corrosion comparée à la valeur obtenue en absence de surfactant. Par contre, la présence des molécules de surfactant dans l'acide sulfurique semble avoir une influence sur la cinétique des réactions d'oxydation du plomb et de réduction des protons. En effet l'augmentation des coefficients de Tafel anodique et cathodique traduit une augmentation des vitesses de réactions associées aux réactions anodiques et cathodiques. Cette augmentation est due à l'augmentation de la matière active exposée à l'électrolyte.

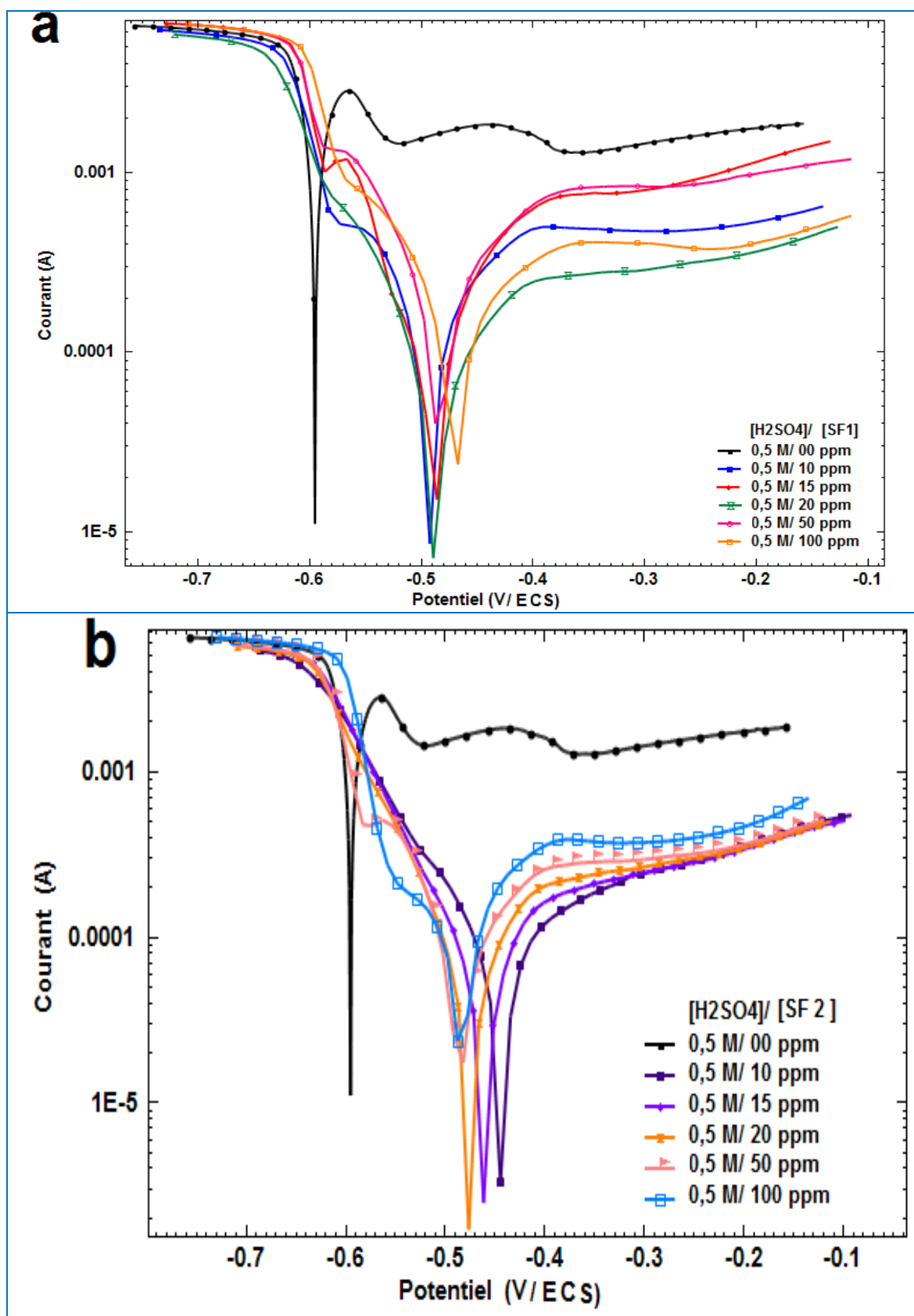


Figure III.16. Courbe de Tafel des différents systèmes étudiés, avec une vitesse de balayage de 0,2 mV/s.

**Tableau III.8.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de Tafel en fonction de la concentration de surfactants (SF1, SF2).

$[H_2SO_4]/[SF]$	$\beta_a$ mV/dec	$ \beta_c $ mV/dec	$E_{corr}$ mV/ ECS	$i_{corr}$ $\mu A/cm^2$	$V_{corr}$ mm/an
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M</b>	46,56	31,42	-598,25	100,97	2,86
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M / 10 ppm</b>	440,34	25,20	-444,49	78,04	2,21
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M / 15 ppm</b>	494,94	6,70	-461,55	89,99	2,55
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M / 20 ppm</b>	97,67	171,00	-476,74	10,64	0,30
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M / 50 ppm</b>	122,83	453,41	-486,95	22,208	0,63
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/100 ppm</b>	2,15	299,86	-484,29	88,04	2,5
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M / 10 ppm</b>	113,44	365,41	-444,49	9,82	0,27
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M / 15 ppm</b>	98,63	429,91	--416,55	10,09	0,28
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M / 20 ppm</b>	436,82	436,82	-476,74	10,02	0,31
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M / 50 ppm</b>	122,83	453,41	-486,94	22,20	0,63
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/100 ppm</b>	801,36	71,28	-484,29	22,08	0,63

Le tableau III.8 montre une nette diminution des valeurs de densité de courant de corrosion en présence de surfactants (SF1, SF2). Lorsqu'il se forme des produits de corrosion à la surface de l'électrode, ces produits sont respectivement liés à la formation de la couche de passivation et à l'augmentation de l'épaisseur de cette couche. Les molécules de surfactants

en milieu acide ne font que diminuent l'oxydation du plomb métallique et augmente la capacité des plaques négatives.

En général, avec l'augmentation de la concentration en surfactants (SF1, SF 2), la densité de courant de corrosion diminue et la vitesse anodique de dissolution du métal diminue ( $\beta_a$  diminue). Pour certaines concentrations un retard du dégagement gazeux d'hydrogène est observé ( $|\beta_c|$  augmente).

Concernant la cinétique d'oxydation du plomb ( $\beta_a$ ), les coefficients de Tafel anodiques donnés au tableau III.8 montrent que l'oxydation du plomb est rapide sur la plaque négative dans le milieu  $H_2SO_4$  à 0,5M comparée aux deux autres milieux.

### III.1.2.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique des plaques négatives

Afin d'obtenir des informations plus détaillées sur le comportement électrochimique de la plaque négative en milieu  $H_2SO_4$  à 0,5 M, des spectres d'impédance en absence et en présence des molécules de surfactants ont été enregistrés dans la région du potentiel où le film anodique de  $PbSO_4$  est formé. La figure III.17 représente les diagrammes de Nyquist enregistrés en absence et en présence des surfactants choisis en milieu  $H_2SO_4$  à 0,5M après un cycle charge/décharge.

Les spectres d'impédance des plaques négatives obtenus (Figure III.17) montrent la présence de deux boucles capacitives et d'une boucle inductive à hautes fréquences. L'étude des mécanismes réactionnels à l'origine de ces trois constantes de temps a déjà été mentionnée en littérature [24,25, 29-34].

Les processus à la surface de l'électrode ayant pour résultat les demi cercles capacitifs qui sont liés au transfert de charge, réactions chimiques et aux phénomènes d'adsorption, [24, 25,33]. On s'intéressera ici aux boucles capacitives. Les constantes de temps montrent la combinaison de deux processus : le transfert de charge associé à la couche de passivation à hautes fréquences et les phénomènes d'adsorption et de corrosion à la surface du métal à basses fréquences.

La production des réactions de transfert de charge durant la décharge de la plaque négative ne se produit pas directement dans l'électrolyte, mais en premier lieu reste dans des sites d'adsorption puis se désorbe pour se dissoudre dans la solution.

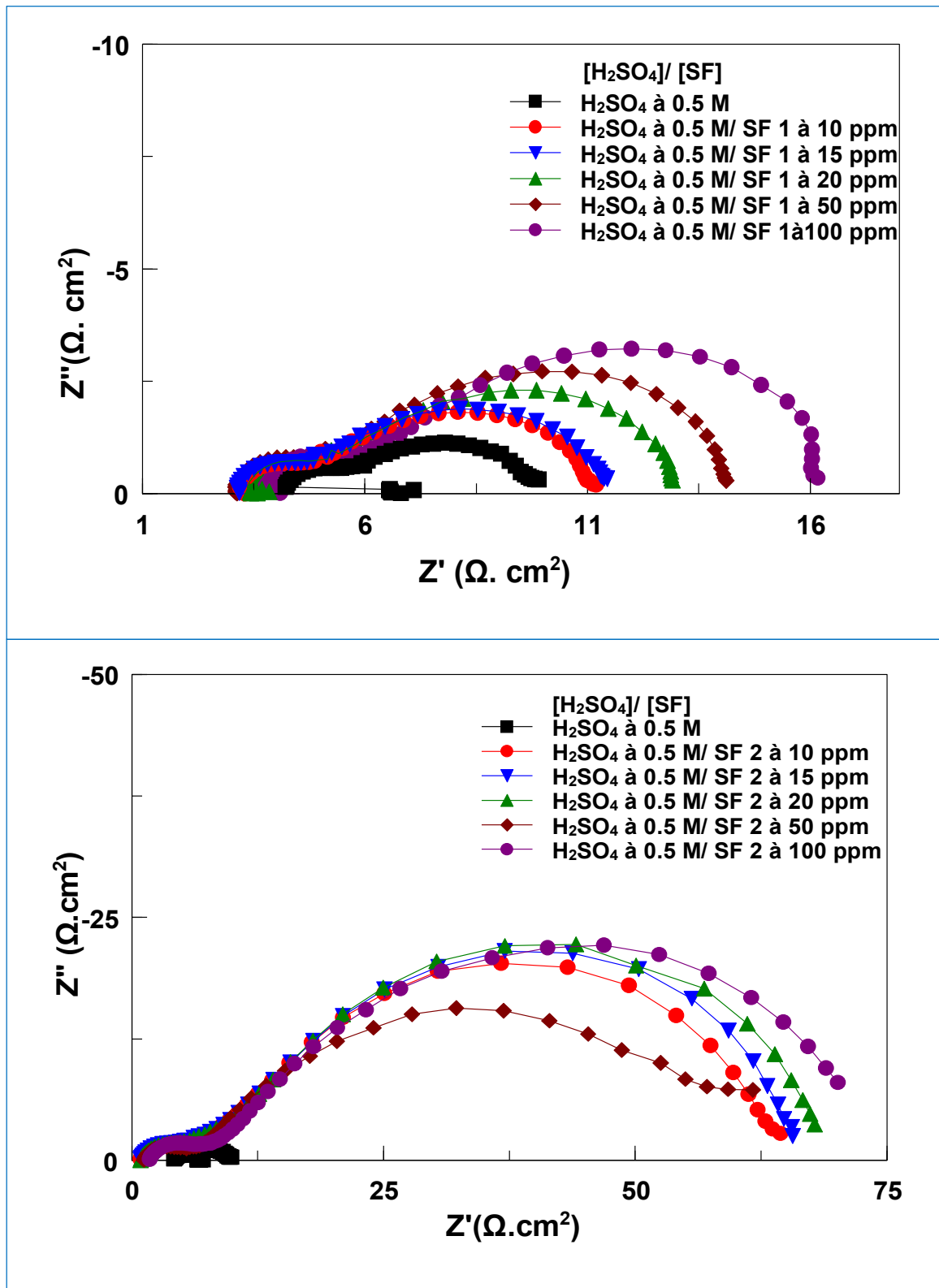
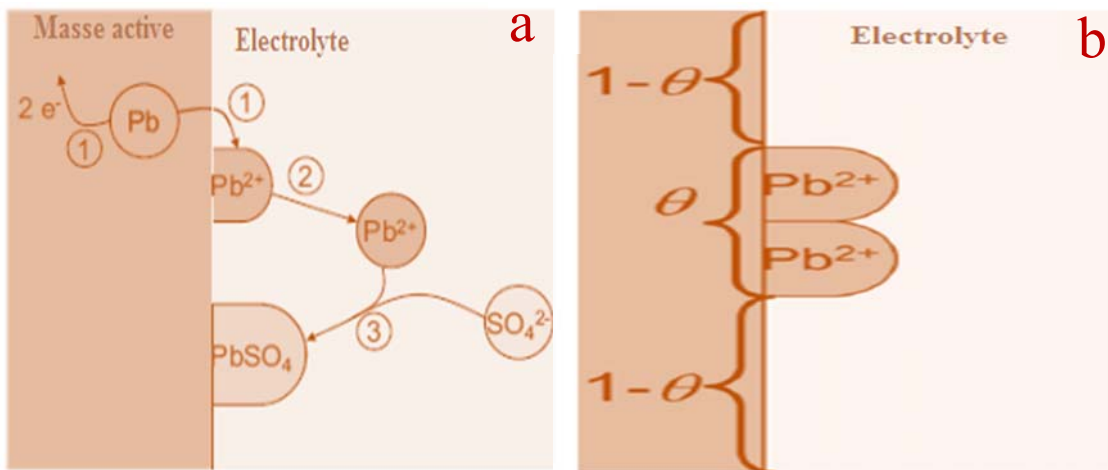


Figure III.17. Diagrammes de Nequist des plaques négatives des différents systèmes étudiés : a) Pb/ $H_2SO_4$  à 0.5M/SF 1, b) Pb/ $H_2SO_4$  à 0.5M/SF 2.

Durant l'étape de charge d'abord, les ions doivent être adsorbés à l'électrode avant qu'ils ne puissent participer à la réaction de transfert de charge. Un mécanisme en deux étapes peut avoir lieu sur la surface de l'électrode négative [24]. Plusieurs auteurs ont mentionné que l'adsorption des différents ions à la surface de l'électrode négative est régie par la dissolution du métal en deux étapes [24,25] ; Ces réactions sont illustrées sur la figure. III.18-a [24, 25], après le transfert de charge (étape1), les ions de Pb formés ne sont pas directement dissous dans l'électrolyte mais ils se déplacent en premier lieu à la surface de l'électrode (site d'adsorption) avant leur désorption (étape 2). L'étape 3 est la réaction de la sulfatation qui n'est pas directement évidente sur le diagramme d'impédance.



**Figure III.18.** a) Illustration du processus de décharge de l'électrode négative b) : Recouvrement de la surface avec  $\theta$  : la fraction de surface recouverte,  $1-\theta$  la fraction non recouverte [24]

Le processus représenté sur la figure III.18-b est la réaction chimique de sulfatation en combinaison avec la cristallisation, qui provoque le recouvrement de la surface active de l'électrode négative qui pourrait avoir une explication possible pour la deuxième boucle. Cependant les simulations ont prouvé que cette possibilité est peu probable car la réaction de sulfatation ne dépend pas du potentiel, elle ne dépend seulement que de la concentration limite de  $\text{Pb}^{2+}$  et de  $\text{SO}_4^{2-}$  [24, 25].

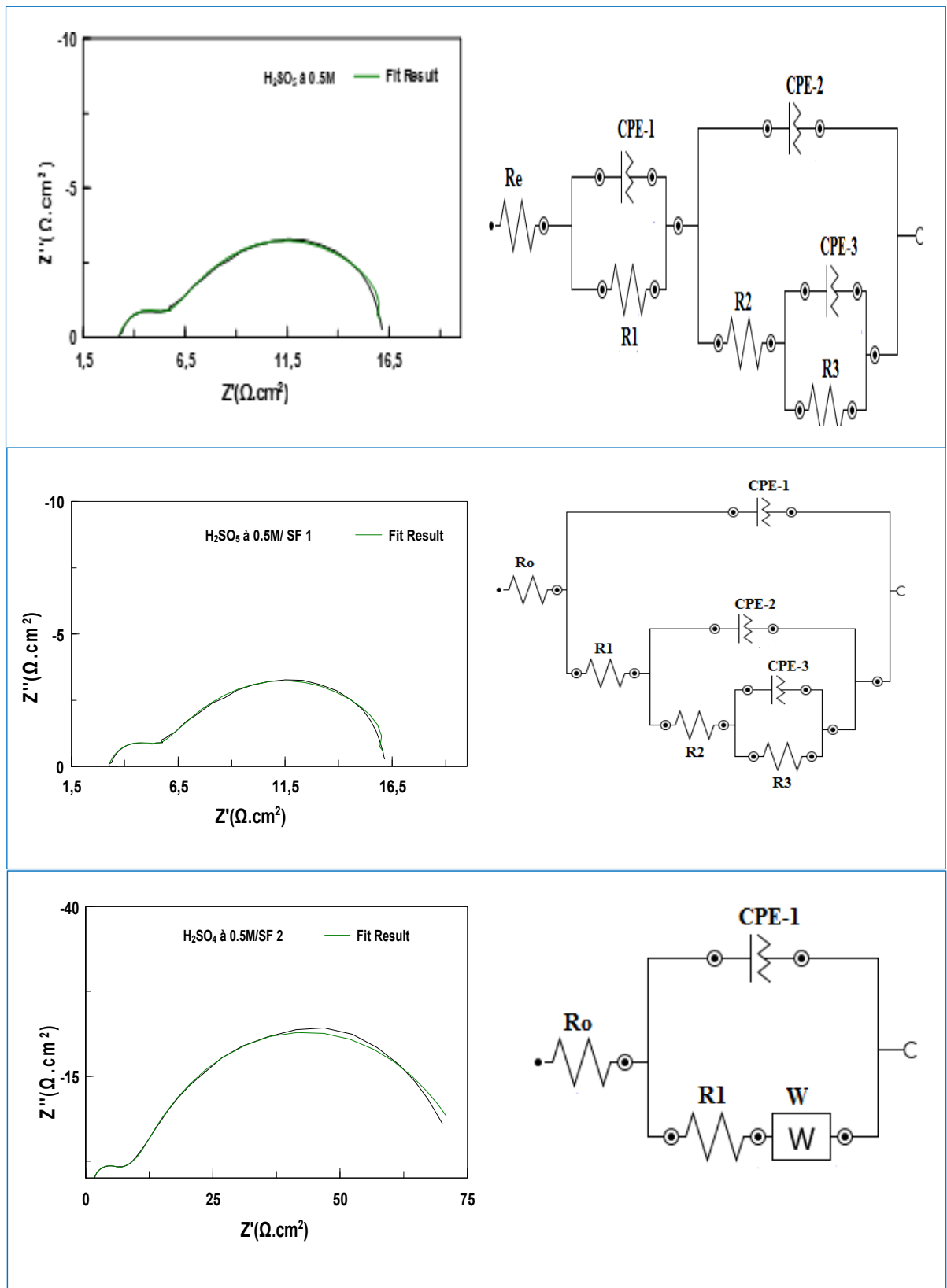


Figure III.19. Diagrammes de Nyquist et circuits équivalents des plaques négatives en absence et en présence de surfactants, la concentration de SF1 ou de SF2 est de 100 ppm.

Une autre cause qui montre la présence de la première boucle capacitive, est le film formé du PbSO<sub>4</sub> à la surface de l'électrode, ce qui peut être modelé par le raccordement parallèle de RC en série à l'impédance restante. Plusieurs auteurs expliquent ce phénomène comme suit : au début de la décharge, un film mince de sulfate de plomb se forme est les ions de Pb<sup>+2</sup> pénètrent à l'intérieur, puis la surface de l'électrode se recouvre complètement par les cristaux de PbSO<sub>4</sub> dans un temps très court [24,25,35-39].

En l'absence et en présence des molécules de surfactants, trois diagrammes d'impédance ont été ajustés à l'aide des circuits électriques équivalents présentés sur la figure III.19. Les valeurs des éléments obtenues après régression sont présentées dans le tableau III.9.

**Tableau III.9.** Valeurs obtenues à partir des diagrammes d'impédances des plaques négatives dans les différents milieux.

Elément	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M/ SF 1		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5M/SF2		
	Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)	
R0 (Ω.cm <sup>2</sup> )	3.80	0.428	3.6222	0.240	1.67	0.96	
CPE-1	CPE-1-T	1.5 . 10 <sup>-2</sup>	9.66	2.52 10 <sup>-4</sup>	9.30	7.66 10 <sup>-4</sup>	9.50
	CPE-1-P	0.44	3.26	0.66	2.45	0.69	1.73
R1 (Ω.cm <sup>2</sup> )	3.40	4.60	3.23	23.39	6.02	2.91	
CPE-2	CPE-2-T	3.4 .10 <sup>-2</sup>	9.31	3.50 .10 <sup>-2</sup>	5.38	-	-
	CPE-2-P	0.99	5.06	0.71	12.24	-	-
R2 (Ω.cm <sup>2</sup> )	1.62	9.87	9.68	4.64	-	-	
CPE-3	CPE3-T	0.37	4.44	5.25 . 10 <sup>-2</sup>	4.36	-	-
	CPE3-P	0.86	3.06	0.82	1.54	-	-
R3 (Ω.cm <sup>2</sup> )	1.01	2.32	8.61	2.44	-	-	
W	W-1-R	-	-	-	-	60.73	1.53
	W-1-T	-	-	-	-	13.78	4.47
	W-1-P	-	-	-	-	0.48	1.07

En milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M et en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M /SF1 le circuit électrique équivalent montre la présence des paramètres suivants : R0 est la résistance de l'électrolyte, CPE-1 et R1 correspondent respectivement à la capacité et à la résistance de film du PbSO<sub>4</sub>, R2 et CPE-2 correspondent à la résistance de l'électrolyte et à la capacité de la double couche à l'interface métal/solution. Le block R3-CPE-3 est lié aux phénomènes d'adsorption à l'interface métal/solution.

En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M /SF2, l'impédance est modélisée par un autre circuit d'où la présence des phénomènes d'adsorption au niveau de l'interface métal/solution (figure III.19).

Deux types de films de  $\text{PbSO}_4$  peuvent être distingués : film continu avec moins de défauts (en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M) et un film discontinu, film avec défauts obtenu en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF 1 ou en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF 2). Dans le cas de Pb dans l'acide sulfurique, la connexion en série est la plus raisonnable parce que le film de  $\text{PbSO}_4$  est décrit comme un film continu en littérature [24, 25].

Pour les trois systèmes étudiés, les diagrammes de Bode (figure III.20) montrent la présence de deux comportements de constantes de temps à basse et à haute fréquence. Les deux phénomènes sont similaires quel que soit le système étudié.

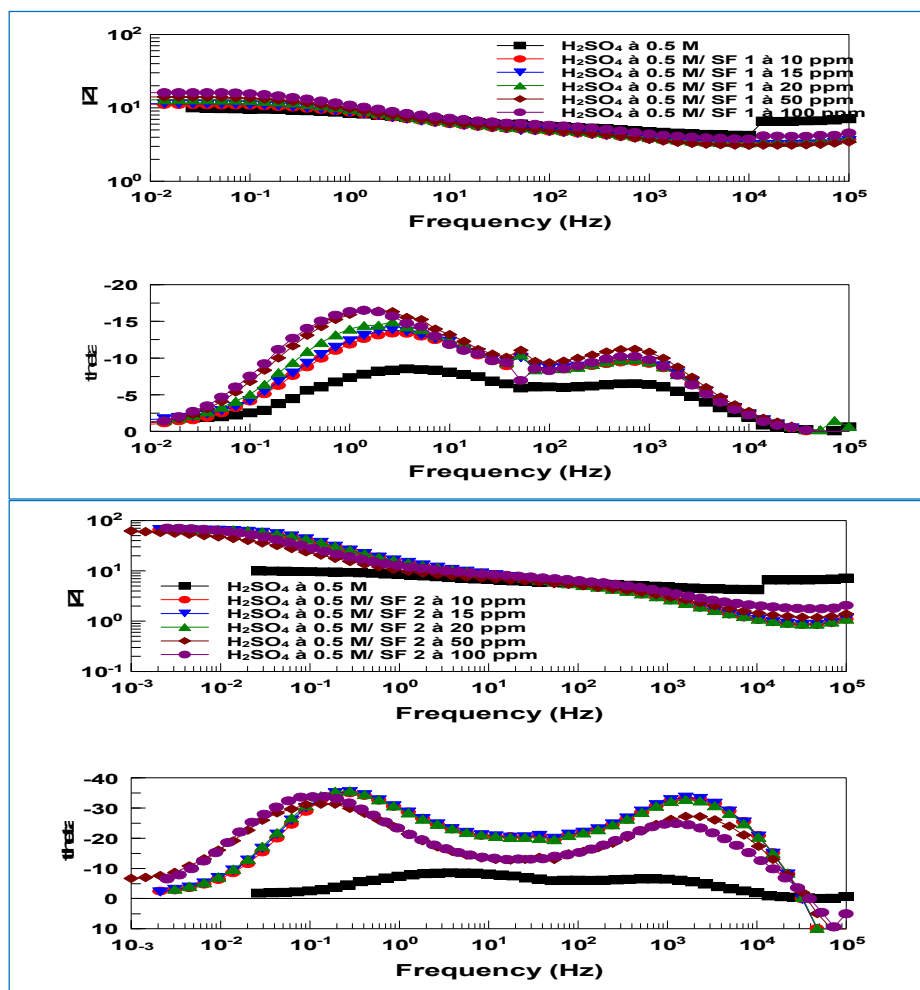


Figure III 20. Diagrammes de Bode des plaques négatives dans les différents milieux étudiés en présence de : a) SF 1. b) SF2.

Le comportement CPE est décrit comme une dispersion de capacité ou un changement de capacité en fonction de la fréquence. L'apparition du CPE est liée à la présence d'une distribution de constantes de temps. Les distributions de constantes de temps peuvent se classer en deux groupes distincts. Un premier groupe est composé de distributions en deux dimensions (2D) à la surface de l'électrode dans lesquelles se trouvent l'influence du champ de potentiel et/ou de courant ainsi que les mécanismes d'adsorption lents d'espèces chargées. Le second est lié aux distributions en trois dimensions (3D) qui sont des combinaisons entre les distributions 2D et des phénomènes liés à la dimension normale à la surface de l'électrode comme la rugosité de la surface, la porosité ou la variation de composition dans la couche de passivation.

A la lumière des résultats relatifs aux circuits électriques proposés et des valeurs des paramètres électriques (tableau III.9), on a constaté que la couche de  $\text{PbSO}_4$  formé en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un film continu par contre, la présence des molécules de surfactants en milieu acide rend le film de  $\text{PbSO}_4$  discontinu et poreux.

#### **III.1.2.8. Evolution des diagrammes d'impédance des plaques négatives à des potentiels imposés.**

Afin de suivre l'évolution des diagrammes d'impédance et plus précisément l'évolution de la résistance et de la capacité de la couche de passivation de  $\text{PbSO}_4$ , on a tracé des diagrammes d'impédance des plaques négatives dans les différents milieux ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF 1,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF 2) et à trois potentiels imposés : -0.1 ; -0.3 ; 0V /ECS. Les potentiels choisis ont été sélectionnés dans le domaine de formation de la couche de passivation.

Les figures III.21, III.22, III.23 représentent les diagrammes de Nyquist obtenus en absence et en présence de surfactants (SF1, SF2) à différents potentiels imposés. Les valeurs des résistances et des capacités ont été extraites à partir des diagrammes d'impédance par un simple fit à l'aide du logiciel NOVA 1.7. La figure III.24 représente le tracé de la résistance de polarisation et de la capacité en fonction de la concentration de surfactants (SF1, SF2).

Quel que soit le système étudié, les diagrammes d'impédances (figures III.21-23) représentent des boucles capacitatives. Ces boucles caractérisent la couche de passivation de  $\text{PbSO}_4$  formée en absence et en présence de surfactants (SF 1, SF2).

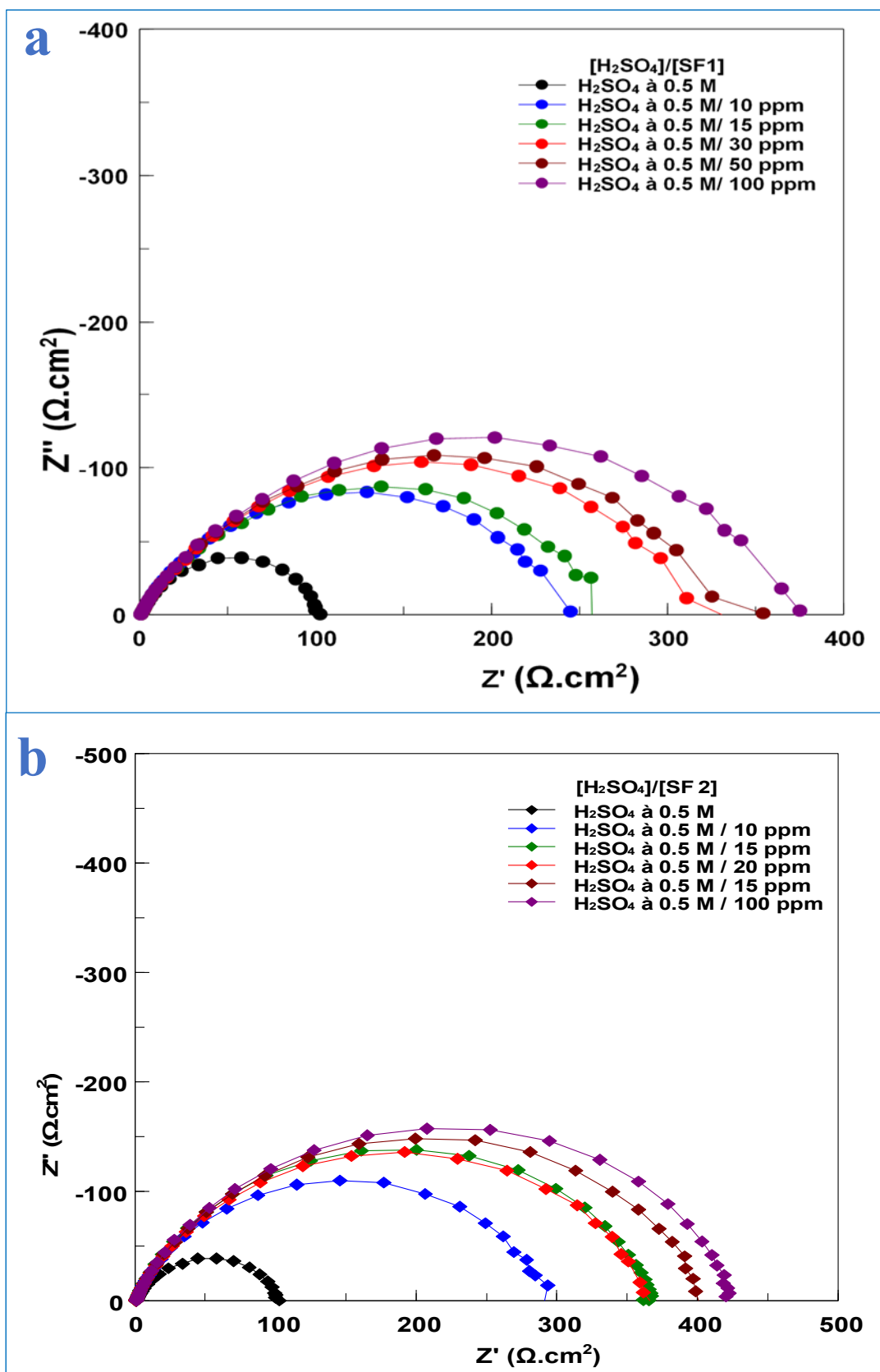


Figure III.21. Diagrammes de Nyquist des plaques négatives dans les différents milieux étudiés en présence de : a) SF 1 ; b) SF 2, et à -0.1 V/ECS.

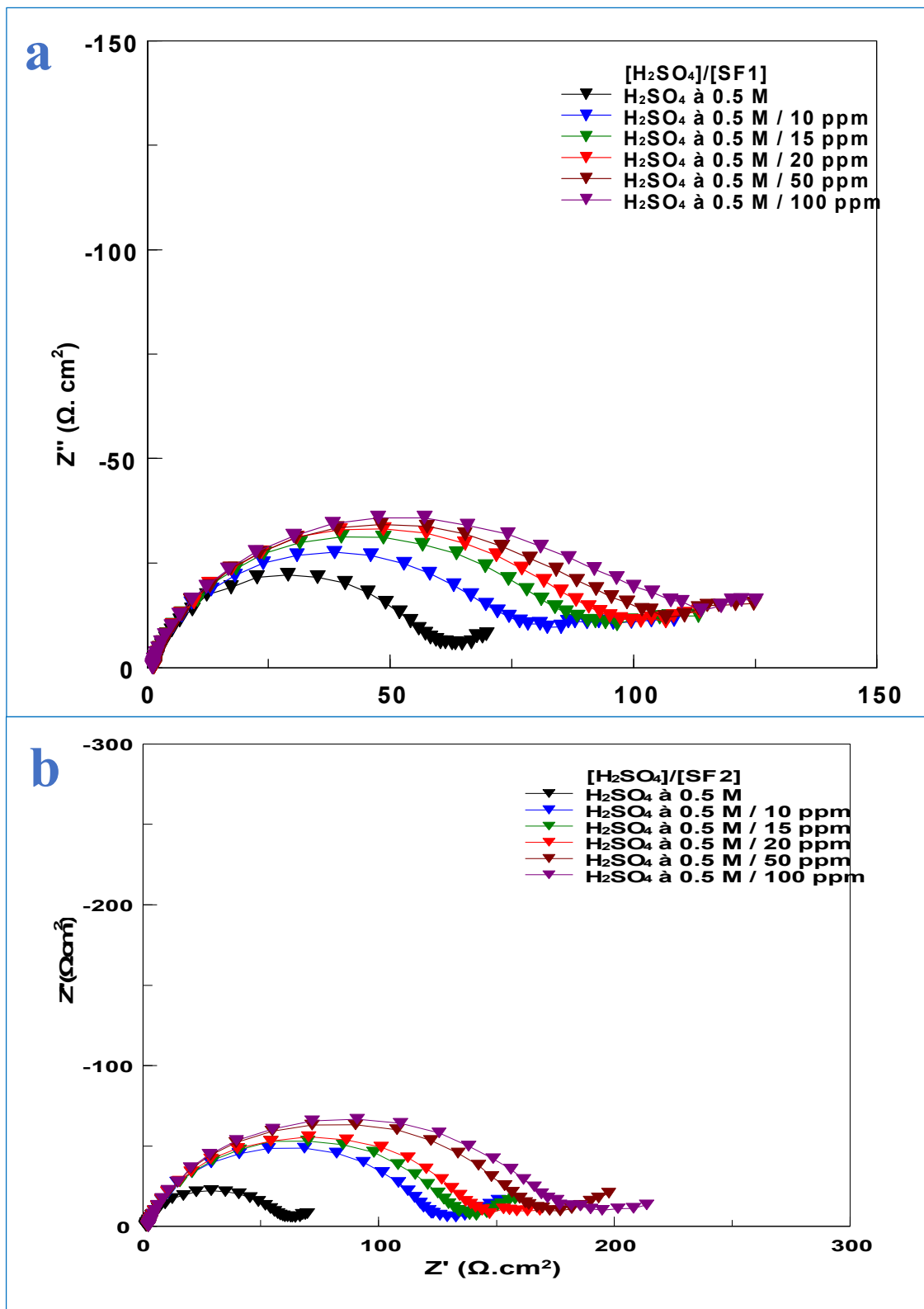


Figure III.22. Diagrammes de Nyquist des plaques négatives dans les différents milieux étudiés : en présence de : a) SF 1. b) SF 2, et à -0.3 V/ECS.

