

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

MEMOIRE

Présenté par :

M^{elle} AMEUR Halima.

M^{elle} DELLAOUI Nadhira.

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Physiques des Matériaux

Sujet :

**Etude Des Proprietes De La Masse Active D'une Batterie De
Demarrage Par Diffraction Des Rayons X**

Soutenu le : 12/06/2017

Devant le jury :

M ^{me} . Mokhtaria DRISSI	Président	UNIV .Tiaret
M ^{me} . Saida SOUALMI	Examineur	UNIV .Tiaret
Mr. Taqiyeddine MOUMENE	Encadreur	UNIV .Tiaret
M ^{me} . Leila BOUCHIKHI	Co-Encadreur	ENPEC Sougueur

Année Universitaire : 2016/2017

Remerciements

Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la force et le courage pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail n'aurait pu se faire seul ! Ce sont les compétences, la disponibilité, le dynamisme, la bonne humeur et la patience de chacun, qui nous ont permis de poursuivre nos études et d'achever ce mémoire de fin d'étude dans les meilleures conditions. C'est pourquoi nous tenons chaleureusement à remercier :

*Notre encadreur **Mr.MOUMENE T.** pour son aide, ses conseils et ses remarques qui nous permis de représenter notre travail dans sa meilleure forme.*

Nous tenons également à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'il nous fait on acceptant de siéger à notre soutenance tout particulièrement :

***M^{me} .Mokhtaría DRISSI** pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury, et*

***M^{me} .Saída SOUALMI** pour accepter d'examinée cette mémoire.*

*Nous remercions également **M^{me} .BOUCHIKHI Laïla,**
Mr.DJLOULIMohamed ,Mr.NOUDHARI A.E.KetMr.KHELIFA pour être occupé de nous durant notre stage pratique*

Enfin, merci à tous nos enseignants et aux étudiants de notre promotion CPM.

Dédicace

A mes chers parents

Je vous dois ce que je suis aujourd'hui grâce à votre amour. A votre patience et votre innombrable sacrifice que ce modeste travail, soit pour vous une petite compensation et reconnaissance envers ce que vous avez fait pour moi que dieu tout puissant vous préserve et procure santé et longue vie afin que je puisse à mon tour vous combler.

A mon oncle Hayat et mes frères

Aucune dédicace ne saurait exprimer profondément ce que je ressens envers vous je vous dirais tout simplement un grand merci je vous aime.

A mes chères amies

Chaïma, Amina, Wissem, Sara, Salîha

En témoignage de sincère qui nous a liées et des bons moments passé ensemble je vous dédie ce travail en vous souhaitant un avenir radieux et plein de bonnes promesses.

*A mon binôme **DELLAOUI Nadhira** ma proche sœur qui je dois ma reconnaissance je vous remercie vivement pour votre présence et soutien de mon profond.*

Dédicace

A mes chers parents

Je vous dois ce que je suis aujourd'hui grâce à votre amour. A votre patience et votre innombrable sacrifice que ce modeste travaille, soit pour vous une petite compensation et reconnaissance envers ce que vous avez fait pour moi que dieu tout puissant vous préserve et procure santé et longue vie afin que je puisse à mon tour vous combler.

A mes sœurs et mon frère

Aucune dédicace ne serait exprimer profondément ce que je ressens envers vous je vous dirais tout simplement un grand merci je vous aime.

A mes chères amies

Amina, Wissem, Sara, Salha

En témoignage de sincère qui nous a liées et des bons moments passé ensemble je vous dédie ce travaille en vous souhaitent un avenir radieux et plein de bonnes promesses.

*A mon binôme **AMEUR Halima** ma proche sœur qui je dois ma reconnaissance je vous remerciement vivement pour votre présence et soutien de mon profond.*

Sommaire

Sommaire

LISTE DES FIGURES.....	I
LISTE DES TABLEAUX.....	II
LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES	III
INTRODUCTION GENERALE	1

Chapitre I :

Généralités sur les accumulateurs

I.1.Introduction.....	3
I.2.Définition du mot batterie.....	3
I.3.Bref Historique.....	3
I.4.La place de la batterie dans le marché.....	5
I.5.Les différents types de batteries qui existent.....	5
I.5.1.Batterie au nickel-fer.....	6
I.5.2.Nickel Cadium (Ni/Cd).....	6
I.5.3.La batterie au gel.....	6
I.5.4.Les batteries Lithium ion.....	7
I.5.5.Les batteries sodium-soufre.....	7
I.5.6.Batterie au plomb acide.....	8
I.6.Les batteries en fonctions de leurs technologies.....	8
I.6.1.Batterie à électrolyte liquide.....	8
I.6.2.Batterie ouverte.....	9
I.6.3.Batterie étanche.....	9
I.6.4. Batterie AGM.....	9
I.7.Aperçu des différents types de batteries au plomb/acide.....	10
I.7.1.Batterie de démarrage.....	10
I.7.2.Batterie stationnaire de secours.....	10
I.7.2.1.Batterie solaire.....	10
I.7.3.Batterie au calcium.....	10
I.8.Constitution de la batterie au plomb-acide.....	12
I.8.1.L'électrode positive.....	12
I.8.2.L'électrode négative.....	12
I.8.3.Les grilles.....	12
I.8.4.Électrolyte	13

Sommaire

I.8.5.Séparateurs poreux.....	13
I.8.6.Bacs	13
I.9.Technique de fabrication.....	13
I.9.1.Fabrication des oxydes.....	15
I.9.2.Fabrication de la pâte.....	15
I.9.2.1. plaque positive.....	15
I.9.2.2. plaque négative.....	15
I.9.3.Fabrication des grilles.....	15
I.9.4.Empâtage des grilles.....	16
I.9.5.Séchage et murissage des plaques.....	16
I.9.6.Formation et charge des plaques.....	17
I.9.6.1. Plaques reliées par des barrettes soudées.....	17
I.9.6.2. Plaques reliées par contact.....	17
I.9.7.Montage.....	17
I.10.Principe de fonctionnement de l'accumulateur au plomb ouvert.....	18
I.10.1.Oxydation/Réduction aux électrodes : double sulfatation.....	18
I.10.2.Degrée d'oxydation.....	19
I.10.3.Principales réactions en charge/décharge.....	20
I.10.4.Description qualitative des réactions en charge et décharge.....	21
I.10.4.1.En charge.....	21
I.10.4.2. Surcharge.....	21
I.10.4.3.En décharge.....	21
I.10.4.4.L'autodécharge.....	22
I.10.4.5.définitions.....	23
I.11.Les contraintes de stockage de l'énergie dans un accumulateur au plomb.....	23
I.11.1.Contraintes liées aux sulfatations	23
I.11.2.Contraintes liées aux Désulfatation.....	24
I.11.3.Contraintes liées aux décharges profondes.....	24
I.11.4.Contraintes liée à la maintenance.....	24
I.11.5.Contraintes liée aux Corrosion des électrodes.....	24

Chapitre II :

Bioxyde de plomb et processus générale de la fabrication de la batterie

II.1. Le plomb et ses oxydes.....	26
II.1.1. Le plomb.....	26
II.1.2. Les métas-plombâtes (Pb_2O_3).....	26
II.1.3. L'oxyde de plomb rouge (Pb_3O_4).....	26
II.1.4. Le monoxyde de plomb.....	27
II.1.5. Le bioxyde de plomb PbO_2	27
II.1.5.1. Structure de α . PbO_2	29
II.1.5.2. Structure de β . PbO_2	30
II.1.5.3. conductivité électrique.....	31
II.2. Partie expérimentale.....	32
II.2.1. Fabrication de la batterie	32
II.2.2. Atelier Fonderie.....	33
II.2.2.1. Production des grilles doubles.....	33
II.2.2.2. calculer la masse moyenne et l'épaisseur moyen de la grille(AI)...	33
II.2.2.3. Discussion.....	33
II.2.3. Atelier oxyde (Moulin d'oxyde).....	33
II.2.3.1. Etude de la granulométrie (Tamisage).....	34
II.2.3.2. Détermination de taux de plomb (Pb).....	34
II.2.3.3. Détermination de l'indice d'acide dans l'oxyde de plomb.....	35
II.2.3.4. Discussion.....	36
II.2.4. Atelier malaxage (La fabrication de la pâte).....	36
II.2.4.1. Détermination de la composition de la pâte.....	37
II.2.4.2. Détermination du temps de préparation	38
II.2.4.3. Détermination de la température dans le malaxeur.....	38
II.2.4.4. Détermination de la densité d'acide utilisé pour la préparation de la pâte	38
II.2.4.5. Détermination de la pénétration de la pâte	38
II.2.4.6. Détermination de la densité de la pâte	38
II.2.4.7. Détermination du pourcentage d'acide dans la pâte.....	38
II.2.4.8. Détermination de la qualité de la plaque empattée.....	38

Sommaire

II.2.4.9. Discussion	39
II.2.5. Atelier curing	39
II.2.5.1. Détermination de l'humidité des plaques positives non formées.....	40
II.2.5.2. Détermination de taux de plomb libre dans les plaques (plaque non formée).....	40
II.2.5.3. Discussion	41
II.2.5.4. Évaluation de la valeur moyenne de la masse des plaques.....	41
Chapitre III :	
Étude des propriétés de la masse active par analyse et diffraction des rayons X	
III.1. Atelier formation.....	42
III.1.1. Système Américaine (Bitord).....	42
III.1.2. Système italien (TANK)	43
III.2. Évaluation de la quantité de la masse active « après formation » dans la plaque simple	43
III.3. Détermination du PbO ₂ dans les plaques positive (masse active)	43
III.4. Discussion	45
III.5. Calcul du courant nécessaire pour la formation ainsi que la capacité de la batterie en fonction de la quantité de la masse active	45
III.5.1. Calcul du courant	46
III.5.2. Calcul de la capacité.....	46
III.5.3. Discussion.....	46
III.6. Caractérisation par technique de diffraction des rayons X	47
III.6.1. Définition des Rayon X.....	47
III.6.2. Principe de la production des Rayon X.....	47
III.6.3. Définitions de la technique de Diffraction des Rayon X.....	48
III.6.4. Principe de la diffraction des rayons X par les cristaux.....	48
III.6.5. Condition de diffraction.....	49
III.6.5.1. Condition de Bragg.....	49
III.6.6. La Méthode de diffraction sur poudres	50
III.6.6.1. Définition de méthode de diffraction sur poudre.....	50
III.6.6.1.1. Du point de vue qualitatif	50
III.6.6.1.2. Du point de vue quantitatif.....	50

Sommaire

III.6.6.2. Définition d'une poudre	50
III.6.7.principe de la méthode sur poudre	51
III.6.8.Diffractomètre Bragg – Brentano.....	52
III.6.8.1.La configuration θ - θ	52
III.6.8.2.La configuration θ - 2θ	52
III.6.9.Diffractogramme de poudre	53
III.6.10.Définition de la largeur de pic	53
III.6.11.Applications des méthodes sur poudre.....	54
III.6.12.Analyse d'un échantillon inconnu	54
III.6.13.Les avantage et les inconvénients de la DRX	55
III.6.13.1. Les avantage	55
III.6.13.2. Les inconvénients.....	55
III.6.14.les analyses des échantillons par la méthode de DRX.....	56
III.7.Résultats et discussion	56
III.7.1.Oxyde de plomb.....	56
III.7.1.1.Identification de phase.....	57
III.7.2.Masses actives.....	59
III.7.2.1.Identification des phases.....	59
III.7.2.1.1.Masse active non sulfatée.....	59
III.7.2.1.2. Masse active sulfatée.....	61
III.7.2.1.3. Masse active très sulfatée.....	63
III.7.2.1.4.Masse active de batterie de retour.....	65
III.7.2.2. Comparaison des résultats.....	66
CONCLUSION GENERALE	68
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	VI

Liste des figures

Listes des Figures

Figure I.1: L'évolution de la technologie des batteries.....	4
Figure I.2: Les différents éléments de la batterie au plomb acide.....	12
Figure I.3: Séquences de fabrication des accumulateurs au plomb sèche / humide.....	14
Figure I.4: Principe de fonctionnement de l'accumulateur au Plomb.....	19
Figure I.5: Degrés d'oxydation du plomb ; changements d'état des matériaux actifs en déchargé.....	19
Figure I.6: Évolution de la tension durant la charge d'un accumulateur au plomb.....	21
Figure I.7: Évolution de la tension durant la décharge d'un accumulateur au plomb.....	22
Figure II.1: Schéma représentatif de la structure de α . PbO_2	29
Figure II.2: Schéma représentatif de la structure de β . PbO_2	30
Figure II.3: Processus de fabrication de la batterie humide dans l'ENPEC.....	32
Figure III.1: Programme de formation de la batterie 60AH.....	43
Figure III.2: Spectre électromagnétique indiquant la plage de longueur d'onde, l'énergie et la fréquence des RX.....	47
Figure III.3: Schéma de principe de la production des rayons X.....	48
Figure III.4: Principe de Diffraction des Rayon X « DRX ».....	49
Figure III.5: Théorie de la diffraction.....	49
Figure III.6: Orientation préférentiel des grains.....	51
Figure III.7: Définition des angles dans le montage Bragg-Brentano.....	52
Figure III.8: Montage « $\theta - \theta$ » (échantillon fixe) et « $\theta - 2\theta$ » (tube fixe).....	53
Figure III.9: Diffractogramme de poudre $I = f(\theta)$	53
Figure III.10: Représentation de l'intensité diffractée en fonction de la position 2θ	54
Figure.III.11: Diffractogramme d'oxyde de plomb.....	56
Figure.III.12: Identification des pics de α . PbO_2 dans la poudre de plomb.....	57
Figure.III.13: Identification des pics de PbO dans la poudre de plomb.....	57
Figure.III.14: Identification des pics de β . PbO_2 dans la poudre de plomb.....	58
Figure.III.15: Diffractogramme de la masse active non sulfatée.....	59
Figure.III.16: Identification des pics de PbO_2 dans la masse active non sulfatée.....	60
Figure.III.17: Identification des pics de PbSO_4 dans la masse active non sulfatée.....	60
Figure.III.18: Diffractogramme de la masse active sulfatée.....	61
Figure.III.19: Identification des pics de PbSO_4 dans la masse active sulfatée.....	62
Figure.III.20: Identification des pics de PbO_2 dans la masse active sulfatée.....	62

Listes des Figures

Figure.III.21: Diffractogramme de la masse active très sulfatée.....	63
Figure.III.22: Identification des pics de PbSO_4 dans la masse active très sulfatée	64
Figure.III.23: Identification des pics de PbO_2 dans la masse active très sulfatée.....	64
Figure.III.24: Diffractogramme de la masse active d'une batterie de retour.....	65
Figure.III.25: Identification des pics de PbSO_4 dans la masse active de la batterie de retour	65
Figure.III.26: Identification des pics de PbO_2 dans la masse active de la batterie de retour.....	66

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Chapitre I :

Généralités sur les accumulateurs

Tableau-1- : Types des batteries existant actuellement sur le marché.....	5
--	----------

Chapitre II :

Bioxyde de plomb et processus générale de la fabrication de la batterie

Tableau -1- : Dimensions des grilles AI et BR.....	33
Tableau -2- : Résultats d'analyse de la poudre d'oxyde de plomb.....	36
Tableau -3- : Les constituants de la pâte positive.....	37
Tableau -4- : Les constituants de la pâte négative.....	37
Tableau -5- : Résultats d'analyse de la pâte.....	39
Tableau -6- : Résultats d'analyse des plaques après Curing.....	41

Chapitre III :

Étude des propriétés de la masse active par analyse et Diffraction des Rayons X

Tableau -1- : Programme de formation de la batterie de type 60 AH.....	42
Tableau -2- : Résultats d'analyse des masses actives.....	45

*Liste des Abréviations et des
Symboles*

Liste des abréviations et des symboles

Liste des abréviations

NiOOH/Cd : Nickel–cadmium.

Li/oxyde métallique : Lithium-ion.

Ni/Fe : Nickel –fer.

KOH : Hydroxyde potassium.

LiOH : Hydroxyde de lithium.

LCO : Lithium cobalt.

LMO :Lithium Manganèse.

NMC : Nickel Manganèse Cobalt.

Na et S : Sodium-Soufre.

Na₂O :Aluminate de sodium.

VLRA:ValveRegulatedLeadAcide.

SMF : Batteries verrouillées sans entretien.

MF :Batteries verrouillées sans entretien.

Ca : Calcium.

Pb :Le plomb.

PbO : Oxyde de plomb(monoxyde de plomb).

PbO₂ :Dioxyde de plomb.

H₃O⁺ : Ions hydronium.

AGM:Absorbed glass mat .

f.e.m:Forceelectromortice.

Pb₃O₄ : L'oxyde de plomb rouge.

Pb₂O₃ : Les métas-plombâtes.

Liste des abréviations et des symboles

NaOH : Hydroxyde sodium.

HSO₄ :Hydrogène sulfate solvate.

H₂SO₄ :Acidesulfrique.

AMP, H : Ampères, Heures.

KMnO₄ :permanganate de potassium.

Na₂C₂O₄ :Oxalate sodium.

RX : Rayon X.

DRX : Diffraction des Rayon X.

λ : La longueur d'onde du rayonnement-X incident.

d : La distance réticulaire.

θ : L'angle d'incidence du rayon.

h, k, l : Les indices de Miller.

I_{max} :Intensité maximale.

B_f:Bruit de fond.

C.O.D:Crystallography open database

Introduction générale

Introduction générale :

La production d'énergie est très inégalement répartie et dépend énormément des conditions météorologiques. C'est pourquoi il faudra penser à stocker cette énergie pour la restituer pendant la nuit et le jour "sans soleil".

Parmi les systèmes de stockage, le stockage électrochimique à l'aide de batteries d'accumulateurs électrochimique qui est capable de convertir l'énergie électrique en énergie chimique et réciproquement.

Jusqu'à la fin des années quatre-vingt, l'accumulateur au plomb et la principale technologie électrochimique présente sur le marché mondiale est resté l'accumulateur le plus vendu dans le monde. Les principales raisons de cet engouement sont le faible coût et la grande maturité de cette technologie, mais aussi son aptitude d'être recyclé à plus de 97%.

La batterie au plomb s'est améliorée au fil des années et continuera de l'être, pour répondre à différentes applications dans le domaine de stockage et de conversion de l'énergie. Aujourd'hui il existe des différentes technologies se sont développées notamment dans le domaine de démarrage, de traction et de stationnaire.

Un accumulateur, tel qu'on l'utilise dans un véhicule, est constitué par une série de cellules qui sont réalisées à partir de deux plaques en plomb. Une de ces deux plaques, la plaque positive, qui est recouverte d'une couche de bioxyde de plomb « masse active », ce dernier est l'élément clé et le point faible de la plaque positive de l'accumulateur au plomb. Ses propriétés physico-chimiques et structurales influent considérablement sur les performances de la batterie.

Depuis cette date, un grand nombre de travaux de recherche sont lancés pour améliorer chacun des constituants de l'accumulateur, notamment en optimisant les performances des matériaux telles que l'énergie massique et aussi l'énergie volumique ainsi que sa durée de vie.

Dans notre recherche on va étudier les propriétés physico-chimiques de la masse active d'une batterie de démarrage. Nos travaux pratiques sont réalisés au niveau de l'Entreprise Nationale des Produits de l'Électrochimie unité de Sougueur.

Concernant le contenu de ce travail ; dans le premier chapitre nous exposons une recherche bibliographique sur les accumulateurs.