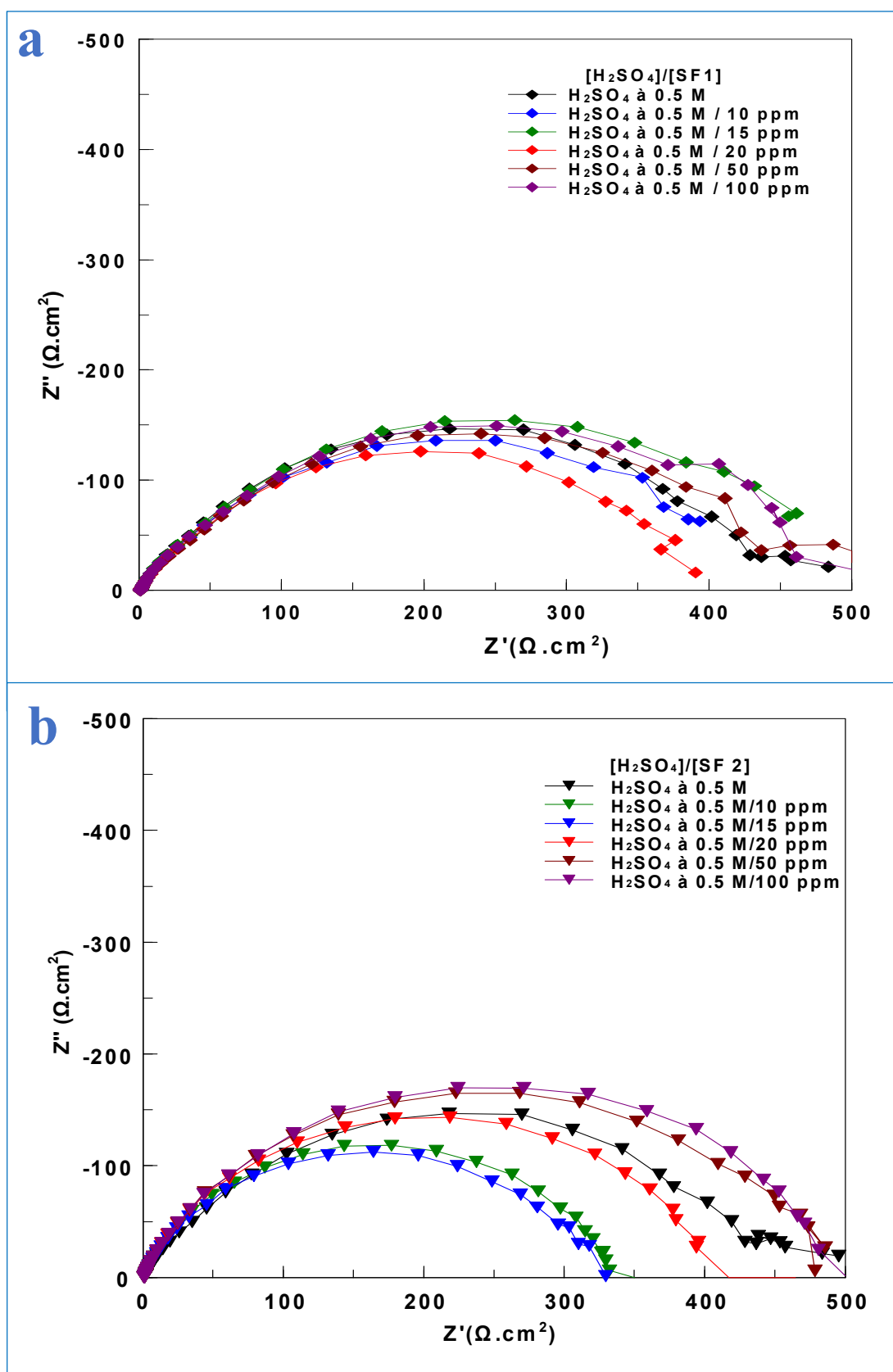


Figure III.23. Diagrammes de Nyquist des plaques négatives dans les différents milieux étudiés en présence de : a) SF 1. b) SF 2 ; et à 0 V/ECS.

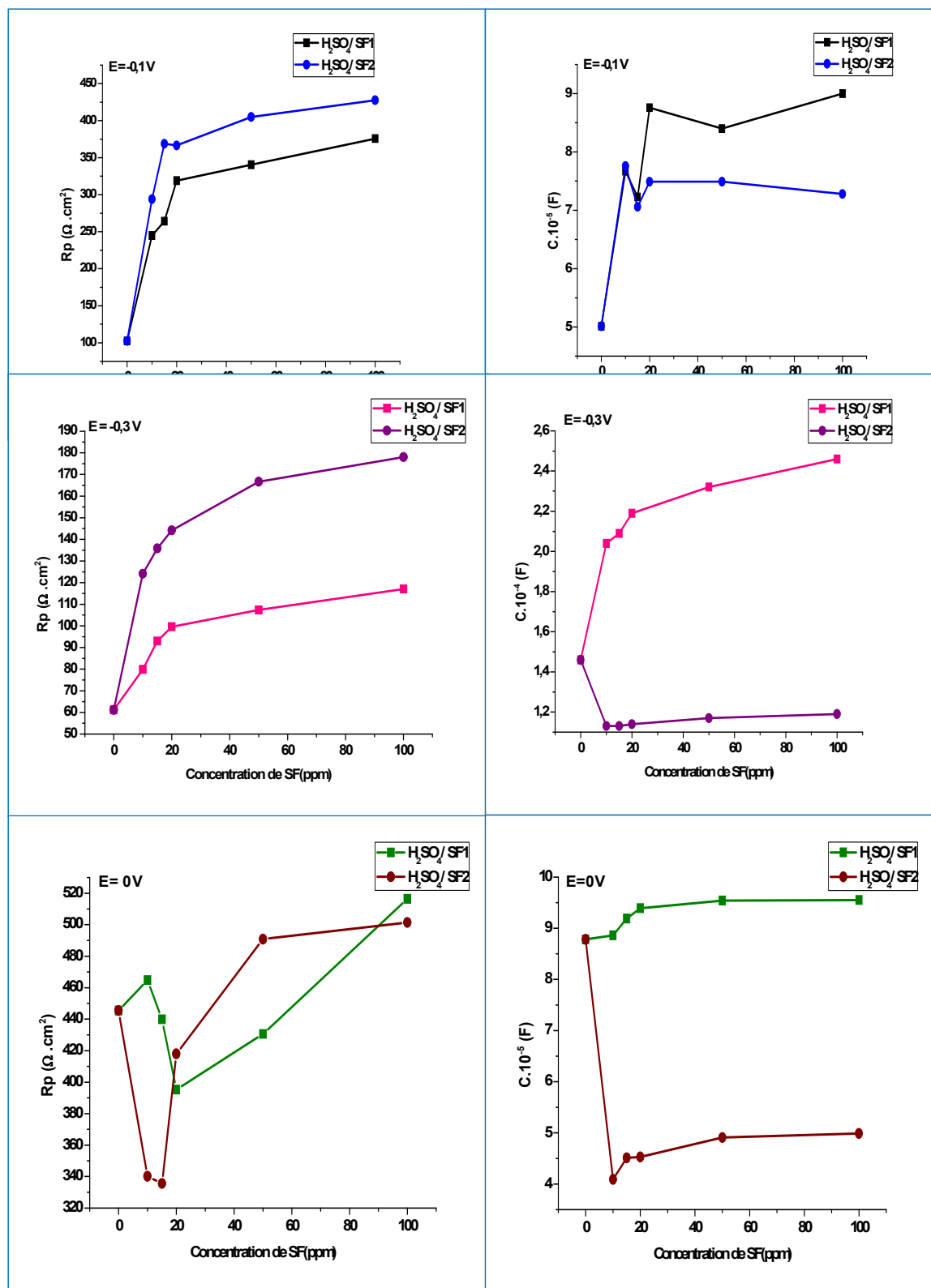


Figure III.24. Evolution de la résistance de polarisation et de la capacité des plaques négatives en fonction du potentiel pour les différents systèmes étudiés.

Aux potentiels imposés -0.1,-0.3 et 0V/ECS, le diamètre des diagrammes d'impédance augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration en surfactant, c'est-à-dire les diagrammes d'impédance sont très proches. Ce phénomène indique que l'impédance des systèmes ne dépend pas du potentiel imposé mais il dépend de la quantité de  $\text{PbSO}_4$  et la croissance de cristaux de  $\text{PbSO}_4$ .

Par contre, au potentiel imposé de 0V/ECS, l'impédance du système n'est pas stable elle augmente ensuite diminue avec l'augmentation de la concentration de surfactants (SF1, SF2). On suppose que cette perturbation est causée par la formation de monoxyde de plomb ( $\text{PbO}$ ) sous la couche de  $\text{PbSO}_4$ . L'oxyde formé influe sur la couche de  $\text{PbSO}_4$  (le volume des oxydes est plus grand que le volume de  $\text{PbSO}_4$ ).

La figure III.24, indique que la résistance de la plaque négative augmente avec l'augmentation de la concentration de surfactant (SF1, SF2).

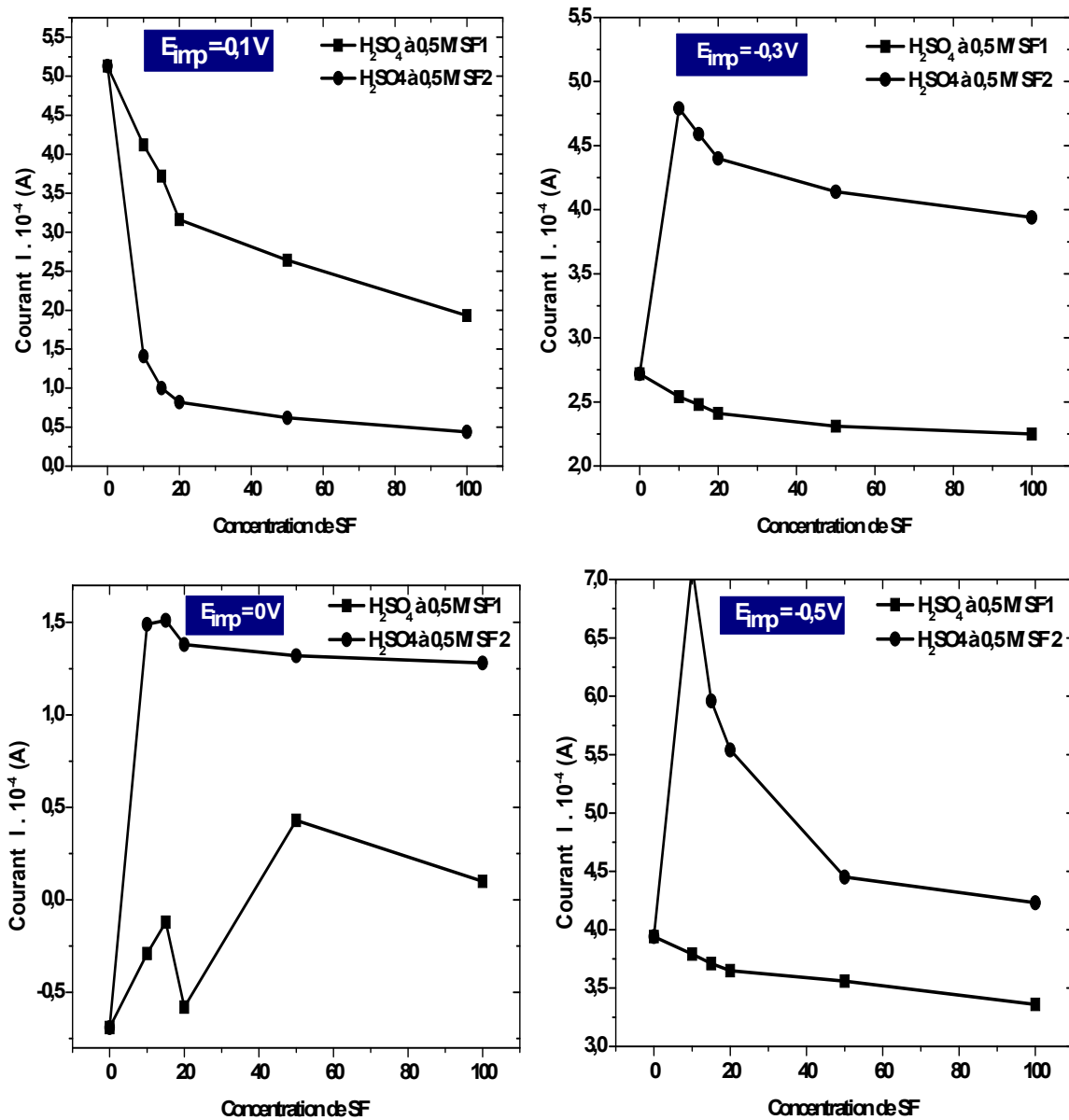
Au potentiel -0.1V/ECS, les résistances les plus grandes sont notées, en présence de SF 2, par contre, les capacités les plus grandes sont notées en présence de SF 1.

Au potentiel 0 V, les résistances des systèmes diminuent pour des faibles concentrations en surfactant, ensuite augmentent à partir d'une concentration de 20 ppm pour les deux surfactants. Par contre, les capacités les plus faibles sont notées en présence de SF2.

Quel que soit le potentiel imposé, les diagrammes d'impédance montrent que le  $\text{PbSO}_4$  est formé sur les plaques négative. En générale la résistance des plaques augmente en absence et en présence de surfactants (SF1, SF2). Ce comportement explique que la croissance de  $\text{PbSO}_4$  ne dépend pas de potentiel imposé mais dépend seulement de la concentration limite de  $\text{Pb}^{2+}$  et de  $\text{SO}_4^{2-}$ . La présence des molécules de surfactant choisi en milieu acide sulfurique n'empêche pas les réactions d'oxydo-réductions sur les plaques négatives.

### III.1.2.9. Chrono-ampérométrie

Afin de suivre l'évolution des courants des plaques négatives en absence et en présence de surfactant (SF 1 ou SF 2) aux différentes concentrations on a enregistré les valeurs des courants à des potentiels imposés, les courbes obtenues sont données en annexe II (figures 3 à 6). La figure III.25 représente la variation du courant enregistré à 600s à partir des courbes de la chrono-ampérométrie en fonction de la concentration de surfactant (SF1, SF2).



**Figure III.25.** Evolution de courant des plaques négatives en fonction de la concentration de surfactants (SF1, SF2) à des potentiels imposés.

Pour des potentiels imposés de -0.1, -0.3 et -0.5 V/ECS, les courbes de la figure III.25 montrent une évolution décroissante de l'intensité du courant en fonction de la concentration de surfactants (SF1, SF2). En comparant les différentes courbes, on note la même allure est obtenus et cela pour les deux surfactants étudiés.

Par contre, au potentiel imposé de 0 V/ECS, les courbes changent d'aspect et on observe que les courants enregistrés remontent en fonction de l'augmentation de la concentration en surfactant (SF1, SF2). L'augmentation du courant est liée au changement qui se passe sous la couche de PbSO<sub>4</sub> c'est-à-dire la formation des oxydes sous la couche de PbSO<sub>4</sub>.

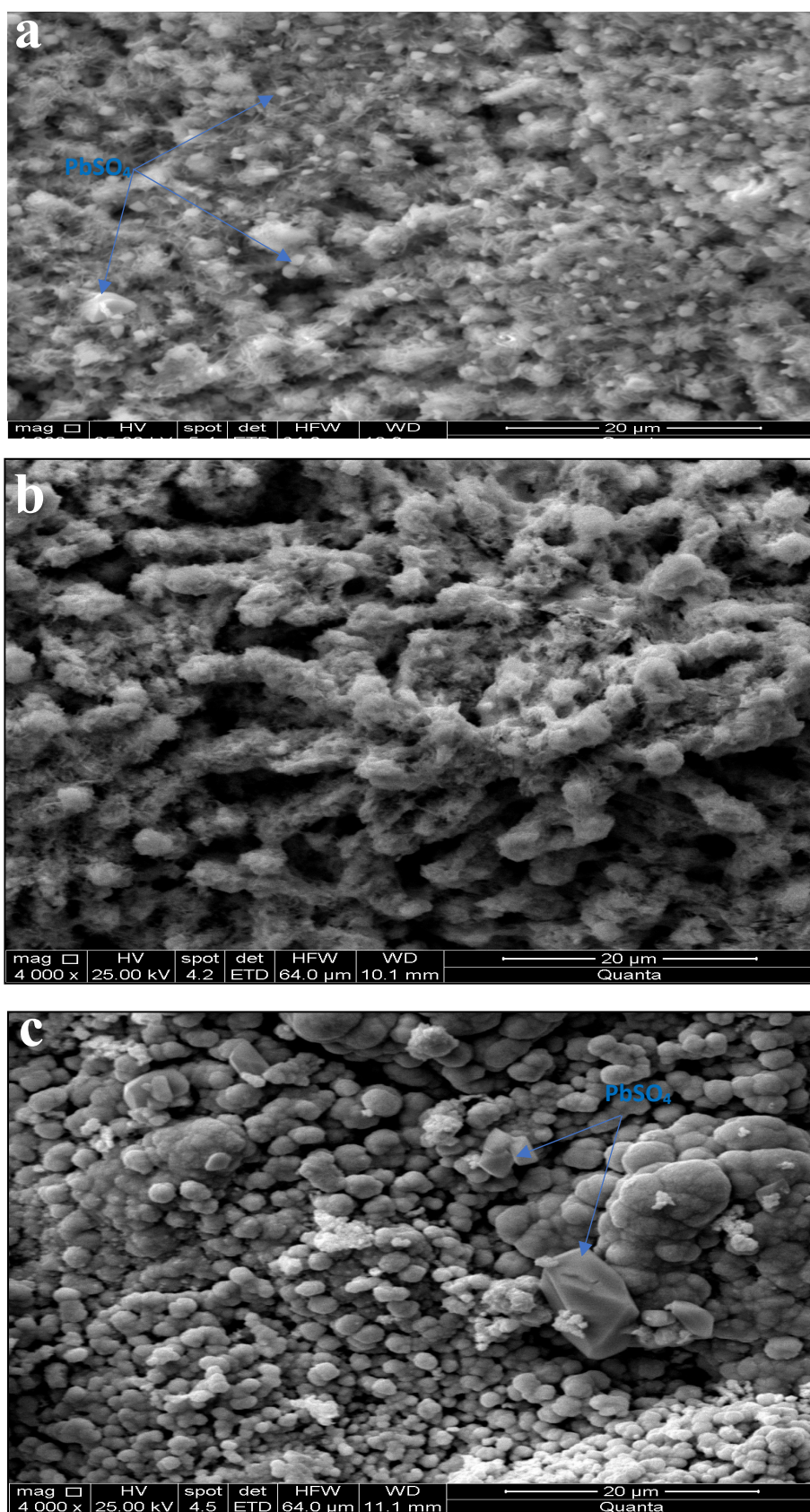
### III.1.3. Caractérisation des plaques négatives par Microscopie Electronique à Balayage

Pour confirmer les phénomènes obtenus par les méthodes électrochimiques, la morphologie et la croissance des cristaux de  $\text{PbSO}_4$  sur les plaques déchargées en absence et en présence de surfactants (SF1, SF2) ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les phases identifiées après cyclage pour chacune des électrodes correspondent essentiellement au plomb (Pb) et au sulfate de plomb ( $\text{PbSO}_4$ ). La figure III.26 représente les micrographies des plaques négatives déchargées en absence et en présence de surfactants (SF1, SF2).

En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M (figure III.26 (a)), on remarque la présence de plusieurs et de différentes formes de micro dimensionnelles particules de formes carrées, rondes et aiguilles, ces particules correspondent aux cristaux de sulfate de plomb. La structure de plomb spongieux montre la présence des micropores qui facilite le transfert de charge et des ions entre la matière active et la solution d'acide. La croissance de  $\text{PbSO}_4$  avec l'augmentation de nombre de cycle charge/décharge provoque la défaillance prématurée de la plaque négative.

En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M/ SF 1, la figure III.26 (b) montre la présence de plusieurs macropores avec une structure poreuse et homogène. Nous constatons l'absence des agrégats de sulfate de plomb sur la surface de la matière active négative. Il est clair que le  $\text{PbSO}_4$  est totalement réduit en présence de SF 1. La taille et la forme des particules sont totalement affectées en présence des molécules de SF 1. La matière active est composée de macropores uniformes et de particules régulières et bien définies. Il est évident que la plaque déchargée contient de nombreux pores fins qui provoquent une résistance mécanique appropriée sur la surface de la plaque déchargée pendant les cycles charge/décharge.

En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M/SF2, la figure III.26-C montre que, la plaque déchargée se compose principalement de micropores (pores fins) et des particules de forme sphérique sur la surface de la matière active. La taille des particules est homogène et uniforme. Il semble que les molécules des surfactants agissent sur la surface de l'électrode en modifiant la structure des cristaux de sulfate de plomb formé à la surface de l'électrode. Les molécules de surfactants empêchent le plomb et les ions de sulfate de former des cristaux de  $\text{PbSO}_4$  et par conséquent empêchent la croissance des cristaux de  $\text{PbSO}_4$  existant sur la surface de l'électrode.



**Figure III.26.** Micrographies des matières actives négatives après un cycle charge/décharge : (a) dans  $H_2SO_4$  à 0,5M, (b) dans  $H_2SO_4$  à 0,5M SF 1, (c) dans  $H_2SO_4$  à 0,5M/ SF 2.

### III.1.4. Caractérisation des matières actives négatives par DRX

La composition des phases cristallisées des matières actives négatives (MAN), ont été identifiées par DRX. Des échantillons des matières actives sont prélevés au milieu des électrodes négative, après un cycle charge/décharge dans les différentes solutions ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF1 ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF2), ensuite les matières actives obtenus ont été séchées et broyées afin d'obtenir des poudres fines, puis chaque poudre est mise en place sur un porte-échantillons métallique puis dans le diffractomètre.

La figure III.27 montre les diffractogrammes des matières actives négatives analysées. Les figures 8 à 10 Annexe 2, représentent le traitement des diffractogrammes obtenus. Les lignes de diffraction marquées de la figure III.27 se référer à (1 : Pb) ; (2 :  $\text{PbSO}_4$ ) ; (3 : PbO) ; (4 :  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), (5 :  $\text{PbO}_2$ ). La composition cristalline relative des matériaux actifs a été évaluée à partir de l'intensité relative des principales lignes de diffractions des rayon X des phases présentent dans chaque échantillon. L'intensité des lignes de diffraction caractéristiques de  $\text{PbSO}_4$  a été changée en présence de surfactants (figures III.27 (b) et (c)). La différence entre les lignes de diffraction sur les diffractogrammes de DRX obtenus montre la présence des cristaux de sulfate de plomb en présence des molécules de surfactants (SF 1, SF2). Par conséquent, l'orientation cristallographique a été modifiée par l'adsorption des molécules de surfactant en raison de la modification de l'énergie de surface métallique [3,40-43].

Le tableau III.10 représente la taille des particules en absence et en présence des molécules de surfactants (SF1, SF2). La taille des particules a été calculée à partir de l'équation de Scherrer [3,4, 44] de la ligne de diffraction de Pb.

**Tableau III.10.** Taille des particules après cycles charge/décharge des plaques négatives en l'absence et en présence de surfactants (SF1, SF2) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M

Système	Position de pic ( $2\theta^\circ$ )	Taille des particules ( $\text{Å}^\circ$ )
MAN/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ à 0,5 M	31.58	243
MAN/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ à 0,5 M/ SF 1	31.54	217
MAN/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ à 0,5 M/ SF 2	31,68	229

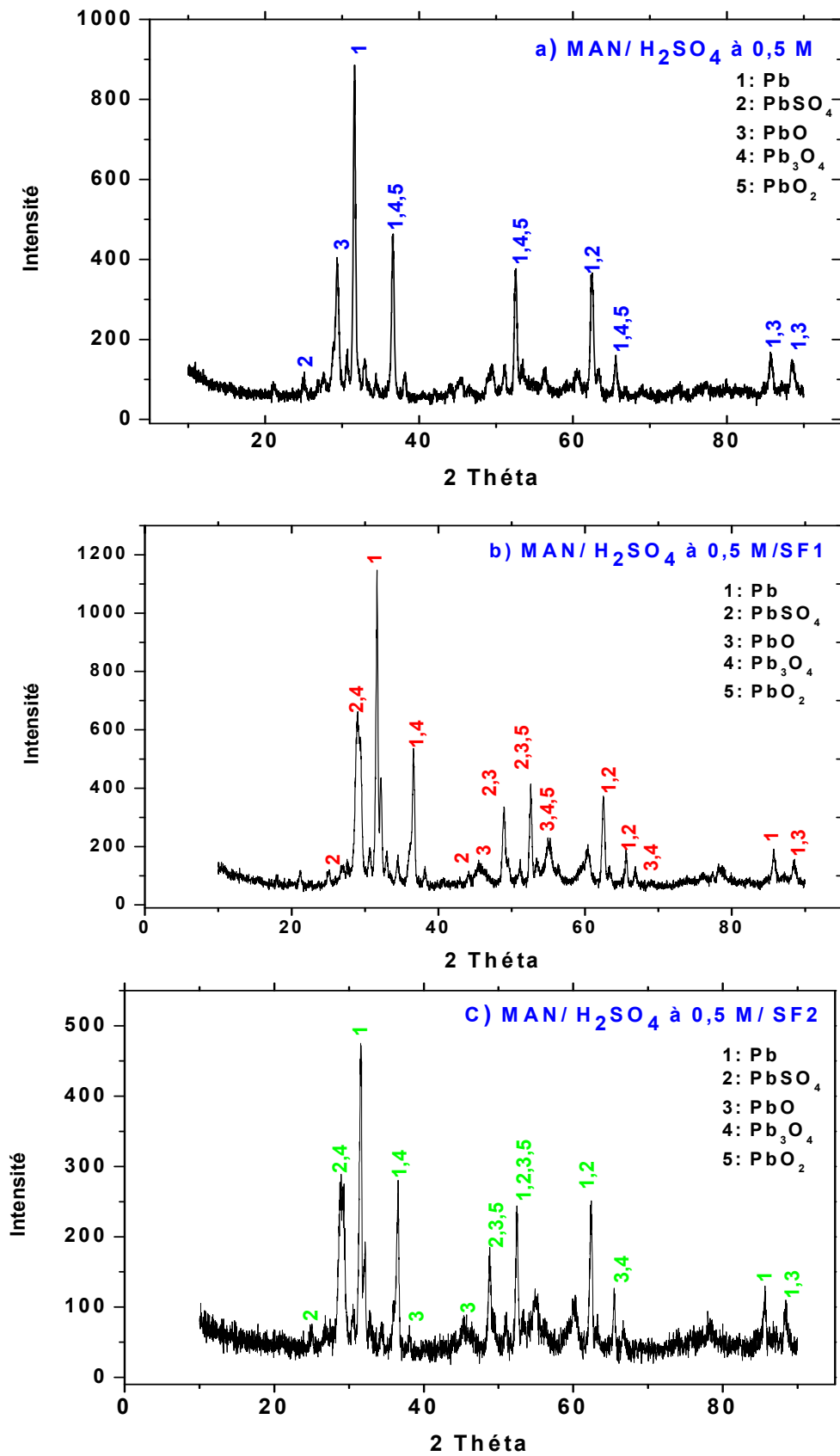


Figure III.27. Spectres de diffraction RX de la matière active négative : a) MAN/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M ; b) MAN/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/ SF1; c) MAN/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/SF2

Selon le tableau III.10, la taille des particules formées diminue dans l'ordre : MAN/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M < MAN/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF 2 < MAN/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF1. En absence et en présence des molécules de surfactants les diffractogrammes des poudres obtenues montrent la présence de PbSO<sub>4</sub> dans la composition. La perte de capacité des plaques est dû à la formation des cristaux de PbSO<sub>4</sub> avec des particules de taille plus grande. La conversion du plomb en sulfate de plomb est affectée par la présence des molécules de surfactants en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M en raison des changements d'intensité des lignes caractéristiques de diffraction des rayons X pour les cristaux de PbSO<sub>4</sub> et de la capacité électrochimique correspondante de ces poudres. Ainsi, l'amélioration du processus charge/décharge de la matière active négative peut être liée à la formation des cristaux de PbSO<sub>4</sub> modifiés à petite taille. Les petits cristaux sont facilement réduits.

---

## Partie III.2

*Effet des surfactants sur le  
comportement électrochimique des  
plaques positives*

---

### III.2.1. Introduction

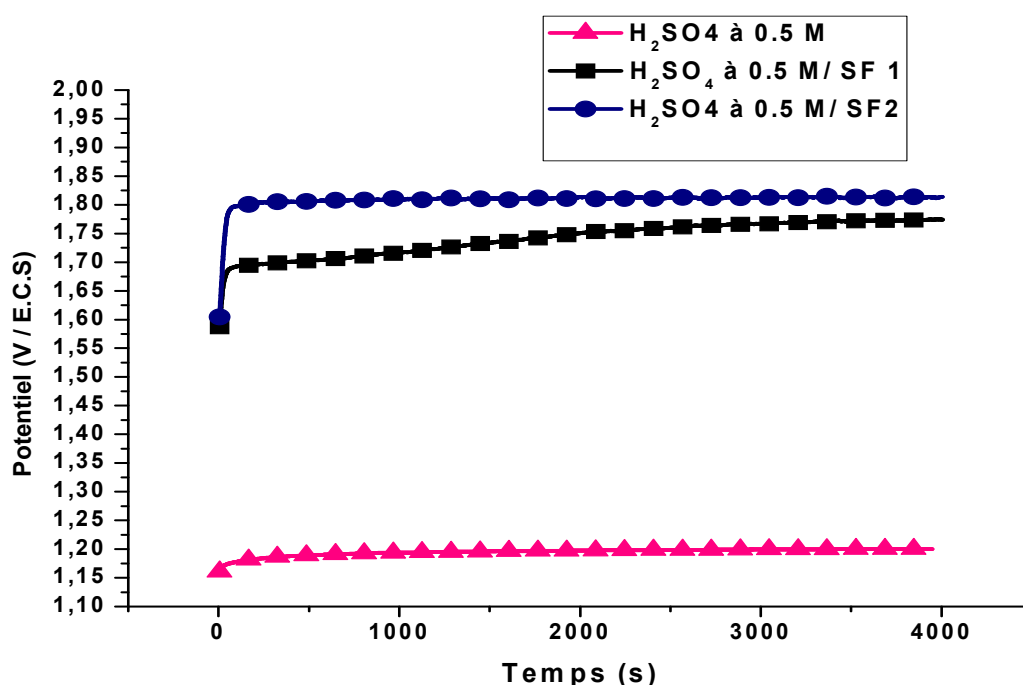
La matière active de l'électrode positive ( $\text{PbO}_2$ ) est obtenue à partir de la transformation chimique (murissage) et électrochimique (formation) d'une pâte composée essentiellement de plomb divalent. Mais les principaux inconvénients de l'utilisation de  $\text{PbO}_2$  comme matériau actif dans un système électrochimique sont : sa faible cyclabilité, sa puissance spécifique limitée et son faible pourcentage d'utilisation. Le  $\text{PbO}_2$  n'est utilisé qu'à 59 % au maximum [45, 46]. Plusieurs additifs ont été utilisés afin, d'augmenter les performances électrochimiques de la matière active positive en améliorant la conductivité ionique, en favorisant l'accès de l'électrolyte au matériau actif ou en augmentant la conductivité électrique [47-50].

Dans ces travaux l'amélioration de la matière active positive a été étudiée afin d'augmenter la performance de la batterie plomb-acide en termes de puissance et d'énergie. La clé de cette amélioration est de transformer une surface passivable sensible à la corrosion par une surface active électrochimiquement avec une bonne affinité de conduire le courant, c'est-à-dire rendre le  $\text{PbO}_2$  conducteur par la diminution de  $\text{PbSO}_4$  irréversible formé sur la surface de la matière active. Ce travail focalise sur la modification de l'électrolyte de la batterie par l'ajout de surfactants (SF1, SF2), afin d'améliorer la circulation des charges au cœur du matériau actif et de diminuer le phénomène d'agglomération des particules de  $\text{PbO}_2$  lors des réactions électrochimiques au cours des cycles charge/décharge. Cette stratégie consiste à augmenter la conductivité électronique en surface des particules en présence de surfactants dans l'électrolyte qui sont électrochimiquement stables dans les conditions d'utilisations de la batterie plomb-acide. Après l'ajout de surfactant, le film de  $\text{PbSO}_4$  formé doit être poreux aux ions sulfates, et ne doit pas recouvrir entièrement la surface du matériau actif afin, d'autoriser les transformations redox entre le  $\text{PbO}_2$  et le  $\text{PbSO}_4$  en milieu acide. Le film de  $\text{PbSO}_4$  permettrait d'obtenir deux effets : le maintien de la conductivité électrique et la limitation de l'agglomération des particules de  $\text{PbO}_2$  lors des cycles charge/décharge.

### III.2.2. Etude électrochimique des plaques positives

#### III.2.2.1. Potentiel libre des plaques positives

Avant de commencer les principaux tests électrochimiques sur les plaques positives, on a procédé à la mesure de potentiel libre afin de vérifier l'état ou le niveau de charge des plaques positives. La figure III.28 représente le potentiel libre des plaques positives étudiées en absence et en présence des surfactants en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M. Les valeurs du potentiel enregistrées à 4000 s après un certain nombre de mesures sont regroupées dans le tableau III.11.



**Figure III.28.** Potentiel libre des plaques positives en absence et en présence de surfactants en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M

En présence des molécules de SF 2 en milieu acide sulfurique, le potentiel des plaques se déplace vers des valeurs plus anodiques, comparé au milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF1. Par contre en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 le potentiel des plaques est plus négatif. Les surfactants étudiés favorisent la stabilisation et la formation de  $\text{PbO}_2$ . Les valeurs du potentiel enregistrées (tableau III.11) confirment que le potentiel des plaques reste dans le domaine de formation de la matière active positive ( $\text{PbO}_2$ ).

**Tableau III.11.** Valeurs du potentiel libre de la plaque positive en absence et en présence de SF 1 et SF 2

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] / [SF]	Potentiel (V/ ECS)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M	1.20 ± 20 mV
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M / SF 1	1.77 ± 20 mV
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M / SF 2	1.81 ± 20 mV

### III.2.2.2. Voltammétrie cyclique

#### III.2.2.2.1. Influence de la concentration des surfactants sur les réactions d'oxydo-réductions de la MAP

Des tests de la voltammétrie cyclique ont été effectués dans le but d'étudier l'effet des molécules de surfactants (SF 1, SF 2) sur le courant et le potentiel des pics des réactions d'oxydo-réductions de la matière active positive. Le potentiel initial correspond au potentiel de 0 V, le balayage a été effectué vers les potentiels les plus anodiques jusqu'à atteindre le potentiel limite de fonctionnement qui correspond au potentiel d'oxydation de l'électrolyte ( $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \approx 2 \text{ V/ECS}$ ). Cette oxydation conduit à la formation d'oxygène et est accompagnée par une brusque augmentation du courant anodique. Le balayage a été stoppé à 0 V/ECS, la vitesse de balayage en potentiel est de 5 mV/s. Ces tests de la voltammétrie cyclique ont été lancés sur une électrode de PbO<sub>2</sub> dans les différentes solutions (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF 1, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF 2).

Après un cycle charge/décharge de PbO<sub>2</sub>, les voltampérogrammes obtenus sont représentés sur la figure III.29. Le tableau III.12 regroupe les valeurs du courant et du potentiel des pics enregistrés.

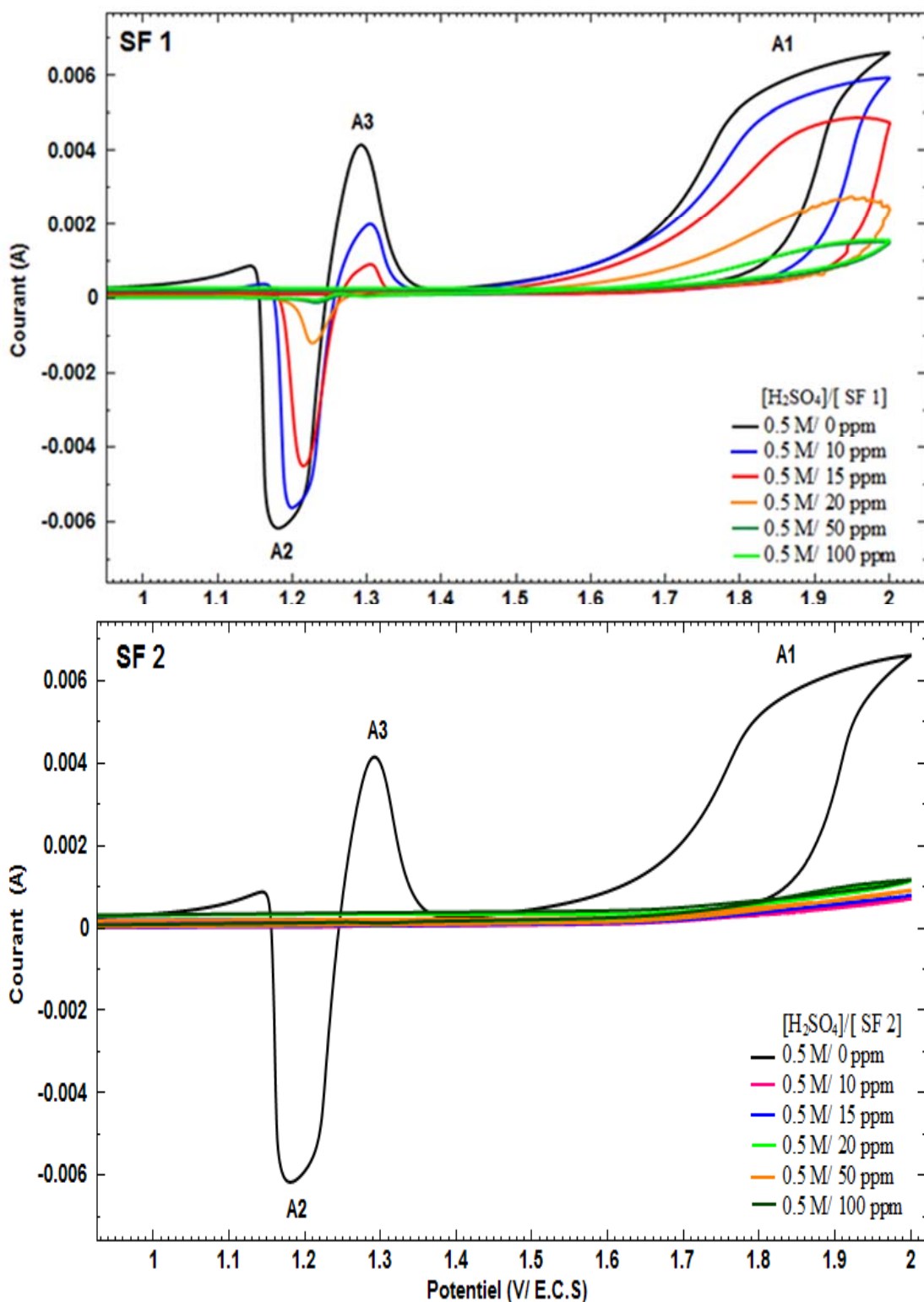


Figure III.29. Voltampégrammes de  $\text{PbO}_2$  en absence et en présence de surfactants (SF 1, SF 2), avec une vitesse de balayage de 5 mV/s.

Pour tous les systèmes testés, deux courants cathodiques ont été observés dont les valeurs absolues diminuent avec l'augmentation de la concentration en surfactant (SF1, SF2). Le même phénomène est observé lors du balayage anodique pour des courants positifs. Le courant de pic anodique A1 observé sur les voltampérogrammes (figure III.29) correspond au courant lié à l'oxydation de PbSO<sub>4</sub> au  $\alpha$  et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (pic A1) [51,52]. Par contre au balayage cathodique du potentiel les pics observés correspondent respectivement à la réduction de PbSO<sub>4</sub> à partir de  $\alpha$  et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (pic A2) [52-54] et à la formation de PbO (pic A3) [55]. Au balayage plus élevé du potentiel, la formation de PbSO<sub>4</sub> (figure III.29, Pic A1) se produit simultanément avec le dégagement de l'oxygène [55].

**Tableau III.12.** Potentiel et le courant des pics d'oxydo-réduction de la MAP en absence et en présence de surfactant (SF 1, SF 2).

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]/[ SF ]	Formation de PbO (Pic A3)		Transition de $\alpha$ - PbO <sub>2</sub> et $\beta$ -PbO <sub>2</sub> à PbSO <sub>4</sub> (Pic A2)		Transition de PbSO <sub>4</sub> à $\alpha$ - PbO <sub>2</sub> et $\beta$ -PbO <sub>2</sub> à (Pic A1)	
	E (V)	I (mA)	E (V)	I (mA)	E (V)	I (mA)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M	1.30	3.80	1.18	-6.11	1.98	6.40
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M /10 ppm SF 1	1.30	1.79	1.20	-5.53	1.97	5.91
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M /15 ppm SF 1	1.30	0.80	1.21	-4.41	1.96	4.90
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M /20 ppm SF 1	1.31	0.21	1.22	-1.10	1.96	2.72
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M /50 ppm SF 1	-	-	1.23	-8.42	1.95	1.51
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M /100 ppm SF 1	-	-	-	-	1.99	1.50
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M /10 ppm SF 2	-	-	-	-	1.97	0.71
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M /15 ppm SF 2	-	-	-	-	1.97	0.83
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M /20 ppm SF 2	-	-	-	-	1.96	1.21
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M /50 ppm SF 2	-	-	-	-	1.95	0.94
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M /100 ppm SF 2	-	-	-	-	1.99	1.19

La présence des molécules de surfactants (SF1, SF2) en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M, affecte les réactions d'oxydo-réductions de PbO<sub>2</sub> et le dégagement de l'oxygène.

Avec l'augmentation de la concentration en surfactant (SF1, SF2), les courants des pics anodiques et cathodiques diminuent constamment (figure III.29 ; tableau III.12). Ces courants sont directement proportionnels aux concentrations de surfactants (SF1, SF2), ce qui suppose qu'avec l'augmentation de la concentration en surfactant moins de matériau actif de PbO<sub>2</sub> et d'ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> interviennent dans les réactions électrochimiques d'où le

recouvrement de la surface de l'électrode par les molécules organiques de surfactant ou l'adsorption des molécules de surfactants sur les sites actifs de  $\text{PbO}_2$ . Un blocage ou un retard temporaire des réactions d'oxydo-réductions se produit (Figure III.29 ; pics : A1, A2, A3). La présence des surfactants en milieu acide sulfurique empêche l'électrolyte et la matière active de former des cristaux de  $\text{PbSO}_4$ . Pour confirmer ou infirmer ce phénomène nous avons lancé le test de la voltammétrie à plusieurs nombres de cycles (§ III.2.2.2.2).

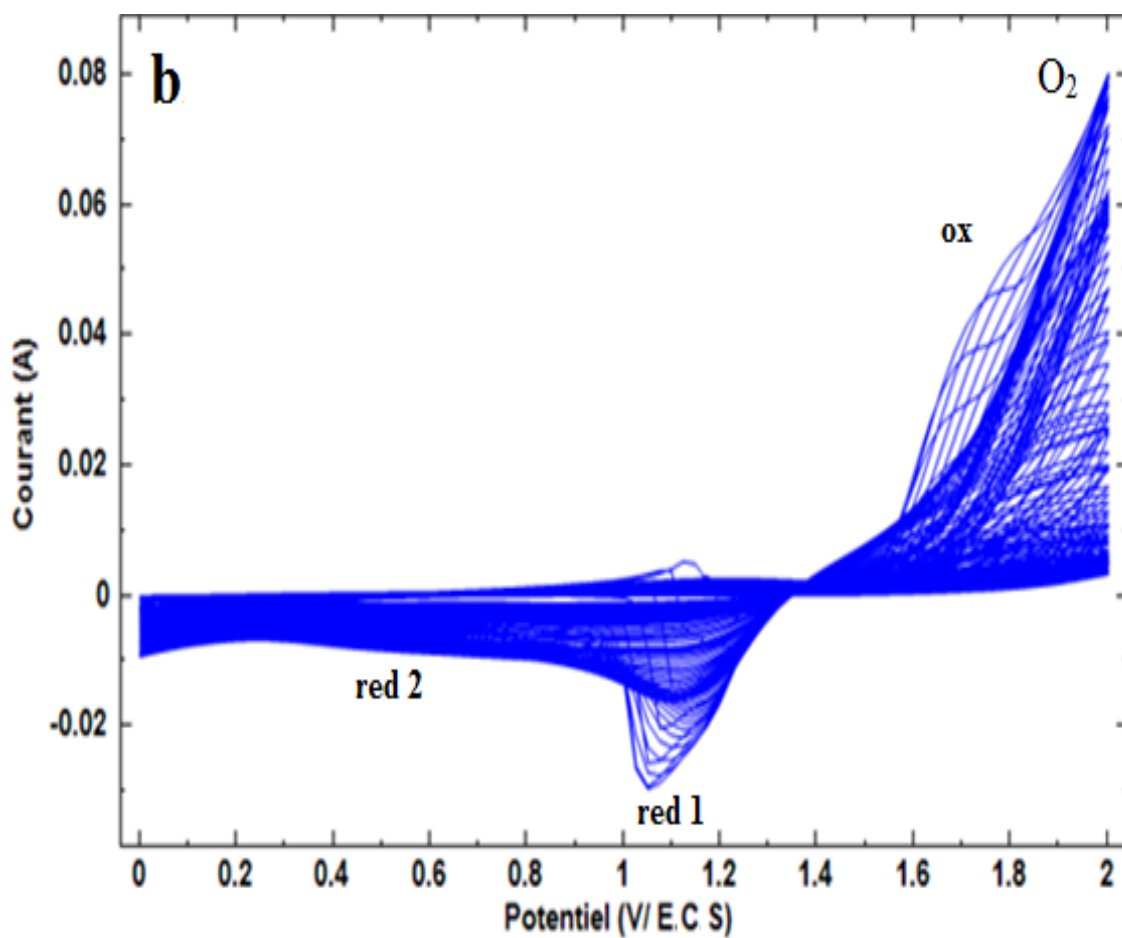
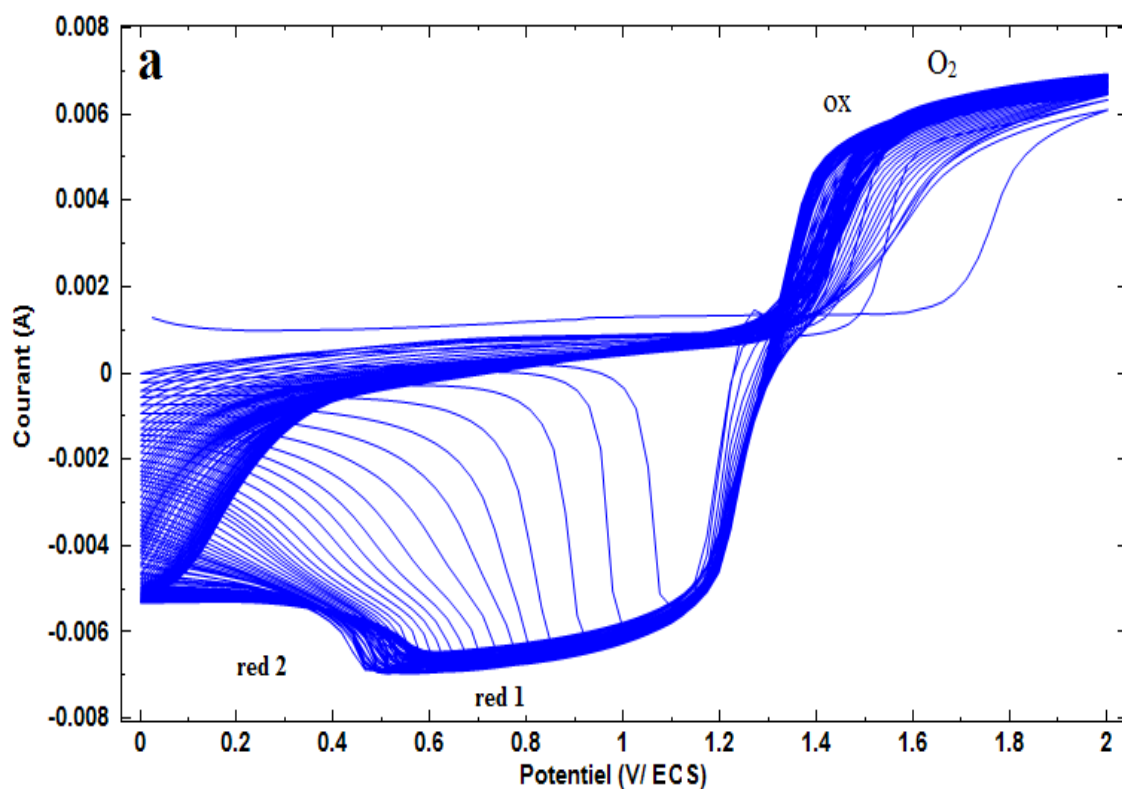
#### III.2.2.2.2. Stabilité de $\text{PbO}_2$ en cycle charge/décharge

Afin de tester la stabilité de  $\text{PbO}_2$  en cycle charge/décharge, les différents systèmes étudiés ( $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M ;  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M/SF 1 à 100 ppm ;  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M/SF2 à 100 ppm) ont été testés par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 10 mV/s entre 0 et 2 V/ECS. Les voltampérogrammes obtenus sont représentés sur la figure III.30.

Pour chacun des systèmes testés, au balayage anodique du potentiel un seul pic est observé qui correspond à la transition de  $\text{PbSO}_4$  au  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  et  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ . Au balayage cathodique du potentiel la réaction inverse est observée, la transition de  $\alpha$  et  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  au  $\text{PbSO}_4$ .

Pour le système  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M, cycle après cycle, les courants anodiques et cathodiques des pics augmentent puis se stabilisent jusqu'à la fin de cyclage. Ce phénomène est expliqué par une diminution de la masse active de  $\text{PbO}_2$  qui intervient dans les réactions d'oxydo-réductions.

En présence des molécules de surfactants (SF1 ou SF 2) en milieu acide, cycle après cycle les courants anodiques et cathodiques augmentent constamment comparés au système  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M (figure III.30). Les courants enregistrés lors du balayage en potentiel sont directement proportionnels aux nombres de charges des réactions d'oxydation et de réduction. Ce qui suppose qu'au cours du cyclage de plus en plus de matériau actif de  $\text{PbO}_2$  intervient dans les réactions électrochimiques, de nouvelles surfaces, ou de nouvelles interfaces solide/électrolyte sont créés. L'augmentation de la surface accessible par l'électrolyte implique une augmentation de la proportion de matériau transformé, soit une augmentation du nombre de charges mobilisées dans ces réactions redox ce qui conduit à un courant enregistré plus important [56].



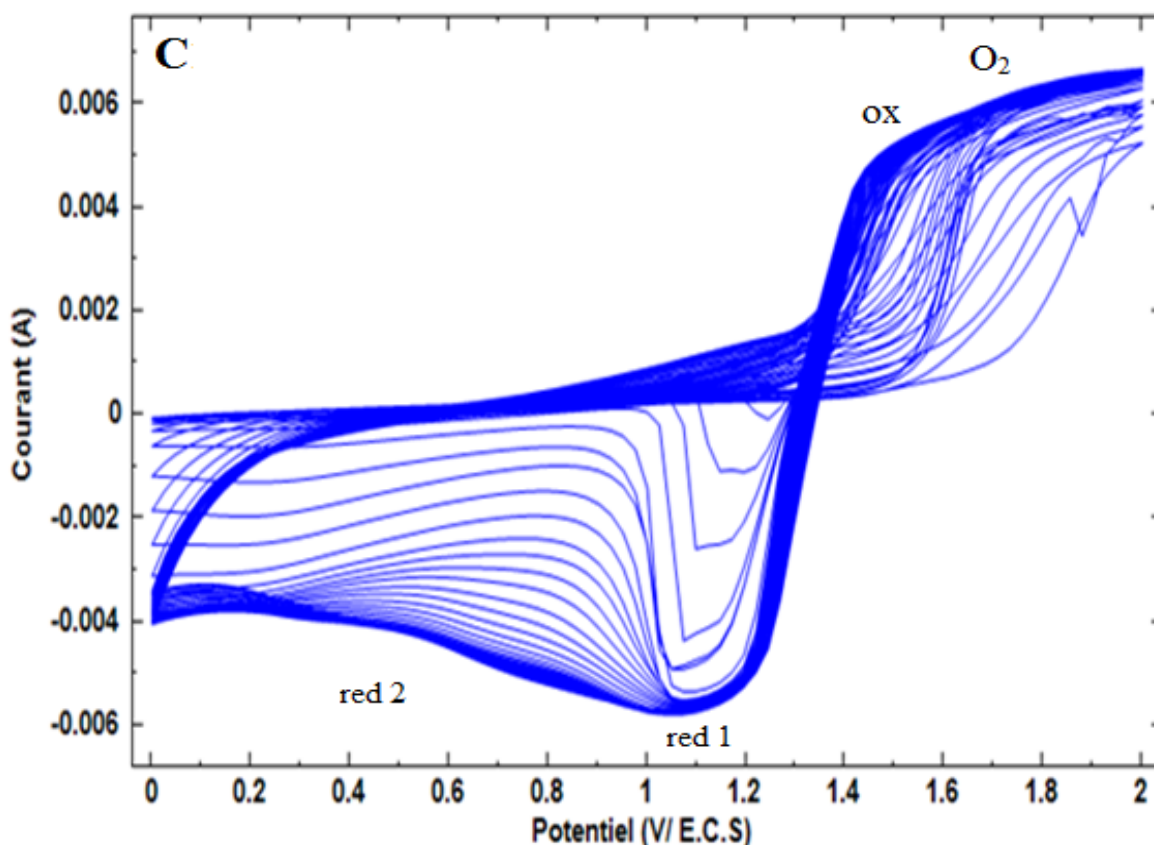


Figure III. 30. Voltampérogrammes cycliques : a)  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M ; b)  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/ SF 1 à 100 ppm ; c)  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à ,5M/ SF 2 à 100 ppm.

### III.2.2.2.3. Décomposition des réactions électrochimiques lors de la décharge des électrodes

En regardant plus attentivement les voltamogrammes de  $\text{PbO}_2$  obtenus (figure III.30), on observe que le pic du courant associé à la réaction de réduction du  $\text{PbO}_2$  en  $\text{PbSO}_4$  peut être décomposé en deux pics correspondant à deux phénomènes électrochimiques distincts (figure III.30 ; red1, red 2). Cette observation a été constatée systématiquement pour chacun des systèmes testés en présence et en absence de surfactants (SF1, SF2). Dans la littérature ce phénomène est expliqué de deux façons : le  $\text{PbO}_2$  formé consiste en un mélange de phase  $\alpha\text{-PbO}_2$  et  $\beta\text{-PbO}_2$ . Cycle après cycle, les plus petites cristallites vont se réduire préférentiellement en  $\text{PbSO}_4$ . Puis lors de l'oxydation suivante, le  $\text{PbSO}_4$  formé s'oxyde à son tour en  $\beta\text{-PbO}_2$ , ce qui implique que le dioxyde de plomb qui cristallise dans la phase  $\alpha\text{-PbO}_2$  diminue alors que la proportion de la phase  $\beta\text{-PbO}_2$  augmente avec le nombre de cycles.

Le pic de plus haut potentiel correspond à la phase  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> et augmente avec le nombre de cycles. Tandis que le pic de plus faible valeur de potentiel diminue au cours du cyclage de l'électrode. Ces phénomènes expliquent le dysfonctionnement prématuré des batteries plomb-acide dont la cause serait une transformation trop rapide de la phase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> du matériau actif en  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> [26,57,58].

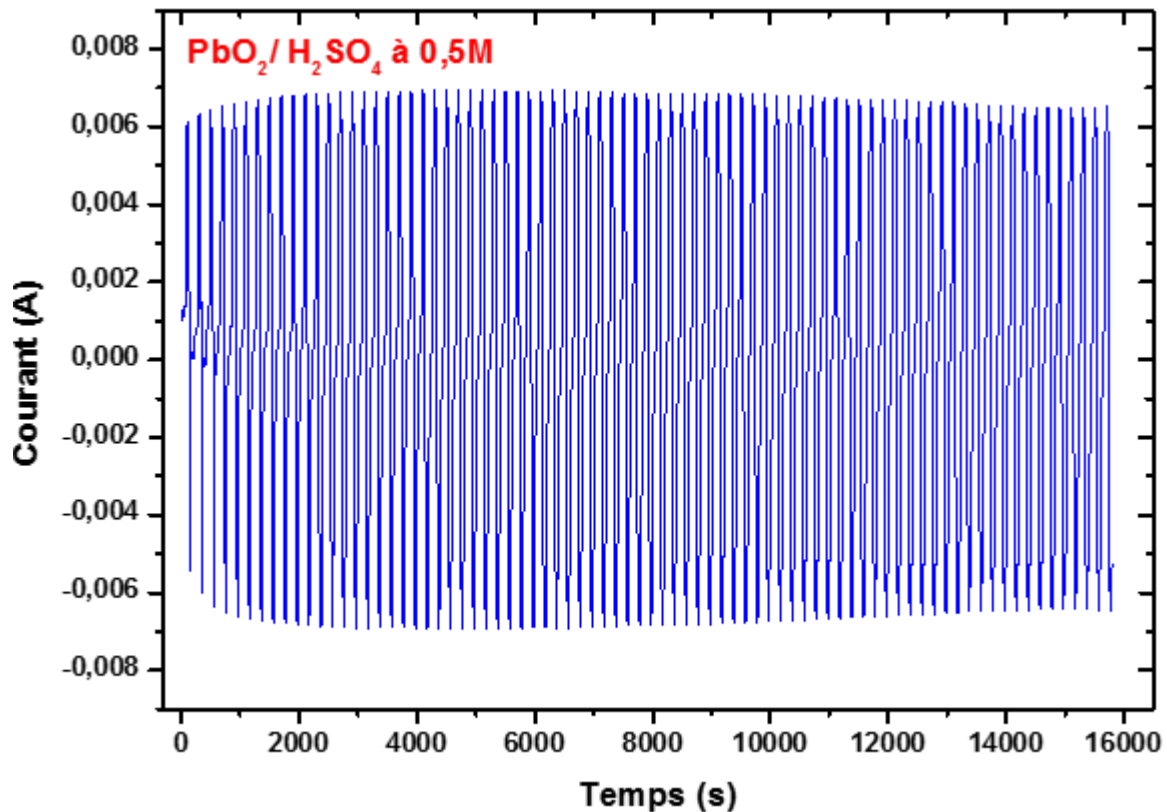
D'autres auteurs [59,60] ont aussi observé ce phénomène que ce soit pour du PbO<sub>2</sub> diphasiques ( $\alpha$  et  $\beta$ ) ou pour du PbO<sub>2</sub> constitué uniquement de la phase  $\beta$ . Étant donné que la phase  $\alpha$  n'a pas été détectée dans tous les cas, il est peu probable que le pic observé aux plus fortes valeurs de potentiel soit lié à la transformation de la phase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> en la phase  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

Devilliers et al. [59] expliquent que le pic observé à un potentiel plus élevé est lié à la réaction de réduction de PbO<sub>2</sub> à PbSO<sub>4</sub>, issu de l'oxydation du PbSO<sub>4</sub> au cycle précédent (Red1, figure III.30.). Tandis que le pic observé à un potentiel plus faible correspond à la réduction en PbSO<sub>4</sub> du PbO<sub>2</sub> n'étant pas intervenu dans les précédentes réactions électrochimiques (Red 2, figure III.30). Le pic à bas potentiel correspond ainsi au PbO<sub>2</sub> original, soit aux nouvelles surfaces de PbO<sub>2</sub> découvertes au fur et à mesure du cyclage et de la réorganisation du matériau actif à la surface de l'électrode.

Dans notre cas, ce phénomène est bien visible sur les voltamogrammes obtenus en présence des molécules de surfactants (SF1, SF2) en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M. On retient préférentiellement l'hypothèse établie par Devilliers et al. [59]. Ce qui suggère que la présence de surfactant (SF1, SF 2) en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M n'intervient pas seulement comme additif qui augmente la conductivité de PbO<sub>2</sub> mais semble inhiber le phénomène d'agglomération de particules et défavorise l'isolation de matériau actif.

Afin, de mieux comprendre le comportement et la stabilité de PbO<sub>2</sub>, nous avons enregistré les courbes de variation du courant en fonction de temps à l'aide de logiciel NOVA 1.7 pour les trois systèmes testés (PbO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ; PbO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M/ SF1; PbO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M/ SF2). Pour chaque système, l'électrode est cyclée 100 fois entre 0 et 2 V/ECS dans l'acide

sulfurique à 0,5 M avec une vitesse de 10 mV/s. Les figures III.31 et III.32 représentent les courbes obtenus.

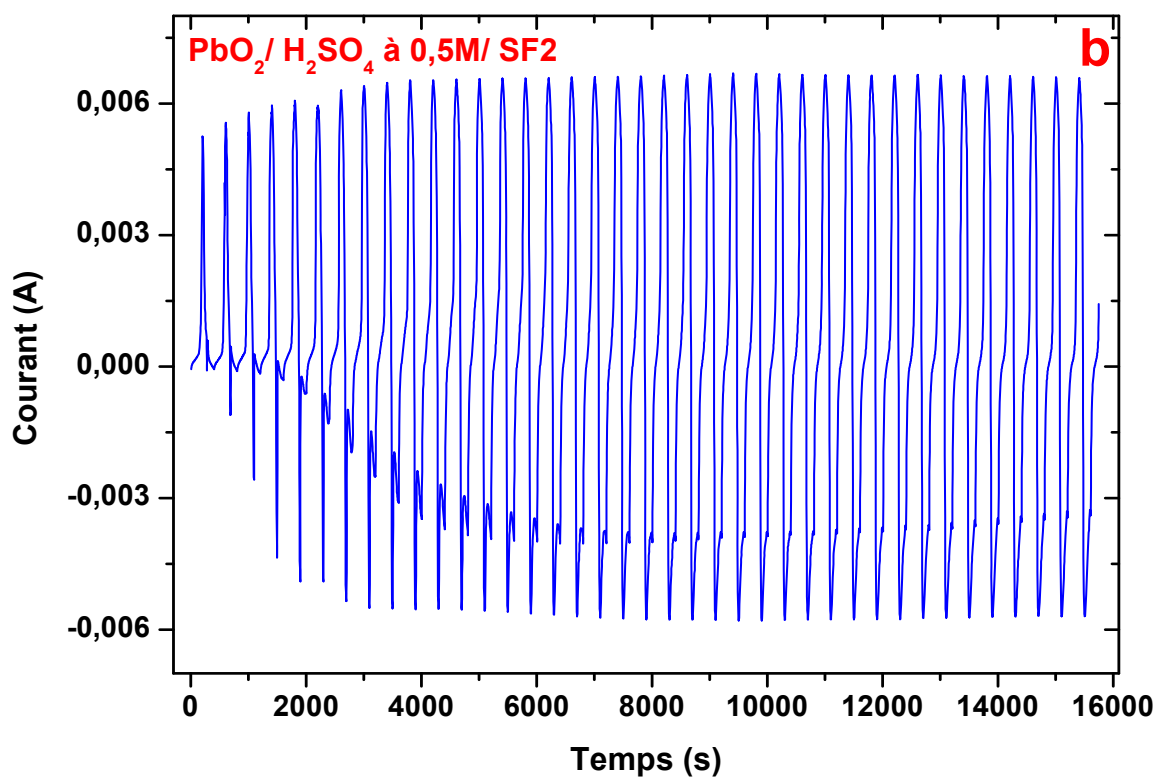
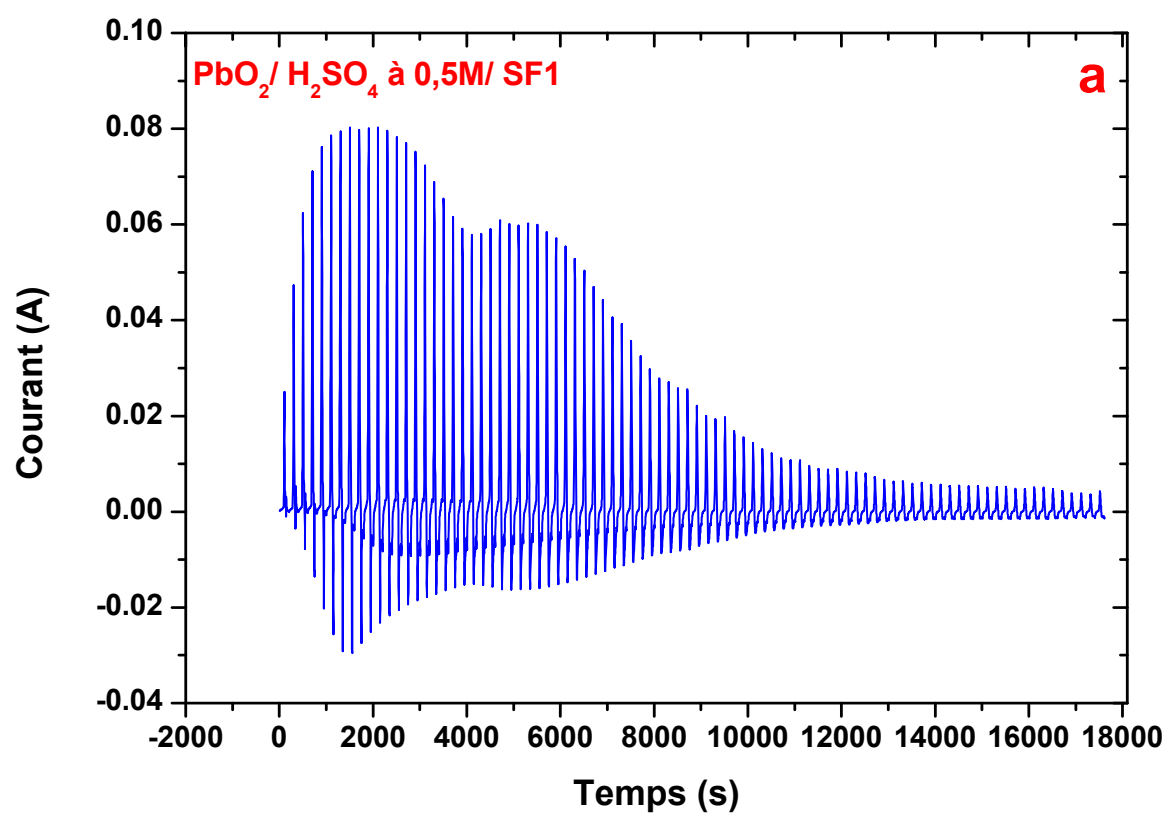


**Figure III. 31.** Variation de courant en fonction de temps de système  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M

Les résultats des courants anodiques et cathodique de système  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M (Figure III.31) sont stable en fonction de temps. La distance entre les courants des pics anodiques ou cathodiques est très faible. Ceci est certainement lié à la croissance et à la stabilité de la couche de  $\text{PbSO}_4$  formée sur la surface de  $\text{PbO}_2$ .

Pour le système  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SF1}$  (Figure III.32-a), les courants anodiques et cathodique sont plus grandes, et on remarque des fluctuations dans les valeurs des courants anodiques et cathodiques. Ceci confirme que la couche de  $\text{PbSO}_4$  est discontinue et les sites de  $\text{PbO}_2$  sont temporairement bloqués par les molécules de SF1.

Pour le système  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SF2}$  (Figure III.32-b), les courants anodiques et cathodique sont stables en fonction de temps comparé au système  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SF1}$ . Mais pour ce système la distance entre les pics anodiques ou entre les pics cathodiques est plus grande. Ceci indique que la taille des particules est plus faible et la surface spécifique est plus grande. Ce résultat sera confirmé par l'analyse de diffraction des rayons X.



**Figure III. 32.** Variation de courant en fonction de temps des systèmes :

a) PbO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /SF1 ; b) PbO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /SF2.

### III.2.2.2.5. Capacité de PbO<sub>2</sub> déduit à partir de la réduction du PbO<sub>2</sub> à PbSO<sub>4</sub>

La capacité de PbO<sub>2</sub> a été déduite à partir de la réduction de PbO<sub>2</sub> en PbSO<sub>4</sub>. À chaque cycle est associée une quantité de charge liée à la réduction de PbO<sub>2</sub> en PbSO<sub>4</sub> qui correspond à la décharge d'une électrode de PbO<sub>2</sub> dans une batterie plomb-acide.

Lorsque les mesures sont effectuées en voltammétrie cyclique, cette charge dépend de l'intensité mesurée et de la vitesse de balayage en potentiel à laquelle est soumise l'électrode (équation 28). Cette quantité est visualisée sur le voltamogramme par l'aire délimitée par la courbe  $I = f(E)$  et l'axe des abscisses ;  $I = 0$  (figure III.30)

Le calcul de la quantité de charge associée à la réduction de PbO<sub>2</sub> en PbSO<sub>4</sub> est réalisé pour un balayage cathodique sur un intervalle de 1,3 V. Alors selon l'équation 29, la décharge Q (mA.h/g) est proportionnelle à la capacité C (F/g) de l'électrode d'un facteur 3,6. La capacité théorique du PbO<sub>2</sub>, si la totalité du matériau actif participe aux réactions électrochimiques, est indiquée aux équations 30 et 31, soit 224 mA.h/g ou 807 C/g [26,58].