Introduction générale

Et le deuxième chapitre la première partie est réservée aux propriétés physico-chimiques d'oxyde de plomb qui est l'élément principal de la masse active de l'accumulateur et dans la deuxième partie nous exposons les analyses de ce dernier avec la discussion des résultats obtenue. Dans le troisième chapitre étude des propriétés de la masse active par analyse et diffraction des Rayon X.

Chapitre : I

Généralités sur les accumulateurs

I.1. Introduction

Le stockage électrochimique, dont le principe repose sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique, concerne principalement les batteries, les piles et les accumulateurs. Les batteries utilisées comme réserve massive d'énergie peuvent délivrer une puissance pendant quelques heures ou sur plusieurs jours et résister à un certain nombre de cycles de charge/décharge. Leur utilisation se situe plutôt à l'échelle d'un bâtiment ou d'une petite collectivité où elles permettent d'optimiser la gestion de sources d'énergie renouvelables, solaire ou éolienne (ou autre), notamment pour le lissage de la charge journalière en stationnaire. Quelques batteries au plomb peuvent répondre à ce besoin, de même que des batteries au sodium ou lithium-ion.... [1]

I.2. Définition du mot batterie

Parfois appelée "accumulateur", destinée à emmagasiner de l'électricité (toujours en courant continu). Une batterie est constituée par un ensemble d'accumulateurs. La tension nominale d'un accumulateur étant d'environ 2.1 V, une batterie de 12 V est constituée de 6 accumulateurs montés en série et reliés par des connexions en plomb soudées. Ces accumulateurs sont logés dans un bac, le plus souvent en plastique (polypropylène) qui est fermé par un couvercle scellé.

Un **élément** est un couple électrochimique (i.e. 2 électrodes) plongé dans une solution. Selon les technologies, ce couple peut être le {NiOOH/Cd} pour les batteries nickel-cadmium, le {Li/oxyde métallique} pour les batteries lithium-ion, le {PbO₂/Pb} pour les batteries au plomb, et présente une force électromotrice différente. Le terme demi-élément désigne une électrode. [2]

I.3. Bref Historique

L'histoire de l'accumulateur est plus centenaire et remonte à la découverte :

En 1791, Galvani découvrit " l'électricité animale ".

En 1802, le docteur William Cruickshank conçue la première batterie électrique capable d'être produit en série.

En 1859, Le physicien français Gaston Planté inventa la première batterie rechargeable, et batterie secondaire était basée sur un couple chimique acide plomb.

En 1836, Daniell inventa la pile Daniell.

En 1899, Waldemar Jünger, un Suédois, inventa la batterie nickel-cadium.

En 1901, Edison inventa la batterie nickel-fer.

En 1999, La batterie Li-ion polymère fut commercialisée.

En 1991, Sony Corporation a commercialisé la première batterie au Li-ion.

Nombreux furent les techniciens qui apporteront ensuite leur contribution pour aboutir à l'accumulateur actuel. [3]

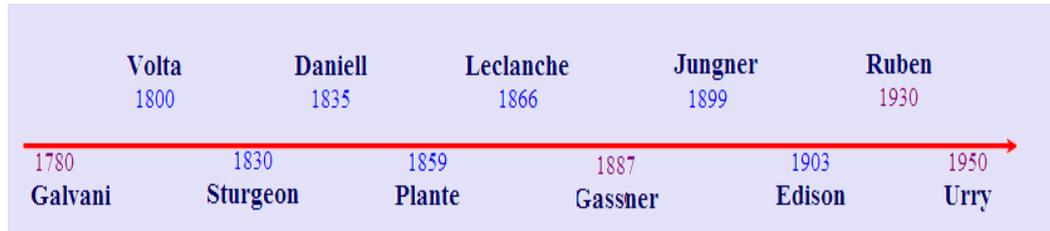


Fig. I.1.l'évolution de la technologie des batteries

I. 4. La place de la batterie dans le marché

Tableau-1- : Types des batteries existant actuellement sur le marché

Type de batterie	Propriétés	Puissance inférieure (Wh/kg)	Coût
Plomb-acide	Fiable, recyclable, avec entretien	35	Pas trop chère
Scellée plomb-acide	Entretien nul, utilisée dans n'importe quelle position	39	Pas trop chère
Bipolaire plomb-acide	Recharge rapide permise et surtout durable	50	Très chère
Nickel-cadium	Toxique, effet de mémoire	45	Très chère
Nickel –fer	Non toxique, durable	55	Très chère
Nickel-métal hydrure	Non toxique, durable	90	Très chère
Zinc-bromure	Analogue à la précédente mais très toxique	90	Très chère
Sodium-sulfure	Fonctionne à 300°C D'où danger d'incendie	110	Très chère
Lithium-ion (SAFT)	Sure, puissante Formes diverses	150	Très chère

La plupart des utilisations de générateurs d'électricité en site isolés utilisent des batteries (photovoltaïque, éolienne.... etc.). La batterie au plomb acide est la forme de stockage de l'énergie électrique la plus couramment utilisée, en raison de son coût relativement faible et de sa large disponibilité. Les batteries Nickel-Cadium plus chères, sont utilisées dans les applications où la fiabilité est vitale. [4]

I. 5. Les différents types de batteries qui existent

Il existe différents types de batteries. Si leur fonctionnement est similaire ; les matériaux utilisés réagissent différemment et ont donc des performances différentes. Voici les caractéristiques des principaux types de batteries:

I. 5.1. Batterie au Nickel-fer

Au tout début des années 1900, l'industriel et inventeur américain Thomas Edison met au point un accumulateur nickel-fer créé en alternative à la batterie au plomb. Les batteries nickel-fer sont très spécifiques, Ni/Fe est utilisée avec électrolyte liquide. On reconnaît ces batteries aux éléments qui sont souvent fabriqués en acier (et non en plastique moulé). Elles étaient souvent utilisées dans les mines (pour l'éclairage et la traction). Des batteries de traction de 50 ans d'âge sont encore en parfait état de marche: il suffit de rincer les éléments et de remplacer l'électrolyte.

Contrairement aux batteries acide-plomb, l'électrolyte n'est pas utilisé dans la réaction chimique: son rôle se limite au transport d'ions. La concentration de l'électrolyte n'influence pas le fonctionnement de la batterie et on peut aussi bien utiliser de la potasse ou de la soude caustique. Le meilleur rendement est obtenu avec de la potasse caustique additionnée d'un peu d'hydroxyde de lithium (95% KOH, 5% LiOH).[5]

I.5.2. Batterie Nickel Cadmium (Ni/Cd)

Historiquement l'une des plus anciennes technologies (date de 1899). Les batteries Nickel Cadmium sont prisées pour leur rusticité qui leur permet de résister plus efficacement aux mauvais traitements. En revanche, elles sont sensibles au fameux "effet mémoire", et leur recharge nécessite de prendre certaines précautions: il faut toujours vider la batterie à fond avant de la remettre à charger. On les utilise aujourd'hui dans des appareils tels que les téléphones mobiles, les appareils photo numériques ou les caméscopes numériques. Toutefois, si cette technologie a été largement diffusée, son avenir est derrière elle : en raison de l'importante toxicité du Cadmium, une directive européenne interdira, à compter du 1^{er} janvier 2006 la commercialisation de ce type de batterie. [5]

I. 5.3. Batterie au gel

Les batteries gel sont un type de batterie étanche. Dans une batterie gel, l'électrolyte est gélifié. Cela permet d'éliminer le risque de fuite d'acide en cas de casse et de faire fonctionner la batterie dans toutes les positions. Les batteries gel peuvent en général supporter un grand nombre de cycle et des profondeurs de décharge élevées. Elles résistent mieux au froid que les batteries classiques mais

moins bien que les batteries AGM, elles ont souvent une bonne tenue à la chaleur et un taux d'autodécharge faible. [5]

I. 5.4. Batterie Lithium ion

Apparues en 1991, ont une grande capacité de stockage dans un faible volume avec un faible poids. Il existe différentes variantes le LCO (Lithium Cobalt) est apparue ensuite le LMO (Lithium Manganèse) pour finir aujourd'hui avec le NMC (Nickel Manganèse Cobalt). Elles ont été très rapidement utilisées pour toutes les applications nomades (téléphone portable, ordinateur portable, etc.) fortement apprécié pour sa grande capacité massique. Son point faible est sa dangerosité, elles n'acceptent pas de surcharge sous peine d'exploser. C'est pourquoi une gestion électronique est nécessaire pour éviter ce phénomène. Elle ne supporte pas non plus des chocs trop violent ou un percement qui entraîne immédiatement un enflamme de la batterie. Cette technologie est très performante mais peut s'avérer très dangereuse. [6]

I. 5.5. Batterie sodium-soufre

Les batteries sodium-soufre, aux performances remarquables, et constituées d'éléments très abondants (Na et S), constituent une voie qui semble très prometteuse pour le stockage de l'énergie. Cette accumulateur sodium-soufre comprenant un tube d'électrolyte solide à conduction ion-sodium, un matériau à conduction positive comprenant un feutre graphite ou carboné, et une couche de sulfure métallique disposée entre le tube d'électrolyte solide et le matériau à conduction positive, caractérisée en ce qu'un élément métallique est disposé entre le tube d'électrolyte solide et le matériau à conduction positive pour réaliser ladite couche de sulfure métallique par sulfuration d'au moins la surface dudit élément métallique.

Les batteries sodium-soufre sont en fort développement compte tenu de leurs applications au stockage de l'énergie à grande échelle et à leur utilisation dans les véhicules électrique. Leurs avantages sont une haute densité d'accumulation et de puissance, une longue durée de vie et un faible cout spécifique.

Leur inconvénient est leur température d'utilisation de 300°C qui limite leur utilisation à des systèmes de grosse taille, plus faciles à maintenir à haute température. Le principe de ces batteries est le suivant, l'électrode négative est constituée de sodium liquide et l'électrode positive de soufre liquide. L'électrolyte solide est une

solution d'alumine et d'aluminate de sodium contenant de 5 à 10% de Na_2O encore appelée alumine β . Le sodium migre sous la forme d'ions positifs vers le soufre. [7]

I.5.6. Batterie au plomb acide

Une batterie plomb-acide est constituée d'une série d'éléments séparés contenus dans un bac commun. Une batterie de 12 volts en comporte six. Chaque élément forme un petit bac séparé à l'intérieur de la batterie. Chaque élément est fait de deux jeux de plaques alternées, positives et négatives, qui sont en fait des grilles. Les plaques positives sont recouvertes de peroxyde de plomb après charge (de couleur brune) et les plaques négatives de plomb métallique spongieux (de couleur grise).

Les plaques positives, comme les plaques négatives, sont reliées entre elles par des pontets et chaque jeu est connecté à la borne extérieure correspondant à sa polarité sur le dessus de la batterie. Chaque élément contient plusieurs plaques, mais il y a toujours une plaque négative de plus afin que chaque plaque positive soit placée entre deux plaques négatives. Entre les plaques, on place des séparateurs en carton traité, en plastique ou en fibre de verre qui empêchent tout contact générateur de court-circuit entre les plaques.

Les éléments sont remplis d'une solution d'acide sulfurique et d'eau, l'électrolyte, contenant environ 60 % d'eau et 40 % d'acide, d'où l'appellation « batterie plomb-acide ».

La batterie est donc un générateur électrochimique, un appareil qui transforme la réaction produite par l'électrolyte sur les plaques en énergie électrique. Cette réaction finit par produire des résidus inactifs qui tombent au fond des éléments dans l'espace réservé sous les plaques. En outre, la décomposition de l'eau produit un mélange gazeux qui s'échappe de la batterie alors que la solution acide se concentre. [7]

I.6. Les batteries en fonction de leur technologie

I. 6.1. Batterie à électrolyte liquide

Une batterie à électrolyte liquide est une batterie contenant de l'acide à l'état liquide. Ces batteries ne peuvent fonctionner correctement que si elles sont posées à plat, elles sont par exemple mal adaptées pour un bateau soumis au roulis. En cas de casse, l'acide peut s'échapper ce qui représente un danger pour l'homme et l'environnement. Les performances des batteries à électrolyte liquide varient très

fortement d'un modèle à l'autre. Les batteries à électrolyte liquide craignent particulièrement le froid : si l'électrolyte à gel, la batterie ne pourra plus être utilisée. [7]

I. 6.2. Batterie ouverte

Une batterie ouverte est une batterie à électrolyte liquide dotée de bouchons permettant de la remplir. Les batteries ouvertes ne sont pas étanches : le liquide qui est à l'intérieur s'évapore peu à peu, il faut donc contrôler régulièrement son niveau et compléter si nécessaire avec de l'eau distillée. [8]

Une batterie ouverte peut être soit:

- **Sèche:** une batterie sèche ne contient pas encore de liquide, il faudra la remplir d'acide sulfurique avant de pouvoir l'utiliser. Les batteries sèches présentent l'avantage de pouvoir être transportée sans danger. En particulier les batteries sèches sont acceptées dans les avions.
- **Humide:** une batterie humide contient déjà le liquide. On trouve rarement des batteries humides dans le commerce parce qu'elles sont dangereuses à transporter et ne peuvent pas être stockées longtemps.

I. 6.3. Batterie étanche

Une batterie étanche est une batterie à électrolyte liquide ou non dotée d'un système permettant d'empêcher l'évaporation. Ces batteries n'ont pas besoin d'être remplies avant utilisation et ne nécessitent pas de maintenance. Elles sont acceptées dans les transports aérien mais présente quand même un risque en cas de casse (fuite d'acide). Ces batteries sont aussi appelées batteries scellées, batteries à valve, batteries à recombinaison de gaz, batteries VLRA, batteries étanches "non-spillable battery" "zéro maintenance" ou "maintenance free". A noter : en anglais on distingue deux types de batteries étanches "non-spillablebattery" qui sont acceptées dans les avions et "sealedbattery" qui ne le sont pas. [9]

I. 6.4. Batterie AGM

Les batteries AGM sont un type de batterie étanche. Dans une batterie AGM, l'électrolyte est liquide mais maintenu en place par des fibres. Il n'y a donc pas de risque de fuite et la batterie peut fonctionner sans être parfaitement à plat. Les batteries AGM peuvent en général supporter un grand nombre de cycle et de la profondeur de décharge élevées. Elles ont une bonne résistance au froid. [9]

I. 7. Aperçu des différents types de batteries au plomb/acide

Dans notre étude on s'intéresse à la batterie au plomb/acide. La batterie au plomb est la plus répandue pour le stockage de grande quantité d'énergie. Mais au moment de choisir votre batterie vous trouverez une multitude d'appellation : gel, AGM, VLRA, sèche, ouverte, étanche.....qui sont déjà mentionnées dans les paragraphes précédents.

I. 7.1. Batterie de démarrage

Une batterie de démarrage est destinée à fournir un courant élevé pendant une très courte période. Elle est conçue pour démarrer un moteur (par exemple un véhicule ou un groupe électrogène) et n'est pas adaptée pour une autre utilisation. Une batterie de ce type se dégradera très rapidement si elle est utilisée pour alimenter un appareil électrique. Les batteries de démarrage sont parfois appelées "batterie de voiture", "batterie de camion" ou "batterie à plaques minces". [7]

I. 7.2. Batterie stationnaire de secours

Ces batteries sont celles utilisées dans les alimentations de secours notamment pour des systèmes informatiques ou de télécommunication. Elles sont conçues pour être rechargées en permanence et n'être déchargées que rarement, elles ne sont donc prévues que pour un nombre réduit de cycles. La profondeur de décharge autorisée peut varier fortement d'un fabricant à l'autre. [7]

I. 7.2.1. Batterie solaire

Ces batteries sont prévues pour être utilisées dans des installations solaires photovoltaïques. Elles sont conçues pour supporter un nombre élevé de cycle (puisqu'elles seront déchargées toutes les nuits et rechargées tous les matins), leur profondeur de décharge est généralement bonne mais peut varier fortement d'un modèle à l'autre. Les batteries de servitudes présentent à peu près les mêmes caractéristiques que les batteries solaires. [6]

I. 7.3. La batterie au calcium

Vers 1970, les fabricants ont commencé à remplacer l'antimoine par le calcium dans les batteries de démarrage. En effet, le calcium dans les deux plaques (négative et positive) apporte les avantages suivants :

Faible consommation d'eau (< 1 g/Ah Ce) : si faible, que la quantité d'électrolyte originale est suffisante pendant toute la durée de vie de la batterie.

De nombreux fabricants mettent en avant cette caractéristique, mettant même les bouchons de remplissage et en laissant seulement un indicateur de charge. Le terme de batteries verrouillées sans entretien (abrégées MF ou SMF) peut porter à confusion avec les batteries au gel ou AGM. A noter que dans ce type de batteries, l'électrolyte n'est pas gélifié. Et, en cas de (sur)charge, de l'hydrogène s'échappera, comme dans toutes les autres batteries liquides. [5]

Longue durée de vie de stockage, à cause du taux extrêmement faible d'autodécharge. Une batterie au calcium chargée à bloc peut être stockée pendant plus d'un an avant d'atteindre un état de charge (SOC) de 50% - charge encore suffisante pour répondre à la capacité de démarrage nécessaire.

Faible résistance interne. Cela permet à la batterie au calcium de fournir sa capacité de démarrage très rapidement, et d'accepter des courants de charge élevés, nécessitant ainsi moins de temps de recharge. Cette faible résistance interne présente cependant un inconvénient : une décharge profonde peut causer une véhémente réaction chimique sur la plaque positive, entraînant la perte de la masse active et raccourcissant sérieusement la durée de vie des cycles.

L'alliage plomb/calcium est relativement léger. Cette propriété permet aux plaques de batterie d'être découpées ou perforées d'une bande de métal étiré, d'où le terme de technologie de plaques perforées. Les batteries plomb/calcium ne peuvent pas être livrées chargées sèches. [5]

I.8. Constitution de la batterie au plomb-acide

Une batterie au plomb se compose par des différents éléments contenus dans un bac (Fig.2)

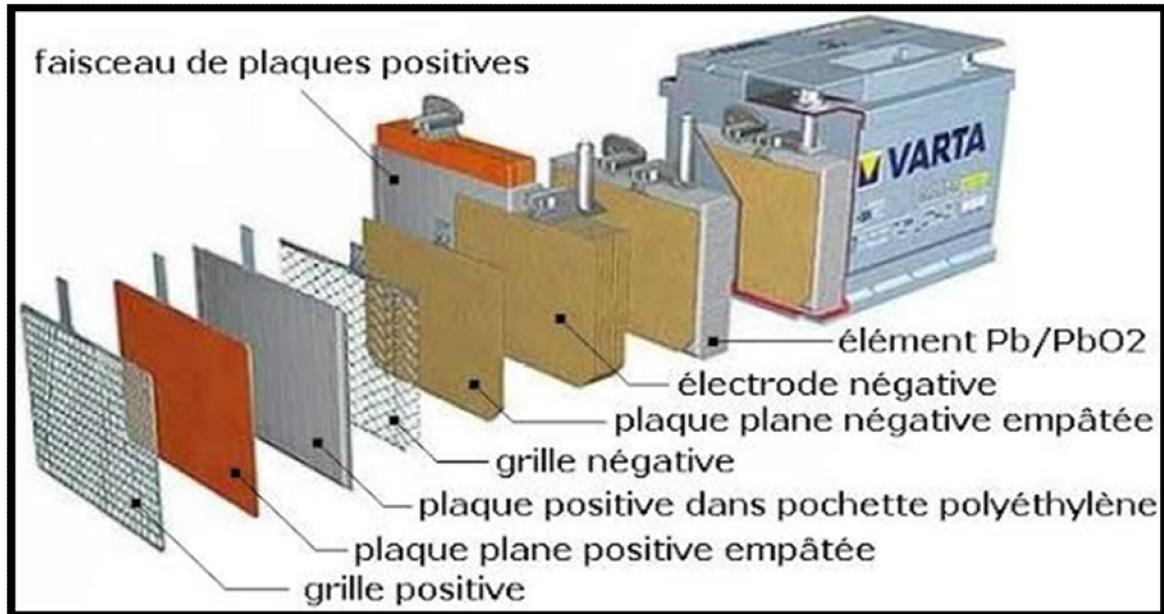


Fig. I.2- Les différents éléments de la batterie au plomb acide

I. 8.1. L'électrode positive

L'électrode positive est cathode durant la décharge et anode lorsque le sens du courant s'inverse, c'est-à-dire durant la charge.