*Calcul de la charge*

$$Q \text{ (m A. h)} = \frac{1}{v} \int_{v_1}^{v_2} I. dE \quad \text{Eq.28}$$

*Calcul de la capacité*

$$C \text{ (F)} = \frac{Q \text{ (C)}}{\Delta E \text{ (V)}} = \frac{Q \text{ (A.S)}}{\Delta E \text{ (V)}} = \frac{Q \text{ (mA.h)}}{3.6 \cdot \Delta E \text{ (V)}} \quad \text{Eq.29}$$

*Calcul de la charge théorique lors de la réduction de PbO<sub>2</sub>*

$$Q_{\text{PbO}_2}^{\text{Théorique}} = \frac{ne^- \cdot F}{3.6 \cdot M_{\text{PbO}_2}} = \frac{2 \cdot 96487}{3.6 \cdot 239.2} = 224.09 \text{ mA. h/g} \quad \text{Eq.30}$$

$$Q_{\text{PbO}_2}^{\text{Théorique}} = \frac{ne^- \cdot F}{M_{\text{PbO}_2}} = \frac{2 \cdot 96487}{239.2} = 806.75 \text{ C/g} \quad \text{Eq.31}$$

Avec :  $F = 96487 \text{ A.s}$  : constante de Faraday ;  $ne^- = 2$  : le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction de réduction de PbO<sub>2</sub> en PbSO<sub>4</sub> ; et  $M_{\text{PbO}_2} = 239,2 \text{ g/mol}$  : la masse molaire de PbO<sub>2</sub>.

La figure III.33 représente la variation de la charge en fonction du nombre de cycles pour les trois systèmes étudiés (PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M ; PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/ SF1; PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/ SF2).

Avant de détailler les résultats obtenus deux commentaires s'imposent :

- Les voltampérométries cycliques ont été réalisées à une vitesse de 10 mV/s. Cette vitesse ne permet pas d'atteindre un taux maximal de transformations électrochimiques du matériau actif, puisque les réactions de transformation de PbO<sub>2</sub> sont des réactions lentes.
- Les valeurs de charge ou de capacité par cm<sup>2</sup> sont normalisées à la surface de l'électrode de PbO<sub>2</sub> et non à la surface spécifique de PbO<sub>2</sub>.

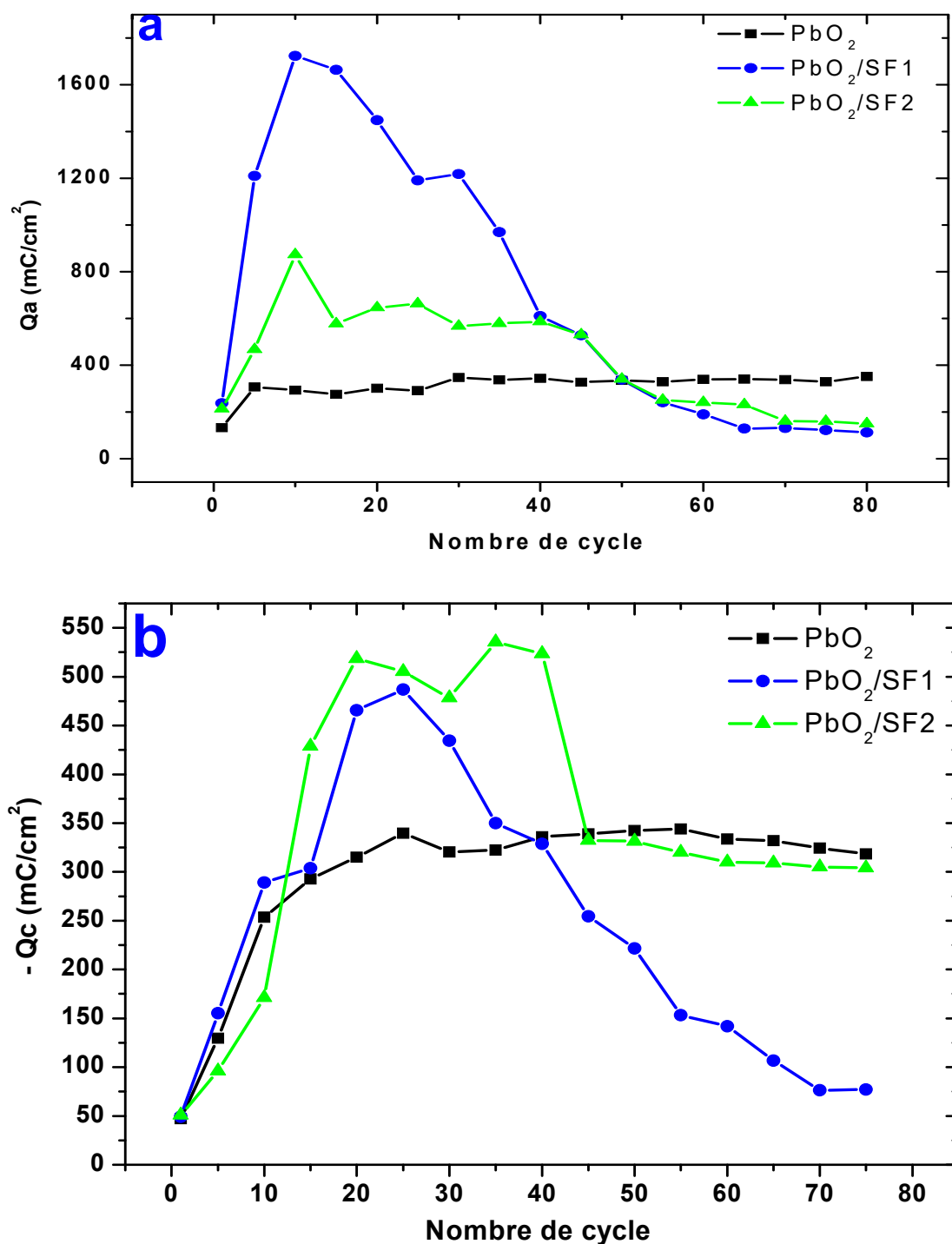
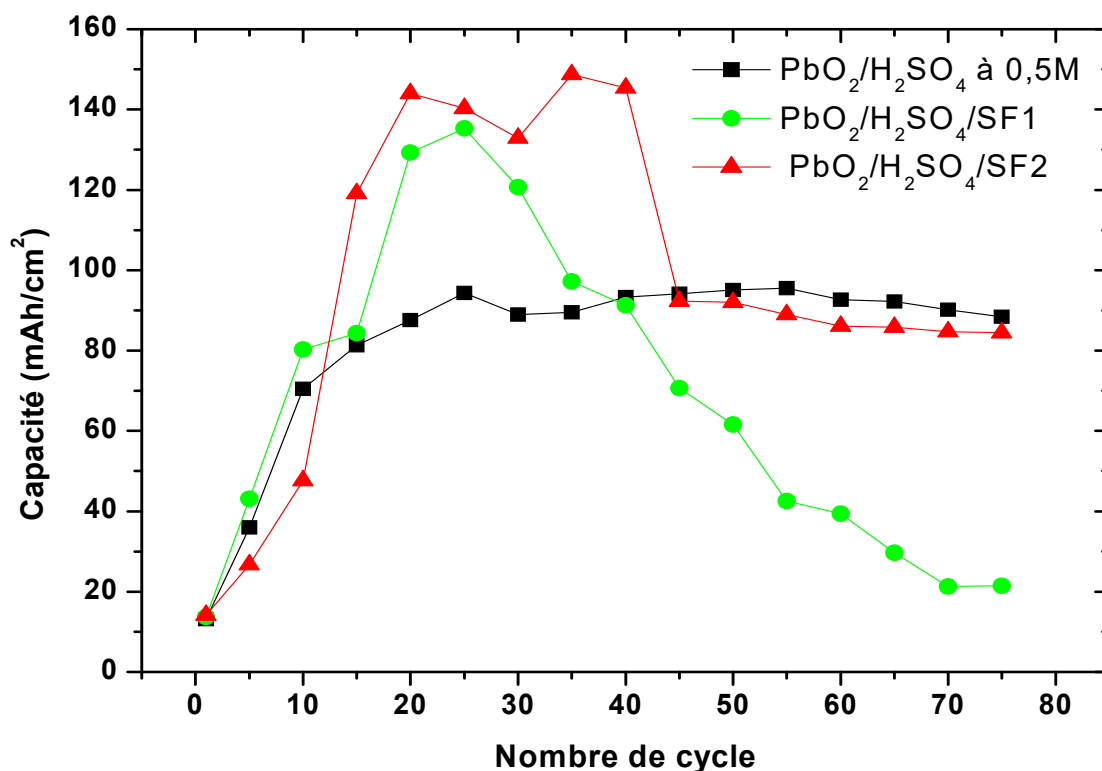


Figure III.33. Charges mesurées en fonction de nombre de cycle des systèmes étudiés :  
 a) Charge anodique ( $Q_a$ ) ; b) Charge cathodique ( $Q_c$ )

En fonction de nombres de cycle, la figure III.33-a montre que la charge anodique de  $\text{PbO}_2$  en présence de SF1 ou de SF2 est plus grande comparée au système  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M. Ceci est lié à la création des nouvelles surfaces de  $\text{PbO}_2$  en augmentant le nombre de cycle charge/décharge. Le même phénomène est observé pour la charge cathodique. La réduction

de  $\text{PbO}_2$  en  $\text{PbSO}_4$  la plus grande est marqué en présence de SF1 et de SF 2. La diminution de les charges anodiques et cathodiques est due au blocage des sites de  $\text{PbO}_2$  par les molécules de surfactants. La capacité de  $\text{PbO}_2$  pour les trois systèmes pour certain nombre de cycles a été obtenue (Figure III.34).



**Figure III.34.** Capacité mesurée lors de la réduction du  $\text{PbO}_2$  en  $\text{PbSO}_4$ , en absence et en présence de surfactants (SF1, SF2).

Concernant la capacité de  $\text{PbO}_2$ , en première observation, le matériau actif de  $\text{PbO}_2$  dans le milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M sa capacité augmente légèrement pour les premiers cycles puis se stabilise. Ceci explique la stabilité du film de  $\text{PbSO}_4$  formé sur la surface de  $\text{PbO}_2$ . Pour le système  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF1 on remarque que la capacité augmente pour les premiers cycles puis diminue pour se stabilise à partir de 70<sup>ème</sup> cycle. Le même phénomène est observé pour le système  $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF2, sa capacité augmente puis diminue pour se stabilise à partir de 40 cycles.

En deuxième observation les capacités maximales que peuvent fournir les matières actives positives dans les différents milieux (Figure III.34) au bout de 75 cycles de charge/décharge sont :

- Le matériau de la plaque positive présente une capacité de 95,55 mA.h/cm<sup>2</sup> pour une électrode de PbO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M.

-135,27 mA.h/cm<sup>2</sup> pour une électrode de PbO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/ SF 1.

- Pour le même nombre de cycles, en présence de surfactant SF 2, l'électrode de PbO<sub>2</sub> a une capacité supérieure à celle de l'électrode de PbO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF1 (148.72 mA.h/cm<sup>2</sup>). En présence de surfactants (SF1, SF2), Le matériau actif de PbO<sub>2</sub> permet d'atteindre des capacités supérieures à celle de PbO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M.

#### **III.2.2.2.5 Influence de la vitesse de balayage**

Afin de suivre l'influence de la vitesse de balayage en potentiel sur les réactions d'oxydo-réduction de PbO<sub>2</sub> on a lancé des voltampérogrammes sur l'électrode de PbO<sub>2</sub> en absence et en présence de surfactants (SF1, SF 2) aux différentes vitesses de balayage (5, 10, 20, 30, 50) sur un domaine de balayage en potentiel de 1 à 2 V/ECS. La figure III.35 représente les voltampérogrammes cycliques obtenus. Quel que soit le système étudié, avec l'augmentation de la vitesse de balayage le courant des pics liés à l'oxydation et à la réduction de PbO<sub>2</sub> diminue.

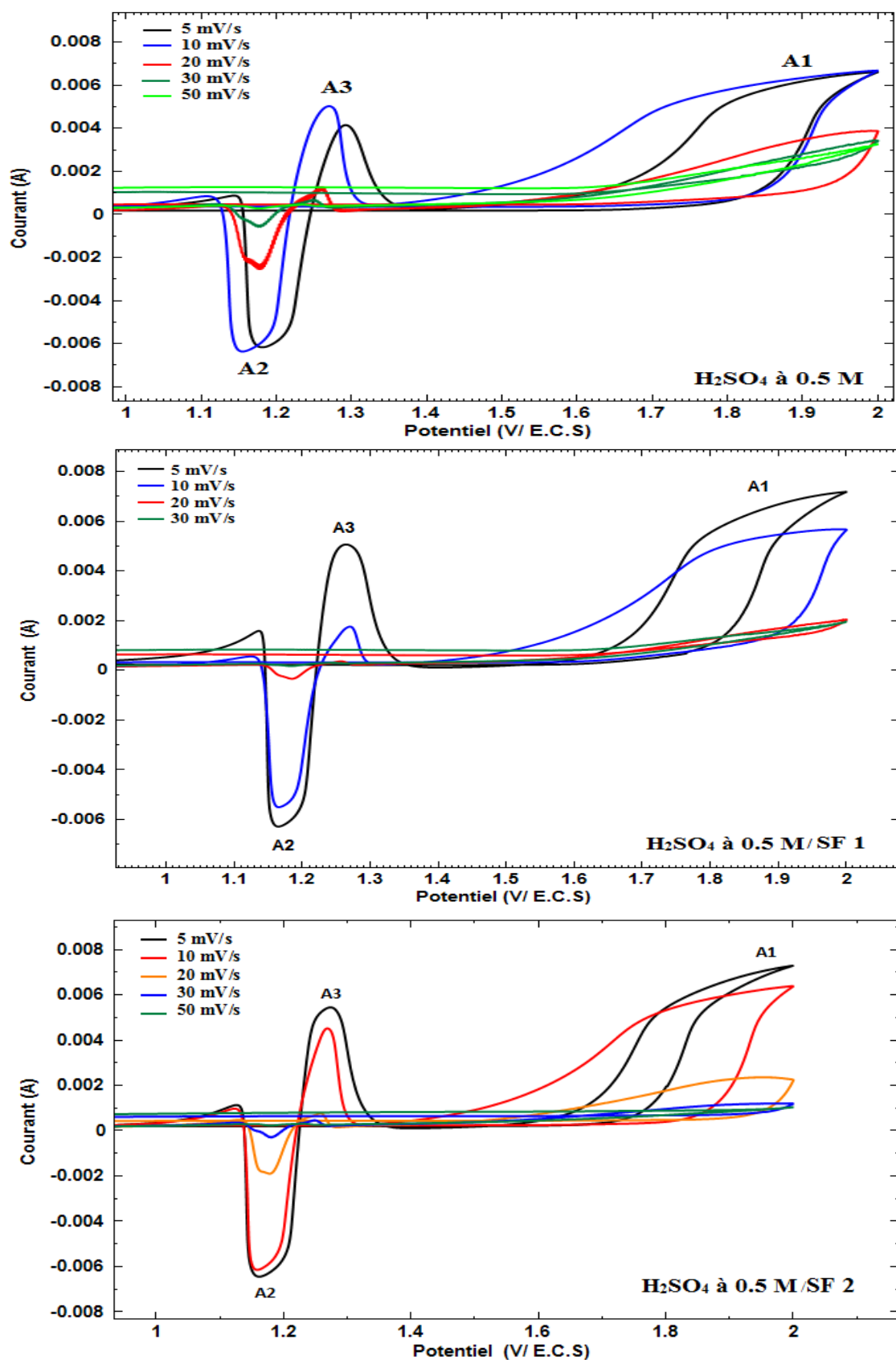


Figure III.35. Voltampégrammes cycliques de PbO<sub>2</sub> en absence et en présence des molécules de surfactants en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5 M, aux différentes vitesses (5, 10, 20, 30, 50).

On remarque sur les voltampérogrammes cycliques obtenus (Figure III.35) la disparition des pics d'oxydo-réduction à partir d'une vitesse de 50 mV/s en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M et en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5/SF 1. Par contre, en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5/SF 2 ces pics disparaissent complètement à partir d'une vitesse de 30 mV/s. On peut conclure que pour atteindre un taux maximal de transformations électrochimiques du matériau actif il faut utiliser des vitesses de balayage très faibles. En effet les processus électrochimiques d'oxydo-réduction ont des vitesses cinétiques beaucoup plus faibles que les processus capacitifs qui sont des phénomènes physiques d'adsorption et de désorption à la surface de l'électrode.

### III.2.2.2.6. Etude de PbO<sub>2</sub> après 100 cycle charge/décharge

#### a- Mesure de polarisation ( courbes de Tafel)

Après 100 cycles de charge/décharge et un jour d'immersion des électrodes dans les différents milieux (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/SF 1, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/SF 2). Les courbes de polarisation ont été réalisées entre  $\pm 300$  mV/OCP avec une vitesse de balayage en potentiel de 0,2 mV/s. Les courbes de Tafel ont été lancées après le temps de stabilisation de l'électrode de plomb en circuit ouvert. Les mesures ont été réalisées soit en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M, soit en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/SF 1 ou en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/SF 2. La concentration de chaque surfactant en milieu acide est de 100 ppm. Les densités de courant et les potentiels de corrosion ont été déterminés par extrapolation des droites de Tafel cathodique et anodique à partir des courbes de polarisation.

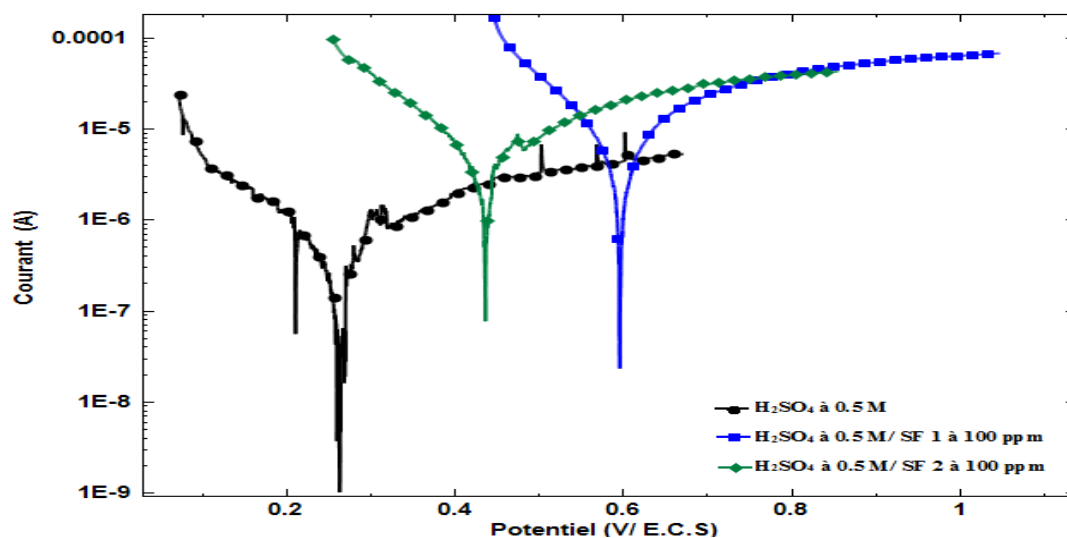


Figure III.36. Courbes de Tafel de Pb/PbO<sub>2</sub> en absence et en présence de surfactants en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M après 100 cycles de charg/décharge.

**Tableau III.13.** Paramètres électrochimiques extraits de courbes de Tafel après 100 cycles charge/décharge en absence et en présence de surfactants (SF1, SF2).

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]/[SF]	$\beta_a$ (mV/dec)	$ \beta_c $ (mV/dec)	$E_{corr}$ (V/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{corr}$ (mm/An)	$R_p$ ( $K\Omega.cm^2$ )
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M	312,26	78,31	222,89	$423,35 \cdot 10^{-3}$	0,012	53,52
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M /SF1 à 100 ppm	245,43	784,94	594,70	20,19	0,60	3,35
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M /SF 2 à 100 ppm	237,81	655,81	434,60	10,60	0,31	5,95

La figure III.36 représente les courbes de Tafel obtenues. Le tableau III.13 regroupe les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation.

En présence de l'un des surfactants étudiés, le comportement observé est similaire. Ces molécules influençaient les courbes de polarisation (figure III.33), et ceci de manière reproductible.

Le tableau III.13 montre que la valeur de la densité de courant de corrosion augmente après l'ajout des molécules de surfactants en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M comparée à l'électrode de PbO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M.

En présence des molécules de surfactants en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M, le système Pb/PbO<sub>2</sub> a un potentiel de corrosion plus anodique situé dans le domaine de formation des oxydes de plomb (SF1 : 594,70 ; SF2 : 434,60 V/ECS).

Par contre, l'électrode de plomb en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est caractérisée par un potentiel de corrosion situé dans le domaine de passivation du plomb en milieu acide sulfurique soit 222,89 mV. Ceci est lié à la formation de sulfate de plomb après plusieurs nombres de cycles charge/décharge, et à la croissance simultanée des produits de corrosion insolubles sous la couche de passivation.

Concernant la cinétique d'oxydation du plomb ( $\beta_a$ ), les coefficients de Tafel anodique donnés au tableau III.13 montrent que l'oxydation du plomb est moins rapide pour une surface de plomb en présence de SF1 (245,43 mV/décade) au même titre que la surface de plomb en présence de SF 2 (237,81 mV/décade). En revanche dans le cas d'une électrode de

plomb en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M, une nette augmentation de valeur de la pente de Tafel est mesurée (312,26 mV/décade) ce qui traduit une augmentation de la vitesse d'oxydation de  $\text{PbO}_2$  et par conséquent la couche de passivation augmente.

Pour la cinétique de réduction des protons ( $\beta_c$ ), le tableau III.13 montre que plus les valeurs des densités du courant de corrosion sont faibles, plus les résistances de polarisation et les coefficients de Tafel anodiques sont grands alors plus les valeurs des coefficients de Tafel cathodiques sont faibles. En revanche, en absence des surfactants, la valeur du coefficient de Tafel cathodique (78,31 mV/décade) est inférieure aux valeurs déterminées en présence de surfactants en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M (SF 1 : 784,94 mV/décade ; SF 2 : 655,81 mV/décade), ce qui implique une augmentation de la vitesse de réduction des protons.

La valeur de la résistance de polarisation de l'électrode de plomb en présence des molécules de surfactant diminue (SF1 : 3,35 K  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , SF 2 : 5,95 K  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) comparée à la valeur de plomb en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M (53,52 K  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Par contre, le phénomène inverse est observé pour la vitesse de corrosion.

En présence des molécules de surfactants en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M, le matériau actif de  $\text{PbO}_2$  devient conducteur et montre un comportement métallique. La résistance augmente et la porosité de matériau diminue, ce phénomène facilite le transport ionique et le transfert de charge entre le matériau actif et la solution d'acide sulfurique.

#### **b- Mesure de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)**

Dans les mêmes conditions décrites précédemment (cellule et solutions), des tests de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectués sur l'électrode de plomb formé dans le domaine de potentiel de formation de  $\text{PbO}_2$ , en absence et en présence de surfactants étudiés (SF 1, SF 2), après 100 cycles de charge/décharge et après un temps d'immersion d'une journée.

Les études d'impédance électrochimiques ont été réalisées en appliquant une amplitude de 10 mV autour du potentiel de circuit ouvert et chaque diagramme est enregistré sur un intervalle de fréquences comprises entre  $10^5$  et 1 mHz et comportent 5 points de mesure par décade.

La figure III.37 représente les diagrammes de Nyquist obtenus pour les 3 systèmes étudiés ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/ SF1 ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/ SF2). Ces diagrammes consistent en un tracé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle. en absence et en présence des molécules de surfactants (SF 1, SF 2). Les spectres de spectroscopie d'impédance rendent compte de la résistance de polarisation de l'électrode de  $\text{PbO}_2$  ainsi que les autres paramètres (résistance de l'électrolyte, capacité, élément CPE, etc.).

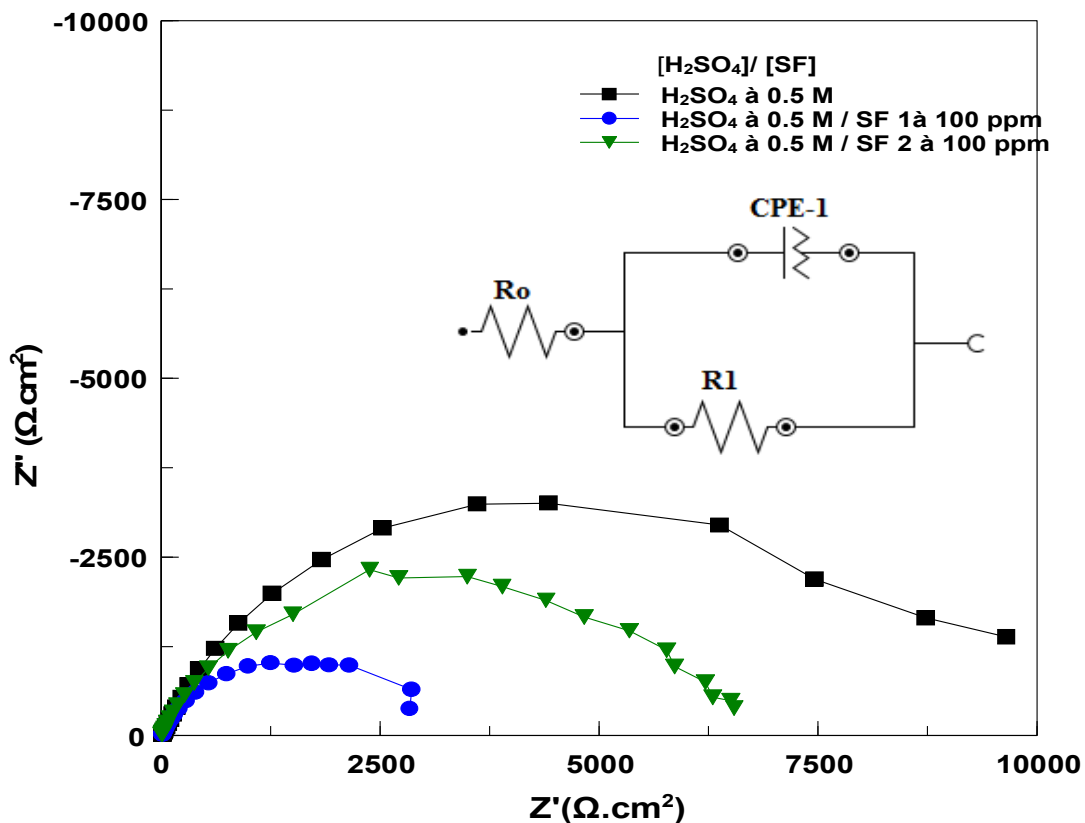


Figure III.37. Diagrammes de Nyquist de Pb/PbO<sub>2</sub> en absence et en présence de surfactants en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> après 100 cycle charge/décharge et après 1 jour d'immersion

En absence et en présence des surfactants, les signaux d'impédance sont équivalents à des boucles capacitives aplaties. Ces boucles (Figure.III.37) s'étalent sur le domaine de hautes et moyennes fréquences. Avec l'ajout de surfactant en milieu acide, le diamètre de ces boucles diminue.

Quel que soit le système testé, la boucle d'impédance est attribuée aux propriétés de la couche de passivation formée sur la surface de  $\text{PbO}_2$ . La formation de  $\text{PbSO}_4$  en milieu

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M confère un caractère isolant au matériau actif de PbO<sub>2</sub> comparé aux deux autres systèmes (en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M /SF1 et en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M /SF2).

Afin d'interpréter les diagrammes d'impédance obtenus un seul modèle électrique a été proposé (figure III.37) pour modéliser les systèmes étudiés. Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus sont regroupées dans le tableau III.14.

**Tableau III.14** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance en absence et en présence de surfactants (SF 1, SF 2)

Paramètres	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/ SF 1		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/ SF 2		
	Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)	
R0 (Ω. cm <sup>2</sup> )	11.36	7.61	8.41	10.09	5.58	10.59	
R1 (KΩ. cm <sup>2</sup> )	10,055	5.53	3,190	4.50	6,464	2.44	
C PE-1	C PE-T (F)	0.26.10 <sup>-6</sup>	0.75	3.72.10 <sup>-6</sup>	7.86	3.18.10 <sup>-6</sup>	5.43
	N	0.75	3.91	0.72	1.05	0.76	0.72

Ce modèle est composé d'une résistance de l'électrolyte associée en série à un élément CPE-1 et à la résistance de polarisation R1. Néanmoins des études antérieures similaires en spectroscopie d'impédance électrochimique de PbO<sub>2</sub> révèlent la présence d'une seule boucle correspondant à l'association en série d'un condensateur et d'une résistance de transfert de charge avec la résistance de l'électrolyte [60,61].

Après l'ajustement des courbes d'impédance par le circuit électrique équivalent en utilisant le logiciel Zview, les valeurs de la résistance de polarisation (R1) enregistrées au tableau III.14 montrent que la valeur la plus grande est obtenue pour la surface de PbO<sub>2</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M (10,055 KΩ.cm<sup>2</sup>). En revanche cette valeur diminue notamment dans les solutions : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF 1 (3,190 KΩ.cm<sup>2</sup>) ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF2 (6,464 KΩ.cm<sup>2</sup>).

En milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M, la couche de passivation formée après plusieurs cycles charge/décharge sur la surface de PbO<sub>2</sub> est plus résistive au transfert de charge et au conduction ionique. Par contre, en présence des molécules de surfactants (SF1, SF2), la résistance diminue et la porosité de la couche de passivation augmente. L'augmentation de

la porosité de la couche de passivation favorise le transfert de charge et la conduction ionique au sein de la matière active.

### **III.2.2.3. Etude de l'influence de la concentration de surfactants sur les plaques positives**

#### **III.2.2.3.1. Courbes de Tafel**

Afin de tester l'influence de la concentration de surfactant (SF 1, SF 2) sur la réactivité de la matière positive de  $\text{PbO}_2$ , on a enregistré les courbes de Tafel sur des plaques positives en absence et en présence de surfactants aux différentes concentrations, dans le milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M. Après le temps de stabilisation des plaques, les courbes de polarisation ont été enregistrées entre  $\pm 250$  mV par rapport au potentiel de circuit ouvert avec une vitesse de balayage de 0,2 mV/s.

Les valeurs des paramètres enregistrés à partir des courbes de Tafel de la figure III.38 sont regroupées dans le tableau III.15.

Les valeurs des densités du courant anodique ( $i_a$ ) présentées au tableau III.15 sont prises à un potentiel de 1,35 V/ECS. Ce courant correspond à la région active située à un potentiel  $+7\text{mV}/E_{\text{corr}(i=0)}$ . Les valeurs enregistrées permettent de comparer les différents systèmes étudiés.

Dans le milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M, la figure III.38 montre la présence d'un plateau de passivation dans les domaines anodiques et cathodiques de courbes de Tafel. Ce plateau est causé par la présence et la croissance des cristaux de  $\text{PbSO}_4$  formés sur la surface de la matière active positive de  $\text{PbO}_2$ . Par contre, l'ajout des molécules de surfactants en milieu acide, réduit la couche de passivation formée sur la surface de la matière active et par conséquent les branches anodique et cathodiques de la courbe de Tafel deviennent actives (Figure III.38). Ce phénomène est similaire pour les deux surfactants et pour toutes les concentrations testées.

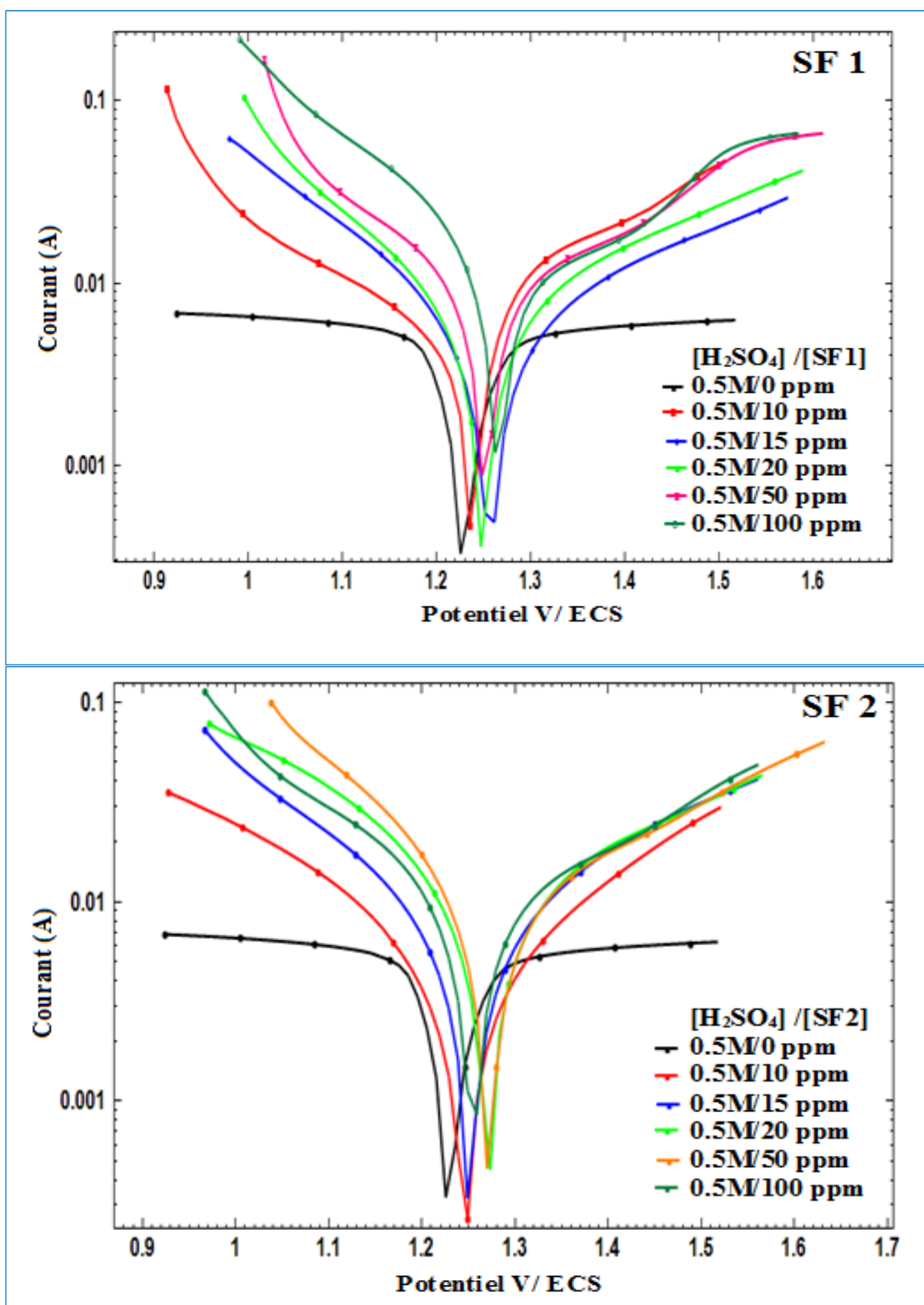


Figure III.38. Courbes de Tafel de l'électrode de PbO<sub>2</sub> en absence et en présence de surfactants en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M, avec une vitesse de balayage en potentiel de 0,2 mV/s.

**Tableau III.15.** Paramètres électrochimiques extraits de courbes de Tafel des plaques positives en l'absence et présence de surfactants (SF1, SF2).

$[\text{H}_2\text{SO}_4]/[\text{H}_2\text{SO}_4]$	$E_{i=0}(\text{V})/\text{ECS}$	$i_{\text{corr}} (\text{mA}/\text{cm}^2)$	$i_a (\text{mA}/\text{cm}^2)$ à $E = 1.35$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M	1.22	8.07	0.65
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/SF1 à 10 ppm	1.23	0.665	0.17
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/SF1 à 15 ppm	1.24	0.931	1.20
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/SF1 à 20 ppm	1.25	1.389	1.23
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/SF1 à 50 ppm	1.27	1.571	1.57
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/SF1 à 100 ppm	1.26	1.752	0.14
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/SF2 à 10 ppm	1.24	0.837	8.04
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/SF2 à 15 ppm	1.25	0.989	1.01
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/SF2 à 20 ppm	1.25	0.743	1.47
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/SF2 à 50 ppm	1.26	0.601	1.80
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M/SF2 à 100 ppm	1.25	2.42	0.137

Pour les deux surfactants testés, on remarque d'après le tableau III.15, que la densité de courant anodique ( $i_a$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration en surfactant (SF1, SF2).

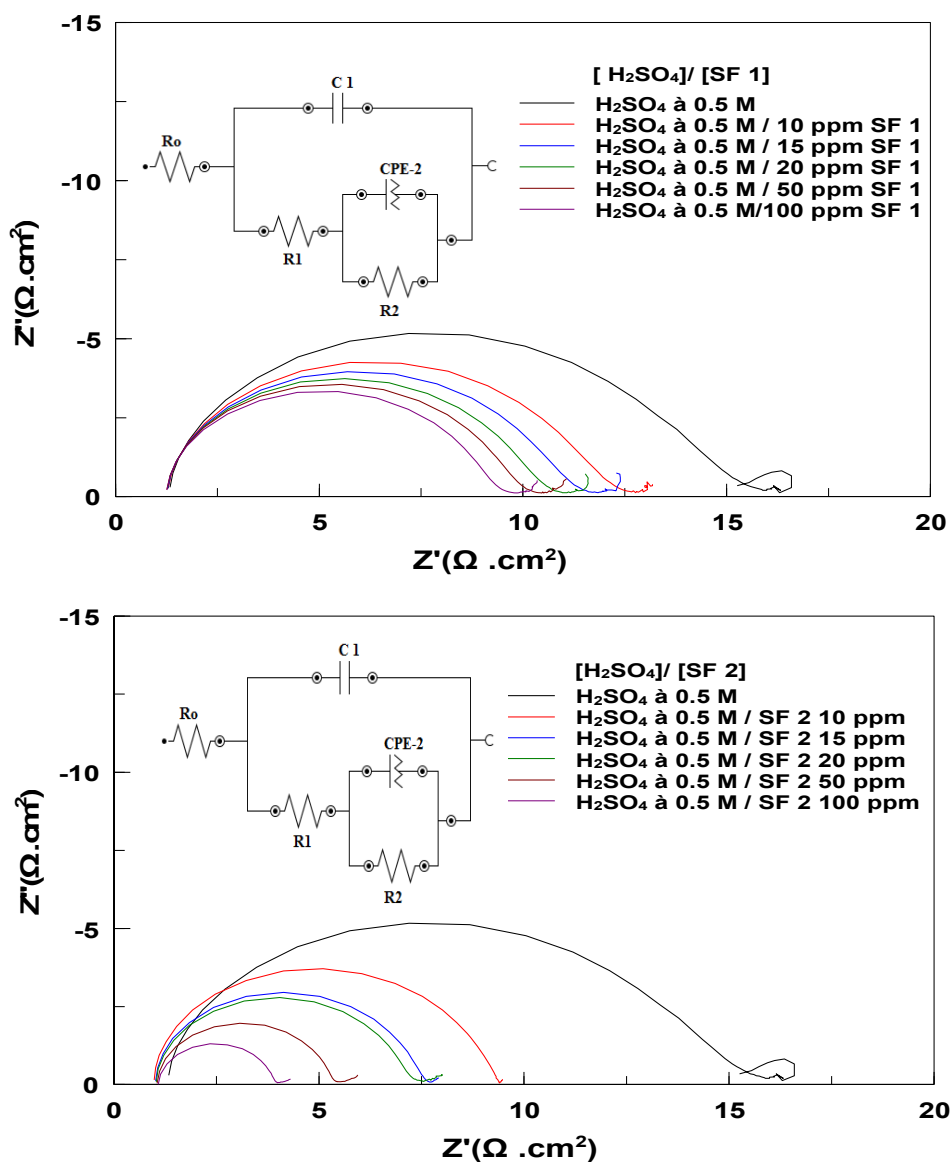
Par contre, au potentiel d'équilibre  $E_{\text{eq}(i=0)}$ , les courbes de Tafel montrent le renforcement des propriétés de film de passivation formé par les cristaux de PbSO<sub>4</sub> sur la surface de PbO<sub>2</sub>. Les courbes de Tafel se déplacent légèrement vers des valeurs plus positives (figure III.38). Ces courbes de montrent bien le rôle de surfactants sur le film de passivation de PbSO<sub>4</sub>. En conclusion, la présence des molécules de surfactants en milieu acide inhibe la croissance de cristaux de PbSO<sub>4</sub>.

### III.2.2.3.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La variation de la résistance d'un l'élément de la batterie est une source d'information intéressante, témoignant de l'état de son vieillissement. La transformation de PbO<sub>2</sub> à PbSO<sub>4</sub> et la formation de la couche de passivation sur la surface de PbO<sub>2</sub> limite considérablement la mobilité des ions entre la matière active de PbO<sub>2</sub> et la solution d'acide sulfurique.

Afin de confirmer le comportement de la plaque positive en absence et en présence des molécules de surfactants en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M, une série des spectres d'impédances a été

obtenue. Les diagrammes ont été tracés par rapport au potentiel de circuit ouvert ( $E_{OCP}=1.28$  V/ ECS) sur un domaine de fréquence de  $10^5$  Hz à  $10^{-2}$  Hz, avec une amplitude de 10 mV. La figure III.39 représente les diagrammes d'impédance des plaques positives obtenus dans le plan de Nyquist et les diagrammes de Bode correspondant sont représentés sur la figure III.40.

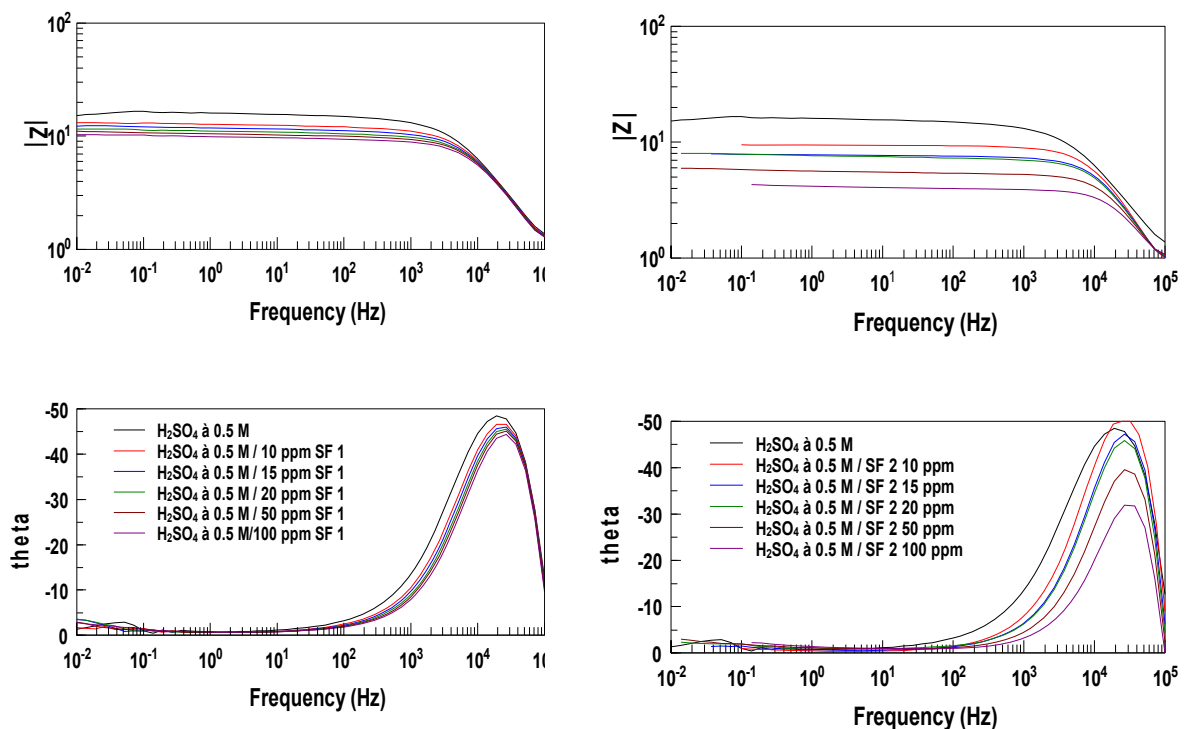


**Figure III.39.** Diagrammes de Nyquist de electrode des plaques negatives en absence et en presence de surfactants (SF1, SF2), en milieu  $H_2SO_4$  à 0.5 M.

En milieu  $H_2SO_4$  à 0,5 M, le spectre d'impédance montre la présence d'un phénomène d'adsorption à basses fréquences, ce phénomène est expliqué par la formation d'une couche

de passivation composée de  $\text{PbSO}_4$  et des oxydes de plomb. A hautes fréquences le diagramme d'impédance présente une boucle capacitive qui correspond au phénomène de transfert de charge. En présence des molécules de surfactants (SF1, SF 2), on constate dans un premier temps une diminution de l'impédance, due à la diminution de  $\text{PbSO}_4$  formé sur la surface de  $\text{PbO}_2$ . Ensuite, cette impédance décroît plus ou moins rapidement avec l'augmentation de la concentration en surfactant (SF 1, SF2). Le diamètre de l'impédance est plus petit pour une concentration de 100 ppm en surfactant (SF1, SF 2). Par contre, en absence des molécules de surfactants le diamètre est plus large.

Les diagrammes de Bode correspondent aux données des diagrammes d'impédance (Figure III.40). Ces diagrammes montrent la présence d'une seule constante de temps à hautes fréquences. La présence d'un élément CPE caractérise la distribution de la charge non uniforme dans le film de  $\text{PbSO}_4$  formé qui indique la présence d'une structure poreuse. Avec l'augmentation de la concentration en surfactant (SF 1 ; SF2), le film de  $\text{PbSO}_4$  devient plus poreux.



**Figure III.40.** Diagrammes de Bode de l'électrode de  $\text{PbO}_2$  en absence et en présence de surfactants en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5 M.

Afin de modéliser l'interface  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , un circuit électrique a été proposé pour la description de l'impédance de la plaque positive (figure III.39). Après l'ajustement des

courbes d'impédance, les valeurs des paramètres électrochimique obtenus sont regroupées dans le tableau III.16.

**Table III.16.** Paramètres électrochimiques de l'électrode de PbO<sub>2</sub> obtenus à partir des diagrammes de la SIE

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]/ [SF]	R <sub>o</sub> (Ω. cm <sup>2</sup> )	C1 (μF/cm <sup>2</sup> )	R2 (Ω. cm <sup>2</sup> )	CPE1		R3 (Ω. cm <sup>2</sup> )
				CPE-T (μF/cm <sup>2</sup> )	n	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0.5 M	1.42	2.47	9.65	29.8	0.73	6.33
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/ SF1 10 ppm	1.38	2.51	8.26	29.0	0.71	6.14
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/ SF1 15 ppm	1.36	2.54	7.75	22.6	0.75	4.58
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/ SF1 20 ppm	1.35	2.58	7.36	21.2	0.75	4.39
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/ SF1 50 ppm	1.33	2.61	6.89	17.2	0.79	3.11
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/SF1 100 ppm	1.32	2.66	6.51	18.1	0.78	3.11
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/ SF2 10 ppm	1.01	2.68	7.26	09.3	0.85	2.23
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/ SF2 15 ppm	1.08	2.91	5.83	10.1	0.82	2.34
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/ SF2 20 ppm	1.09	3.06	5.47	08.8	0.86	1.42
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/ SF2 50 ppm	1.12	3.44	3.88	08.7	0.87	1.06
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M/SF2 100 ppm	1.15	4.35	2.58	08.4	0.91	0.44

Le circuit électrique équivalent est composé de R<sub>o</sub> résistance de l'électrolyte connectée en série avec la capacité de la couche de passivation formée sur la surface de PbO<sub>2</sub> qui est connecté en parallèle avec une résistance (R2) liée à la couche de passivation de PbSO<sub>4</sub>. Le block CPE 1- R3 est lié aux propriétés de l'interface PbO<sub>2</sub>/solution.

La valeur de résistance de polarisation de PbO<sub>2</sub> enregistrée en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M est supérieure aux valeurs des résistances en présence de surfactants (SF 1, SF 2) (Tableau III.16).

L'ajout des molécules de surfactants en milieu acide sulfurique affecte considérablement la formation et la croissance des cristaux de PbSO<sub>4</sub> formés sur la surface de PbO<sub>2</sub>.

### III.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

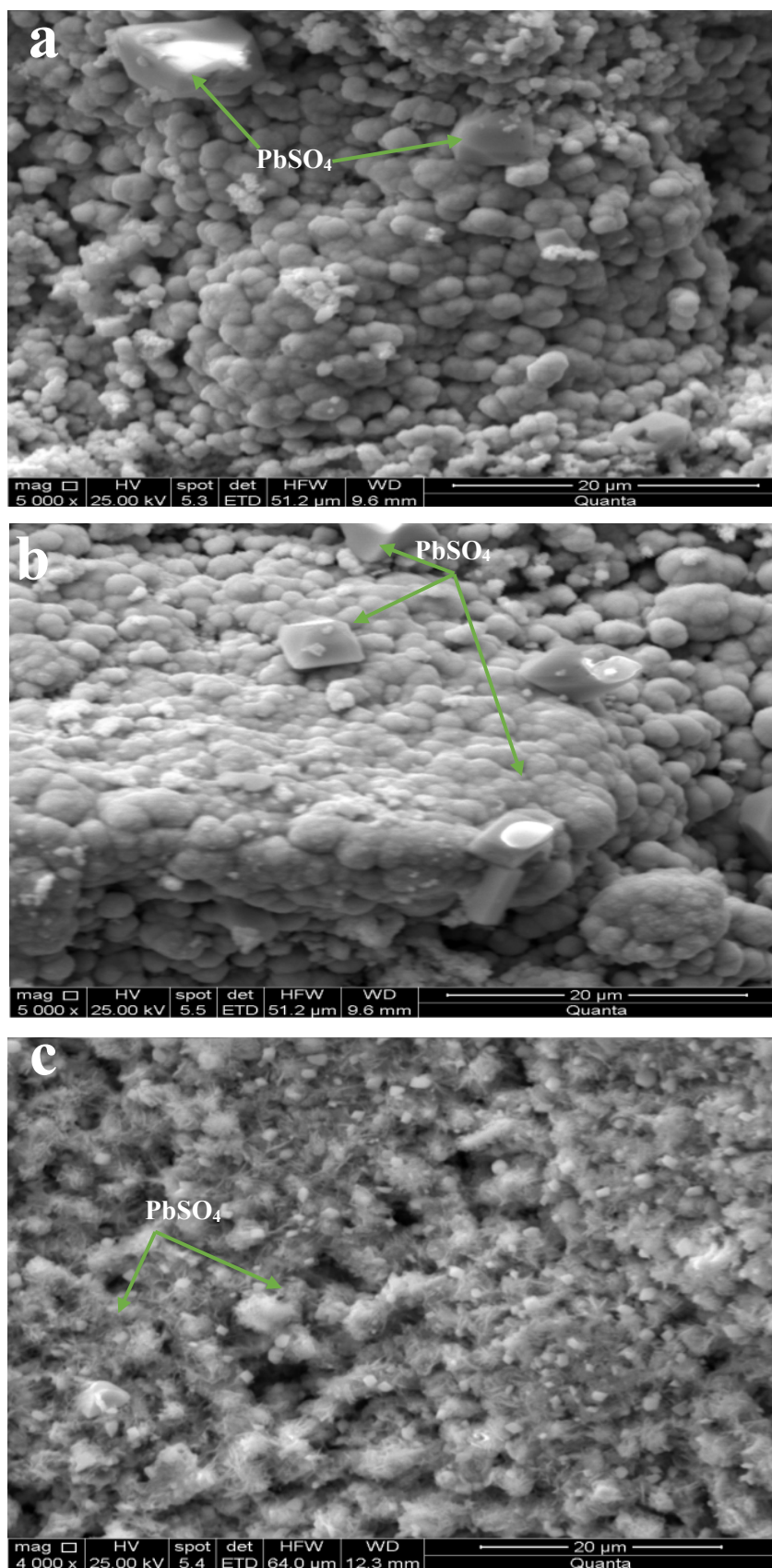
Pour réaliser l'analyse par le MEB nous avons suivi le mode opératoire suivant : après un cycle charge/décharge des plaques positives dans les différentes solutions d'étude ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5M/SF1 ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5M/SF1), les plaques sont lavées par de l'eau distillée et ensuite séchées. Les portions des matières actives obtenues ont subi l'analyse par le MEB.

L'analyse par MEB permet de voir l'état morphologique des constituants de la matière active ( $\text{PbO}_2$ ), notamment les sulfates de plomb de forme cristalline orthorhombique qui peuvent être distingués des autres constituants (Figure III.41).

En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M/SF1, la taille des particules et des agglomérats de la matière active sont légèrement plus petites comparées à celles obtenues en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M. Par contre la porosité de  $\text{PbO}_2$  semble plus élevée en présence de SF 2 comparée aux deux autres milieux.

Les clichés de MEB (figure III.41) montrent la présence de petits cristaux de  $\text{PbSO}_4$  sur la surface de  $\text{PbO}_2$  dans les solutions traitées par les molécules de surfactants. En revanche cette quantité est très importante en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M.

La présence des molécules de surfactants en milieu acide sulfurique inhibe la croissance des cristaux de  $\text{PbSO}_4$  formés sur la surface de la matière active positive c'est-à-dire agissent sur le film de  $\text{PbSO}_4$  et empêchent les attractions entre les molécules de  $\text{PbSO}_4$  formées et entre le  $\text{SO}_4^{2-}$  et le  $\text{Pb}^{2+}$ .



**Figure III.41.** Micrographies de PbO<sub>2</sub>, après un cycle charge/décharge, a) PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5M. b) PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5M/SF1, c) PbO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5M/SF2

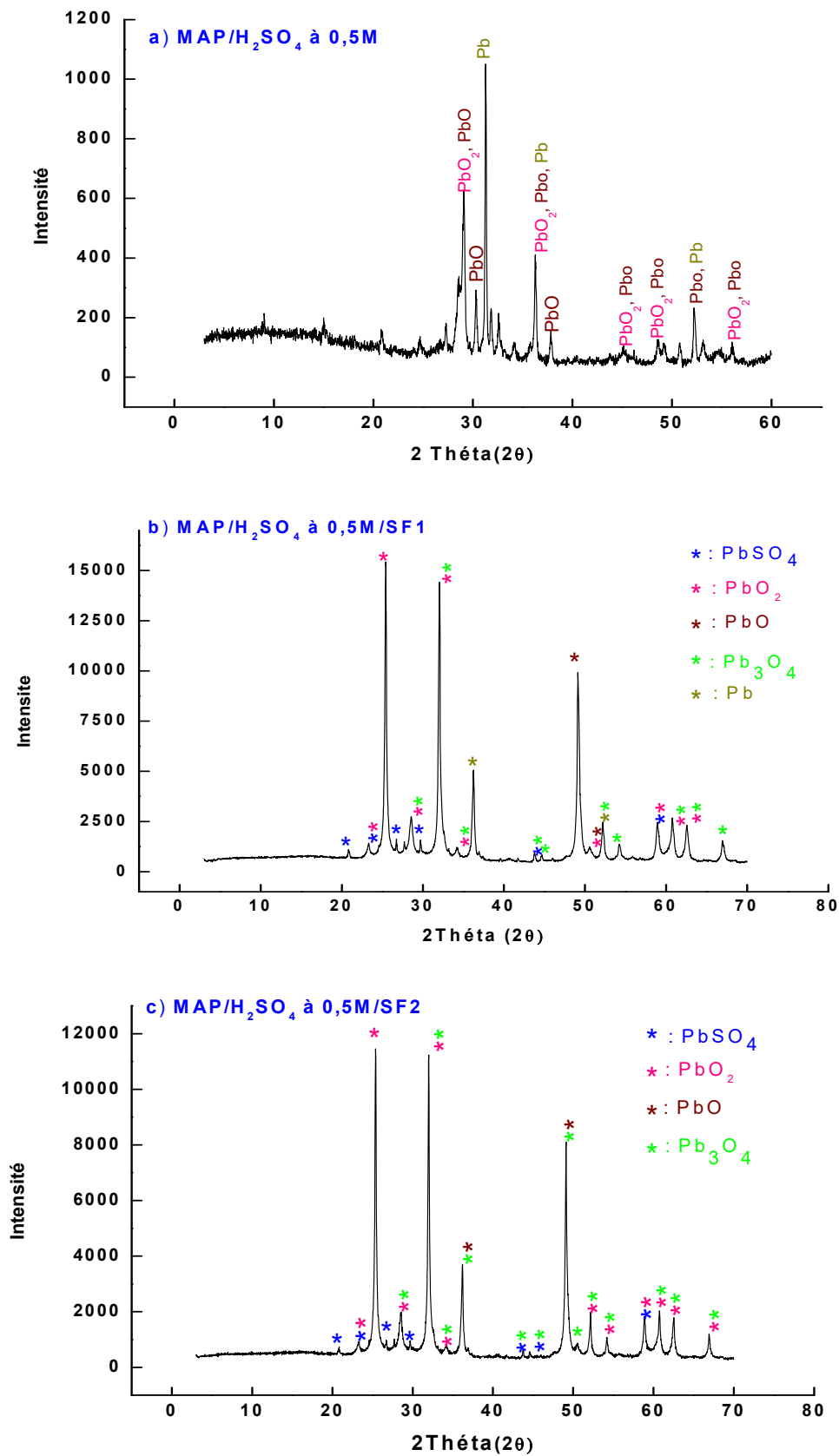
### III.2.4. Diffraction aux rayons X

Des échantillons de matière active sont prélevés au milieu des plaques positives comme dans le cas des plaques négatives, après un cycle charge/décharge dans les différents milieux ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5M ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5M/SF1 ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5M/SF1). Ensuite les matières actives obtenues sont broyées puis chaque poudre est mise en place sur un porte-échantillons métallique puis dans le diffractomètre. La poudre de chaque échantillon obtenu a été caractérisée par DRX. La figure III.42 représente les diffractogrammes observés pour les matières actives positives obtenus. Les pics correspondants aux éléments :  $\text{PbO}_2$  ;  $\text{PbO}$  ;  $\text{PbSO}_4$   $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}$ , sont présentés. Les pics des diffractogrammes de  $\text{PbO}_2$  correspondent aux deux formes allotropiques  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  et  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ . La phase  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  cristallise dans une phase orthorhombique. Tandis que la phase  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  cristallise dans une phase quadratique [26,62]. L'examen des spectres de  $\text{PbO}_2$  obtenus après un cycle charge/décharge en absence et en présence de surfactants (SF1, SF2) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M nous permet de distinguer les raies principales caractéristiques de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$  et les autres composés. Dans notre cas nous avons un mélange de phase alpha et bêta. Après un cycle charge/décharge la phase bêta est majoritaire. L'affinement des pics de diffractions relatifs aux phases  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{PbO}_2$  ont été comparés aux fiches JCPDS 00-025-0447 [63] et 01-072-2440 [64]. Les paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau 2 Annexe 2.

Les pics de diffractions des poudres de  $\text{PbO}_2$  obtenus en présence de surfactants (SF1, SF2) sont un peu plus larges comparés à ceux du diagramme de diffraction de la poudre de la matière active positive obtenue dans le milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M. Cette importante largeur de pic est caractéristique d'une poudre plus fine. Les paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau III.17. La taille des cristallites a été calculée par la méthode de Scherrer.

**Tableau III.17.** Tailles des particules de  $\text{PbO}_2$  après cycle charge/décharge de MAP en l'absence et en présence des surfactants en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M.

Milieu	Position ( $^{\circ}2\theta$ )	Taille des cristallites ( $\text{Å}^{\circ}$ )
$\text{H}_2\text{SO}_4$ à 0.5 M	31.68	80.9
$\text{H}_2\text{SO}_4$ à 0.5 M/ SF 1	31.40	64
$\text{H}_2\text{SO}_4$ à 0.5 M/ SF 2	31.40	30



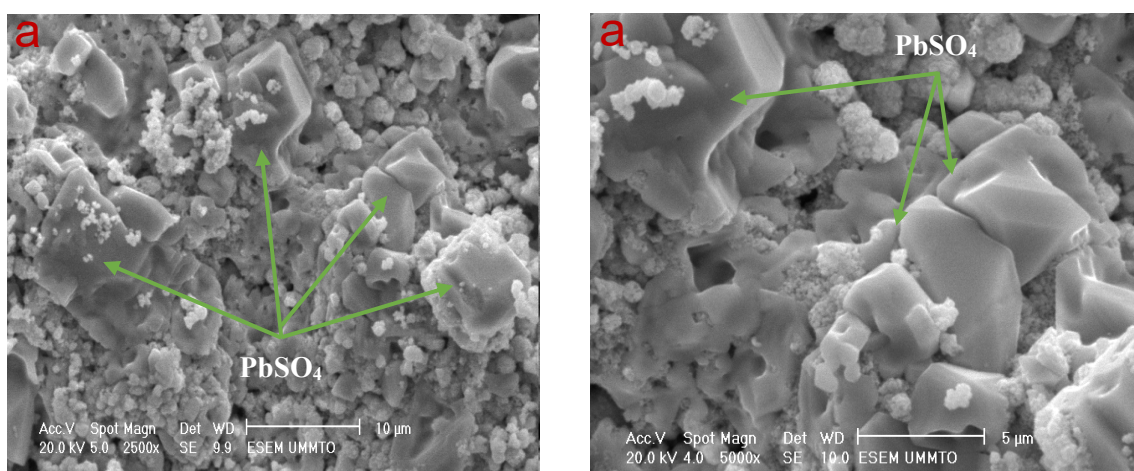
**Figure III.42.** Spectres de diffraction RX du bioxyde de plomb (PbO<sub>2</sub>) : a) MAP/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M ; b) MAP/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF1 ; c) MAP/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/SF2

En présence de molécules de surfactants (SF1, SF2) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M, le  $\text{PbO}_2$  a une plus grande surface ce qui permet de meilleures performances, tandis que la présence de la phase alpha a une meilleure tenue mécanique et donc une meilleure résistance.

### III.1.2.5. Caractérisation de $\beta\text{-PbO}_2$ par le microscope électronique à balayage

Afin de caractériser le  $\beta\text{-PbO}_2$  dans la structure de la matière active positive (MAP), on a obtenu des plaques positives fabriquées industriellement, elles sont composées essentiellement d'un mélange de  $\alpha\text{-PbO}_2$  et  $\beta\text{-PbO}_2$ .

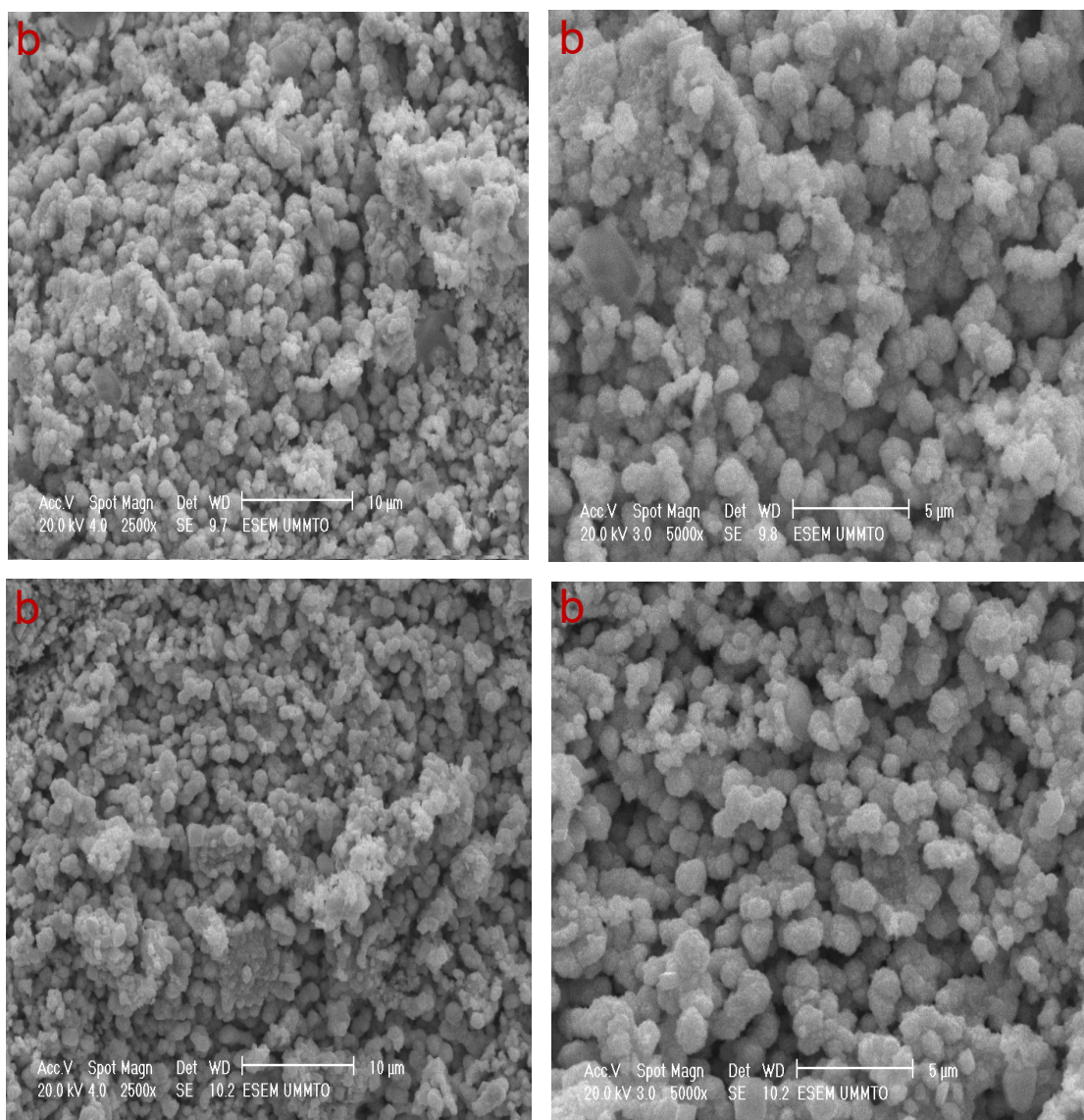
La forme  $\beta\text{-PbO}_2$  est obtenue en utilisant la méthode de la chrono-ampérométrie à un potentiel imposé de 1,45V/ECS sur les plaques positives dans les différents milieux ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M/SF;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M/SF2). Ce potentiel est choisi dans le domaine de formation de  $\beta\text{-PbO}_2$  [64]. Une portion de la matière positive de  $\text{PbO}_2$  est obtenue pour chaque plaque. Ensuite, ces portions sont caractérisées par le MEB. Les images obtenues pour chaque matière active sont représentées sur les figures III.43, III.44 et III.45.



**Figure III.43.** Images MEB montrant la morphologie du  $\beta\text{-PbO}_2$  de la plaque positive ; a1) 10 $\mu\text{m}$  ; a2) à 5  $\mu\text{m}$  en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5M.

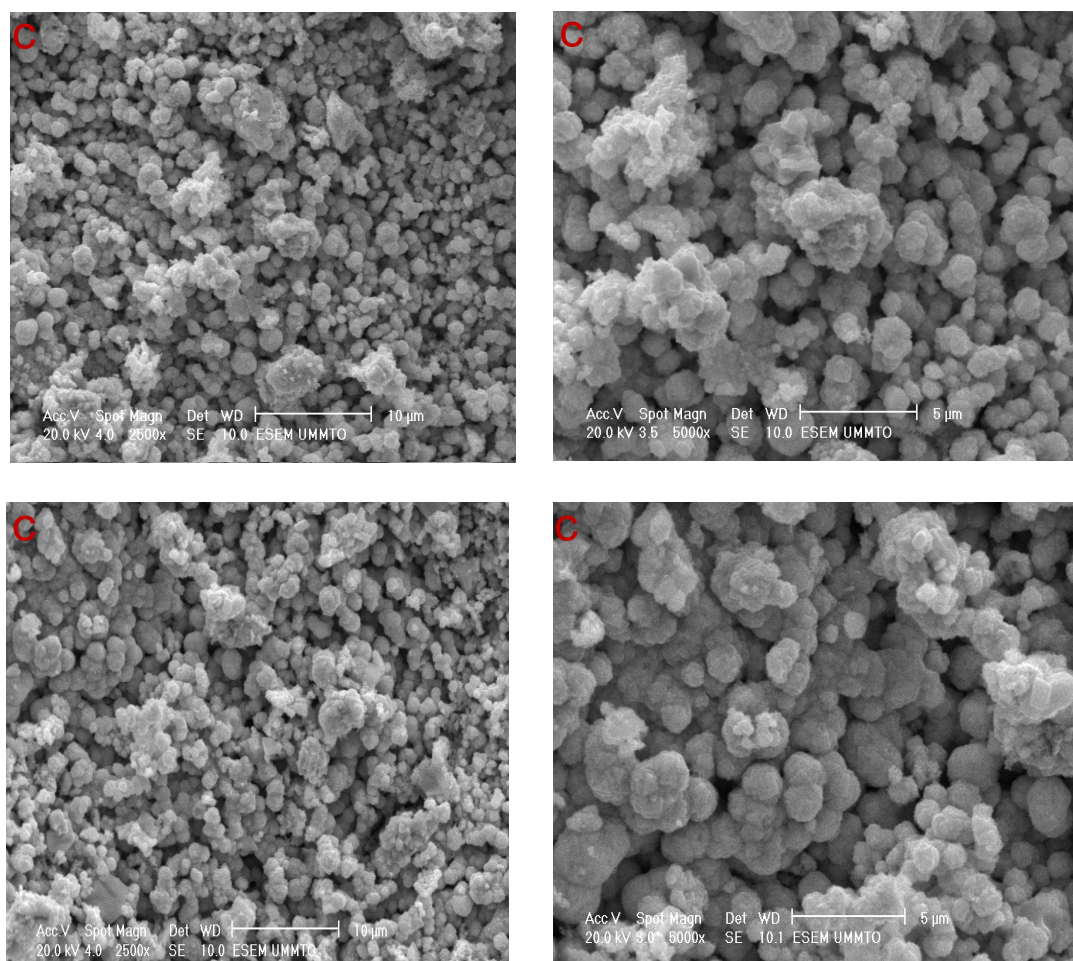
Les images de MEB correspondant au  $\beta\text{-PbO}_2$  formé en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M (figure III.43 a1, a2) montrent un taux de sulfatation élevé avec une porosité très faible. La morphologie montre aussi une structure hétérogène. En présence de surfactants (SF1, SF2) en milieu acide, (figure III.44 et figure III.45), les morphologies obtenues diffèrent de celles obtenues pour la matière positive de  $\text{PbO}_2$  en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M, une cristallinité plus régulière, la

porosité apparaît plus grande. Avec l'augmentation de la concentration en surfactant, une augmentation importante de la porosité apparaît clairement.