Elle est constituée d'une couche poreuse de dioxyde de plomb (PbO_2) déposée sur un support en alliage de plomb qui assure à la fois la collection des charges et la tenue mécanique de la plaque. [10]

I. 8.2. L'électrode négative

L'électrode négative est anode durant la décharge et cathode durant la charge. La matière active est en plomb spongieux. Comme pour l'électrode positive, elle est rapportée sur un support en alliage rigide de plomb. [10]

I. 8.3. Les grilles

Elles sont constituées d'alliages de plomb. Elles servent à la fois à la collecte du courant et à la tenue mécanique de la matière active. Pour les batteries de démarrage ou les batteries industrielles, les alliages Traditionnels composés de "plomb-antimoine" tendent à être délaissés. Aujourd'hui, la plupart des alliages sont à

base de "plomb-calcium": en dérivent d'innombrables grilles, Dites au "plomb calcium", avec différentes teneurs en étain, argent, baryum, selon les utilisations. [11]

I. 8.4.Électrolyte

L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique de densité 1,28 dont la proportion massique est de 33%. Les molécules d'acide sulfurique se dissocient majoritairement en ions hydronium H_3O^+ et en ions hydrogène sulfate HSO_4 solvates. L'électrolyte gélifié est produit à partir d'une poudre de silice colloïdale, imbibée d'acide sulfurique, le gel ainsi formé permet d'immobiliser l'électrolyte à l'intérieur de la silice, mis à part le fait qu'ils soient immobilisés, ces électrolytes restent une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Le volume d'électrolyte et sa densité sont définis par le fabricant en fonction du type et de l'usage de la batterie, sa capacité, sa durée de vie, l'intensité des courants à fournir et la température de fonctionnement. [12]

I. 8.5.Séparateurs poreux

Est un contact direct entre deux électrodes de polarités opposées serait possible et provoquerait un court-circuit interne. Afin d'éviter cette éventualité, on dispose entre les électrodes un élément, appelé séparateur, constitué d'une matière poreuse et isolante électrique. Cette dernière doit présenter une bonne résistance chimique à l'acide sulfurique. [12]

I. 8.6.Bacs

Le bac est constitué par l'assemblage de plaques d'acier, munies souvent d'ondulations pour en augmenter la résistance. Le fond et le couvercle sont soudés au chalumeau puis soigneusement nickelés par électrolyse. Les plaques, sont montées sur des tiges d'acier, maintenues séparées par des entretoises d'acier. Les tiges passent à travers le couvercle et l'étanchéité est assurée par un joint en caoutchouc pur et ébonite qui doit être insensible à l'électrolyte. Une valve, dans le couvercle, permet le remplissage de l'élément, le dégagement gazeux et évite un renouvellement trop rapide de l'air au voisinage de la surface du liquide qui en absorbe le gaz. [12]

I. 9.Technique de fabrication

Les techniques de fabrications utilisées de nos jours sont toujours largement inspirées de la méthode développée par Faure en 1881 : une pâte constituée d'un mélange d'oxydes de plomb, d'acide sulfurique et d'eau est déposée sur des grilles ou plaques métalliques. Puis un passage du courant à travers ces grilles, les oxydes de

plomb sont transformés en dioxyde de plomb (plaque positive) et en plomb spongieux (plaque négative). ces plaques positives et négatives isolées les unes des autres par des séparateurs inertes chimiquement, constituent une batterie. [13]. La figure suivante montre les différents modes de fabrication industrielle de l'accumulateur.

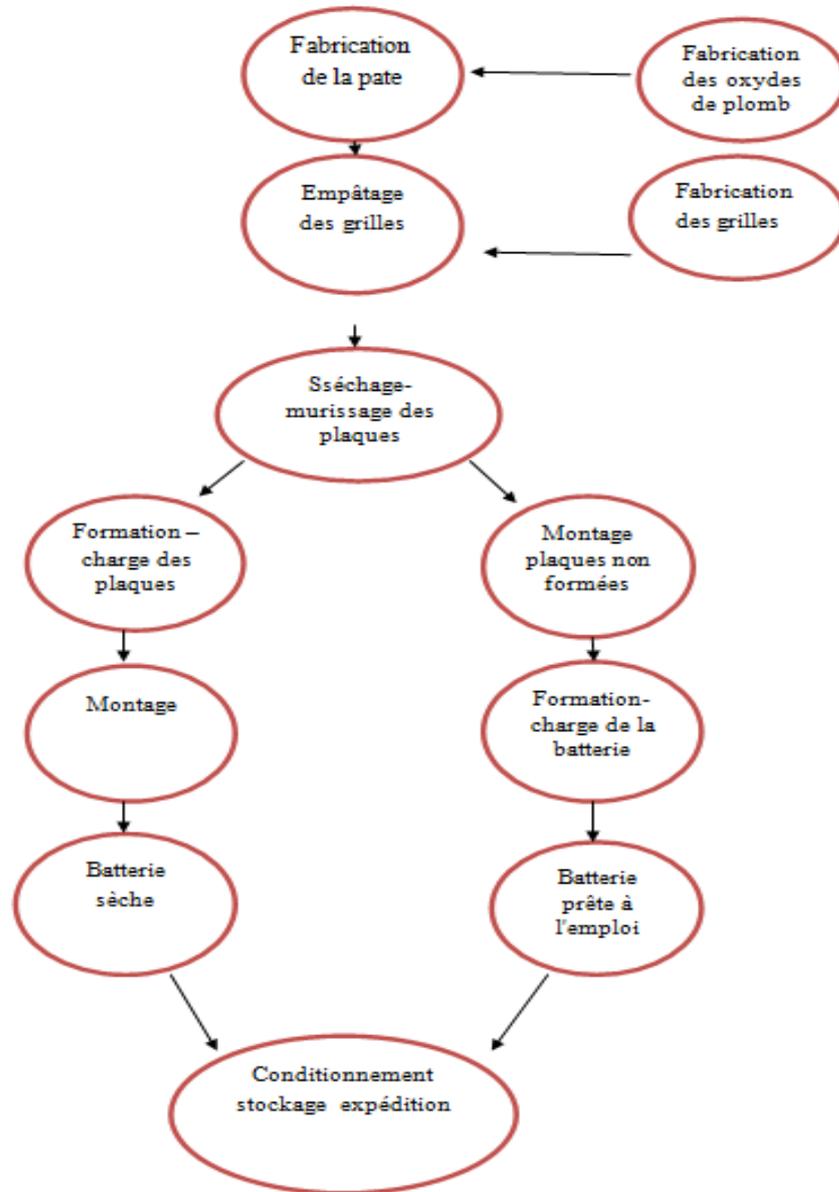


Fig. I. 3. Séquences de fabrication des accumulateurs au plomb sèche / humide

I. 9.1.Fabrication des oxydes

L'oxyde de plomb est fabriqué à partir de lingots de plomb provenant de fours de fusion selon l'une des deux méthodes suivantes: le creuset de Barton et le procédé au tambour.

Dans le procédé Barton, un jet d'air passant au-dessus d'un bain de plomb en fusion produit de fines gouttelettes de plomb. Ces gouttelettes réagissent avec l'oxygène de l'air pour former de l'oxyde, qui se présente sous la forme d'un noyau de plomb enrobé d'oxyde (PbO).

Dans le procédé au tambour, on introduit dans un tambour rotatif du plomb à l'état solide (dont la dimension peut aller de petites billes à des lingots entiers). Le brassage à l'intérieur du tambour dégage de la chaleur et la surface du plomb s'oxyde. Au fur et à mesure que les morceaux roulent dans le tambour, les couches superficielles d'oxyde sont enlevées par frottement, ce qui oxyde le plomb restant. Un courant d'air emporte cette poudre vers un filtre à manches où elle est recueillie. [13,14]

I. 9.2.Fabrication de la pâte

La composition des pâtes diffère selon leur destination finale :

I. 9.2.1. Plaque positive

Le mélange est essentiellement constitué de monoxyde et parfois de tétroxyde de plomb, d'acide, d'eau et d'un faible pourcentage de matériaux fibreux, fibres de verre par exemple pour assurer une meilleure tenue du matériau déposé sur la plaque empâtée. [14]

I. 9.2.2. Plaque négative

Les mêmes ingrédients sont employés, à l'exception du tétroxyde de plomb. D'autres additifs sont souvent incorporés en faible teneur: huile minérale, noire de carbone, sulfate de baryum....ces additifs ont pour but d'améliorer la tenue dans le temps du plomb spongieux. Le brassage de ces composés est réalisé dans des mélangeurs classiques, nécessairement refroidis compte tenu de l'importance chaleur dégagée par la réaction exothermique de l'acide sulfurique sur l'oxyde du plomb. [14]

I. 9.3.Fabrication des grilles

Le plomb métal utilisé pour la fabrication des grilles renferme le plus souvent quelques pourcent d'antimoine ou de calcium. D'autres métaux sont parfois associés.

La plupart des grilles sont élaborées par fusion et coulée, mais certains procédés de fabrication mettent en place des grilles obtenues par transformation mécanique.

Dans le cas de la coulée, l'alliage de plomb est chauffé à une température de l'ordre de 400 à 500 C°, est ensuite dirigé vers un moule chauffé aux alentours de 140 à 160°C. L'intérieur du moule est régulièrement recouvert d'une fine pellicule de démoulant, généralement à base de liège. La grille moulée est ensuite découpée "ébarbée".

La forme des grilles est identique quel que soit le type de plaques. Généralement c'est une grilles multiple qui sort des moules ou de l'emboutissage. Ce fait est important car il faudra les séparer souvent par sciage, soit directement après l'empâtage soit après le murissage. [13]

I. 9.4. Empâtage des grilles

L'opération d'empâtage est réalisée dans une machine spécialisée. La pâte en provenance des mélangeurs est déversée dans une trémie, puis poussée sous pression à travers les différents orifices de la grille, l'excès de pâte étant évacué à l'aide de racles, brosses ou autres dispositifs. [13]

I. 9.5. Séchage et murissage des plaques

Les plaques sont dirigées vers un tunnel de séchage destiné à obtenir un "croustage" superficiel. Partiellement séchées, elles sont généralement récupérées manuellement en sortie de tunnel, puis empilées les unes sur les autres.

Ensuite les plaques sont placées dans un local à très haut taux d'humidité, proche de 100%, et à une température de l'ordre de 50°C, afin de réaliser un "murissage" des oxydes. Cette opération peut durer quelques jours, à plusieurs buts :

- Assurer la cohésion de la pâte, en favorisant le développement de la cristallisation du sulfate de plomb.
- Assurer l'accrochage de la pâte sur la grille support (réaction grille-pâte).
- Faire passer le maximum de plomb métal résiduel à l'état oxyde.

Puis les plaques en sortie de murissage sont séchées, soit à l'air soit dans un four. [14]

I. 9.6. Formation et charge des plaques

Dans le cas de la batterie humide le montage c'est avant la formation, et dans la batterie sèche les plaques seront chargées (l'étape de formation) après on passe au montage de la batterie.

La formation des plaques c'est-à-dire la transformation des oxydes de plomb en PbO_2 et en plomb spongieux. Cette réaction d'oxydation ou de réduction, selon la polarité finale recherchée, est réalisée électriquement dans une solution diluée d'acide sulfurique soit avant le montage (batterie dite chargées sèches) soit après le montage (batterie prêtes à l'emploi). La formation et la charge des batteries dites "chargées sèches" peut se faire selon deux technologies. [14]

I. 9.6.1. Plaques reliées par des barrettes soudées

Le système ancien qui est encore utilisée pour les batteries de grandes dimensions (usage industriel) car il permet le passage de fortes intensités de charge. Les plaques sont placées dans des bacs; celles de même polarité sont alors reliées entre elles par une baguette soudée. Le bac est ensuite rempli d'acide pour réaliser l'opération de formation. À la fin de cette première charge le bac est déconnecté, l'acide est vidangé ou son titre est réajusté; les plaques sont sorties. [14]

I. 9.6.2. Plaques reliées par contact

La charge s'effectue dans des bacs fixes de grandes dimensions. Le contact entre les plaques de même polarité se fait par fusion avec des supports en plomb généralement situés dans le fond du bac. La fusion est alors réalisée par le passage d'un bref courant inverse.

- Mise en place des plaques dans les bacs.
- Charge.
- Retrait des plaques.

La plaque positive est lavée à l'eau, puis séchée à l'air. La plaque négative de son côté est séchée sous atmosphère inerte (gaz carbonique en général). La formation et la charge des batteries "prêtes à l'emploi" est décrite dans la partie du montage. [14]

I.9.7. Montage

Ce travail peut être réalisé selon des degrés d'automatisation très différents d'une fabrication à l'autre, mais on constate toujours en début de chaîne une manipulation des plaques, opération fortement génératrice de poussières, après liaison des différentes cellules entre elles, l'accumulateur est :

- Dans le cas des batteries sèches- fermé par un couvercle scellé.
- Dans le cas des batteries prêtes à l'emploi, mis en charge après remplissage des diverses cellules par une solution d'acide sulfurique, à la fin de la charge, l'acide usage est vidangé.

La batterie est ensuite fermée par un couvercle puis scellée et remplie par l'électrolyte neuf. Cette obturation est réalisée selon diverses technique, en fonction de la nature du matériau constituant l'emballage de ces cellules: fusion à l'aide d'un miroir chauffant ou collage par composés de type polyuréthane lors de l'emploi de "bacs" à base de polyoléfines.

Il est ensuite procédé au moulage des cosses de la batterie. Pour cela du plomb fondu est coulé dans un petit moule placé au-dessus des deux orifices du couvercle qui permettent le passage des connexions reliées aux pôles positif et négatif de l'accumulateur. Il est alors prêt à l'utilisation, à l'exception des batteries sèches pour lesquelles il est nécessaire d'effectuer le remplissage de chaque cellule avec la solution d'acide sulfurique. Cette opération est toutefois souvent réalisée par l'utilisateur. [15]

I.10.Principe de fonctionnement de l'accumulateur au plomb ouvert

Considérons un élément de technologie "plomb ouvert". À ses bornes, apparaît une **f.e.m.** d'environ 2,1V l'électrode en dioxyde de plomb (PbO_2) correspond au pôle positif et celle en plomb (Pb) au pôle négatif.

I. 10.1.Oxydation/Réduction aux électrodes : double sulfatation

Une réaction chimique intervient lorsque la batterie alimente une charge connectée à ces deux électrodes. Pendant la décharge, il y a une oxydation à la plaque négative qui se traduit par une perte d'électrons et réduction à la plaque positive ou gain d'électrons. L'électrolyte en présence dans la batterie facilite le déplacement des charges électrochimiques sous forme d'ions. Le processus inverse se produit quand la batterie se recharge, on voit apparaître immédiatement une force électromotrice entre les deux électrodes. Les équations des réactions suivantes décrivent la réaction principale:[14]

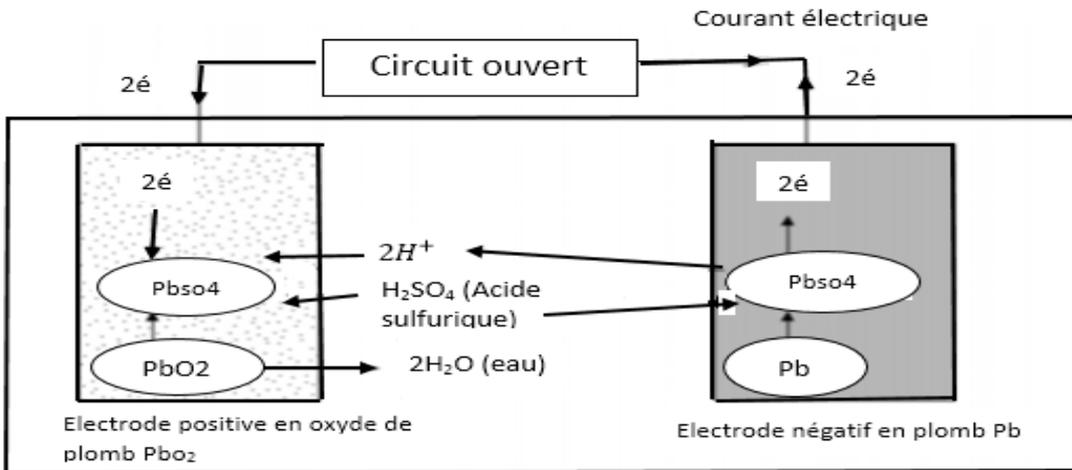


Fig. I. 4. Principe de fonctionnement de l'accumulateur au Plomb

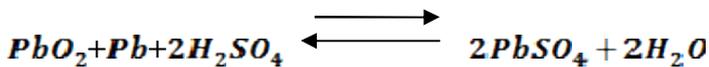
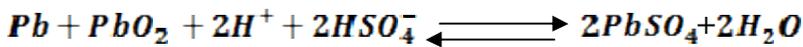
Electrode positive:



Electrode negative:



Réaction:



I. 10.2. Degré d'oxydation

Pour mieux aborder les phénomènes, il est utile de souligner les degrés d'oxydation par lesquels passe le plomb lors de la charge et la décharges. Les flèches indiquent le sens (oxydation ou réduction) des changements d'état du plomb, en décharge. En charge, seules les flèches en trait plein existent, et sont inversées.

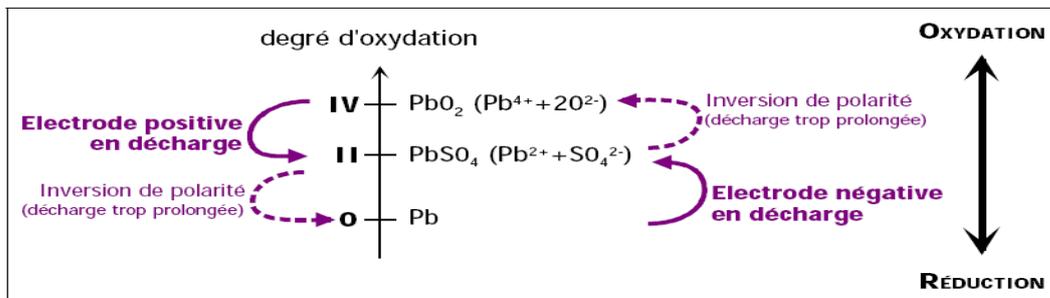


Fig. I. 5. Degrés d'oxydation du plomb ; changements d'état des matériaux actifs en décharge

Cette représentation illustre les 3 états chimiquement stables du plomb, susceptibles d'exister dans le système électrochimique $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb}$: le plomb métallique spongieux (nombre d'oxydation 0 : Pb^0), le sulfate de plomb (Pb^{II} : plomb à l'état Pb^{2+}) et le dioxyde de plomb (Pb^{IV} : Pb^{4+}).