**Figure.III.44.** Images MEB montrant la morphologique du  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> de la plaque positive ; b1 et b2 à 10 ppm de SF 1 ; b3 et b4 à 100 ppm de SF 1.

En présence des molécules des surfactants (SF1, SF2) en milieu acide, la morphologie de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> est fortement affectée. Elle passe d'une structure plus compacte et moins poreuse (granulaire) pour laquelle la surface spécifique est plus faible, à une structure fortement poreuse.



**Figure III.45.** Images MEB montrant la morphologique du  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  de la plaque positive : c1, c2 à 10 ppm de SF 2 ; c3, c4 à 100 ppm de SF 2.

L'analyse par le MEB montre que la transition de  $\text{PbO}_2$  au  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  est obtenue avec un taux de sulfatation réduit dans les solutions traitées par des molécules de surfactants comparée au milieu acide à 0.5 M, la morphologie de la matière active obtenue présente un taux de sulfatation très élevé avec une porosité très faible.

La présence des molécules de surfactants en milieu acide défavorise la croissance de  $\text{PbSO}_4$  qui limite considérablement la capacité de la plaque positive. Le transfert de charge et la conduction ionique entre la matière active et la solution d'acide et le collecteur de courant ont été améliorés.

### III.2.6. Tests de décharge des batteries

Les travaux d'électrochimie précédents ont tous été réalisés en laboratoire sur les plaques négatives, positives et sur le métal des collecteurs du courant. Les tests de décharge des batteries viennent compléter et valider le travail réalisé au laboratoire, notamment la perte en capacité des batteries et le potentiel de décharge en fonction de rapport cyclique. Pour ce faire deux tests industriels ont été réalisés : test de décharge rapide et test de décharge lent.

Avant de lancer les deux tests, le mode opératoire suivant a été achevé : on a préparé trois batteries de 75 AH (12 V, 350 A), elles sont choisies à partir du même lot de fabrication et elles sont stockées pendant 6 jours à l'Unité d'Accumulateur d'Oued Smar-Alger. Ces batteries ont été remplies avec de la solution l'acide sulfurique concentrée ( $H_2SO_4$  5M). Pour chaque batterie le volume de l'acide est de 4,2l. Ensuite nous avons vérifié à l'aide d'un voltmètre le potentiel de charge de chaque batterie. Dans deux batteries les surfactants (SF1, SF2) ont été ajoutés dans l'acide de la batterie (dans 4.2 l de  $H_2SO_4$ ) pour avoir une concentration de 100 ppm.

La valeur de densité de chaque batterie a été mesurée avant de lancer les tests de décharge. Ce test a été réalisé pour avoir une idée sur l'état de santé des batteries. Le tableau III.18 regroupe les mesures de densité d'électrolyte des différentes cellules au moment du démarrage. Les cellules sont numérotées de 1 à 6 en partant de la borne négative.

**Tableau III.18** : Mesure des densités des différentes cellules.

Cellule	Batterie 1	Batterie 2	Batterie 3
	75Ah / $H_2SO_4$ à 0.5M	75 Ah/ $H_2SO_4$ à 0.5M/ SF 1	75 Ah/ $H_2SO_4$ à 0.5M/ SF 2
1	1.28	1.27	1.27
2	1.27	1.27	1.27
3	1.27	1.27	1.27
4	1.28	1.27	1.27
5	1.27	1.27	1.27
6	1.27	1.27	1.27

Pour les deux tests de décharge, l'alimentation METRIX (Digatron Universal Battery tester) a été utilisée avec une limitation en tension à 30 V. La décharge se fait sur une résistance de puissance 1  $\Omega$ , 40 W.

### III.2.6.1. Test de décharge rapide

Ce test de décharge donne des informations sur l'état de santé de la batterie à partir du potentiel de décharge enregistré. Les trois batteries testées ont démarré à un courant de -180A. Le tableau III.19 regroupe les valeurs de potentiel enregistrées en fonction du temps de décharge pour chaque batterie.

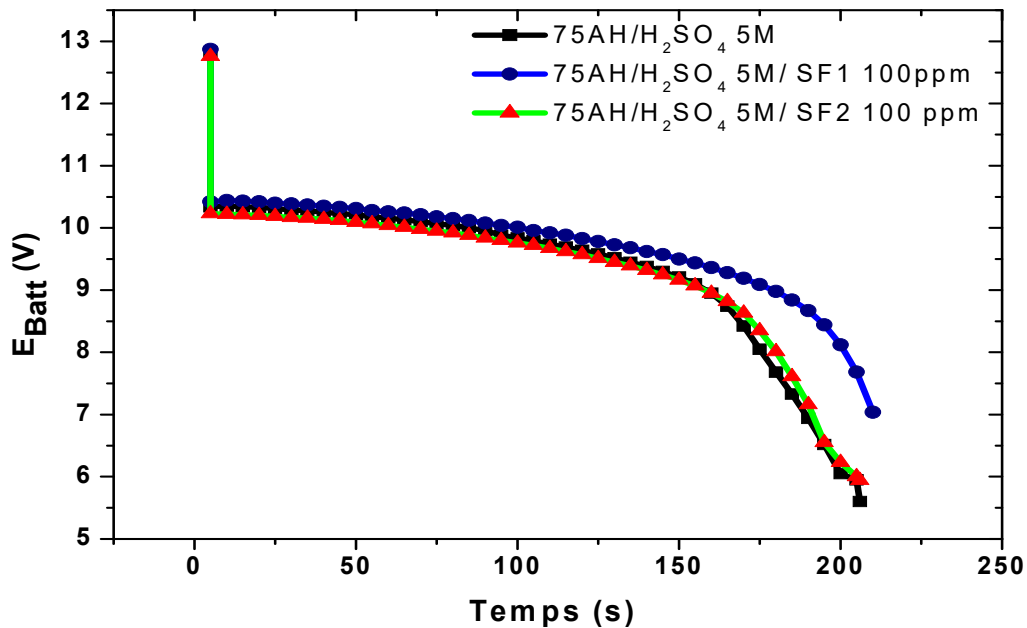
**Tableau III.19** : Valeurs de potentiel en fonction de temps obtenu à partir de test de décharge rapide.

Electrolyte	Test	U <sub>0s</sub>	U <sub>30s</sub>	U <sub>60s</sub>	U <sub>90s</sub>	U <sub>120s</sub>	U <sub>150s</sub>	U <sub>180s</sub>	T à 6V
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 5M	1 <sup>er</sup> Test	12.47	10.16	9.83	9.27	-	-	-	110 s
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 5M	2 <sup>ème</sup> Test	13.06	10.59	10.40	10.26	10.06	9.84	9.34	243 s
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 5M/ SF 1	1 <sup>er</sup> Test	12.54	10.06	9.74	6.22	7.16	-	-	130 s
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 5M/ SF 1	2 <sup>ème</sup> Test	13.05	10.56	10.38	10.23	10.04	9.80	9.54	254 s
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 5M/ SF 2	1 <sup>er</sup> Test	12.39	10.16	9.83	9.25	6.16	-	-	121 s
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 5M/ SF 2	2 <sup>ème</sup> Test	13.01	10.65	10.44	10.28	10.05	9.76	9.52	231 s

En l'absence et en présence de surfactant (SF1, SF2) en milieu acide et après un temps de décharge très court le courant des batteries chute dès la troisième seconde. Après le 1<sup>er</sup> test de décharge (Tableau III.19) on constate que les tensions sont inférieures à 12,6V et le temps mis au cours du 1<sup>er</sup> test de décharge rapide n'atteint pas les valeurs de 150 s et 180 s de la norme DIN et CEI, cela est dû à une oxydation accompagnée d'une sulfatation des plaques. Après une recharge normative et un deuxième test de décharge rapide à un courant de -180A, les batteries ont atteint les normes DIN et CEI en marquant un temps de décharge entre 231s et 254 s notamment supérieur à 150 s et avec une tension d'arrêt supérieure à 9 V (Tableau III.19). Sans prendre en considération l'effet de surfactant on peut dire que les batteries fabriquées nécessitent un supplément de charge avant utilisation.

### a- Potentiel de décharge

Après le supplément de charge, on a suivi la variation du potentiel en fonction de temps de décharge pour chaque batterie. La figure III.46 représente la variation de potentiel en fonction du temps de décharge en absence et en présence de surfactants (SF1, SF2) dans l'électrolyte de la batterie.



**Figure III.46.** Variation du potentiel en fonction du temps de trois batteries de 75A/h testées en décharge rapide en absence et en présence de surfactants.

Pour les trois batteries testées l'allure des courbes de potentiel en fonction de temps de décharge est similaire (Figure III.46). En présence de  $H_2SO_4$  à 5M, le potentiel d'arrêt de la batterie est de 5,6V pour un temps de 206 s qui est inférieur au potentiel en présence de SF1 (7,06 V ; 210 s) qui est à son tour supérieur au potentiel en présence de SF 2 (5,94 V ; 210 s).

En présence des surfactants, on constate que le phénomène de diminution de la tension de décharge est ici retardé par rapport à la batterie de référence.

La chute de potentiel de la batterie est expliquée par la passivation des électrodes, cette couche est composée essentiellement par le  $PbSO_4$ . Si cette couche de passivation formée sur la surface active n'est pas une bonne conductrice ionique, l'électrode sera bloquante et l'accumulateur défaille. De même si cette couche est formée en continu, les électrodes

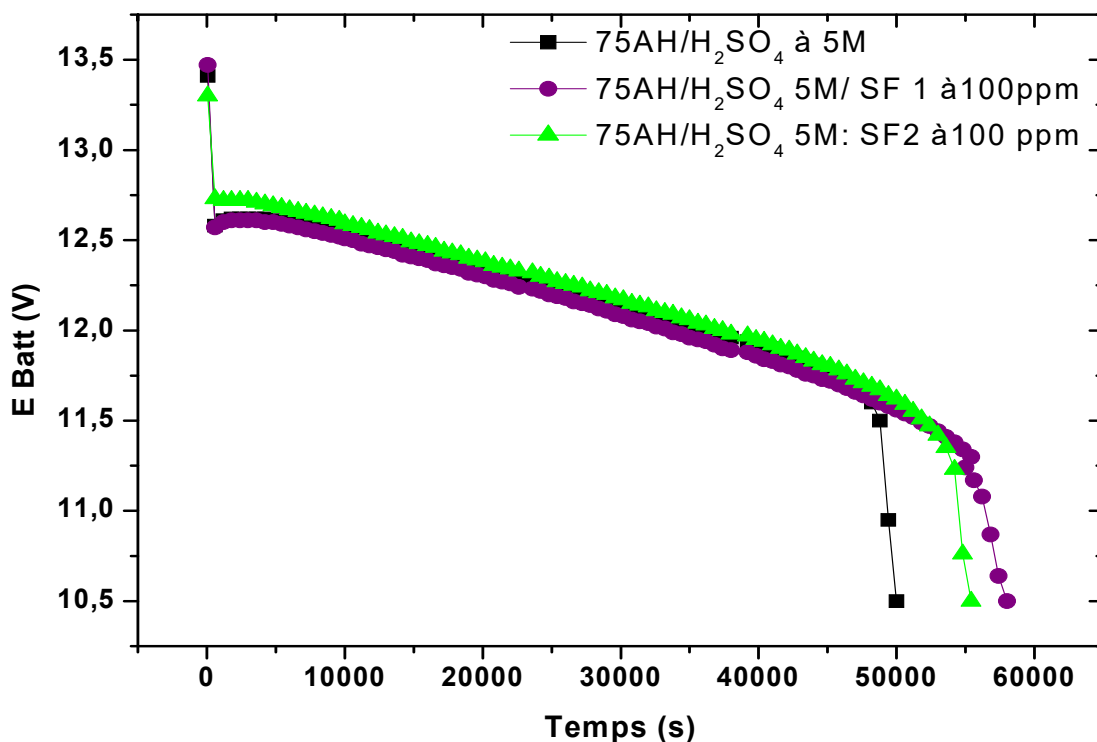
seront graduellement recouvertes par une couche continue de  $\text{PbSO}_4$  et les matières actives ne seront plus disponibles pour participer aux processus électrochimiques.

### III.2.6.2. Test de capacité (décharge lente)

En l'absence et en présence de surfactants, les trois batteries de 75 AH de capacité ont été déchargées en régime lent avec un courant continu de -4A après une deuxième recharge normative.

#### III.2.6.2.1. Potentiel de décharge

Pour ce test on a suivi le potentiel des trois batteries jusqu'à un potentiel d'arrêt de 10,5V. La figure III.47 représente la variation de potentiel en fonction du temps de décharge obtenu pour les trois batteries testées en présence et en absence de surfactants (SF1, SF2) dans la solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 5M.



**Figure III.47.** Potentiel de décharge en régime lent des trois batteries de 75A/h en absence et en présence de surfactants.

Les allures des courbes de potentiel de décharge en fonction du temps de décharge sont similaires à celles obtenues en décharge rapide, par contre on a obtenu différents temps pour le même potentiel d'arrêt (10,5 V).

Ce temps est de 50000 s (13.88 h) en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 5M qui est inférieur au temps obtenu en présence de molécules de surfactants dans l'électrolyte de la batterie (SF1 : 55400s (15,38 h) ; SF2 : 58000 s (16,11h)).

En présence de surfactants (SF1, SF2), la durée de vie des cellules ou des batteries plomb acide augmente comparée à la durée de vie de batterie de référence.

### III.2.6.2.2. Pertes en capacité et en énergie des batteries

La figure III.48 représente les pertes de capacité et de l'énergie des trois batteries testées au cours du cyclage en absence et en présence des surfactants dans l'électrolyte des batteries. La figure III.48 montre une diminution plus importante de la capacité au cours du cyclage pour la batterie qui contient la solution d'acide sulfurique comparée aux batteries qui contiennent des surfactants.

La dégradation des plaques positives en cyclage ou en fonction de temps de décharge permet d'expliquer la faible tenue en cyclage des accumulateurs au plomb-acide.

Les batteries testées présentent une tenue en cyclage classique, à savoir une perte en capacité relativement faible (de l'ordre de 11 Ah après un temps de décharge de 10<sup>4</sup> s). La capacité des batteries chute graduellement en fonction du temps de décharge.

En présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 5M, une perte en capacité est de 11,31 Ah après 10<sup>4</sup> s, cette perte en capacité devient 64,35 Ah à la fin de décharge. En présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 5M/ SF 1, une perte en capacité est de 12,99 Ah après 10<sup>4</sup> s, cette perte en capacité est de 54,29 à la fin de décharge. En présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5M/ SF 2, une perte en capacité est de 11,55 Ah après 10<sup>4</sup> s, cette perte en capacité est de 60,24 à la fin de décharge.

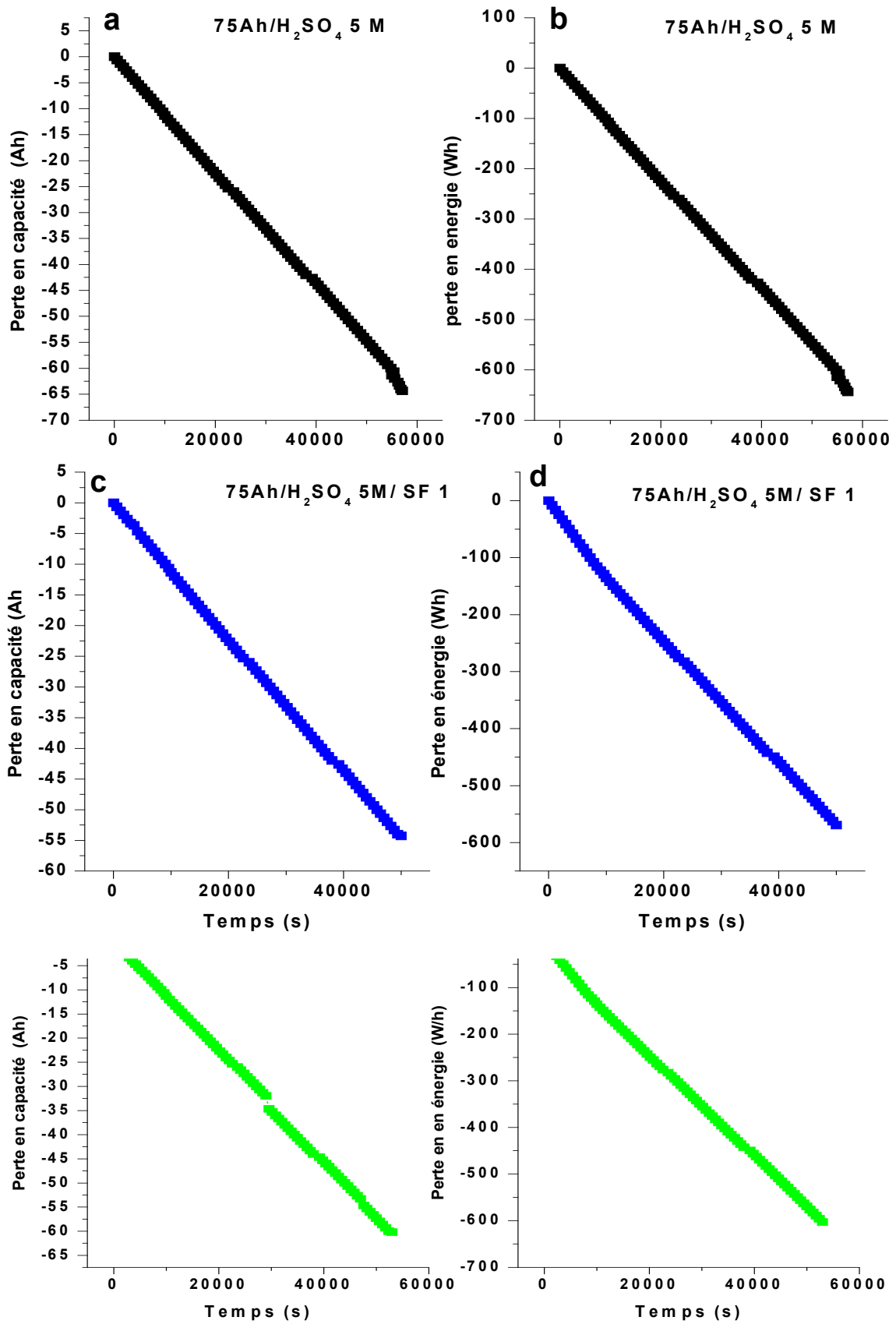


Figure III.48. Perte en capacité en fonction de temps de cyclage pour les trois batteries testées en décharge lent.

En associant l'évolution de la morphologie des électrodes positives (§.III.2.3) aux performances électrochimiques, il est facile d'expliquer cette chute de capacité rapide. En effet, si les premières cycles consistent en la dissolution des matières actives surtout positives. Les électrodes ne sont alors plus composées que de noir de carbone et de liant et la grille. Même les grilles se dégradent à cause de la différence du potentiel entre la matière active positive ( $\text{PbO}_2$ ) et la matière du collecteur ( $\text{Pb}$ ). La structure d'électrodes positives, déjà initialement poreuse, perd rapidement une grande partie de sa matière. La dissolution de la matière active positive entraîne l'apparition de larges pores, laissant certainement des particules de noir de carbone isolées du collecteur. Et même si la formulation d'électrode est optimisée, i.e. suffisamment de liant dans cette dernière, il est fort probable que, dès cette première étape, il y ait perte de matière active dans l'électrolyte par décohésion de l'électrode, induisant un effondrement rapide de la structure initiale de l'électrode, et une perte importante de surface spécifique. Cette perte de surface des électrodes explique, par conséquent, la perte de capacité progressive.

En particulier, nous pensons que les premiers cycles sont responsables de la majeure partie des dégradations de la morphologie des électrodes positives. Des changements de morphologie continuent sûrement de s'opérer au cours des cycles suivants, mais on peut penser que la plus forte évolution se produit au cours du premier cycle. Ensuite, la morphologie d'électrode se stabilise plus ou moins, et la capacité de l'accumulateur est alors stable, mais reste faible.

## Références

- [1]. Ruetschi, Paul, "Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries", *Journal of Power Sources*, 2004, vol.127(1), p. 33-44.
- [2]. Shi, Zhong, Zhou, Yun-Hong, et Cha, Chuan-Sin, "Influence of perfluorinated surfactants on the positive active-material of lead/acid batteries", *Journal of power sources*, 1998, vol.70, no 2, p. 205-213.
- [3]. Robab Khayat Ghavami, Fatemeh Kameli, Ali Shirojan, Amir Azizi, "Effects of surfactants on sulfation of negative active material in lead acid battery under PSOC condition". *Journal of Energy Storage*, 2016, vol.7, p.121–130.
- [4]. M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley and Sons, 3rd edition, 2004.
- [5]. P.P. Xie, X.X. Chen, F. Wang, C.G. Hu, S.S. Hu, "Electrochemical behaviors of adrenaline at acetylene black electrode in the presence of sodium dodecyl sulfate", *Colloids Surf. Vol.48*, 2006, p.17-23.
- [6]. Qingjiang. Sun, Yonglang Guo, " Effects of antimony on the formation processes of  $3\text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  on Pb and Pb-Sb Electrode", 2000, vol.493, p.123-129.
- [7]. Behzad Rezaei, Elaheh Havakeshian, Abdol R.Hadjipour., "Influence of acidic ionic liquids as an electrolyte additive on the electrochemical and corrosion behaviors of lead -acid battery ", *Solide state Electrochem* , 2011, vol.15, p.421-430.
- [8]. Pavlov, D., Bojinov, M., Laitinen, T., et al, "Electrochemical behaviour of the antimony electrode in sulphuric acid solutions—II. Formation and properties of the primary anodic layer". *Electrochimica acta.*, 1991, vol. 36, no 14, p. 2087-2092.
- [9]. D Pavlov, A Kirchev, M Stoycheva, B Monahov, "Influence of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration on the mechanism of the processes and on the electrochemical activity of the Pb/PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> electrode", *Journal of Power Sources*, 2004, vol.137, n° 2, p. 288-308.
- [10]. Detchko Pavlov, "Chapter 2 – Fundamentals of Lead–Acid Batteries (Second Edition)", *A handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product*, 2017, Pages 33–129.
- [11]. Behazad Rezaei, Ali Asgher Ensafi, Ahmed Reza Taghipour Jahromi, "Electrochemical performance of lead battery using ammonium hydrogen sulfate with different alkyl groups ", *Ionics*, 2012, vol. 18, p.109-116.
- [12]. Brinić, Slobodan, Metikoš-Huković, Mirjana, et Babic, R, "Characterization of anodic films on lead and lead alloys by impedance spectroscopy". *Journal of power sources*, 1995, vol. 55, no 1, p. 19-24.
- [13]. Guo, Yonglang, "The Study of Electrochemical Properties of PbO Film on Lead in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 1991, vol. 138, no 5, p. 1222-1227.
- [14]. Guo, Yonglang, "The kinetics of the reduction processes of PbO film on Pb in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —II. Linear sweep voltammetry (lsv)". *Electrochimica acta*, 1992, vol. 37, no 3, p. 495-499.

- [15]. Bo Zhang, Juhua Zhong, Wenjun Li, Zhongyi Dai, Bo Zhang, Zhenmin Cheng, "Transformation of inert  $PbSO_4$  deposit on the negative electrode of a lead-acid battery into its active state", *Journal of Power Sources*, 2010, vol.195 p.4338–4343.
- [16]. Zhong Shi, Yun-Hong Zhou, Chuan-Sin Cha, "Influence of perfluorinated surfactants on the positive active-material of lead/acid batteries", *Journal of Power Source*, 1998, vol. 70, p.205-213.
- [17]. Zen-ichiro Takehara, "Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery", *Journal of Power Source*, 2000, vol. 85, p.29-37.
- [18]. METIKOŠ-HUKOVIĆ, Mirjana, BABIĆ, Ranko, et OMANOVIĆ, Saša. "Electrochemical kinetics of anodic layer formation and reduction on antimony and antimonial lead". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994, vol. 374, no 1-2, p. 199-206.
- [19]. D. Pavlov, "Processes of formation of divalent lead oxide compounds on anodic oxidation of lead in sulphuric acid", *Electrochim. Acta*, 1968, vol. 13, p. 2051–2061.
- [20]. Digby, D. et Donald, Mac, "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New York, 1977.
- [21]. C. Francia, M. Maja, P. Spinelli, "Electrochemical characterisation of expander materials", *J. Power Sources*, 2001, vol. 95, p. 119–124.
- [22]. C.V. D'Alkaine, P. Mengard, P.R. Impinnisi, "Discharge mechanisms and electrochemical impedance spectroscopy measurements of single negative and positive lead-acid battery plates", *Journal of Power Sources*, 2009, vol.19 p, 28–35.
- [23]. S.M. Rezaei Niya, M.Hejabi, F.Gobal, " Estimation of the kinetic parameters of process at the negative plate of lead-acid batteries by impedance studies", *Journal of Power Source*, 2010, vol. 195, p. 5789-5793.
- [24]. Julia Kowal, Heide Budde-Meiwes, Dirk Uwe Sauer " Interpretation of process at positive and negative electrode by measurement and simulation of impedance spectra. Part I: Inductive semicircles", *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 207, p. 10-18.
- [25]. Julia Kowal, Heide Budde-Meiwes, Dirk Uwe Sauer " Interpretation of process at positive and negative electrode by measurement and simulation of impedance spectra. Part II : Concentration limitation", *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 207, p. 45-50.
- [26]. Christophe Aucher, "Amélioration de l'électrode positive des systèmes PbC®-Propriétés anticorrosives de la polyaniline appliquées aux batteries plomb-acide. ", *Thèse de Doctorat des Universités de Nantes et du Québec*, 2010.
- [27]. A. N. Fleming and J. A. Harrsso, "The electrochemical oxydation of Pb to forme  $PbSO_4$ ", *Electrochemical Acta*, 1976, Vol. 21, p. 905-912.
- [28]. Kirchev, A., Pavlov, D., et Monahov, B, "Gas-diffusion approach to the kinetics of oxygen recombination in lead-acid batteries". *Journal of Power Sources*, 2003, vol. 113, no 2, p. 245-254.

- [29]. E. Karden, "Using low-frequency impedance spectroscopy for characterisation, monitoring and modelling of industrial batteries", Dissertation Thesis, Technical University of Aachen, Germany, 2001.
- [30]. Huet, F. "A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries". *Journal of power sources*, 1998, vol. 70, no 1, p. 59-69.
- [31]. Keddam, M., Stoynov, Z., et Takenouti, H, "Impedance measurement on Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> batteries". *Journal of applied electrochemistry*, 1977, vol. 7, no 6, p. 539-544.
- [32]. Kirchev, Angel, Mattera, Florence, Lemaire, Elisabeth, et al. "Studies of the pulse charge of lead-acid batteries for photovoltaic applications: Part IV. Pulse charge of the negative plate". *Journal of Power Sources*, 2009, vol. 191, no 1, p. 82-90.
- [33]. Stoynov, Z., Savova-Stoynov, B., et Kossev, T. "Non-stationary impedance analysis of lead/acid batteries". *Journal of power sources*, 1990, vol. 30, no 1-4, p. 275-285.
- [34]. N. Yahchouchi, "Mésure de l'impedance d'un accumulateur tubulaire au plomb : application à la détermination de la capacité électrique", Thèse, Université Pierre et Marie Curie Paris, 1981.
- [35]. Bača, P., Micka, K., Křivík, P., et al. "Investigation of the effect of mechanical pressure on the performance of negative lead accumulator electrodes during partial state of charge operation". *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 207, p. 37-44.
- [36]. E. Barsoukov, J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications", 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [37]. Varela, F. E., Vela, M. E., Vilche, J. R., et al, "Kinetics and mechanism of PbSO<sub>4</sub> electroformation on Pb electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solutions". *Electrochimica acta*, 1993, vol. 38, no 11, p. 1513-1520.
- [38]. Varela, F. E., Vilche, J. R., et Arvia, A. J. "A computer simulation of voltammograms describing the active-passive transition of Pb in sulphuric acid". *Electrochimica acta*, 1994, vol. 39, no 3, p. 401-406.
- [39]. Varela, F. E., Codaro, E. N., et Vilche, J. R. "Reaction and system modelling for Pb and PbO<sub>2</sub> electrodes. *Journal of applied electrochemistry*", 1997, vol. 27, no 11, p. 1232-1244.
- [40]. Yi Liu, Pengran Gao, Xianfu Bu, Guizhi Kuang, Wei Liu, Lixu, Lei Nanocrosses of lead sulphate as the negative active material of lead acid batteries *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 263, p.1-6.
- [41]. Holze, R. E. Budevski, G. Staikov, WJ Lorenz, "Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition". Weinheim ; 1996, New York : Basel ; Cambridge ;Tokyo : ISBN 3-527-29422.
- [42]. Zhang, Wenxuan, Shan, Zhongqiang, Zhu, Kunlei, et al. "LiMnPO<sub>4</sub> nanoplates grown via a facile surfactant-mediated solvothermal reaction for high-performance Li-ion batteries". *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 153, p. 385-392.
- [43]. D.Y. Li, J.A. Szpunar, "A Monte Carlo simulation approach to the texture formation during electrodeposition—II. Simulation and experiment", *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, p.47–60.

- [44]. *A. Caballero, M. Cruz, L. Hernán, J. Morales et L. Sánchez*, "Preparation and characterization of thin electrodes for lead-acid batteries", *J. Power Sources*, 2003, vol.113(2), p. 376-381.
- [45]. *A. Moncada, M.C. Mistretta, S. Randazzo, S. Piazza, C. Sunseri, R. Inguanta*, "High-performance of PbO<sub>2</sub> nanowire electrodes for lead-acid battery", *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 256, p. 72-79.
- [46]. *Moseley, P. T.* "Positive plate additives". *Journal of Power Sources*, 1997, vol. 64, no 1, p. 47-50.
- [47]. *B. Corgier et D. Bélanger*, "Electrochemical Surface Nanopatterning Using Microspheres and Aryldiazonium", *Langmuir*, 2010, vol.26 n°8, p. 5991-5997.
- [48]. *Xiaoshi Lang, Yilin Zhao, Kedi Cai, Lan Li, Qingguo, Zhang, HaoWu*, "Preparation of four basic lead sulfate nano-rods additives and effect on the electrochemical performance of lead-acid battery", 2017, *vol.13*, p.137-142.
- [49]. *Jianwen Liu, Danni Yang, Linxia Gao, Xinfeng Zhu, Lei Li, Jiakuan Yang*, "Effect of iron doped lead oxide on the performance of lead acid batteries", *Journal of Power Sources*, 2011, vol.196, p.8802-8808.
- [50]. *Mahato, B. K.* "The Cyclic Corrosion of the Lead-Acid Battery Positive". *Journal of The Electrochemical Society*, 1979, vol. 126, no 3, p. 365-374.
- [51]. *Bo Zhang, Juhua Zhong, Bo Zhang, Zhenmin Cheng*, "Mechanism of formation of anodic excursion peaks on lead electrode in sulfuric acid", *Journal of Power Sources*, 2011, vol.196, p.5719-5724.
- [52]. *Larbi Zerroual*, " Electrode positive des accumulateurs au plomb I: Evolution de la composition au cours de la préparation chimique et de la première charge électrochimique ", *Surface and Coatings Technology*, 1987, vol. 31, p. 253 - 263.
- [53]. *Casson, Paul, Hampson, Noel A., et Peters, Kenneth*, "The Electrochemistry of the Pb|PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> Electrode". *Journal of The Electrochemical Society*, 1977, vol. 124, no 11, p. 1655-1658.
- [54]. *Pingyuan Wang, Junqing Pan, Shumin Gong, Yanzhi Sun*, A green preparation method of battery grade α-PbO based on Pb-O<sub>2</sub> fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2017, vol.360, p.324-327.
- [55]. *P. Perret*, "Nanostructuration du dioxyde de plomb pour applications dans les supercapacités électrochimiques hybrides", Thèse de Doctorat, Université du Québec à Montréal, Université de Nantes, 2009, p. 155.
- [56]. *J. H. Yan, W. S. Li et Q. Y. Zhan*, "Failure mechanism of valve-regulated lead-acid batteries under high-power cycling", *J. Power Sources*, 2004, vol.133 (1), p. 135-140.
- [57]. *M.S.Rahmanifar*, "Enhancing the cycle life of Lead-Acid batteries by modifying negative grid surface", *Electrochimica Acta*, 2017, vol.235, p.10-18.
- [58]. *D. Devilliers, B. Devos et H. Groult*, "Dimensionally Stable PbO<sub>2</sub> Electrodes for Lead Acid Batteries", *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2007, vol. 10, p. 187-193.

- [59]. *D. Devilliers, M. T. Dinh Thi, E. Mahé, V. Dauriac et N. Lequeux, "Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide", J. Electroanal. Chem., 2004, vol.573, n°2, p. 227-239.*
- [60]. *Marchildon, Jacques, "Détermination de l'état de charge et l'état de santé d'une batterie plomb acide par la méthode de deux impulsions", Thèse de doctorat, 2014, Université du Québec à Trois-Rivières.*
- [61]. *Patrick Mattesco, Nam Bui, Patrice Simon, Luc Albert, "Effect of polarisation mode, time and potential on the properties of the passive layer on lead-tin alloys", Journal of Power Sources, 1997, vol.64, p.21-27.*
- [62]. *Antonio et A. Santoro, "Powder neutron diffraction study of chemically prepared  $\beta$  lead dioxide", Acta Crystallogr., 1980, Sec. B, (36), p. 2394.*
- [63]. *A. I. Zaslavskii et S. S. Tolkachev, "JCPDS 01-072-2440", Zh. Fiz. Khim., 1992, 26, p. 743*
- [64]. *White, "JCPDS 00-025-0447", Mineral. Rec., 1970, 1, p. 75.*

---

# *Conclusion générale*

---

Le travail effectué dans cette thèse s'est inscrit dans un cadre industriel et scientifique exigeant. L'utilisation des batteries plomb acide dans les différentes applications, représente un défi majeur en raison de la dégradation de ses performances à cause de la sulfatation de ces éléments. Cette dernière est un phénomène inévitable pendant le fonctionnement de la batterie.