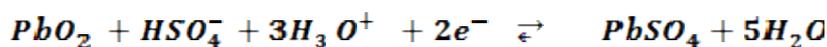
On peut retrouver qu'en décharge, le plomb de l'électrode négative s'oxyde (à l'état Pb^{2+}) en sulfate de plomb et que le dioxyde de plomb se réduit en sulfate de plomb à l'électrode positive. Si la décharge est trop prolongée (au-delà de la capacité maximale de l'électrode), le matériau actif accessible a disparu et les cristaux de sulfate de plomb deviennent seuls disponibles. À leur tour, ils vont s'oxyder en dioxyde de plomb (électrode négative) et/ou se réduire en plomb (électrode positive) : c'est le phénomène d'inversion de polarité. [16]

I. 10.3.Principales réactions en charge/décharge

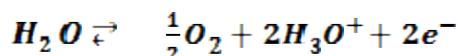
Bien que les phénomènes électrochimiques mis en jeu pendant la charge et la décharge soient complexes et imparfaitement connus, certaines réactions prédominent et peuvent être décrites. En plus de l'évolution des matériaux actifs ; une autre réaction (dite secondaire) se produit en permanence au sein de l'accumulateur : l'électrolyse de l'eau. Les principaux phénomènes en charge et en décharge aux deux électrodes sont donc :

À l'électrode positive

- Rappel de la réaction de la matière active positive :



- Production permanente de dioxygène (gaz) :

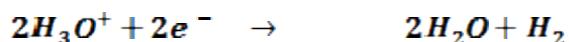


À l'électrode négative :

- Rappel de la réaction de la matière active négative :



- Production permanente de dihydrogène (gaz)



I. 10.4. Description qualitative des réactions en charge et décharge

I. 10.4.1. En charge

Pendant la charge, les ions sulfates, du sulfate de Plomb, sont progressivement libérés sous forme d'ions HSO_4^- dans l'électrolyte. Il en résulte une augmentation de la concentration d'acide sulfurique dans l'électrolyte. La concentration d'acide croît rapidement à proximité de l'interface réactionnelle. Ce phénomène est amplifié, côté positif, par une consommation d'eau. En fin de charge (point M), on note un accroissement rapide de la tension, les plaques complètement polarisées ne retiennent plus de courant, car la densité de matériel actif baisse. Ce courant tend alors à électrolyser l'eau, produisant de l'oxygène et de l'hydrogène (O_2 sur l'électrode positive et H_2 sur l'électrode négative). Ce phénomène est appelé gazéification. [16]

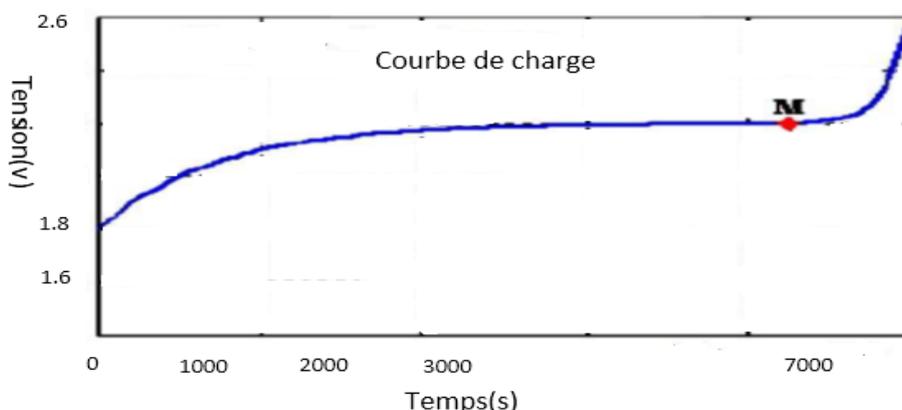


Fig. I. 6. Évolution de la tension durant la charge d'un accumulateur au plomb

I. 10.4.2. Surcharge

Une recharge inutilement longue se traduit, même à un courant relativement faible, par une corrosion sur les plaquettes de l'électrode positive. Cet effet réduit sensiblement la vie de l'accumulateur. Si l'on charge la batterie à l'aide d'un courant d'intensité trop élevée, on aura une production excessive de gaz et évaporation trop importante d'eau. Une recharge régulière à l'aide d'un courant d'intensité (trop) forte a pour résultat une usure accélérée des plaquettes constituant l'accumulateur. [16]

I. 10.4.3. En décharge

Une fois que l'accumulateur est chargé, on peut utiliser l'énergie qui y est emmagasinée. L'élément fournit alors de l'énergie tant qu'on lui en demande et surtout tant qu'il lui en reste. Si on demande trop d'énergie trop longtemps à un accumulateur, on le décharge de trop. C'est une décharge profonde et cela

endommagement l'accumulateur. Lorsque l'accumulateur est vide, on observe une chute brutale de la tension à ses bornes.

Plus le temps de la décharge n'est court, donc le régime élevé, plus la capacité est faible. La fin de décharge est déterminée par une tension d'arrêt fixée de la façon suivante : Sur la courbe de tension en fonction du temps lors d'une décharge, une chute brutale de la tension vers la fin de décharge est observée. La tension d'arrêt est une valeur choisie avant cette chute. Cette valeur dépend du régime de décharge. [16]

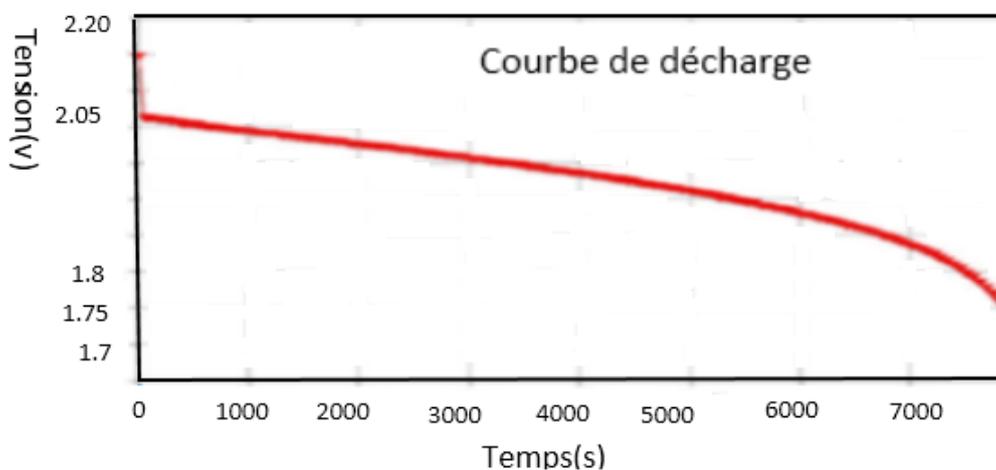


Fig. I. 7.Évolution de la tension durant la décharge d'un accumulateur au plomb

I. 10.4.4.L'autodécharge:

On est tenté de croire que lorsqu'une batterie est au repos, c'est-à-dire déconnectée de toute charge donc, qu'il y a absence totale de réactions chimiques internes. Hélas, il existe, de par la présence inévitable d'impuretés à l'intérieur de la batterie, des boucles de courants. Dans le cas d'une batterie relativement neuve, l'autodécharge est considérée comme étant faible mais n'en reste pas moins toujours de quelques dixièmes de pourcent (par jour). Il y a, en raison des réactions électrochimiques entre le bioxyde de plomb (PbO_2) de l'électrode positive et le plomb de l'électrode négative, une autodécharge additionnelle. Il s'agit en fait ici d'une sorte de corrosion, minimale si tant est que la batterie soit bien chargée, mais aux conséquences néfastes dans le cas d'une batterie mal entretenue. Il est même possible que l'état de l'accumulateur devienne si délabré (décharge complète), qu'il en devient impossible de rendre à l'accumulateur une charge durable. Le sulfate de plomb ($PbSO_4$), produit lors de la décharge, change de structure. On aura apparition de cristaux de sulfate relativement grands qui bouchent les " trous " dans les plaquettes

constituant les électrodes. Cette " sulfatation " se traduit par une perte de capacité permanente. Si l'on essaie de recharger une batterie sulfatée il nait des petits " ponts " conducteurs (court-circuit) qu'il est impossible de faire disparaître. La seule solution consiste alors à acheter une nouvelle batterie. [16]

I. 10.4.5. Définitions

Une batterie est dite en décharge lorsqu'elle délivre un courant au circuit extérieur le terme "autodécharge" désigne, comme pour la décharge, un processus lié aux réactions de sulfatation des matériaux actifs. Il s'agit d'une "décharge interne" sans échange avec un circuit extérieur. En permanence, des échanges d'électrons sont occasionnés directement entre oxydants et réducteurs à la même électrode, sans transport de charge à travers l'électrolyte et donc sans génération de courant ; les matériaux actifs y participent, à leur détriment. Une batterie est donc toujours en autodécharge.

- À l'inverse, une batterie est dite en charge dès qu'un courant lui est fourni, et non pas uniquement lorsqu'une tension supérieure à sa **f.e.m.** lui est appliquée.

En effet, imaginons la charge d'une batterie de capacité C égal à 40Ah et de f.e.m. initiale 12,65V bien qu'alimentée par une source de courant constant de 40 μ A (soit $I=10^{-6}C$), sa tension après un mois de charge, dite "tension de charge", peut avoir chuté à 12,62V. Le courant d'autodécharge n'est pas négligeable, la charge est insuffisante. D'un point de vue externe la batterie est en charge, mais d'un point de vue interne elle est en décharge. [17]

I.11.Les contraintes de stockage de l'énergie dans un accumulateur au plomb

Toute d'abord, il est important d'installer les batteries dans un local frais et ventilé pour évacuer par siphonage l'hydrogène plus léger que l'air (un mélange de 4% de H₂ dans l'air est détonnant). A la mise en service de l'installation, l'expérience montre qu'une surcharge des éléments à 2.45 volt permet d'améliorer notamment la durée de vie. Ces contraintes sont les suivantes:

I. 11.1.Contraintes liées aux sulfatations

Ce phénomène est inévitable dès que l'on décharge sérieusement une batterie, et s'aggrave en l'absence de recharge complète. Une accumulation de sulfate sur les plaques se produit lors de la décharge. Pour effectuer une désulfatation, il faut envoyer des charges successives en les séparant par des périodes de repos. Les

cristaux se dissolvent alors dans l'électrolyte et la batterie retrouve de la capacité. Seuls les chargeurs intelligents sont appropriés pour renverser cette dégradation. [18]

I.11.2. Contraintes liées aux désulfatation

Il existe un moyen d'inverser le processus de sulfatation d'une batterie. Cela consiste en l'envoi d'impulsions électriques à la fréquence de résonance de la batterie (entre 2 et 6 MHz). Durant ce processus, les ions de soufre entrent en collision avec les plaques, ce qui a pour effet de dissoudre le sulfate de plomb qui les recouvre. [18]

I.11.3. Contraintes liées aux décharges profondes

C'est l'état d'une batterie lorsque sa tension descend en dessous de 9 V au lieu de 12 V nominale. Selon le temps resté sans recharger, la batterie sera plus ou moins difficile à 'récupérer '. En effet, lorsqu'une batterie est très déchargée (décharge profonde), sa tension est réduite à quelques volts et sa résistance interne est grande. Cette résistance s'oppose à la recharge de la batterie. Il faut donc tenter une charge maximale pour stimuler la batterie et laisser le chargeur branché jusqu'à ce que le courant commence à monter ; cette période peut durer plusieurs heures.

Puis, la batterie est prête à recevoir la charge effective et il faut revenir un réglage plus approprié (par défaut 1/10 de sa capacité) pour réaliser la phase de charge standard. Les chargeurs floating et intelligents sont particulièrement indiqués pour ce travail. [19]

I.11.4. Contraintes liée à la maintenance

Ce dernier peut affecter de manière significative la fiabilité du système. Il est important que les usagés vérifient le bon état de leurs batteries, car le plus souvent la maintenance est leur charge. Les manipulations à effectuer concernent la remise à niveau de l'électrolyte avec l'eau déminéralisée, et le nettoyage des bouchons car des dépôts conducteurs peuvent entraine des résistances de fuit entre les bornes. Une recharge d'égalisation des éléments en vue d'équilibrer leur état de charge peut être nécessaire périodiquement. [20]

I.11.5. Contraintes liée aux Corrosion des électrodes

Les électrodes, surtout positives, sont sensibles à la corrosion, le plomb de la grille se transforme en dioxyde de plomb PbO_2 . La vitesse de corrosion augmente avec la concentration en acide sulfurique, la température et quand la batterie vieillit. La corrosion provoque un gonflement des électrodes positives car le dioxyde de

plomb est 37% plus volumineux que le plomb. Ceci induit des contraintes mécaniques qui déforment les électrodes et fragilisent la liaison entre la grille et les matériaux actifs : la capacité de la batterie diminue alors car la résistance interne augmente. Si la corrosion devient trop importante, les matériaux actifs tombent peu à peu au fond des accumulateurs, et l'ensemble des électrodes se désagrège. L'ensemble de ces débris peut alors créer des courts-circuits. Ainsi, dans certaines batteries, les séparateurs enveloppent les électrodes afin d'éviter l'accumulation de débris au fond des accumulateurs. [21]

Chapitre : II

*Bioxyde de plomb et processus générale de la
fabrication de la batterie*

II.1. Le plomb et ses oxydes

II.1.1. Le plomb

Le plomb se classe dans le tableau périodique avec le carbone et, le silicium, le germanium...Il occupe la 82^{ème} case. Est un métal mou, gris bleu, cristallise dans le système cubique à faces centrées. Sa densité est de 11,3. C'est un métal lourd. Sa température de fusion est de 327 °C et sa température d'ébullition est de l'ordre de 1740 °C. Certaines propriétés du plomb sont exceptionnelles et peuvent être soit recherchées, soit au contraire subies par l'utilisateur. Ainsi, la basse température de fusion est un avantage lorsque le métal est mis en forme par moulage (grilles d'accumulateurs, caractères d'imprimerie, soudure). La densité élevée permet de réaliser des masses et des matériaux insonorisant de faible encombrement, mais elle est le plus souvent ressentie comme un inconvénient dans les batteries.

Le plomb est susceptible de prendre dans ses composés les valences +2, +3, +4 [1]. La valence +1 quelques fois signalée (sous oxyde **PbO₂** et ses dérivés, halogénures) n'a jamais été confirmée. Dans la littérature une grande attention a été donnée aux oxydes dont les formules stœchiométriques sont : **PbO₂**, **Pb₃O₄**, et **PbO₂**. de nombreux auteurs ont signalé d'autres oxydes dans lesquels le degré d'oxydation se trouve compris entre +4(**PbO₂**) et +8/3 (**Pb₃O₄**). Ces oxydes sont appelés les oxydes intermédiaires ou les métas- plombâtes non stœchiométriques.

II.1.2. Les métas-plombâtes (Pb₂O₃)

Pb₂O₃ et de couleur rouge orangée ou poudre noire se décompose à 360 °C environ pour former le minium (Pb₃O₄).

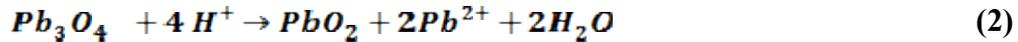
II.1.3. L'oxyde de plomb rouge (Pb₃O₄)

Il est commercialisé sous le nom de minium en Europe. C'est un dérivé du plomb obtenu par oxydation partielle du métal liquide à l'air, Il est utilisé dans l'inhibition contre la corrosion. Le Pb₃O₄ se décompose à 500 °C et fond à 830 °C.

Certains auteurs [2] le considèrent comme un oxyde mixte de formule Pb₂(PbO₄). Il est obtenu par oxydation du plomb à l'air libre à la température de fusion. Il contient généralement du PbO en quantité non négligeable ce qui demande certaines précautions pour le purifier. Il se décompose par la chaleur en PbO et en oxygène selon :



En milieu acide le minium se dismute pour donner du bioxyde de plomb et un sel de plomb divalent selon :



D'après L.Seigneurin et J.Brenet [3] le minium réagit avec l'acide nitrique pour donner un mélange des deux variétés α et β PbO_2 . Leur proportion est liée à la concentration en acide.

II.1.4. Le monoxyde de plomb

Le monoxyde de plomb ou PbO est une poudre cristalline obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Il est dimorphe, car il subit à $488.5^\circ C$ une transformation polymorphique qui le fait passer d'une structure quadratique à une structure orthorhombique.

Il existe sous deux formes allotropiques. Conformément à la nomenclature on appelle α la variété quadratique, de couleur rouge et β la variété orthorhombique de couleur jaune [4]. La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à $488.5^\circ C$. Lors d'un refroidissement la transformation de (β $PbO \rightarrow \alpha$ PbO) est très lente et la variété β reste à l'état métastable dans un large domaine de température [5]. La variété α a une structure en feuilles de PbO superposées, chaque feuillet est formé d'une couche d'oxygène encadrée d'une part et d'autre part par deux couches de plomb, chaque atome d'oxygène est lié tétraédriquement à un atome de plomb (II).

II.1.5. Le bioxyde de plomb PbO_2

Parmi les oxydes de plomb le bioxyde de plomb (PbO_2). C'est un oxyde dont la valence du plomb est +4, il se trouve sous deux formes allotropiques la première est orthorhombique ou α . PbO_2 la deuxième est quadratique ou β . PbO_2 , il possède un pouvoir oxydant qui diminue fortement dans les milieux basiques, on l'obtient par voie électrochimique en oxydant le plomb en milieu acide sulfurique.

Le bioxyde de plomb est un semi-conducteur de type (n), avec une bande interdite de 1.5 eV Mindt [6] à montrer que la concentration des porteurs de charges pour α . PbO_2 est plus grande que celle pour β . PbO_2 . Il en découle que la conductibilité spécifique de α . PbO_2 possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase β .

Palmoer[7] a mesuré la résistivité de β . PbO_2 obtenue par électrolyte et trouve une valeur de $0.91 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à 20°C soit une conductivité de $11000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Thomas [8] trouve une valeur de résistivité égale à $0.94 \Omega \cdot \text{cm}$.

Le PbO_2 est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du PbO_2 , la faible stabilité thermique de PbO_2 qui se décompose entre minium Pb_3O_4 dès 400°C sous pression d'oxygène d'une atmosphère explique le nombre restreint de plombâtes anhydres isolés.

La préparation de l'une ou de l'autre de ces variétés de bioxyde dans les proportions différentes influe sur le comportement électrochimique de la plaque positive. Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb est lié au rapport α/β PbO_2 existant dans cette plaque. Cependant il est à noter que α . PbO_2 est un bon conducteur électrique et que β . PbO_2 l'est beaucoup moins, par contre il a une capacité de réduction électrochimique importante contrairement à celle de la phase α .

Les deux variétés α et β du dioxyde de plomb présentent des structures cristallographiques et des propriétés différentes. Les grains de α . PbO_2 sont plus grande par rapport à ceux de β . PbO_2 , par contre la surface de ce dernier est plus régulière et présente moins de reliefs que celle de la phase α . [1]

La durée de vie d'un accumulateur est essentiellement liée à la qualité de l'électrode positive. De nombreuses recherches ont montrée qu'elle diminue graduellement avec le nombre de cycle charge-décharge et aussi avec la profondeur de décharge dans chaque cycle, cette diminution de capacité est liée :

- Aux réactions diverses qui se produisent au sein de l'électrode positive.
- À l'isolation électrique par formation d'une couche de PbO_4 non conductrice électrique à l'interface masse /électrode.
- Au mauvais contact entre les particules de la masse active provoquée par la formation progressive de cette substance non-conductrice.