L'objectif de notre projet visait l'amélioration de la performance des éléments de la batterie pour prolonger la durée de vie de la batterie au maximum tout en assurant son bon fonctionnement.

L'ensemble des résultats obtenus des ces travaux ont montré la diminution de l'effet de la sulfatation des plaques. Ces résultats ont permis de constater l'effet bénéfique de l'ajout des surfactants à base de phosphonate/polymère et de phosphonate/ammonium sur les éléments de l'accumulateur plomb-acide dans la réduction du processus de la sulfatation au cours des opérations charge/décharge de la batterie.

Les résultats de la voltammétrie cyclique obtenus montrent que le comportement des plaques négatives en présence des molécules de surfactants diffère de celui obtenu sur les plaques positives.

Dans le cas des plaques négatives, les deux surfactants modifient à la fois les branches anodique et cathodique des cycles voltamétriques. Dans un premier temps, ils affectent la structure du sulfate de plomb formée alors qu'en second lieu ils exercent une influence sur la formation de cristaux de plomb et sur l'évolution de l'hydrogène.

Les tests de stabilité durant le processus charge/décharge montrent que les quantités des charges anodiques ( $Q_a$ ) et cathodiques ( $Q_c$ ) dégagées par les phénomènes électrochimiques d'oxydation et de réduction augmentent rapidement avec le nombre de cycles en présence de surfactants. Cette constatation est valable pour les deux types de plaques.

Les résultats obtenus de la voltammétrie linéaire montrent que la présence des surfactants dans la solution d'acide sulfurique accélère légèrement la réaction de dégagement de l'hydrogène. Les molécules de surfactant influent sur l'activité des ions en solution, sur la morphologie du film de  $PbSO_4$  formé et changent la concentration des ions hydrogène sous la couche de  $PbSO_4$ .

L'étude de dégagement de l'oxygène sur le dioxyde de plomb en présence des surfactants en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M a montré que la cinétique de réaction s'est avérée néanmoins plus lente en présence de surfactant qu'en milieu acide sulfurique seul. L'étude montre, en régime stationnaire, que le dégagement d'oxygène décroît avec l'augmentation de la concentration en surfactant dans l'électrolyte.

Les résultats obtenus des mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique ne donnent pas d'indication sur la capacité et elle précise le comportement résistif des plaques positives et négatives. Les données obtenues nous ont permis la proposition des circuits électriques équivalent qui modélisent les interfaces électrodes (Pb et  $\text{PbO}_2$  et elles permettent aussi de bien comprendre les différents mécanismes se déroulant aux interfaces électrodes/surfactants-solution.

Les tests de charge/décharge réalisés industriellement sur des batteries de 75 Ah, montrent la stabilité et l'efficacité des surfactants dans l'électrolyte des batteries.

En perspectives, nous recommandons l'étude d'une gamme très variée de surfactants, associés avec d'autres molécules tensioactives (anti mousse, inhibiteurs de corrosion, etc.) afin de rehausser les performances se traduisant par l'augmentation de la durée de vie des batteries ayant comme impact la protection de l'environnement accompagnées de gain économique appréciable.

En projection, nous envisageons de concevoir un système plomb acide capable de résister au phénomène de corrosion avec les meilleures performances électrochimiques.

La mise au point du matériau du collecteur du courant/ polymère (Pb-Sb/ polyaniline) résistant à la corrosion en solution d'acide peut conduire à la production de collecteurs de courant avec des géométries variables (Ex : grilles, plaques, tubes, cylindres) pour une application de type batterie plomb-acide.

Pour l'obtention d'une batterie performante et durable, nous recommandons de maîtriser l'optimisation de l'interface matière active collecteur et la réalisation d'un collecteur composite plus léger : plomb/polyaniline afin d'augmenter la puissance et l'énergie spécifique du système (réduction de la masse des collecteurs de courant).

---

# *Annexe I*

---

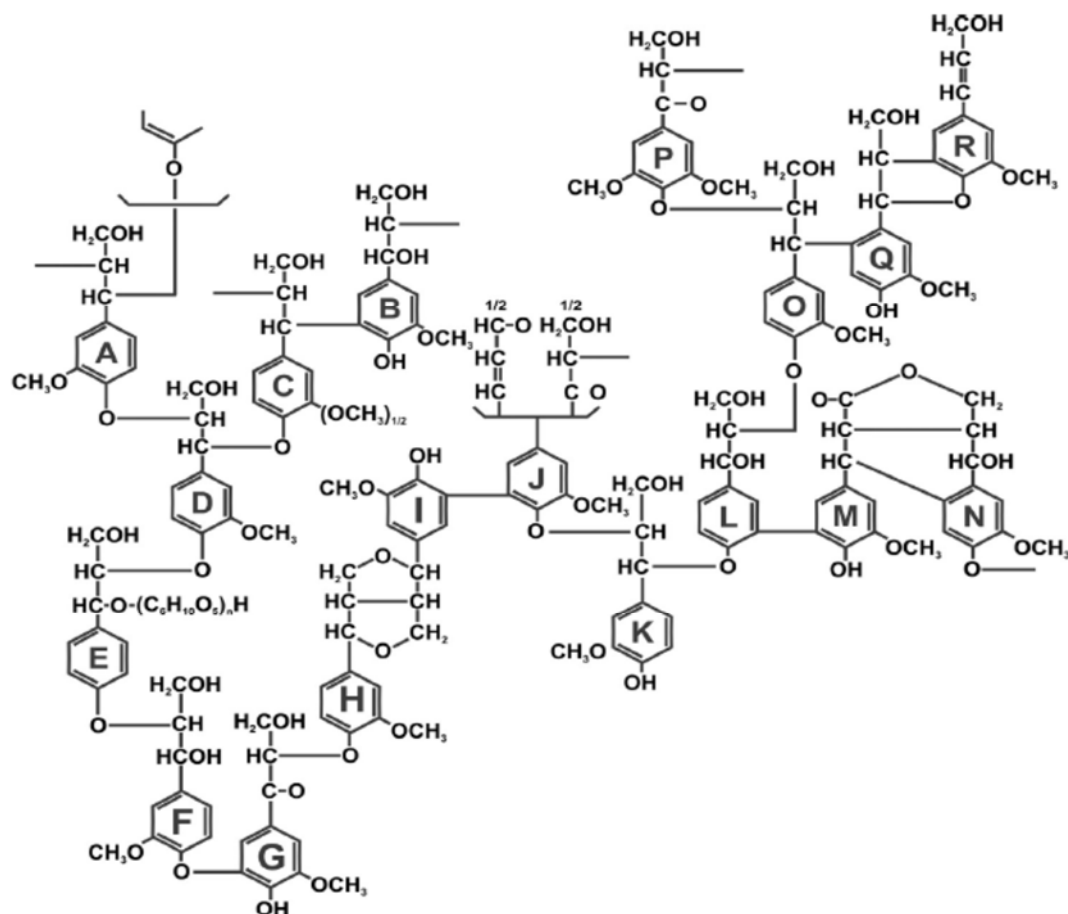


Figure 1. Formule de lignine

## I. Fabrication industrielle des électrodes

Lors de ces travaux de thèse, nous avons assisté à plusieurs tests de fabrication d'électrodes industrielle. Ces tests, nous a permis d'évaluer la faisabilité : de choisir, d'ajouter, et tester des additifs dans la solution d'acide sulfurique et aussi de proposer des solutions afin d'améliorer la performance des électrodes positives et négatives et de mettre en évidence les modifications que cet ajout pourrait induire sur le procédé industriel et aussi sur la durée de vie de l'accumulateur au plomb acide.

### I. 1. Préparation de l'oxyde de plomb

La première étape de la fabrication de la batterie au plomb est la préparation de mono-oxyde de plomb (PbO). C'est une espèce en poudre de couleur verte (oxyde de plomb (PbO)). Le principe d'obtention de l'oxyde de plomb est l'oxydation partielle du plomb par l'oxygène de l'air, favorisée par broyage mécanique et extraction des produits finis par transport pneumatique grâce à l'air utilisé pour provoquer l'oxydation. Le plomb est oxydé à l'interface plomb/air de telle sorte que le taux

d'oxydation en un temps donné est proportionnel à la surface spécifique de plomb, or la surface spécifique de plomb dépend de son état de division qui lui-même dépend de l'énergie réalisée par l'agitateur. Les variables qui conditionnent le contrôle du procédé sont regroupés dans le tableau 1.

**Tableau 1 :** Les variables qui conditionnent le contrôle du procédé de fabrication de PbO.

<i>Paramètres</i>	<i>Valeur</i>
<i>Température</i>	<i>100-110 °C</i>
<i>Débit d'air</i>	<i>100-110 Bar</i>
<i>Quantité de l'oxyde obtenu</i>	<i>4500 Kg</i>

La fabrication d'un produit de caractéristiques constantes dépend du bon équilibre entre ces divers facteurs. Leur mesure exacte est difficile et il est pratiquement impossible de maintenir un équilibre sous une intervention constante. En pratique la température est le principal élément de contrôle du procédé. Les principales caractéristiques des oxydes utilisés dans la fabrication des accumulateurs plomb acide sont résumé dans le tableau 2.

**Tableau 2 :** Les principales caractéristiques des oxydes utilisés dans la fabrication des accumulateurs plomb-acide

<i>PbO</i>	<i>75-65 %</i>
<i>Pb libre</i>	<i>25- 35 %</i>
<i>Densité</i>	<i>1.40 g / ml</i>
<i>Indice d'acide</i>	<i>240- 260 mg/g</i>
<i>Granulométrie (Tamis 40µm)</i>	<i>95-98 %</i>

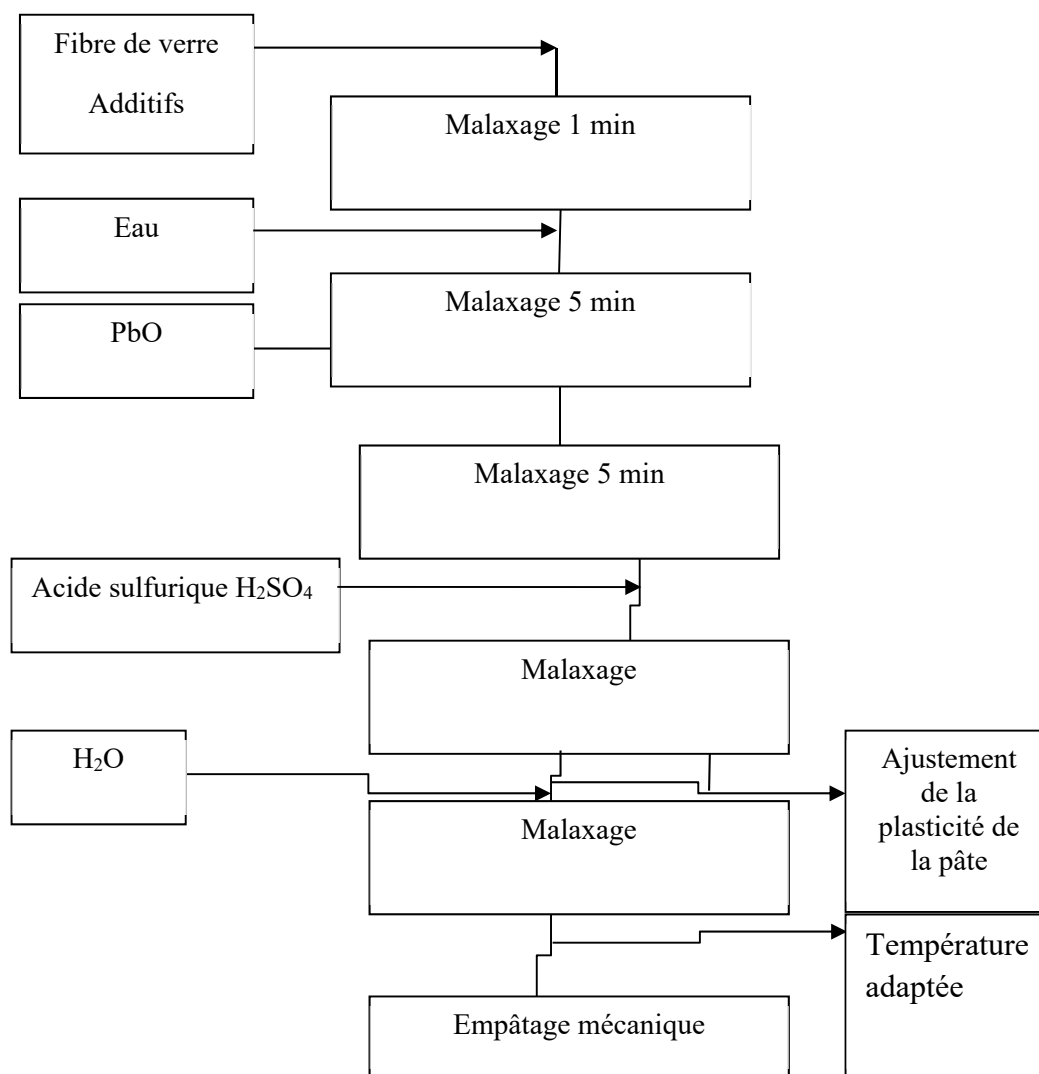
Dans le réacteur il y a la production des oxydes de caractéristiques nettement différentes, c'est-à-dire à une teneur en plomb libre de 15 à 45 % soit 85 à 55 % de litharge. Toutefois, les produits de caractéristiques extrêmes ne sont pas couramment demandés par les constructeurs d'accumulateurs.

## **I. 2. Fabrication des collecteurs du courant**

Les grilles sont fabriquées avec du plomb dur à 1.7-1.9 % en antimoine à différentes épaisseurs selon le type de la plaque négative ou positive. Celles-ci sont obtenues après passage du plomb fondu dans des empreintes et refroidies par la suite à jets d'eau. Le rôle de la grille est réparti et collecter les charges électriques elles ont une bonne résistance mécanique à la fatigue pour résister aux flexions alternées imposées par les machines à empâter et au fluage pour qu'elles ne se déforment pas sous le poids de la matière active. Bonne tenue à la corrosion en milieu acide sulfurique et possèdent une faible résistivité électrique de façon à éviter les pertes.

### I. 3. Fabrication des pâtes

Les oxydes à hautes teneur en oxyde de plomb permettent l'obtention des pâtes pour les deux plaques d'accumulateurs positives et négatives. Le protocole de fabrication de la pâte suivi à l'usine est présenté en figure 2.



**Figure 2.** Protocole de fabrication de pâte industrielle

Les fibres de verre et les additifs sont d'abord placés dans le malaxeur, puis la quantité théorique d'eau est versée. Ce premier mélange est brassé pendant 5 minutes. La quantité d'oxyde (PbO) est ensuite versée, en une seule fois, dans le malaxeur. On forme alors « la pâte à eau » qui est malaxée pendant un temps bien déterminé (5 minutes). L'acide sulfurique concentré est ensuite ajouté petit à petit à la pâte à eau selon un débit de (4 l/min). Une fois que la quantité théorique d'acide est versée, un excès d'eau est ajouté à la pâte afin d'abaisser sa température et d'ajuster sa plasticité.

Le malaxage se termine lorsque la température de la pâte atteint un domaine entre 40-44°C et que sa plasticité permet l'empatage. Le temps de fabrication de la pâte est environ 30 minutes. L'eau est ajoutée suivant la consistance de la pâte voulue. Après un temps de malaxage suffisant.

Les deux formules de la plaque négative et la plaque positive sont préparées séparément. Le tableau 3 regroupe les formulations et les quantités des matières nécessaires pour les deux plaques.

**Tableau 3 : Formulation des pâtes obtenues industriellement**

<i>Quantité des produits</i>	<i>Pâte négative</i>	<i>Pâte positive</i>
<i>Quantité d'oxyde de plomb (PbO) en Kg</i>	500	500
<i>Quantité théorique d'eau en L</i>	50	60
<i>Quantité d'acide sulfurique à 1.4 en L</i>	33	38
<i>Quantité de fibres de verre en Kg</i>	0.6	0.6
<i>Quantité d'additifs :</i> <i>Mélange noir (dynel, Noir de carbone, sulfate de baryum Vanisperse (lignine))</i>	5Kg	/
<i>Quantité d'eau en excès en L</i>	1.5	1.5

L'ajout d'un excès d'eau a principalement pour but de refroidir la pâte et ajuster sa plasticité. C'est pourquoi, de l'eau est souvent ajoutée en excès dans la préparation de la pâte. Le procédé industriel prévoit des excès d'eau pouvant atteindre 12 % (14 l).

Différents paramètres doivent être contrôlés pour s'assurer le bon déroulement de la fabrication d'une pâte. Le tableau 4 rend compte des caractéristiques des deux pâtes fabriquées.

**Tableau 4 : Caractéristiques de la pâte négative et la pâte positive**

<i>Paramètres</i>	<i>Pâte positive</i>	<i>Pâte négative</i>
<i>Température de la pâte après l'ajout d'eau en °C</i>	40	40
<i>Température au sein du malaxeur avant ajustement avec l'excès d'eau en °C</i>	44	44
<i>Plasticité en fin de cycle</i>	24-26	22-24
<i>Température finale en °C</i>	40	44
<i>Durée du cycle en min</i>	35	35

Seules les plasticités des pâtes diffèrent fortement. Cet écart est dû à la qualité d'additifs ajoutée. La densité de la pâte est évaluée selon la méthode utilisée au laboratoire et le taux d'humidité est mesuré par perte de masse au moyen d'une balance infrarouge. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.

**Tableau 5** : Valeurs de densité et de taux d'humidité obtenus pour les deux plaques.

<i>Paramètres</i>	<i>Pâte positive</i>	<i>Pâte négative</i>
<i>Densité en g/l</i>	4.4- 4.4	4.7- 5
<i>Taux d'humidité</i>	7-10 %	7-10 %

La densité de la pâte positive est plus faible que celle de la pâte négative. Cette diminution est due à l'excès d'eau ajouté.

#### **I. 4. Empâtage des grilles de collecteurs**

Lors de la fabrication des plaques, la matière active est appliquée sur la grille sous forme d'une pâte assez épaisse et passent dans le tunnel (température interne de l'ordre de 240°C) où elles sont préséchés, le but de ce séchage au cours de l'empâtage est d'éliminer un peu d'eau pour rendre la surface de la plaque non collante et créer des pores dans la masse active facilitent la pénétration de l'air donc l'oxydation du plomb métal.

La quantité de la pâte déposée sur les électrodes a finalement été évaluée afin que chaque électrode empâtée pèse 150g pour la plaque négative et 175g pour la plaque positive. Les grilles utilisées pour l'empâtage de la plaque positive sont plus épaisses que la grille utilisée pour l'empâtage de la plaque négative. Une fois empâtées, les électrodes sont empilées sur des palettes qui sont ensuite placées dans un hall pour subir l'étape de mûrissage.

#### **I. 5. Le curing**

Les deux séries d'électrodes fabriquées sont empilées verticalement sur des palettes dans une salle et ont subi la même phase de mûrissage. Le stockage des plaques est de 24 heures. L'empâtage verticale facilite la conservation de chaleur et favorise une homogénéité de texture au cours de cette opération de murissage qui est longue et a pour but d'une part de sécher les plaques et d'autre part d'oxyder le plomb libre contenu dans la pâte. Le tableau 6 regroupe les valeurs des paramètres contrôlés pour les deux étapes murissage et séchage.

**Tableau 6** : Valeurs des paramètres contrôlés pour les deux étapes murissage et séchage.

	<b>Température</b>	<b>Durée</b>	<b>Taux d'humidité</b>	<b>Pb libre %</b>
Murissage	45 °C	12 h	90 % <	Inférieur à 5%
Séchage	45 °C	10 h	< 20 %	

Les plaques muries subissent alors l'opération de formation.

## I. 6. Formation

Les plaques montées dans des bacs de formation pour l'électrolyse c'est-à-dire que cette dernière transforme la pâte en matière active, l'électrolyse se fait en milieu acide sulfurique à 9° Baumé (densité 1.07). Les plaques destinées à être positive sont placées en anode et les futures plaques négatives servent de cathode. Les plaques positives sont formées de bioxyde de plomb (PbO<sub>2</sub>) qui est brun noir ou entièrement noir et les plaques négatives sont formés en plomb spongieux gris. La durée de formation est de 24 heures. Ces plaques subissent un séchage normal dans des étuves.

A l'issue de l'étape de mûrissage, l'épaisseur des électrodes des deux formulation a été évaluée. Comme on le prévoyait, les électrodes négative sont les plus fines et mesurent 1.6 mm d'épaisseur, les positive 1.9 mm. Un écart de 5 % est donc observé. La variation d'épaisseur entre les deux séries de plaques due au type de matière active qui compose l'électrode.

**Tableau 7.** Equilibre et équations des potentiels redox du système Pb-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

1	$\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{HSO}_4^-$ E = -0,302 - 0,0295 pH - 0,0295 log aHSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	11	$3\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ E = 1,127 - 0,0591 pH
2	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ E = -0,356 - 0,0295 log aSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12	$2\text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ E = 1,090 - 0,0591 pH
3	$\text{PbO.PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ E = -0,099 - 0,0295 pH - 0,0148 log aSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13	$\text{Pb}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ E = 2,270 - 0,177 pH + 0,0591 log aSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
4	$3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 4\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ E = 0,037 - 0,0443 pH - 0,0074 log aSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14	$\text{Pb}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbO.PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ E = 1,750 - 0,1182 pH + 0,0295 log aSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
5	$5\text{PbO}.2\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 5\text{Pb} + 7\text{H}_2\text{O}$ E = 0,260 - 0,0591 pH	15	$2\text{Pb}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ E = 1,480 - 0,0886 pH + 0,0147 log aSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
6	$\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ E = 1,628 - 0,0886 pH + 0,0295 log aHSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	16	$3\text{Pb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ E = 1,230 - 0,0591 pH
7	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ E = 1,628 - 0,1182 pH + 0,0295 log aSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17	$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ E = 2,790 - 0,236 pH + 0,0886 log aSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
8	$2\text{PbO}_2 + 6\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{PbO.PbSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ E = 1,422 - 0,0886 pH + 0,0147 log aSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18	$2\text{Pb}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 3[3\text{PbO.PbSO}_4] + 5\text{H}_2\text{O}$ E = 2,010 - 0,148 pH + 0,0443 log aSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
9	$4\text{PbO}_2 + 10\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- \rightarrow 3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ E = 1,285 - 0,0739 pH + 0,0074 log aSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	19	$4\text{Pb}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 3[3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}] + 4\text{H}_2\text{O}$ E = 1,605 - 0,1035 pH + 0,0222 log aSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
10	$5\text{PbO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 5\text{PbO}.2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ E = 1,070 - 0,0591 pH	20	$5\text{Pb}_3\text{O}_4 + 10\text{H}^+ \text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- \rightarrow 3[5\text{PbO}.2\text{H}_2\text{O}]$ E = 0,960 - 0,0591 pH

## II. Spectroscopie d'impédance électrochimique

### II.1. Principe

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (Figure 2). Les deux signaux  $x(t)$  et  $y(t)$  sont alors reliés par une fonction de transfert  $H(\omega)$  telle que  $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$ ,  $X(\omega)$  et  $Y(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$  [2, 3].



Figure 3 : Schéma d'une fonction de transfert.

Cette méthode consiste à appliquer autour d'un point de fonctionnement stationnaire du système étudié ( $E_0, I_0$ ) un signal d'excitation sinusoïdale et de fréquence variable  $f$ . Le signal appliqué est donc de la forme  $x(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$  avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\varphi$ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

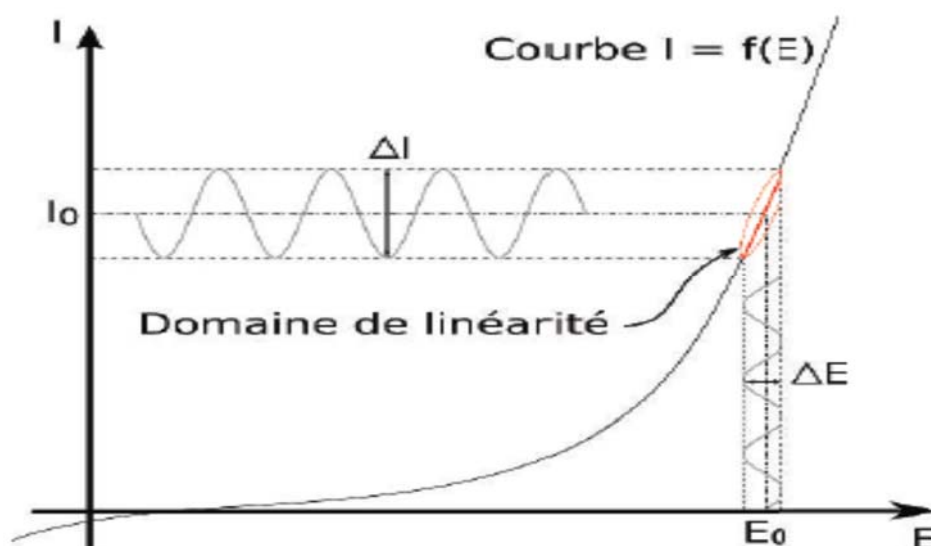


Figure 4 : Principe de mesure de l'impédance.

L'impédance  $Z$  dépend donc de la fréquence du courant et induit un déphasage entre ce dernier et la tension. La perturbation  $\Delta I$  et la réponse  $\Delta E$  peuvent être exprimées par l'équations

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t)$$

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t + \varphi)$$

Où  $|\Delta I|$  est l'amplitude du signal d'excitation,  $|\Delta E|$  est l'amplitude du potentiel en réponse au signal d'excitation,  $t$  le temps en s,  $\varphi$  est le déphasage du signal de la réponse par rapport à l'excitation et  $\omega$  la pulsation ( $\text{rad}^{-1}$ ).

La pulsation est liée à la fréquence par la relation  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$

L'impédance est donnée par la relation

$$Z = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$$

Où  $Z_0$  est l'amplitude de l'impédance.

L'impédance peut se présenter sous la forme d'un complexe, en utilisant la relation d'Euler [2] :

$$e^{j\varphi} = \cos(\varphi) + j \sin(\varphi)$$

Ce qui donne alors pour  $\Delta E$  et  $\Delta I$  :

$$\Delta E = |\Delta E| e^{j(\omega t + \varphi)}$$

$$\Delta I = |\Delta I| e^{j\omega t}$$

L'impédance a alors la forme

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = Z_0 e^{j\varphi} = \cos(\varphi) + j \sin(\varphi)$$

Qui peut également s'écrire :  $Z = Z_{re} + jZ_{im}$

## II.2. Représentation des résultats et circuit équivalent

Les courbes d'impédance peuvent être représentées sur des diagrammes de Bode ou dans le plan de Nyquist. Les diagrammes de Bode nous donnent sur deux graphes l'évolution de l'amplitude de  $Z(t)$  et de déphasage en fonction du logarithme de la pulsation  $\text{Log}(\omega)$ . La représentation dans le plan de Nyquist nous donne la partie réelle  $Z_{re}$  en fonction de la partie imaginaire  $-Z_{im}$ . Figure 5.

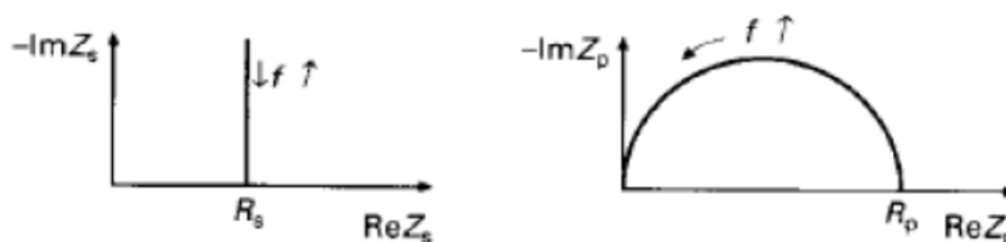
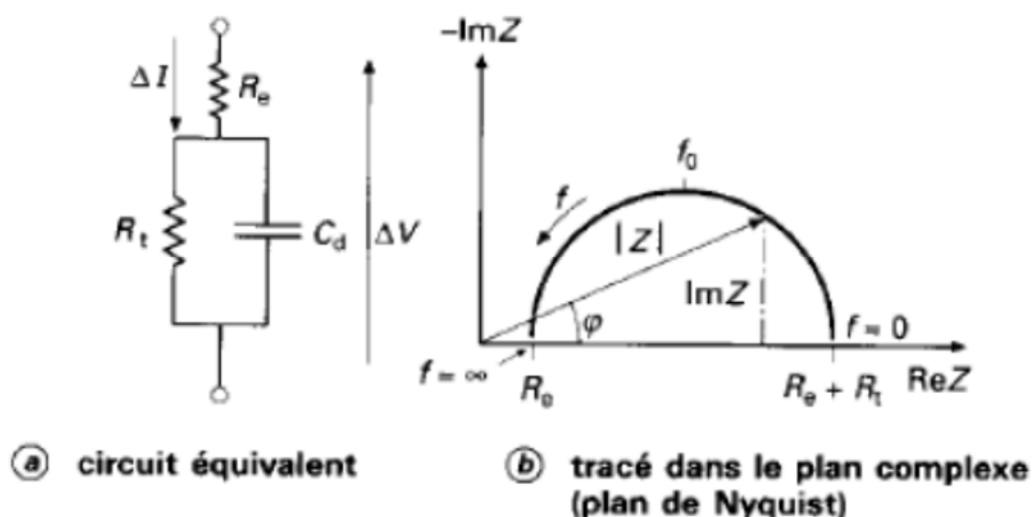


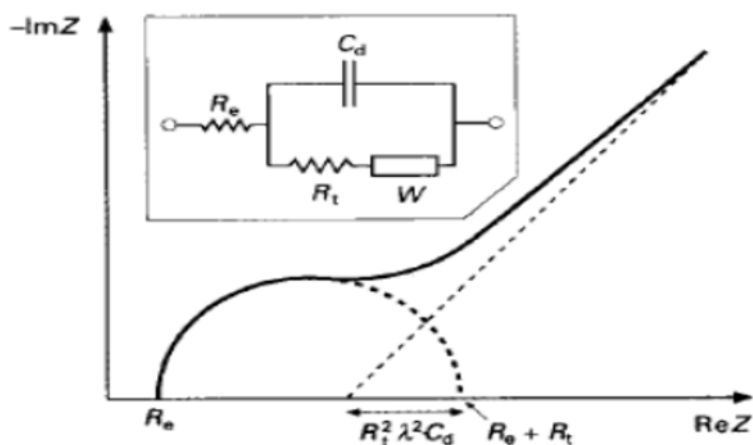
Figure 5 : Représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist [3].

La figure 6 montre la représentation d'un circuit équivalent dans le plan de Nyquist. Un demi-cercle capacitif apparaît en démarrage aux hautes fréquences par un déphasage  $\phi = 90^\circ$ . Son intersection avec l'axe des  $Z_{re}$  donne la valeur de la résistance  $R_e$ . Une retombée sur l'axe des réelles est ensuite observée lorsque la fréquence diminue.



**Figure 6 :** Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique [3].

Le circuit équivalent de Randles est très souvent employé pour caractériser une interface électrochimique (Figure 7).



**Figure 7 :** Impédance de circuit équivalent de Randles [3].

Il comporte une capacité de double couche  $C_d$  en parallèle à une résistance de transfert de charge  $R_t$  en série à une résistance de Warburg  $W$ , le tout étant en série avec une résistance de la solution  $R_e$ . La représentation dans le plan de Nyquist montre un demi-cercle capacitif aux hautes fréquences caractéristique du processus de transfert de charge et qui représenté par  $R_t$  et  $C_d$ . Ensuite la droite aux basses fréquences faisant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des réelles est caractéristique du processus

de diffusion d'espèces chargées au sein de l'électrode, ce processus de diffusion est représenté par W.

### Références

1. *Christophe AUCHER*, "Amélioration de l'électrode positive des systèmes PbC® ", thèse de doctorat, 2010, Universités de Nantes et du Québec.
2. *Jean-Baptiste Jorcin*, "Spectroscopie d'impédance électrochimique locale caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al- Cu", Thèse de doctorat, 2007, Institut national polytechnique de Toulouse.
3. *C. Gabrielli*, "Technique de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, méthodes électrochimiques, mesures d'impédances", PE 2 210.
4. *Abdelmoula Aboulaich*, " Electrode négative pour batteries rechargeables Lithium-ion dispersion d'espèces électroactives dans une matrice", Thèse de doctorat de l'université de Montpellier II, 2007, Hal ID : Tel – 00355604 [https:// Tel. Archives-ouvertes.fr](https://tel.archives-ouvertes.fr), pp :191-193.