En général, les deux variétés de bioxyde de plomb présentes dans la masse active des plaques positives de l'accumulateur au plomb sont identifiées par la méthode de diffraction R-X. [1]

II.1.5.1. Structure de α . PbO_2

La forme α . PbO_2 a été découverte en 1950 est préparée pour la première fois par Katz [9], puis identifiée par Zaslavaskii et *al.* [10], dans les plaques positives de l'accumulateur au plomb. Cette variété est obtenue lors de l'étape de formation de la matière active, à des PH faiblement acide, c'est-à-dire principalement au cœur de la plaque.

Elle cristallise dans un système orthorhombique constitué de quatre groupements PbO_2 par maille. Chaque ion Pb (+IV) est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O^{2-} (Fig.1). Weiss [11] a établi partiellement sa structure, il attribue aux trois paramètres (a , b et c) définissant la maille élémentaire les valeurs suivantes :

$$a=4.977+0.004 \text{ \AA}, b=5.949+0.006 \text{ \AA} \text{ et } c=5.444+0.004 \text{ \AA}$$

Les six distances Pb-O sont comprises entre 2.15 et 2.18 \AA . Chaque oxygène est au sommet d'une pyramide triangulaire dont les trois autres sommets sont les trois atomes de plomb les plus proches. Elle présente un arrangement d'octaèdres en {zigzag}

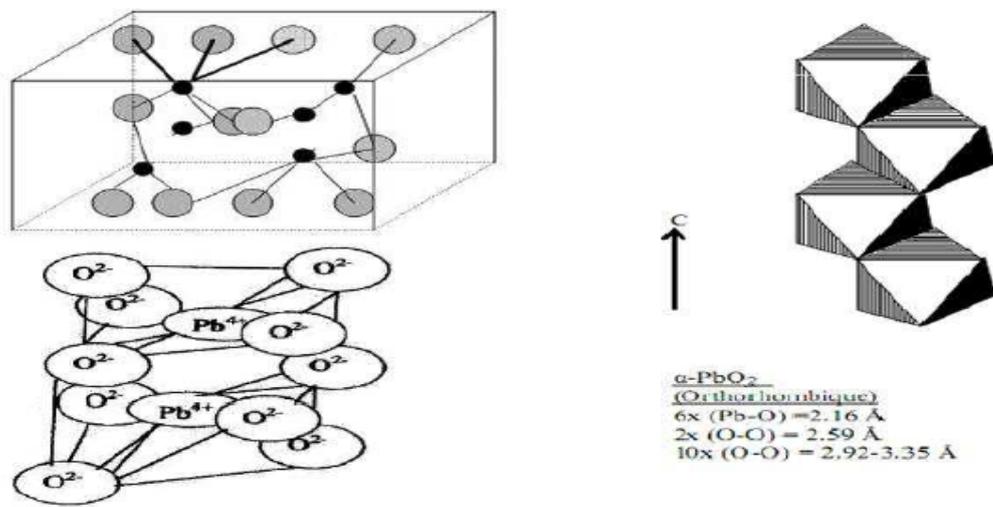


Fig. II.1. Schéma représentatif de la structure de α . PbO_2

Le premier mécanisme d'obtention de α . PbO_2 d'après Pavlov [12] montre que cette phase est obtenue par une réaction d'oxydation en phase solide du sulfate tribasique de plomb hydraté.

Le deuxième mécanisme d'après Pierson et Zerroual et Guitton [13] α . PbO_2 est la résultat d'une réaction électrochimique du plomb (II), cette réaction à lieu à l'intérieur des pores dans les zones basique.

II.1.5.2. Structure de β . PbO_2

La variété β . PbO_2 cristallise dans un système quadratique constitué de deux groupements de PbO_2 par maille (Fig.2.). Elle présente un arrangement linéaire d'octaèdres.

Van Arkel et Ferrar [14] attribuent aux paramètres a et c définissant le prisme quadratique élémentaire les valeurs suivantes :

$$a=4.27 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c=3.40 \text{ \AA}$$

Chaque ion $\text{Pb} (\text{IV}^+)$ est au centre d'un octaèdre presque régulier formé de six ions O^{2-} . les six distances Pb-O sont comprises entre 2.15 \AA et 2.16 \AA .

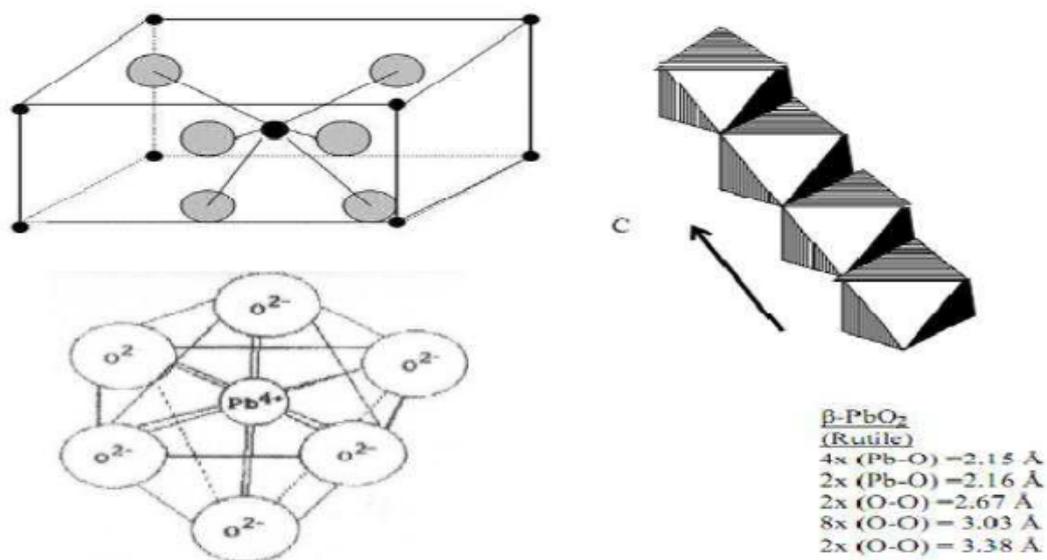


Fig. II.2. Schéma représentatif de la structure de β . PbO_2

II.1.5.3. Conductivité électrique

Thomas Pamfilov Lappe et Mindt [15,6] ont rapporté que le PbO_2 possède une conductibilité électrique qui lui permet d'avoir des caractéristiques électriques similaires à ceux des métaux. D'après Lappe [15], le PbO_2 est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite de 1.5 eV et une densité des transporteurs de charge égale à 5.10^{19} à 10^{20} cm^{-3} .

Mindt [6] a étudié les relations entre la conductibilité spécifique, la mobilité et la concentration des transporteurs de charges et l'épaisseur de la couche de corrosion. Les résultats obtenus montrent que la concentration des porteurs des charges pour $\alpha\text{-PbO}_2$ est plus grande que celle pour $\beta\text{-PbO}_2$. La mobilité des charges de $\beta\text{-PbO}_2$ est 1.5 ordre de grandeur plus grande que celle de $\alpha\text{-PbO}_2$. Il découle que la conductibilité spécifique de $\alpha\text{-PbO}_2$ possède un ordre de grandeur plus grand que celui de $\beta\text{-PbO}_2$. Il a été établi que des mélanges de $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$ ont une conductibilité spécifique un peu plus grande que celle de $\beta\text{-PbO}_2$ pur. Mindt [6] a déterminé la largeur de la bande interdite de 1.45 eV pour $\alpha\text{-PbO}_2$ et 1.40 eV pour $\beta\text{-PbO}_2$. Ces résultats sont plus proches que ceux obtenus par Lappe [15] 1.5 eV et Shapiro [16] 1.85 eV. Mais dans la littérature, il existe des plus grandes valeurs pour la largeur de la bande interdite.

II.2. Partie expérimentale

Notre travail expérimental a été réalisé au niveau de l'Entreprise Nationale des Produits de l'Électrochimie unité de Sougueur.

II.2.1. Fabrication de la batterie

La fabrication de la batterie de démarrage au niveau de l'ENPEC Sougueur se fait au service de la production et passe par plusieurs étapes, l'une complète l'autre, on va les présenter dans un diagramme comme suite :

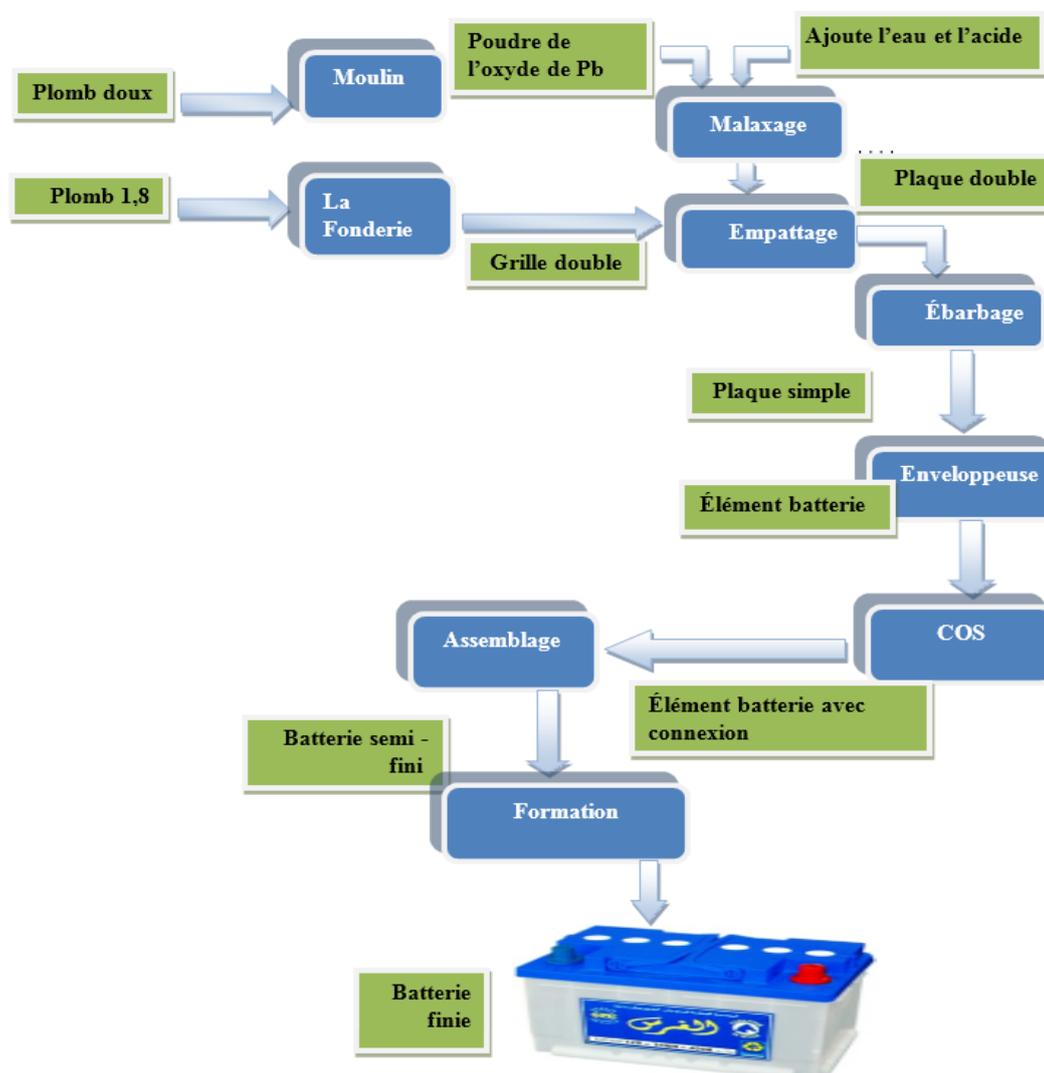


Fig.3. Processus de fabrication de la batterie humide dans l'ENPEC

II.2.2. Atelier Fonderie

II.2.2.1. Production des grilles doubles

La production des grilles se fait dans des fondeuses, chaque fondeuse forme un type de grille. On prend des lingots de plomb qui contient 1.7% Sb (**antimoine**) et de masse [28kg-32kg]. Le rôle de l'antimoine dans le plomb est d'améliorer les propriétés mécaniques de la grille.

On les met dans un four à température >400 °C puis le plomb liquide passe au moulage produisant des grilles doubles, on a deux types de grilles :

Grilles **AI** et grilles **BR**

Le tableau suivant présente les différentes dimensions des deux grilles :

Tableau -1- : Dimensions des grilles AI et BR.

Types de grilles	La hauteur	La largeur	Epaisseur	Poids
AI	127 mm	143 mm	<1.40 mm	140.9 g
BR	137 mm	143 mm	<1.40 mm	165.5 g

Les grilles préparées nécessitent un stockage à l'air libre pour le durcissement par oxydation avec l'oxygène de l'air

II.2.2.2. Calcule de la masse et l'épaisseur moyenne de la grille (AI)

Un échantillonnage d'environ 1000 grilles de type (AI), a permet de calculer la masse moyenne de la grille ainsi que son épaisseur moyen

- Masse moyenne de la grille (AI) : **122.1926 g**
- Épaisseur moyen de la grille (AI) : **1.3362 mm**

II.2.2.3. Discussion

D'après l'échantillonnage de 1000 grilles de types (AI) et les calculs, on remarque que les grilles fabriquées au niveau de l'entreprise respectant les normes [épaisseur <1.40 mm ; masse <140.9]

II.2.3. Atelier oxyde (Moulin d'oxyde)

Au niveau du moulin d'oxyde se produit la poudre d'oxyde nécessaire pour la préparation de la masse active de la plaque :

- Le plomb pur (99,99%) est porté à la fusion puis acheminé par une pompe vers une table rotative pour la réalisation des pastilles (cylindres). Ces pastilles sont versées dans un moulin électrique ou elles sont transformées en poudre d'oxyde. Cette opération se fait par simple friction des pastilles entre elles, l'opération d'oxydation de la poudre a lieu au niveau du moulin par l'introduction d'un jet d'air à l'aide d'un souffleur.
- Cette partie constitue principalement la fusion du plomb pur.
- Le plomb pur est met dans un creuset lié à un four pour le faire fondre, après il est met dans de petits moules afin d'obtenir la forme d'un petit cylindre.
- On met ces petits cylindres dans un grand réservoir qui tourne avec un moteur asynchrone.
- La rotation du réservoir qui contient les petits cylindres provoque un frottement des cylindres entre eux. Avec ça on a ce qu'on appelle **poudre de plomb**.

Dans cet atelier des caractérisations sont nécessaire pour vérifier les propriétés de l'oxyde de plomb : étude de la granulométrie, détermination de taux de plomb et détermination de l'indice d'acide. Les résultats des analyses obtenus sont assemblés dans le tableau 2.

II.2.3.1. Etude de la granulométrie (Tamisage)

On prend une quantité de 100 g d'oxyde de plomb, et on la met dans le tamiseur, puis on évalue le pourcentage de la quantité en fonction du diamètre des tamis. On fait l'analyse pour les quatre échantillons.

L'analyse de tamisage est réalisée à l'aide d'un **tamiseur électromécanique**.

II.2.3.2. Détermination de taux de plomb (Pb)

Principe :

L'acide Acétique réduit l'oxyde de plomb et fait flocculer le plomb métal contenu dans la poudre de plomb.

On prend une quantité d'oxyde de plomb (5g), dans un bécher et on lui ajoute 60 ml d'acide acétique à 12%.

On met le bécher et son contenu sur une plaque chauffante, et on laisse bouillir. Quand la solution devient limpide et que le plomb spongieux floccule. On prend le

plomb libre et on le pèse après refroidissement dans une balance analytique. On détermine le taux de plomb dans la poudre.

Le taux de plomb doit être compris entre : **28 et 32 %**.

II.2.3.3. Détermination de l'indice d'acide dans l'oxyde de plomb

On prend 20 ml d'acide sulfurique de densité 1,1 avec deux à trois gouttes de phénolphthaléine à 0,1%. On titre à l'aide d'une burette graduée avec le NaOH 1N jusqu'à obtenir une couleur rose.

Dans un bécher on met 100 ml d'acide sulfurique de densité 1,1 puis on verse 50g d'oxyde de plomb, on laisse agiter pendant 10 minutes. On stop l'agitation et on laisse reposer la solution. On filtre à travers un papier filtre dans un bécher et on prélève 20 ml à l'aide d'une pipette qu'on met dans un Erlenmeyer. Avec deux à trois gouttes de phénolphthaléine 0,1%. On titre avec NaOH 1N jusqu'à obtenir une couleur rose :

$$\text{Indice d'acide} = 4,9 * (a-b)$$

Où : a : le volume nécessaire de NaOH 1N pour titrer l'acide de densité 1,1

Et b : le volume nécessaire de NaOH 1N pour titrer l'acide après 10 minutes de mélange.

L'indice d'acide doit être : 270 ± 30 mg/g.

Tableau -2- : Résultats d'analyse de la poudre d'oxyde de plomb.

Paramètre du moulin	Température (°C)	109	108	109	110	Normes
	Dépression (mbar)	-43	-43	-44	-43	
Échantillon		1	2	3	4	/
Diamètre des Tamis	≤125 µm	0.0710%	0.1212%	0.1928%	0.920%	/
	≤100 µm	0.3885%	0.7374%	1.0732%	2.0294%	
	≤80 µm	3.2718%	7.5801%	5.3684%	11.494%	
	≤71 µm	5.3460%	15.2305%	13.9135%	20.6604%	
	≤63 µm	1.6713%	3.5448%	3.4886%	3.1343%	
	≤50 µm	16.7917%	7.3306%	11.5776%	13.8515%	
	>50 µm	68.4462%	56.6584%	58.5833%	44.4180%	
Taux de plomb (%)		27.32%	29.272%	31.696%	27.276%	28%---32%
Indice d'acide (mg/g)		253.82	241.08	209.23	270, 4	270±30

II.2.3.4. Discussion

D'après les résultats obtenus dans le tableau précédent on conclure que les caractéristiques suivantes : la granulométrie « tamisage », le taux de plomb et l'indice d'acide varient en fonction de deux paramètres :

- La température
- La dépression

Ces deux paramètres influent sur la qualité de la poudre d'oxyde. Et donc pour avoir un oxyde de bonne qualité il faut que la température ne dépasse pas 110°C et la dépression doit être de l'ordre [-41 à -44] mbar.

II.2.4. Atelier malaxage (La fabrication de la pâte)

La pâte est préparée dans un malaxeur, elle est constituée essentiellement d'acide sulfurique de densité 1,40, d'oxyde de plomb et de l'eau déminéralisée.

On met les composant suivants dans un malaxeur à T<58C° :

Tableau -3-: Les constituants de la pâte positive

Composant	Quantité
Oxyde de plomb	82.061%
Eau déminéralisée	9.683%
Acide sulfurique (densité=1.40)	8.206%
Dynel Flock (solide)	0.050%

Tableau -4- : Les constituants de la pâte négative

Composant	Quantité
Oxyde de plomb	83.990%
Eau déminéralisée	7.055%
Acide sulfurique (d=1.40)	8.399%
Dynel Flock (solide)	0.050%
Expandeur (noir de carbone)	0.503%

Pour étudier l'influence du temps de mélange ainsi que la composition et la température sur la qualité de la pâte et par conséquent sur la masse active, on a fait un échantillonnage de quatre pâtes en suivant leur préparation et en faisant des contrôles des paramètres suivant lors de la préparation :

- Composition.
- Temps de préparation.
- Température dans le malaxeur.
- Densité d'acide utilisé pour la préparation de la pâte.
- Mesure de la pénétration.
- Mesure de la densité de la pâte.
- Pourcentage d'acide dans la pâte.
- Ainsi que la qualité de la plaque empâtée.

Les résultats des analyses obtenus sont assemblés dans le tableau 5.

II.2.4.1. Détermination de la composition de la pâte

Pendant la préparation de la pâte on relève les quantités des constituants utilisés (PbO, H₂O, H₂SO₄).

II.2.4.2. Détermination du temps de préparation

Pendant la préparation on mesure :

- le temps de préparations total
- le temps d'ajout d'acide
- le temps d'ajout de l'eau.

II.2.4.3. Détermination de la température dans le malaxeur

La température dans le malaxeur est affichée sur l'armoire de commande et pour plus de précision on utilise un thermomètre.

II.2.4.4. Détermination de la densité d'acide utilisé pour la préparation de la pâte

L'analyse de l'acide sulfurique se fait à l'aide du densimètre.

La densité d'acide doit être de l'ordre de 1,40.

II.2.4.5. Détermination de la pénétration de la pâte

La pénétration se fait à l'aide d'un pénétromètre après la préparation de la pâte.

II.2.4.6. Détermination de la densité de la pâte

Pour déterminer la densité de la pâte on prend une quantité de la pâte ; on la met dans un moule et on la pèse.

Remarque : le volume de moule et bien déterminé.

Le calcul de la densité comme suit :

$$\text{Densité} = \text{masse} / \text{volume}$$

II.2.4.7. Détermination du pourcentage d'acide dans la pâte

Le pourcentage d'acide dans la pâte se fait par calcul :

%d'acide sulfurique = quantité d'acide / quantité totale du mélange.

II.2.4.8. Détermination de la qualité de la plaque empattée

On peut déterminer la qualité de la plaque empattée par aspect visuel, la qualité de la plaque dépend de la qualité de la pâte.

Tableau -5-: Résultats d'analyse de la pâte.

Échantillon		1	2	3	4
Pâte		+	+	+	+
Température (°C)	Affichage	37.9	39	52	28.8-37.9
	Thermomètre	54	57	60	58
Temps (mn)	Total	35	35	38	35
	Acide	25	25	30	12
	Eau	10	10	8	23
Densité d'acide		1,39	1,39	1,39	3.8
Mélange (Kg)	PbO	650	650	650	800
	Eau	65	65	75	80
	Acide	50	50	50	50
Pénétration		22	22	24	21
Densité de la pâte		4,1	4,2	4	8.78
% d'acide dans la pâte		6.53%	6.53%	6.44%	5,37%
Qualité de la plaque		Bon qualité	Bon qualité	Un peu effritée	Effritée
Empattement		Facile	Facile	Moyen	Difficile

II.2.4.9. Discussion

D'après les résultats obtenus on conclure que la qualité de la pâte dépend des paramètres suivants :

- Le pourcentage d'eau et de l'acide pas trop élevé à (8%). ainsi la quantité de l'oxyde de plomb doit être dans les normes.
- La température de malaxeur doit être dans les normes ne dépasse pas 70 °C
- Avoir le maximum de l'oxyde de plomb tribasique 3PbO

II.2.5. Atelier curing

Après l'empattage les plaques passent au Curing, où les plaques passent par deux phases :

- Humidification** : on met les plaques à l'état humide, les plaques bombardées par des gouttes de l'eau minéralisé

-**Séchage** : les plaques séchées complètement à l'aide de l'air chaud.

Après cette étape on fait l'échantillonnage (4 échantillons) et on fait l'étude de ces propriétés :

- Humidité
- Taux de plomb libre

II.2.5.1. Détermination de l'humidité des plaques positives non formées

Principe :

Les plaques doivent être séchées et la différence des poids donne la teneur en humidité.

On prend quatre (04) plaques et les peser rapidement les mettre dans un étuve à 110°C pendant 2h (après 2 heure leur poids est pratiquement constant) les repeser après refroidissement.

Calcul :

$$\%H_2O = (\text{Poids des plaques humides} - \text{Poids plaques sèches} \times 100) / (\text{Poids des plaques humides})$$

II.2.5.2. Détermination de taux de plomb libre dans les plaques (plaque non formée)

Principe :

L'acétate d'ammonium et l'hydrazine réduisent les oxydes de plomb et font flocculer le plomb métallique spongieux.

Peser 10g de masse positive non formée dans un bêcher de 100 ou 150ml avec 60ml d'acétate d'ammonium saturé et 2 à 3 gouttes d'hydrazine concentré.

Chauffer jusqu'à ébullition. Quand le plomb floccule et que le liquide devient limpide, verser la solution en faisant attention de ne pas perdre le plomb avec de l'eau du robinet plusieurs fois. Rassembler le plomb dans le creux de la main et sécher en utilisant un papier filtre. Peser le plomb sec.

Calcul :

$$\% Pb = \text{Poids trouvé} \times 10$$

Le taux en plomb restant dans les plaques non formées après mûrissage ou curring ne doit pas être « **supérieur à 5%** »

Les résultats d'analyse des masses actives se trouvent dans le tableau suivant :

Tableau -6- : Résultats d'analyse des plaques après Curing.

Échantillon	Humidité (%)	Taux de Pb (%)
1	0.25	2.748
2	0.12	3.36
3	0.089	3.02
4	0.13	4.6
Normes	Inf. à 0,5	Inf. à 5

II.2.5.3. Discussion

D'après les résultats obtenue on remarque que le pourcentage de l'humidité dans les plaques ainsi le pourcentage du plomb et dans les normes.

Cela veut dire que l'étape de l'humidification et l'étape de séchage bien déterminé et comme ça le nombre des trous dans les plaques augmente qui est facilite le mouvement des électrons dans tout la surface de la plaque. . Donc le but de cette étape et atteindre.

II.2.5.4. Évaluation de la valeur moyenne de la masse des plaques

Après avoir fait un échantillonnage d'environ 200 plaques de types (AI), a permet de calculer la masse moyenne de la plaque double et l'épaisseur moyenne :

- Cette masse moyenne de la plaque double est de : **279,726 g**
- L'épaisseur moyenne de la plaque double est de : **1,68 mm**

Chapitre : III

*Étude des propriétés de la masse active par
analyses et diffraction des rayons X*

III.1. Atelier formation

Après le remplissage par l'acide sulfurique de densité 1.05 électriquement, on met les batteries semi-finis (après montage) en série pour les chargées (ou bien les formées). On les formes avec le programme adapté (dans notre cas la batterie 60 AH), après un certain temps (temps de formation dépendant de type de batterie), les batteries sont rincées avec l'acide de densité 1,33, ensuite seront remplis par l'acide sulfurique de densité 1.28. On parle de la masse active après l'étape de formation qui transforme l'oxyde de plomb en PbO_2 et en plomb spongieux. Dans L'ENPEC unité de Sougueur les batteries sont chargées dans deux systèmes différents :

III.1.1. Système Américain (Bitord)

Les batteries dans ce système seront chargées électriquement à l'air libre, la durée de la charge est de 24 heures à 32 heures selon le type de la batterie et le programme adapté, pendant le temps de formation la batterie nécessite un temps de repos pour éviter l'échauffement car les réactions de formation sont exothermiques donc il faut éviter de détériorer la batterie.

Le programme de formation de la batterie de type 60 AH (pris comme échantillon) est le suivant :

60 AH			
Étape	Temps (Heures)	Courant de charge (Ampères)	AMP, H
1	2	3	6
2	4	4,5	18
3	10	5	50
4	1	REST	
5	9	5	45
6	4	4,5	18
7	2	3	6
	32		143

Tableau-1- : Programme de formation de la batterie de type 60 AH.

III.1.2. Système Italien (TANK) :

Un nouveau système utilisé dans l'entreprise, les batteries seront chargées dans un bain marie liée avec un système de refroidissement. La durée de formation et la quantité de courant varient selon le type de la batterie. C'est ce que nous intéresse dans notre étude c'est le système italien (TANK). Le programme de formation de la batterie de type 60 AH (pris comme échantillon) est le suivant :

Phase n.	Type	Time	Current	N° repeat	Ah cycle	Phase time	Ah charge	Battery voltag	Minumum volt	Max. battery
1	Charge	00:05:00	3,00	1	0,25	00:05:00	0,25	360,00	-	65,00
2	Charge	00:05:00	10,00	1	0,83	00:05:00	0,83	360,00	-	65,00
3	Charge	00:02:30	28,00	105	1,17	04:48:45	122,50	360,00	-	65,00
	Depolarization	00:00:15	0,00		0,00		0,00			
4	Charge	00:02:30	27,00	92	1,13	04:13:00	103,50	360,00	-	65,00
	Depolarization	00:00:15	0,00		0,00		0,00			
5	Charge	00:02:30	25,00	39	1,04	01:47:15	40,63	360,00	-	65,00
	Depolarization	00:00:15	0,00		0,00		0,00			
6	Charge	00:30:00	6,00	1	3,00	00:30:00	3,00	360,00	-	65,00
7	Charge	00:00:05	0,00	1	0,00	00:00:05	0,00	360,00	-	65,00
Total charge [Ah]			270,71	Total time		11:29:05				

Fig.III.1 : Programme de formation de la batterie de type 60 AH.

III.2. Évaluation de la quantité de la masse active « après formation » dans la plaque simple

- $M_{\text{active}} = (\text{masse moyenne de la plaque double} - \text{masse moyenne de la grille}) / 2$
- $M_{\text{active}} = (279,726 - 122,1926) / 2$
- $M_{\text{active}} = 78.7637 \text{ g}$

D'après les calculs on trouve que la quantité de la masse active dans la plaque simple vaut : 78. 7637 g.

Pour étudier les propriétés de la masse active, nous avons utilisé quatre batteries de masse active différentes :

- **La première batterie** : Il s'agit d'une batterie de masse active très sulfatée cette batterie a été rejetée de la formation « court de circuit », contacte entre la plaque

négative et la plaque positive problème dans la pochette qui recouvre la plaque positive. (formée dans le système Italien)

- **La deuxième batterie** : cette batterie a été rejetée de la formation « bavure court de circuit » masse active sulfatée. (formée dans le système Italien)
- **La troisième batterie** : Il s'agit d'une batterie de masse active sulfatée qui a été en service dans un véhicule durant 7 mois.
- **La quatrième batterie** : une batterie seine prête à vendre qui est supposée que leur masse active est non sulfatée. (formée dans le système Italien)

On a déterminé le taux de PbO_2 dans la masse active par analyse chimique. Les résultats des analyses obtenus sont assemblés dans le tableau -2-.

III.3. Détermination du taux de PbO_2 dans les plaques positive (masse active)

Principe : Le PbO_2 est réduit en Pb^{++} par l'oxalate en excès, et cet excès d'oxalate est titré en retour par $KMnO_4$ 0,1 N.

Peser 0,4g de masse positive finement pulvérisée et la mettre dans un erlenmeyer de 500 ml avec 0,268g de $Na_2C_2O_4$. Ce poids correspond à 40 ml de l'acide oxalique 0,1 N. Ajouter 15 à 20 ml de H_2O distillée et bien mélanger. Ajouter 8 à 9 ml d'acide perchlorique concentré et chauffer prudemment sur plaque chauffante. Quand toute la masse noirs ait disparu, ajouter 40ml de H_2O distillée avec $KMnO_4$ 0.1 N jusqu'à couleur rose pâle.

$$1\text{ml } KMnO_2 \text{ 0, 1 N} = 11, 96 \text{ mg } PbO_2 = 0,0196\text{g } PbO_2$$

Calcul : $\%PbO_2 = \frac{(40 - \text{Volume consommé } KMnO_4 \text{ O, 1N}) \times 1.1963}{0,4\text{g}}$

0,4g

Tableau-2- : Résultats d'analyse des masses active

Échantillons	PbO ₂ (%)
Masse active non sulfatée	82.823%
Masse active sulfatée	59.8%
Masse active très sulfatée	50.01 %
Masse active sulfatée (batterie de retour)	47.44%
Normes	Sup. à 85

III.4. Discussion

D'après les résultats d'analyse on remarque que le pourcentage de PbO₂ dans la masse active augmente lorsque la sulfatation diminue et réciproquement lorsque la sulfatation augmente le pourcentage de PbO₂ diminue.

L'augmentation de la sulfatation dans la masse active influe négativement sur la qualité de la masse active et par conséquent sur la qualité de la batterie « sa durée de vie »

III.5. Calcul du courant nécessaire pour la formation ainsi que la capacité de la batterie en fonction de la quantité de la masse active

III.5.1. Calcul du courant

La formule chimique de la pâte : 3PbO. PbSO₄.H₂O

Sa masse molaire : 990g/mole

Masse molaire de PbO = 224g/mole

Masse molaire de PbSO₄.H₂O = 321.3g/mole

%PbO = $3 \times 224 / 990 = 67,57\%$

%PbSO₄ = $321.3 / 990 = 32,45\%$

Quantité d'électricité pour transformer PbSO₄.H₂O en PbO₂ : 0,167 AH/g

Quantité d'électricité pour transformer PbO en PbO₂ : $0,080 \times 3 = 0,24$ AH/g

Dans le cas de la plaque étudiée : Le poids de la pâte (masse active) étant 78.7637 g pour une plaque simple de type AI, nous aurons donc :

La masse de PbO donnée par : $78.7637 \times 0,6757 = 53.2206$ g

La masse de PbSO₄.H₂O donnée par : $78.7637 \times 0,3243 = 25,5430$ g

Le courant est donc :

$53.2206 \times 0,24 + 25.5430 \times 0,167$

$= 12.7729 + 4.2656$

=17.0385AH /plaques

Pour une batterie de type 60AH :

$$17.0385 * 6 = 102.231 \text{ AH.}$$

III.5.2. Calcul de la capacité

Pour 1g de pâte nous aurons donc 0,2163 AH.

On considère généralement un rendement énergétique de 50%, donc nous aurons 0,1058

$$\text{Masse active par élément : } 78.7637 * 6 = 472,5822\text{g}$$

La capacité est donc :

$$0,1058 * 472,5822 = 50.0039 \text{ AH}$$

Capacité théorique	60 AH
Capacité trouvée	50.0039 AH

III.5.3. Discussion

A partir des résultats des calculs on remarque que la capacité trouvée est inférieure à la capacité théorique et on suppose que :

- Peut être la quantité de la masse active est insuffisante donc il y a une présence de sulfatation de la masse active dans la batterie supposée non sulfatée.
- Aussi l'intensité du courant de formation qui s'avère plus élevée par rapport à la quantité de masse active.

On faisant la comparaison avec des résultats obtenus sur des batteries formées dans le système Américain. La capacité trouvée pour une batterie de 60 AH était de l'ordre de 54 AH (T. MOUMENE). Sur le plan qualité la capacité trouvée pour une batterie formée à T° ambiante (système Américain) est mieux que celle trouvée pour une batterie formée avec refroidissement (système Italien) et proche de la capacité théorique. Par contre sur le plan économique, la formation dans le système Italien permet de produire un nombre de batteries trois fois plus grand que la formation dans le système Américain dans la même durée.

III.6. Caractérisation par technique de diffraction des rayons X

III.6.1. Définition des Rayon X

On appelle rayons X les ondes électromagnétiques dont les fréquences sont comprises entre 10^{16} Hz et 10^{20} Hz. Les longueurs d'ondes sont de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-12} m, et les énergies des photons X sont comprises entre 40 et 4×10^5 eV (1 eV correspond à $1,6 \times 10^{-19}$ J, c'est l'énergie d'un photon dans l'infrarouge). Ces énergies sont de l'ordre de grandeur des énergies de liaison des électrons des couches internes des atomes (de l'ordre du KeV). Le domaine des rayons X se situe entre l'ultra-violet et les rayons gamma. [1]

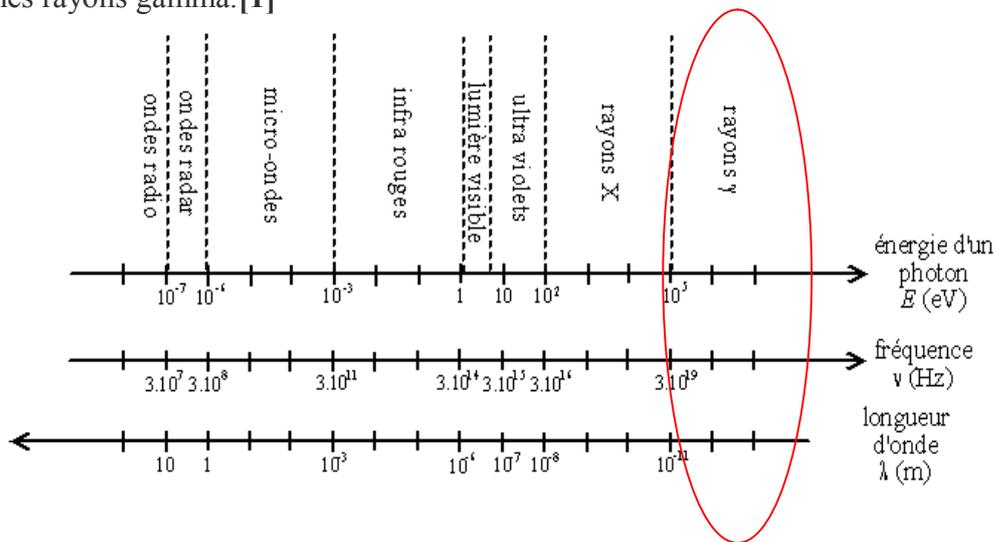


Fig. III. 2. Spectre électromagnétique indiquant la plage de longueur d'onde, l'énergie et la fréquence des RX.

III.6.2. Principe de la production des Rayon X

Les faisceaux de rayons X sont généralement produits par des tubes à rayons X. Ce dernier fonctionne de la manière suivante :

- Des électrons émis par une cathode (un filament, le plus souvent en tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique) sont accélérés par une différence de potentiel élevée (de 10 à 150 kV) en direction d'une cible constituée d'une anode en métal (en tungstène également) [2]. Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

- **Excitation :** Transfert d'une partie de l'énergie cinétique de l'électron incident à un électron du matériau de cible, qui change de niveau d'orbite sans être éjecté.

- **Ionisation** : Transfert d'une partie de l'énergie cinétique de l'électron incident à un électron du matériau de cible, qui est éjecté. Une paire d'ions est produite l'électron - éjecté et l'atome chargé positivement.

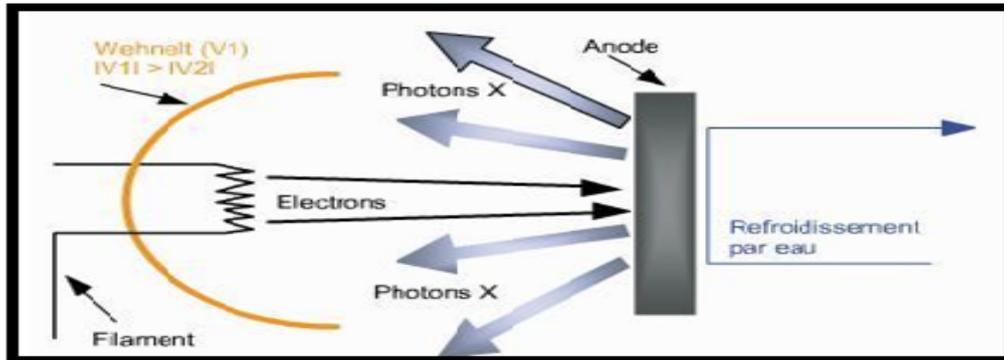


Fig.III.3. Schéma de principe de la production des rayons X

III.6.3. Définitions de la technique de diffraction des Rayon X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques dès lors que les matériaux considérés sont cristallins ; la structure cristalline d'une couche se caractérise par une maille élémentaire donnant des familles de plans parallèles et équidistants, les plans réticulaires (hkl). La distance entre les plans d'une même famille est appelée la distance inter-réticulaires d_{hkl} .