---

***Annexe II***

---

## I. Spectres FTIR de surfactants utilisés

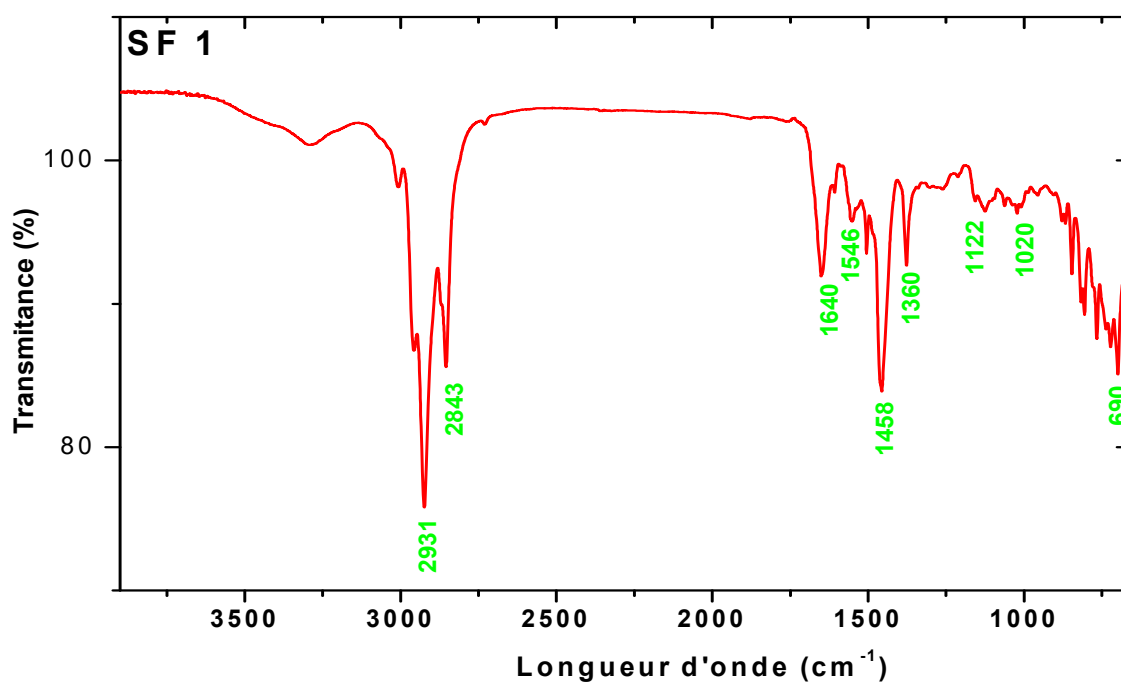


Figure 1. Spectre FTIR de surfactant 1 (SF 1)

Tableau 1. Résumé des données expérimentales de spectre FTIR de surfactants 1 (SF1) comparé aux valeurs bibliographiques

Théorique (cm <sup>-1</sup> )	Expérimental (cm <sup>-1</sup> )	Fonction
3000-36100	3005	Elongation C-H aromatique noyée dans les élongations C-H des aliphatique.
2850-2980	2931	Elongation symétrique et asymétriques des C-H aliphatique.
2820-2850	2843	Bonde caractéristique de groupe CH <sub>3</sub> -O- caractéristique des éthers méthyliques, CH <sub>3</sub> -O aromatique.
1680-1640	1640	Elongation >COO< des groupement carboxyle.
1520-1480	1546	Elongation >C=C< aromatique, d'intensité variable Elongation des groupement >COO<
1450	1453	Déformation -CH <sub>2</sub> .
1315-1390	1360	Déformaion -COOH de carboxyle
1090-1130	1122	Groupement PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .
1000-1075	1020	Alcools primaires -CH <sub>2</sub> -OH.
700-690	690	Deformation caractéristique des noyaux aromatiques de 5 H (aromatiques non substitués)

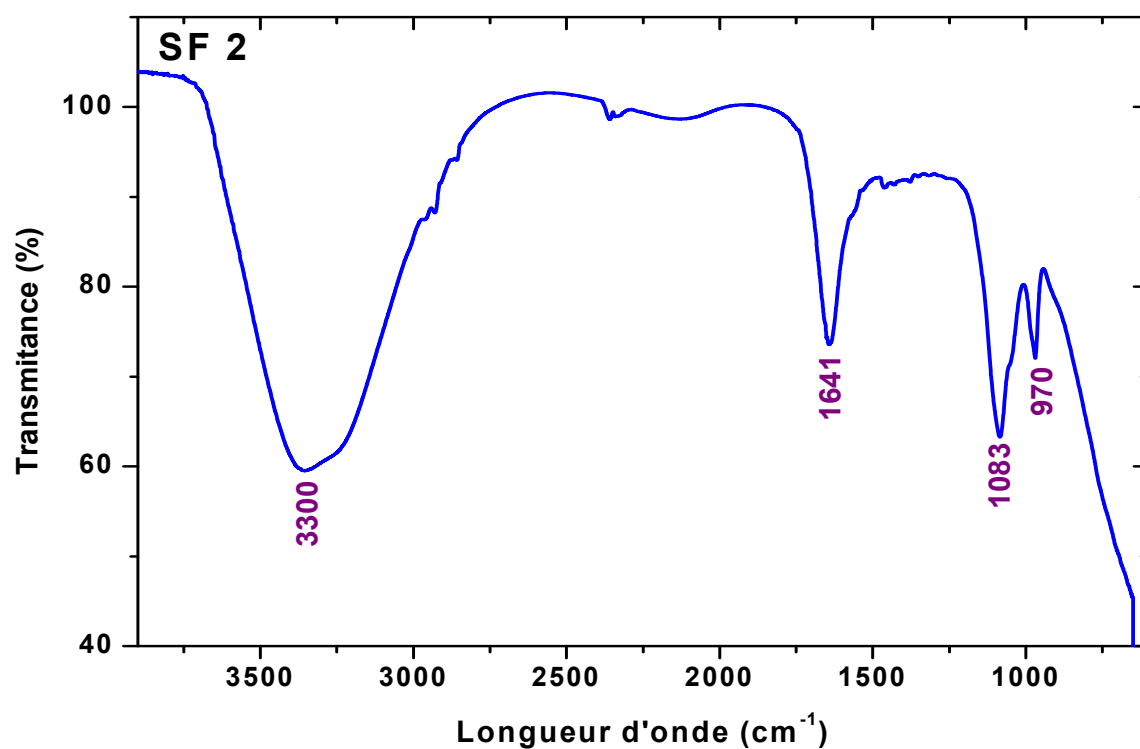


Figure 2. Spectre FTIR de surfactant 2 (SF 2)

Tableau 2. Résumé des données expérimentales de spectre FTIR de surfactant 2 (SF2) comparé aux valeurs bibliographiques.

	Expérimental (cm <sup>-1</sup> )	Fonction
3125-3700	3300	Large bande correspond au Vibrations d'élongation asymétrique de liaison -NH-.
1580-1650	1641	Déformation due au groupement amide II
1000-1400	1083	Bande caractéristique au groupement PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
760-920	970	Déformation >N-H caractéristique des groupements -CH=CH <sub>2</sub>

**Tableau 3.** Dimension de la cellule unitaire et taille des cristallites des échantillons de PbO<sub>2</sub>

Élément	Système cris.	Nombre de groupe	Groupe d'espace	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	V (Å°)
<b>Pb</b>	Cubique	225	Fm-3m	4.95	4.95	4.95	121,33
<b>Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Tétraгонаle	135	P42/mbc	8.81	8.81	6.56	510.13
<b>PbO</b>	orthorhombique	57	Pbma	5.48	4.75	5.89	153.76
<b>PbO<sub>2</sub></b>	orthorhombique	60	Pbcn	4.93	5.93	5.48	160.89
<b>PbSO<sub>4</sub></b>	Orthorhombique	53	Pmna	8.45	3.38	6.93	315.04

## II. Courbes de la chrono-ampérométrie des plaques négatives aux différents potentiels imposés en l'absence et en présence de surfactants (SF 1, SF2).

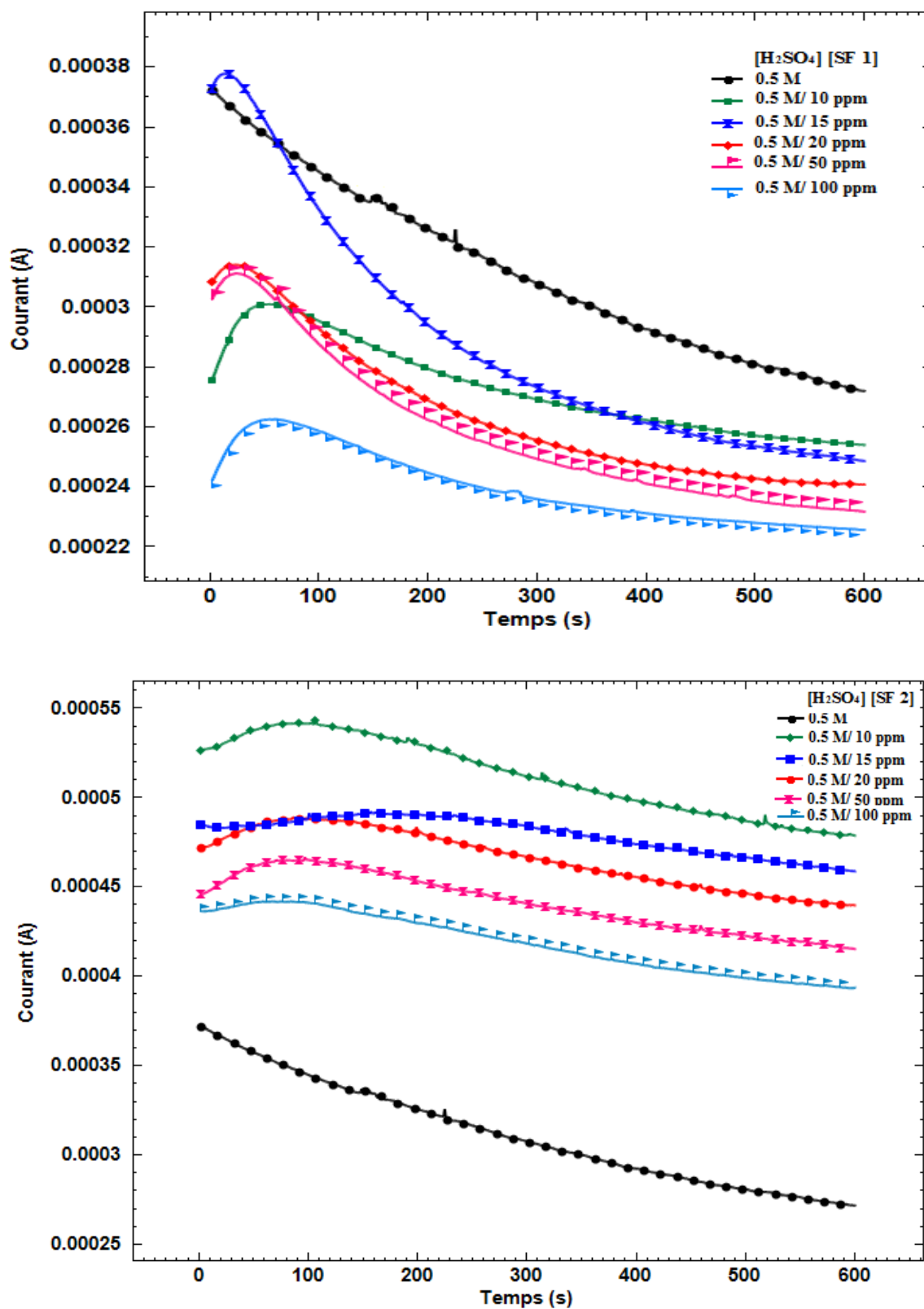
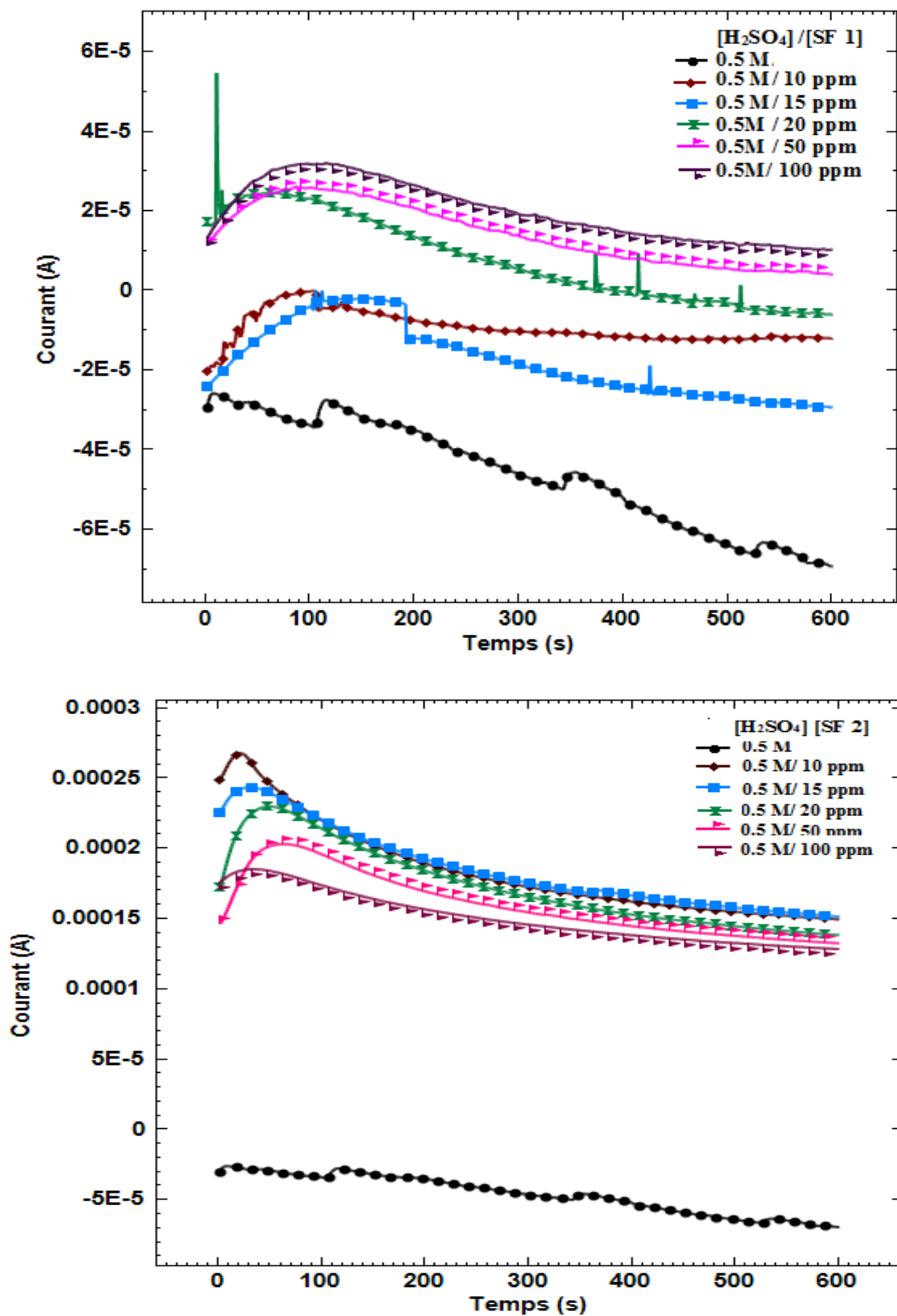
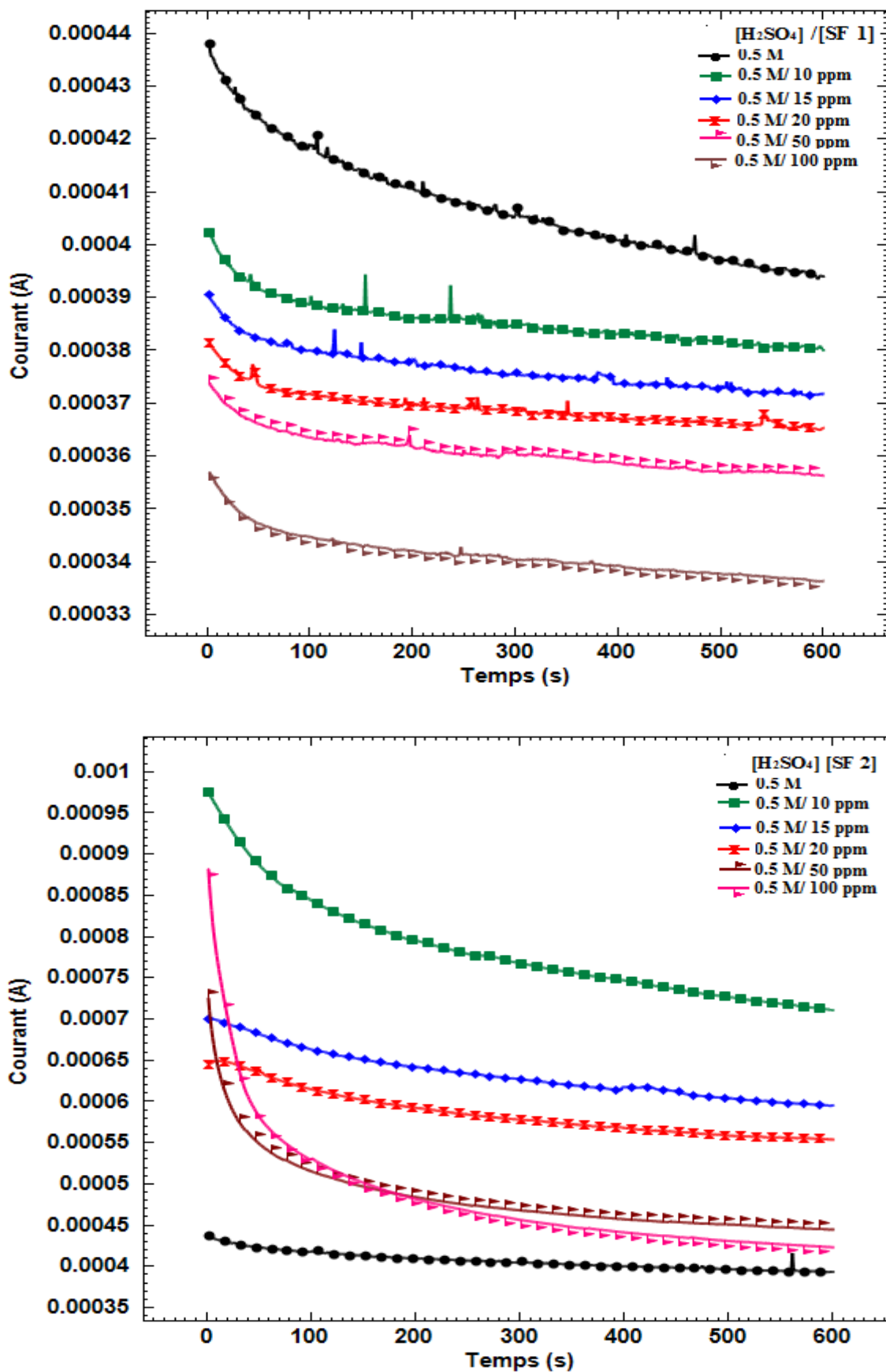


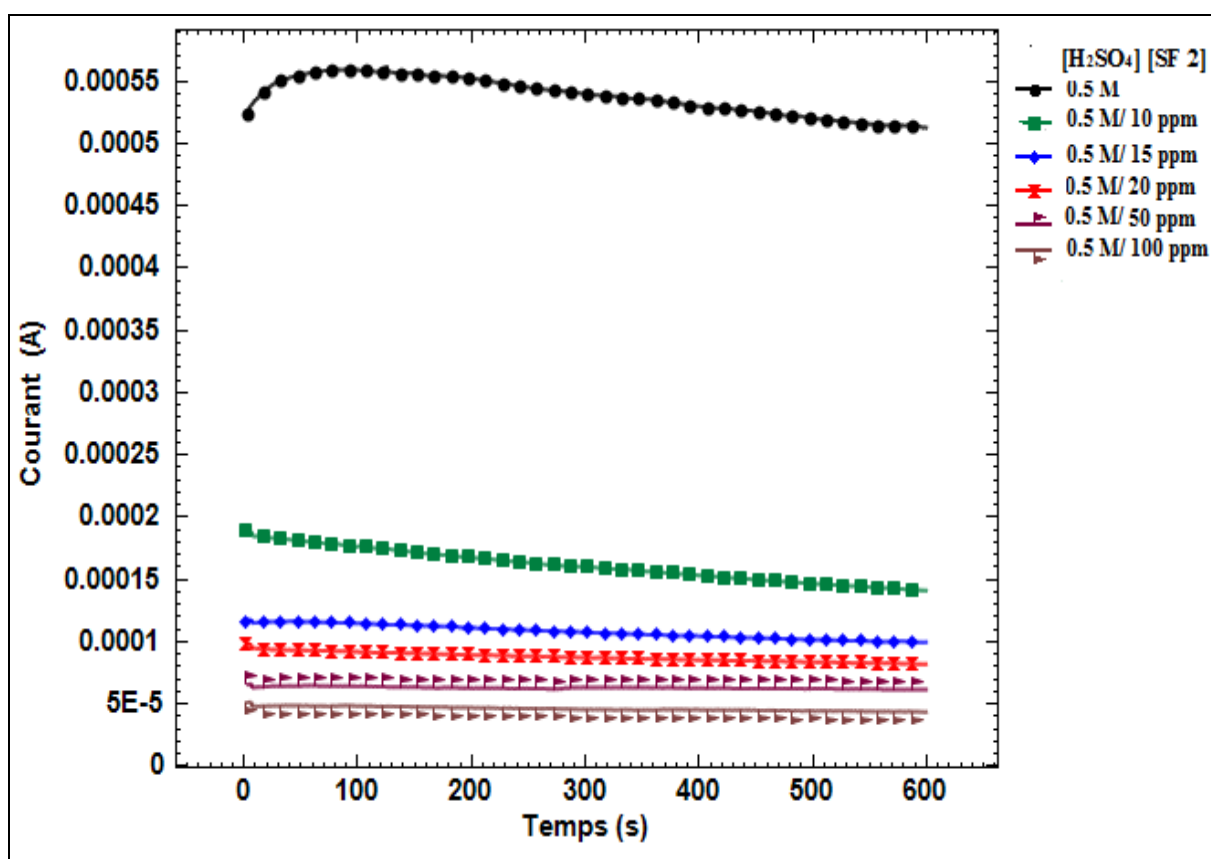
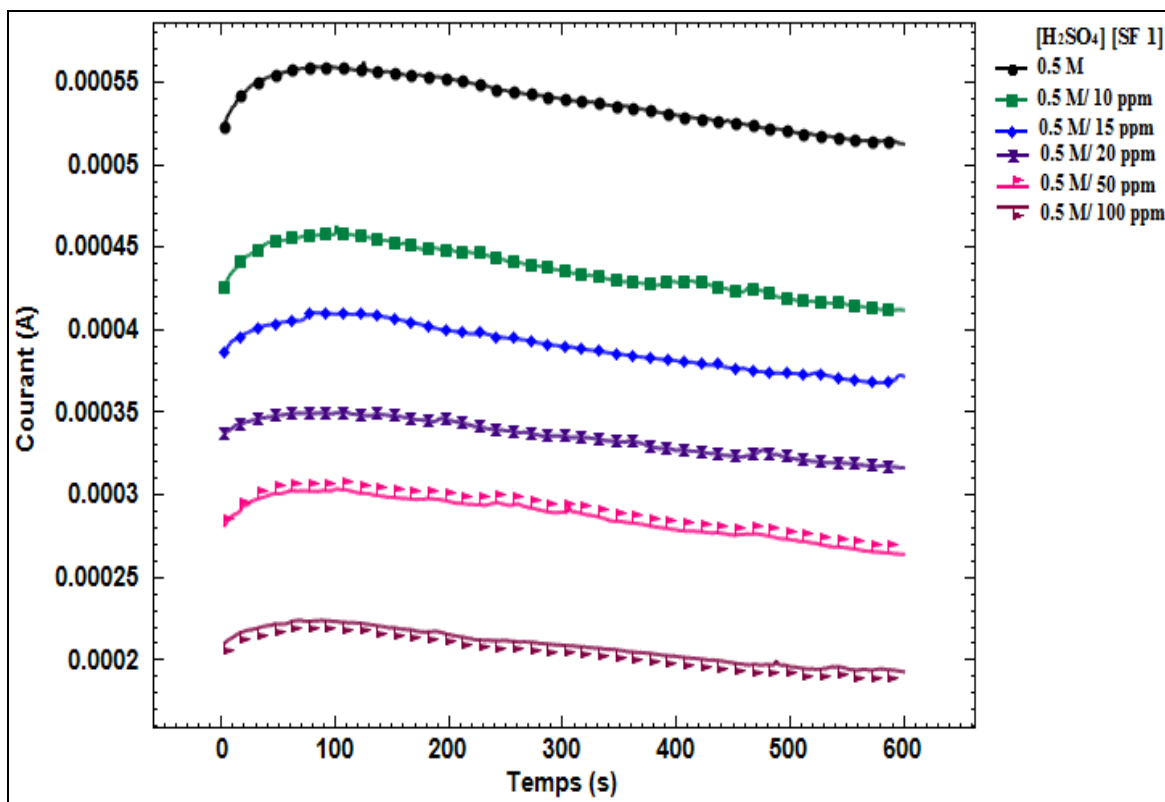
Figure 3. Courbes de chrono-ampérométrie des plaques négatives en l'absence et en présence de surfactant (SF1, SF2) à un potentiel imposé de -0.1V/ECS.



**Figure 4.** Courbes de chrono-ampérométrie des plaques négatives en absence et en présence de surfactant (SF1, SF2) à un potentiel imposé de -0.3V/ECS.



**Figure 5.** Courbes de chrono-ampérométrie des plaques négatives en absence et en présence de surfactant (SF1, SF2) à un potentiel imposé de 0 V/ECS.



**Figure 6.** Courbes de chrono-ampérométrie des plaques négatives en absence et en présence de surfactant (SF1, SF2) à un potentiel imposé de -0.5 V/ECS.

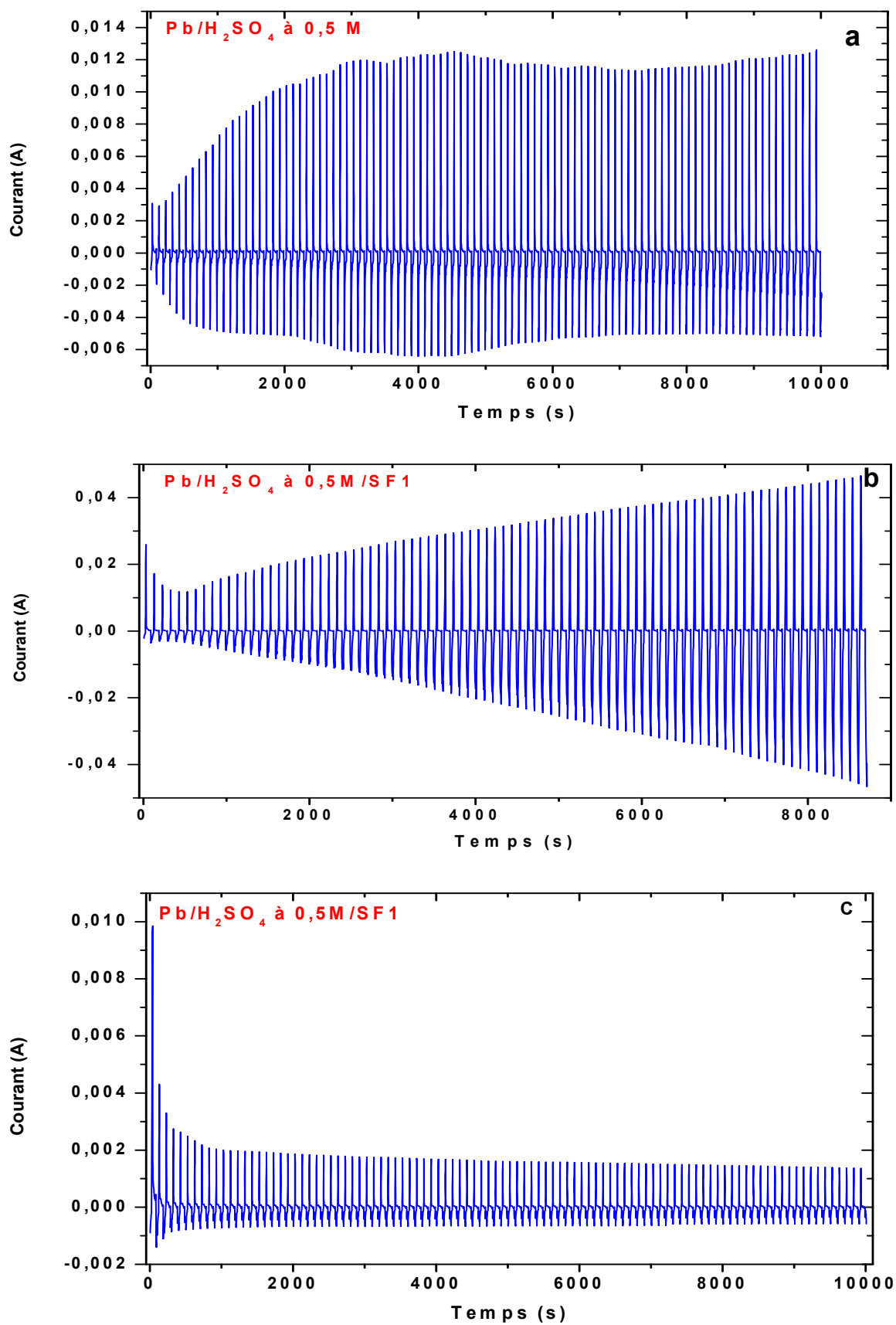
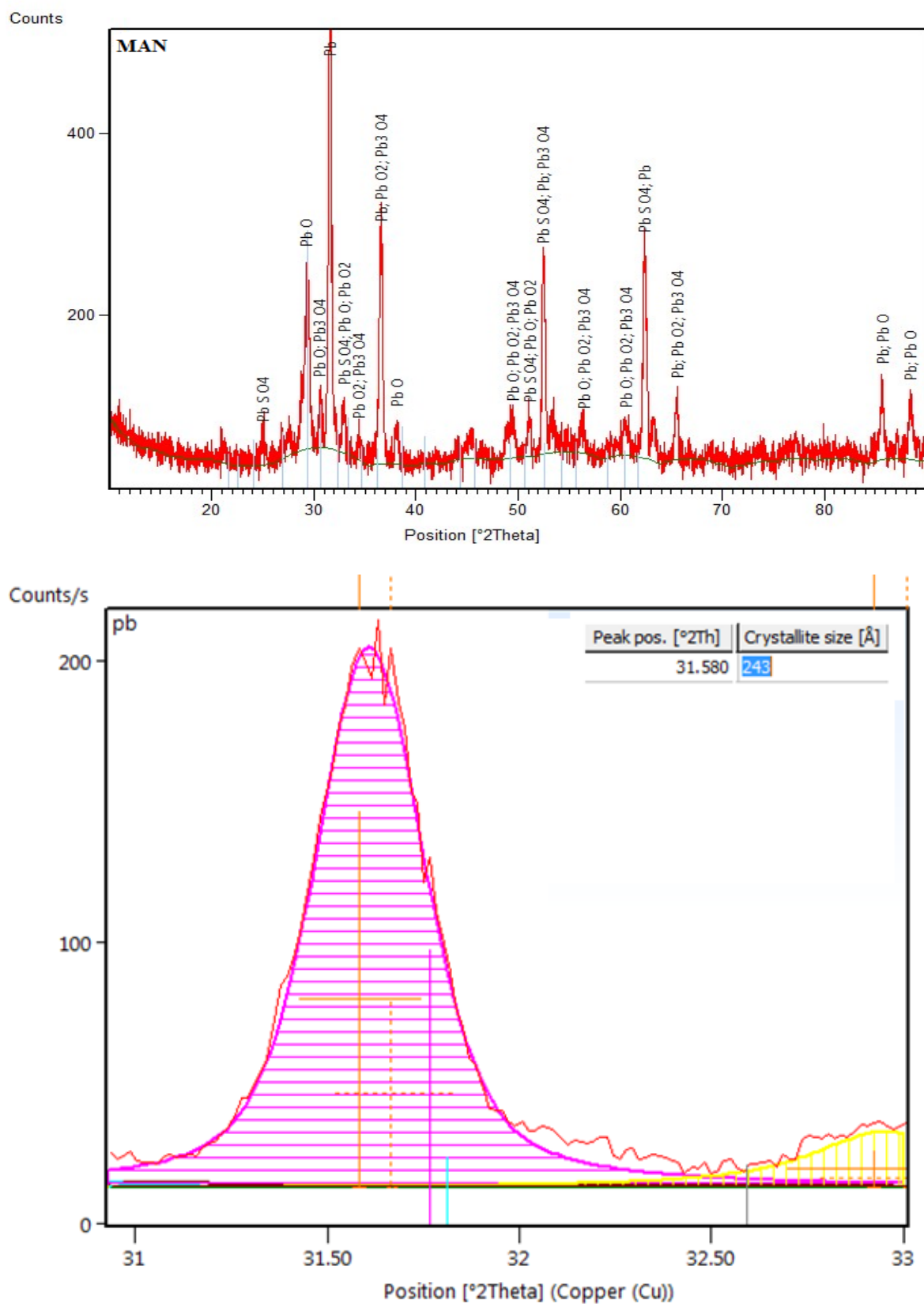
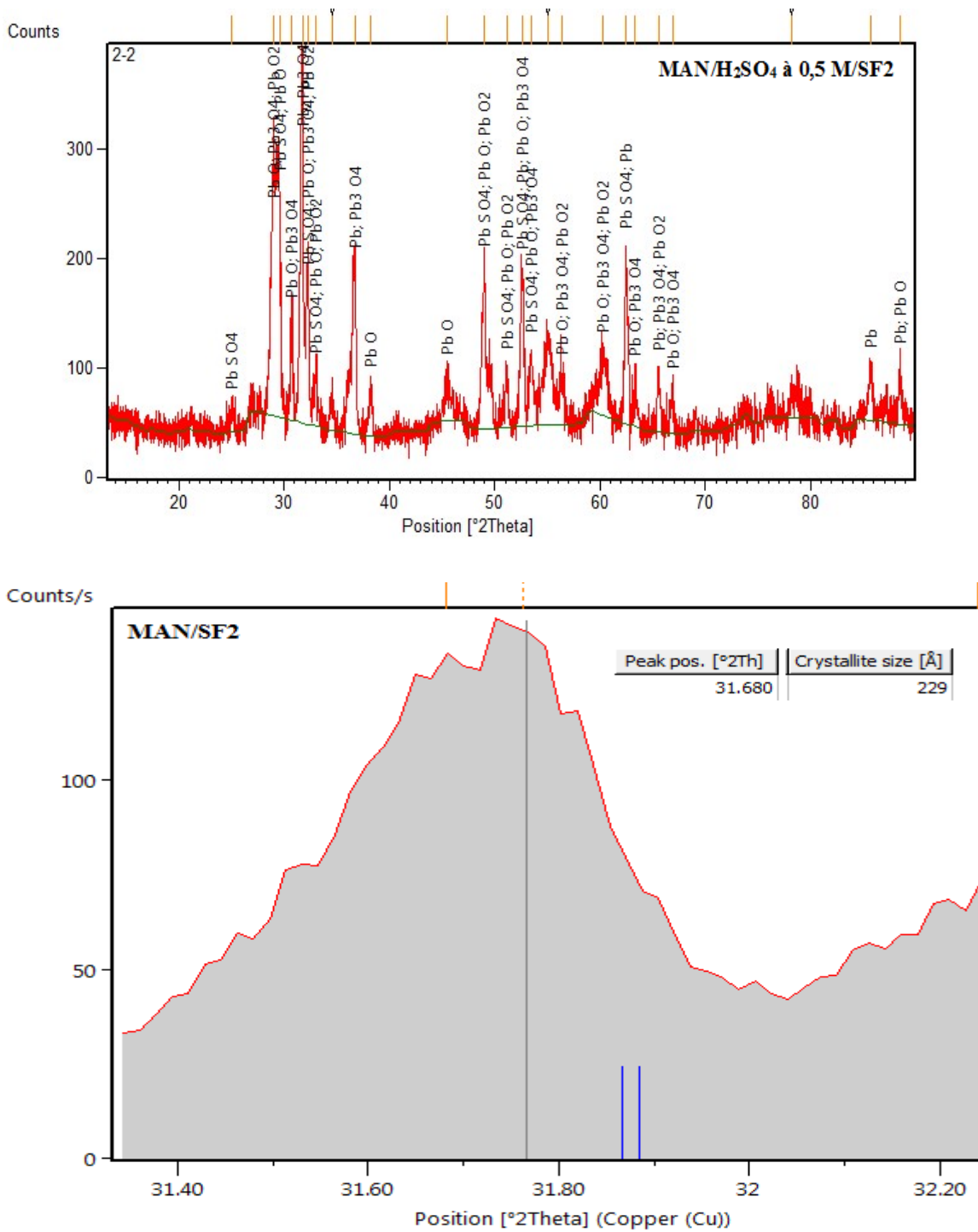


Figure 7. Variation des courants des pics anodique et cathodique en fonction de temps



**Figure.8.** Spectre de DRX de la matière active négative dans  $H_2SO_4$  à 0,5 M





**Figure.10.** Spectre de DRX de la matière active négative dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M/ SF2