Les distances de chaque famille de plans (hkl) sont la signature d'une phase et elles peuvent être mesurées par diffraction de rayon X.

III.6.4.Principe de la diffraction des RX par les cristaux

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes (**Fig.4**) : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (**d**) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

On assiste au phénomène de diffraction dans une direction donnée, si les ondes du rayonnement diffusées par les nœuds des différents plans réticulaires du réseau cristallin engendrent une interférence constructive dans cette même direction. Cette condition s'exprime de manière simple soit dans le réseau direct, en considérant les familles des plans (hkl) dans le réseau direct (condition de Bragg), soit par la condition de Laue, en considérant les rangées $[hkl]$ du réseau réciproque.

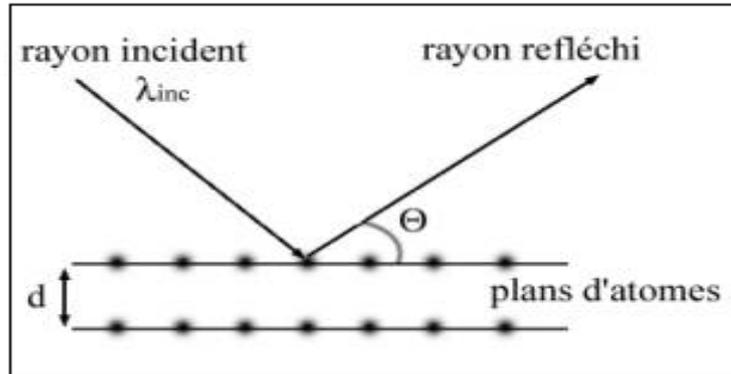


Fig.III.4. principe de Diffraction des Rayon X « DRX »

III.6.5. Condition de diffraction

III.6.5.1. Condition de Bragg

Soit une famille de plans (hkl) d'un cristal, caractérisée par une distance inter-réticulaire d_{hkl} la diffraction se réalise si la différence de marche Δ (Eq II.1, Eq II.2) entre deux plans est égale à un multiple de la longueur d'onde λ . (Fig.5).

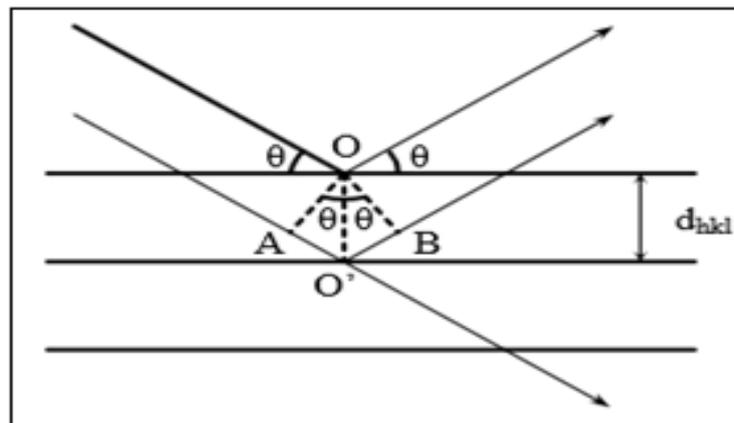


Fig. III.5. Théorie de la diffraction

$$\Delta = AO' + O'B = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (II.1)$$

Où

θ : l'angle de diffraction

d_{hkl} : Distance interarticulaires entre les plans de la famille (hkl)

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{II.2})$$

Cette relation représente la loi de Bragg. [3]

III.6.6. La Méthode de diffraction sur poudres

III.6.6.1. Définition de méthode de diffraction sur poudre

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

III.6.6.1.1. Du point de vue qualitatif

Les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :

- de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données,
- de déceler la présence d'impuretés,
- de tester la cristallinité du matériau...

III.6.6.1.2. Du point de vue quantitatif

Ces méthodes permettent d'étudier :

- les paramètres cristallins ***a, b, c***
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace,
- des mélanges de poudres, des solutions solides,
- la présence d'un éventuel désordre structural,
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon...

III.6.6.2. Définition d'une poudre

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon poly cristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline. La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte trois paramètres. [4]

• **La statistique de comptage** : elle est liée à la quantité de matière diffractant, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette

statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.

- **La taille des grains** : afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à **10 μm** .
- **L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction (**Fig.6**)

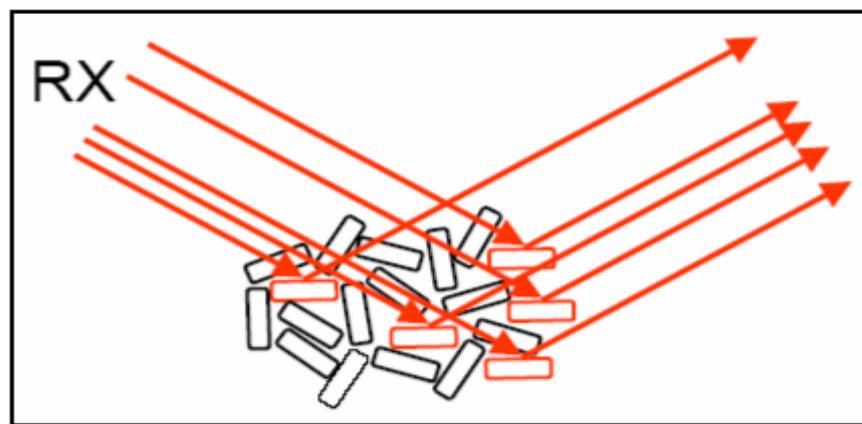


Fig. III.6. Orientation préférentiel des grains

III.6.7.Principe de la méthode sur poudre

Cette méthode a été inventée par P. Debye et P. Scherrer. Un pinceau monochromatique de rayons X est diffracté par un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux d'orientation aléatoires. La taille des microcristaux est de l'ordre de (0,01 à 0,001 mm), étant donné le très grand nombre de microcristaux (de 10^7 à 10^{13}) contenus dans l'échantillon, il en existe toujours un grand nombre pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident l'angle défini par la relation de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un faisceau diffracté dévié de 2θ par rapport au faisceau primaire. L'ensemble des faisceaux réfléchis forme un cône d'ouverture 2θ et dont l'axe est le pinceau incident. [5]

III.6.8. Diffractomètre Bragg – Brentano

III.6.8.1. La configuration θ - θ

L'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage (Fig.7). [6]

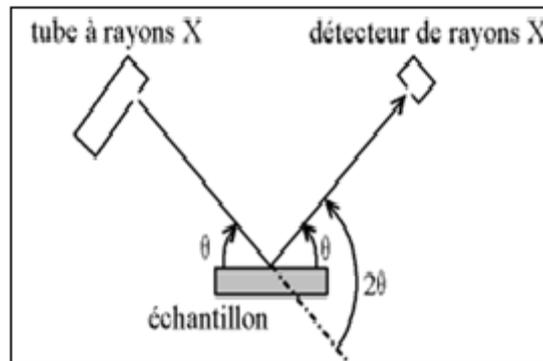


Fig. III.7. Définition des angles dans le montage Bragg-Brentano

III.6.8.2. La configuration θ - 2θ

Le tube à rayons X est fixe, l'échantillon bouge d'un angle θ et le détecteur de rayons X d'un angle 2θ ; c'est la configuration la plus courante, en effet, le tube étant le dispositif le plus lourd et le plus encombrant, il est plus simple de le fixer (Figure 6).

- Sur un appareil $\theta - 2\theta$, le détecteur et le porte-échantillon bougent.
- Sur un appareil $\theta - \theta$, le tube et le détecteur bougent ensemble. [6]

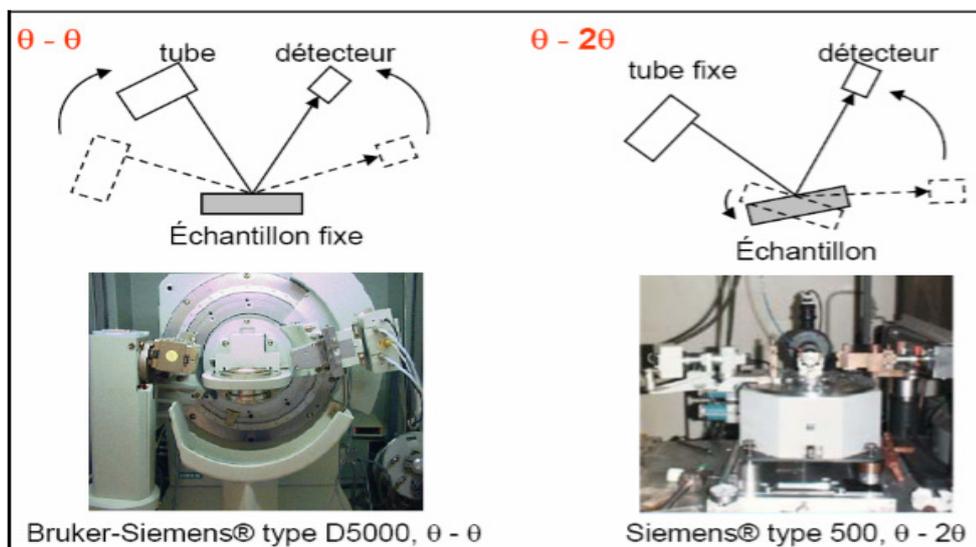


Fig. III.8. Montage « $\theta - \theta$ » (échantillon fixe) et « $\theta - 2\theta$ » (tube fixe).

III.6.9. Diffractogramme de poudre

Pour résoudre une structure cristalline par la méthode de diffraction X sur poudre, la première étape est l'enregistrement du diagramme de diffraction [7] Une fois l'enregistrement effectué, nous obtenons comme données brutes un diagramme en deux dimensions donnant le nombre de coups de photons X reçus par le détecteur en fonction de sa position sur le cercle de diffraction (**Fig.9**).

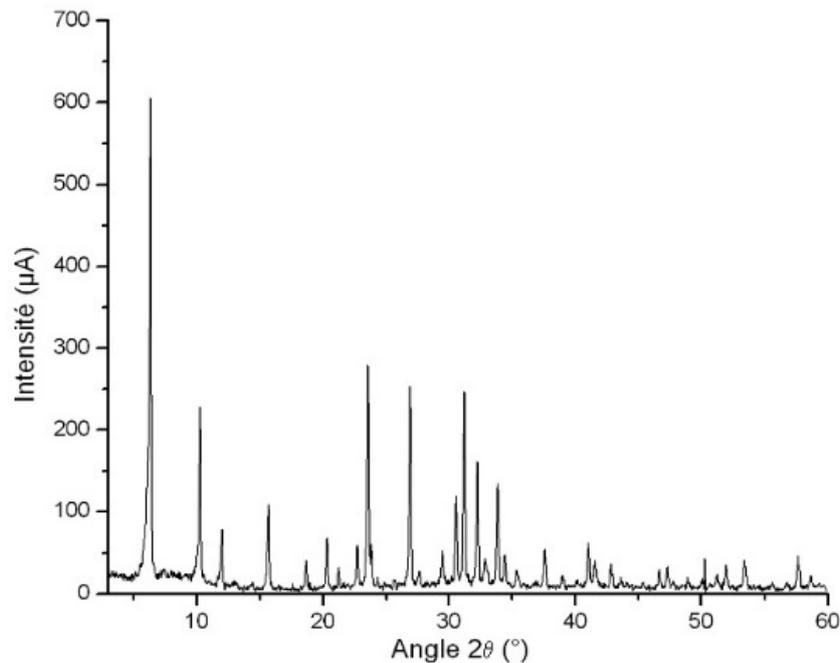


Fig.III.9. Diffractogramme de poudre $I = f(\theta)$

III.6.10. Définition de la largeur de pic

Lorsqu'un spectre monochromatique de rayons X balaye une surface diffractant, une famille de plans favorablement orientés diffracte, selon la loi de Bragg définie précédemment. L'intensité diffractée peut être représentée en fonction de la position angulaire 2θ du détecteur, par un pic de diffraction, dont la position 2θ est représentative du cristal analysé (**Fig.10**). On définit la hauteur maximale du pic par son intensité maximale I_{\max} . Ce pic de diffraction peut être perturbé par un bruit de fond B_f issu de fluorescence X émise par l'échantillon, par la diffusion incohérente ou encore par la diffusion des systèmes optiques, des supports de l'échantillon, de l'air, etc.). La hauteur nette du pic d'intensité I_{nette} est définie alors par la différence entre I_{\max} et B_f , pour la position 2θ correspondant à I_{\max} .

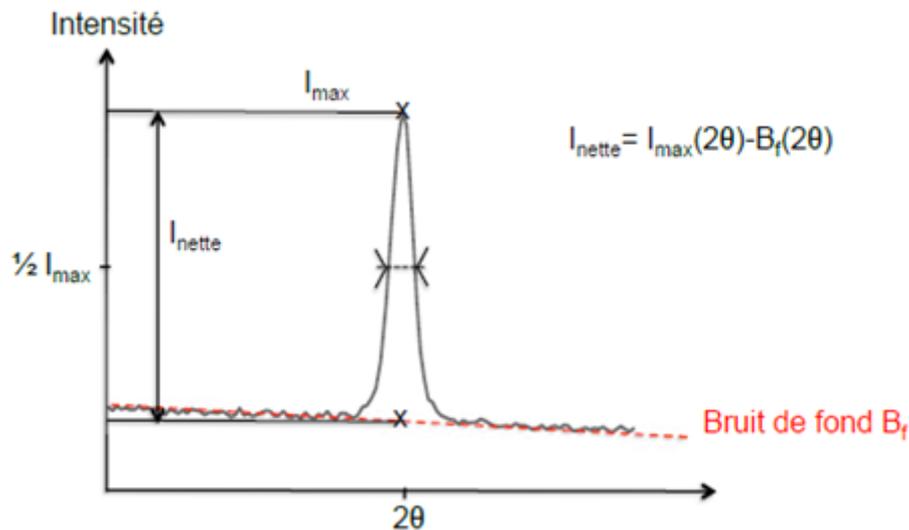


Fig.III.10. Représentation de l'intensité diffractée en fonction de la position 2θ

III.6.11. Applications des méthodes sur poudre

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. Elle est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la minéralogie, la biologie, l'archéologie, la pharmacologie [8]. Grâce à l'avancée technologique moderne, qui a introduit la diffractométrie, la diffraction permet la détermination des structures nouvellement élaborées, et d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison automatisée avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de plus de 69 500 composés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans les conditions d'utilisation telles que la température, le balayage gazeux, etc. d'autres applications de la diffraction des RX ont été aussi développées. On citera :

- La détermination des macros contraintes et micro contraintes résiduelles.
- La détermination du degré de texture ou d'orientation préférentielle.
- L'analyse des dépôts en films minces, jusqu'à quelques centaines d'angströms (Diffraction en incidence rasante).
- L'analyse des couches minces par réflectométrie, ...etc.

III.6.12. Analyse d'un échantillon inconnu

Si l'on a un produit inconnu, il suffit de mesurer son diffractogramme, puis de le comparer au catalogue de fiches dont on dispose. S'il s'agit d'un mélange de

produits, on aura une superposition des différentes fiches. Dans la pratique, le plus grand catalogue dispose de plus de 350 000 fiches, il faut donc des algorithmes informatiques puissants pour sélectionner les fiches les plus proches du diffractogramme. Il se peut que plusieurs fiches, plusieurs signatures différentes, soient semblables et donc permettent d'expliquer le diffractogramme. Dans ce cas, seule une connaissance de l'échantillon, son histoire, sa composition élémentaire peut permettre de choisir le ou les bons candidats. Il se peut aussi que la signature du produit soit altérée, soit parce que des pics sont cachés par les pics d'une autre phase (superposition de pics), soit parce que le produit n'est pas pur. Dans tous les cas, l'algorithme informatique ne peut que proposer des fiches probables, le choix final des fiches à retenir appartient entièrement à l'utilisateur.

Il y a donc deux étapes, recherche (informatique) et sélection (manuelle) des phases probables (search/match).

Le diffractogramme est considéré comme expliqué si chaque pic visible correspond à un pic d'une des fiches sélectionnée.

III.6.13. Les avantages et les inconvénients de la DRX

III.6.13.1. Les avantages

- Technique non destructive, ne nécessite pas de préparation préalable de l'échantillon
- Rapidité de la mesure
- Flexibilité du montage
- Permet de connaître les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

III.6.13.2. Les inconvénients

- Problème d'alignement du diffractomètre
- Problème de hauteur de la surface de l'échantillon
- Problème de variation des paramètres de la maille cristalline, en raison des contraintes ou de la solution solide- produit non pur
- Le mélange des pics est parfois complexe, avec des superpositions

III.6.14. Analyses des échantillons par la méthode de DRX

Les analyses de diffraction des rayons X sont effectuée sur poudre en adoptant la méthode de Debye Sherrer sur les cinq échantillons étudié (PbO moulin, masse active non sulfatée, masse active sulfatée, masse active très sulfatée et masse active de batterie de retour)

Ces analyses ont été réalisées au laboratoire de Synthèse et Catalyse de l'université de Tiaret. L'appareil utilisé est de type Rigaku, logiciel d'acquisition des diffractogramme Mini Flex Guidance à une température ambiante et une vitesse de 10°/min, et une anticathode en cuivre de longueur d'onde ($\lambda = 1,540598\text{Å}$) avec sélection de la raie $K\alpha$.

Nous comparons les différentes raies de diffraction des spectres mesurés à celle données par les fiches C.O.D (Cristallography Open Data-base), avec ses mesures nous avons identifié les compositions de la masse active.

III.7. Résultats et discussion

III.7.1. Oxyde de plomb

La figure 11 représente le diffractogramme de la poudre d'oxyde de plomb PbO.

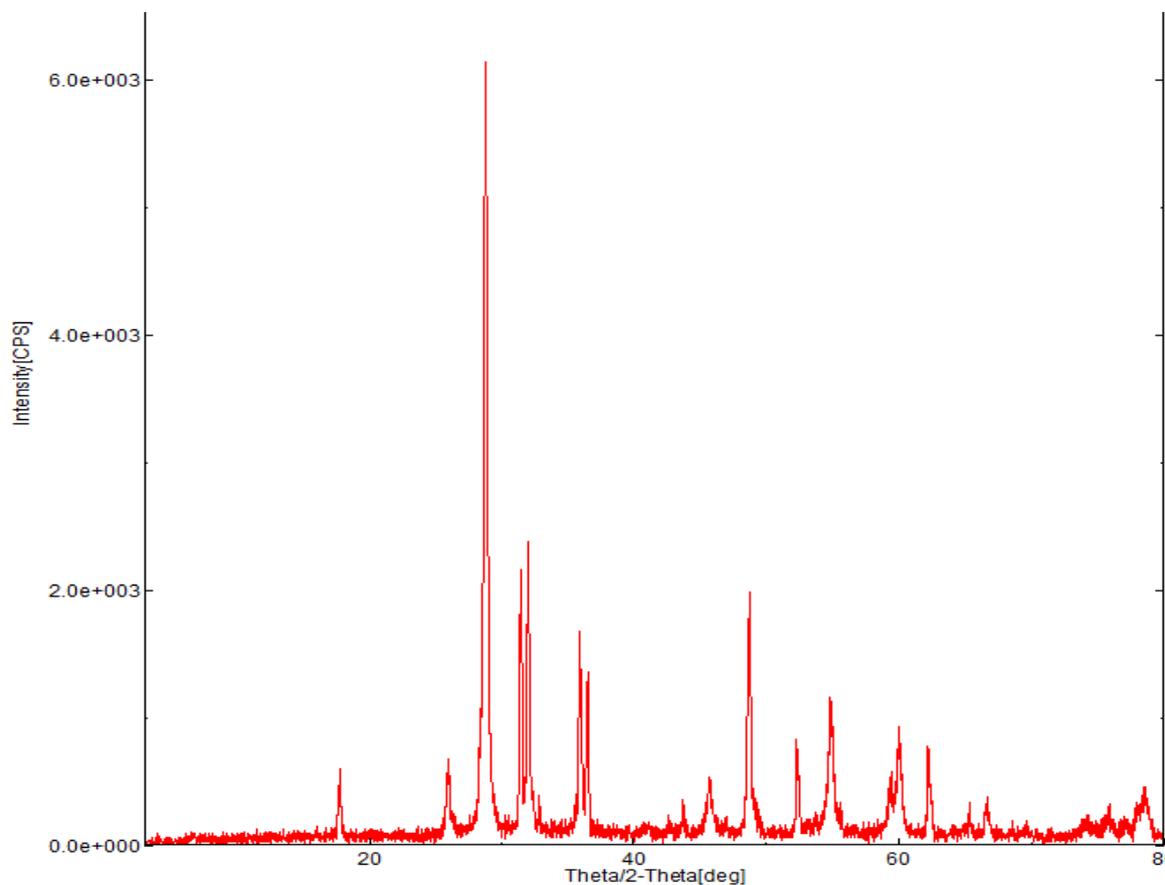


Fig.11. Diffractogramme d'oxyde de plomb.

III.7.1.1. Identification de phase

Pour faire l'identification des phases cristalline présente dans l'échantillon, on fait la comparaison avec les fiches COD (Cristallography Open Data bases). Les résultats de comparaison sont montrés dans les figures 12, 13 et 14.

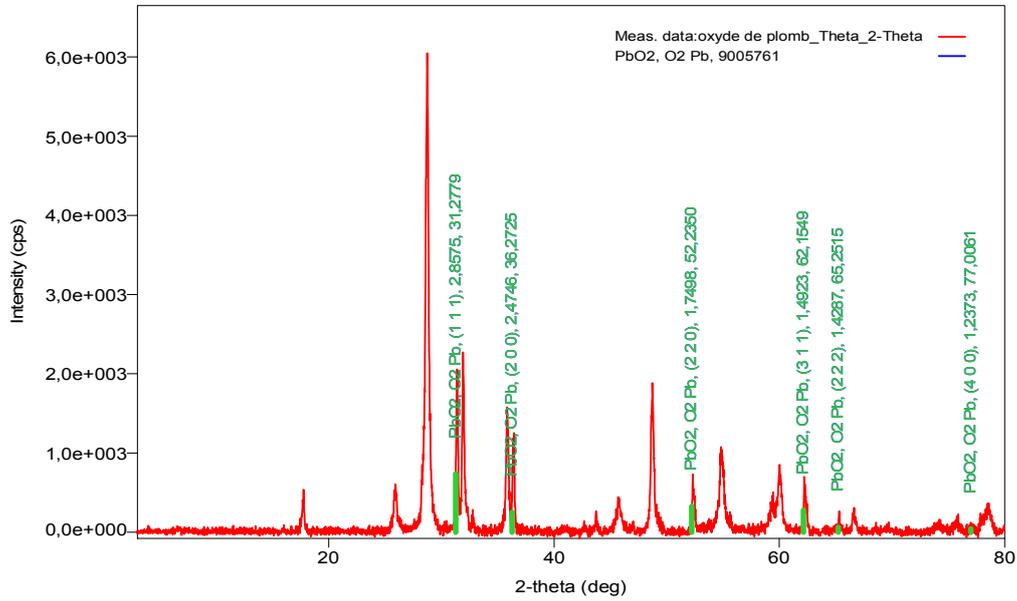


Fig.12. Identification des pics de α .PbO₂ dans la poudre de plomb.

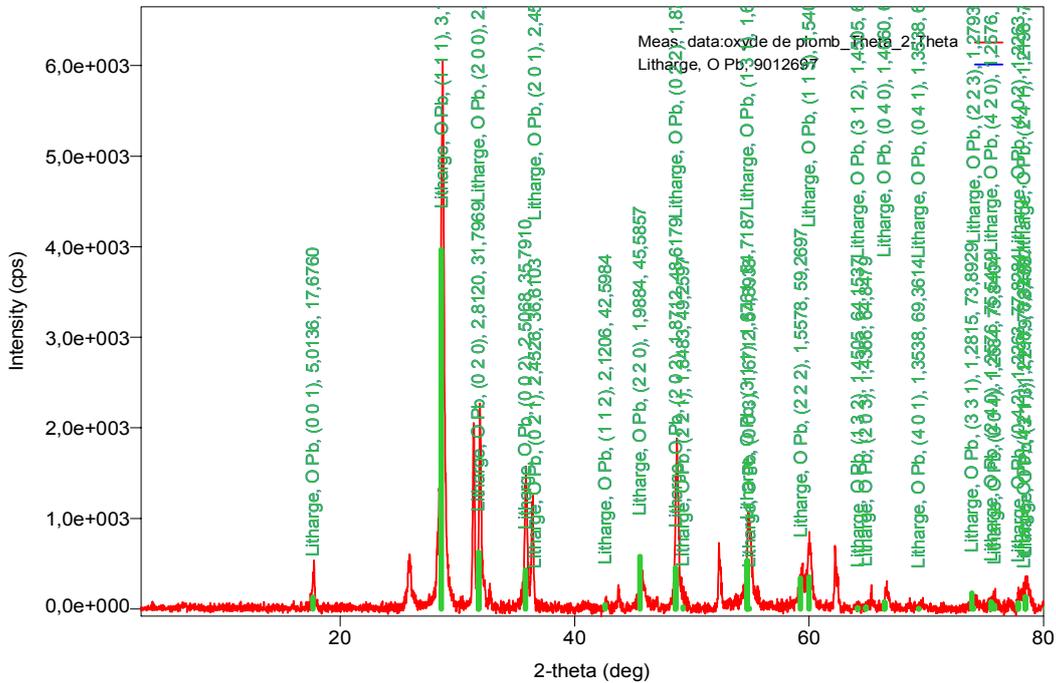


Fig.13. Identification des pics de PbO dans la poudre de plomb.

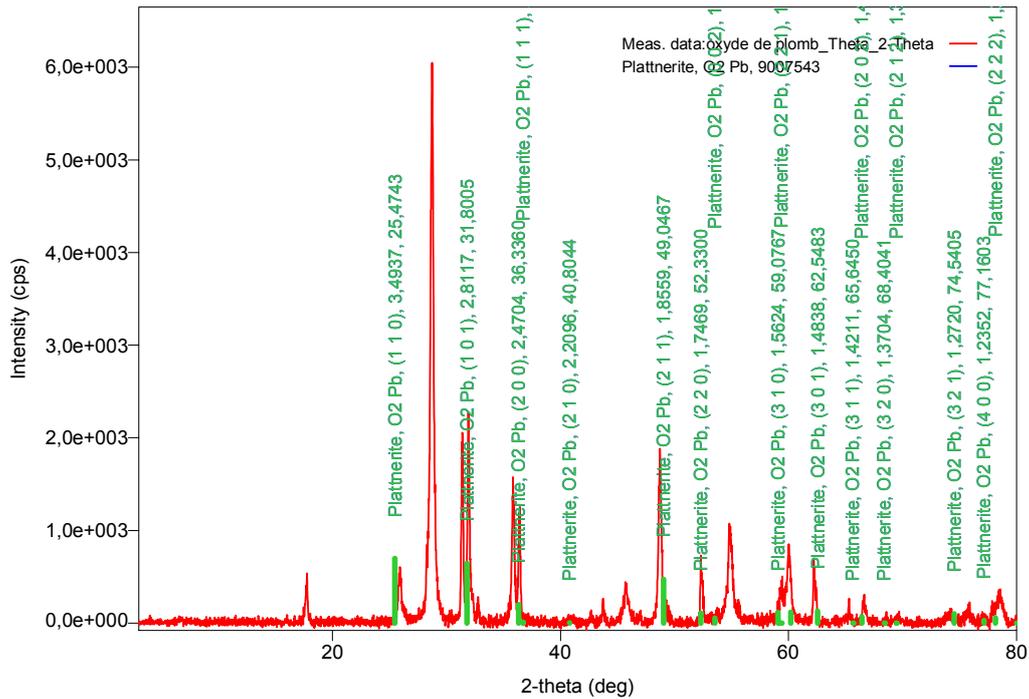


Fig.14. Identification des pics de β . PbO_2 dans la poudre de plomb.

À partir des résultats de l'identification des phases cristalline dans la poudre de plomb, on observe 6 pics de très faible intensité et 3 pics de faible intensité qui correspondent aux α . PbO_2 et β . PbO_2 respectivement ce qui implique la présence de ces deux derniers mais avec une quantité très faible. Pour le PbO on remarque la présence de 7 pics (6 pics de faible intensité et 1 pic très intense) ce qui confirme que le PbO est l'élément le plus dominant dans la poudre de plomb, avec une quantité très importante. En même temps l'absence de pic correspondant à la structure de Pb libre, ce qui implique que le plomb a été oxydé totalement. En conclusion la poudre de plomb utilisé pour la fabrication de la masse active est de bonne qualité.

III.7.2. Masses actives

III.7.2.1. Identification des phases

III.7.2.1.1. Masse active non sulfatée

La figure 15 représente le diffractogramme de la masse active non sulfatée.

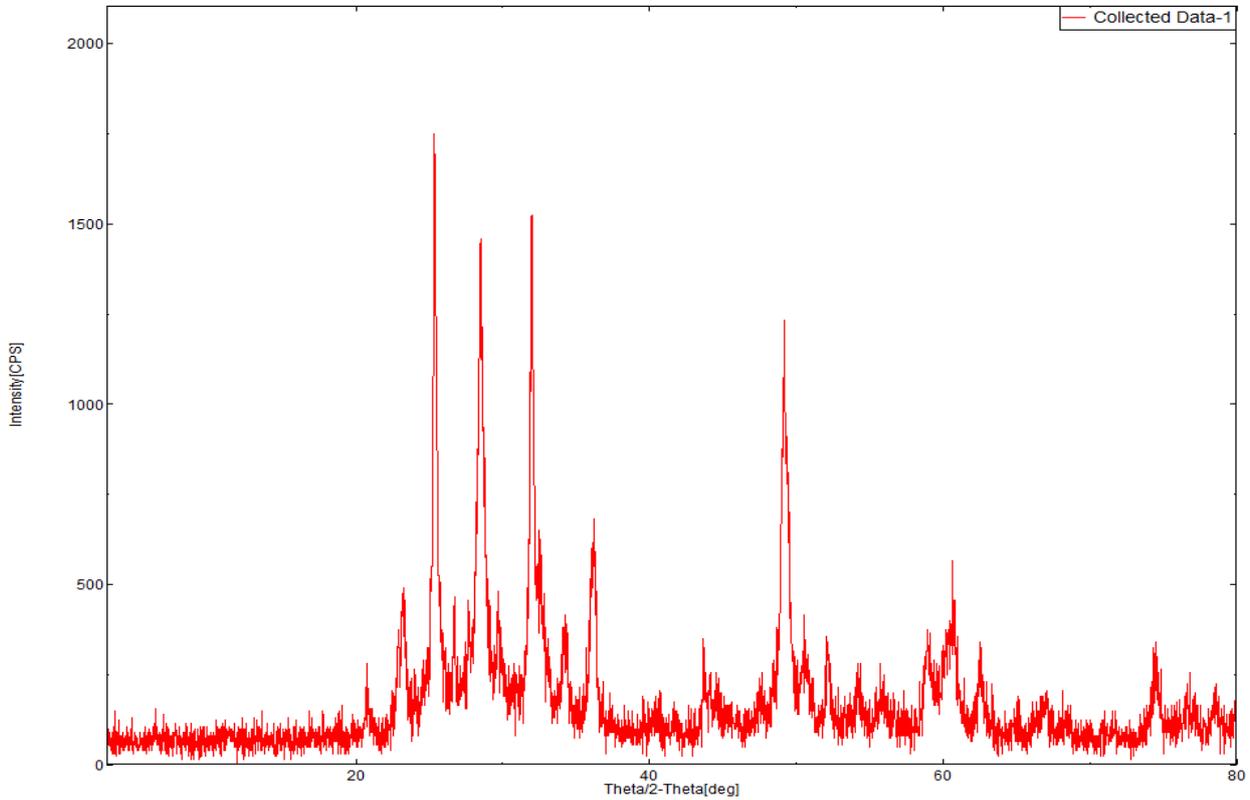


Fig.15. Diffractogramme de la masse active non sulfatée.

On faisant la comparaison toujours avec les fiches de COD. Les figures 16 et 17 représentent l'identification des phases cristalline présentent dans la masse active non sulfatée.

**Chapitre III : Etude des propriétés de la masse active par analyse
Et Diffraction des Rayon X**

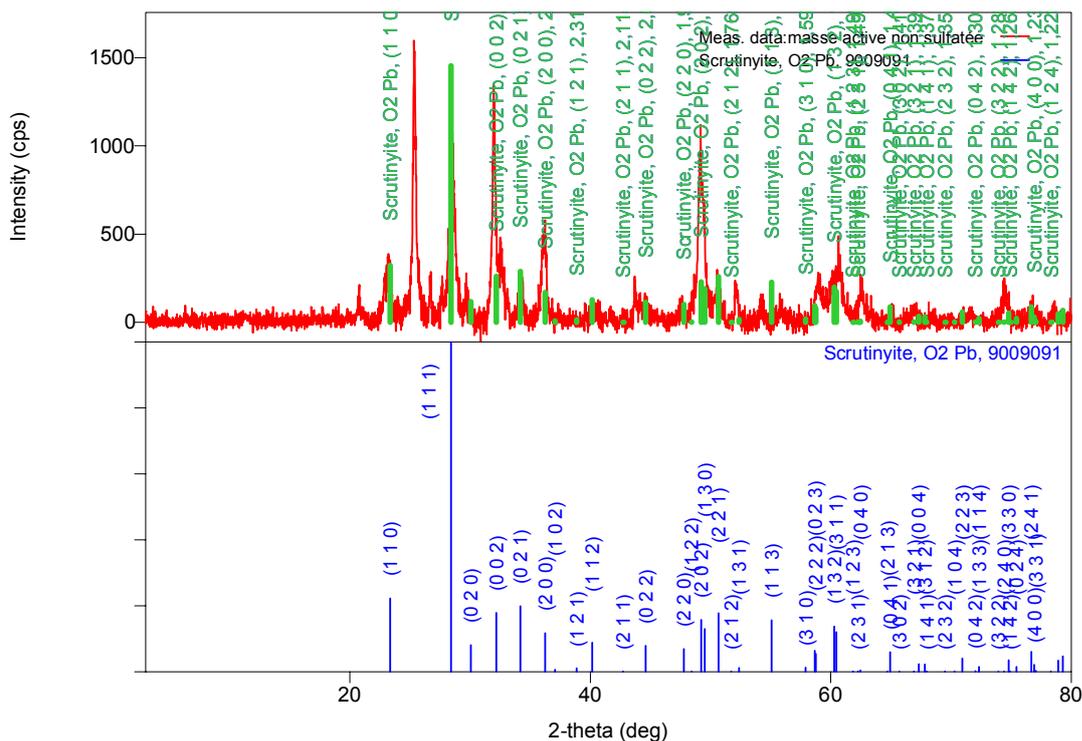


Fig.16. Identification des pics de PbO₂ dans la masse active non sulfatée.

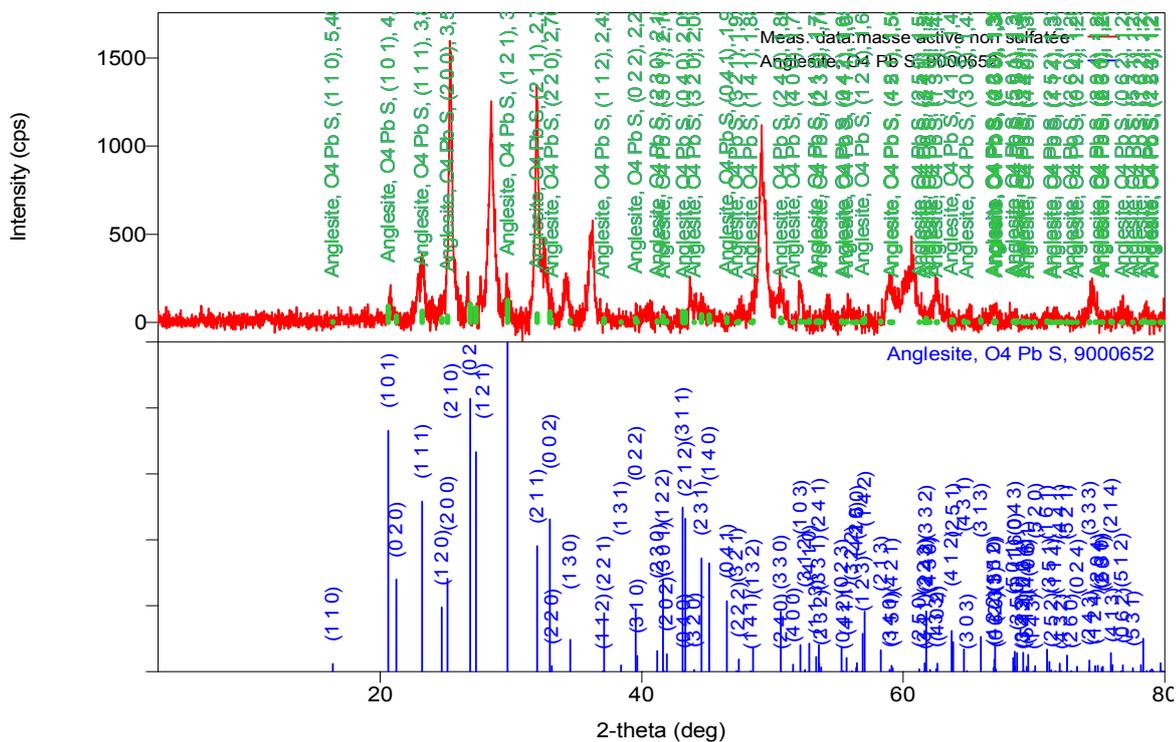


Fig.17. Identification des pics de PbSO₄ dans la masse active non sulfatée.

Après l'identification des phases on observe 2 pics de très faible intensité ce qui correspond à la présence des sulfates de plomb dans la masse active supposée non sulfatée mais avec une concentration vraiment faible (des traces). La présence de 14 pics pour le PbO_2 (3 pics intense et 11 pics de faible intensité).

III.7.2.1.2. Masse active sulfatée

La figure 18 représente le diffractogramme de la masse active sulfatée.

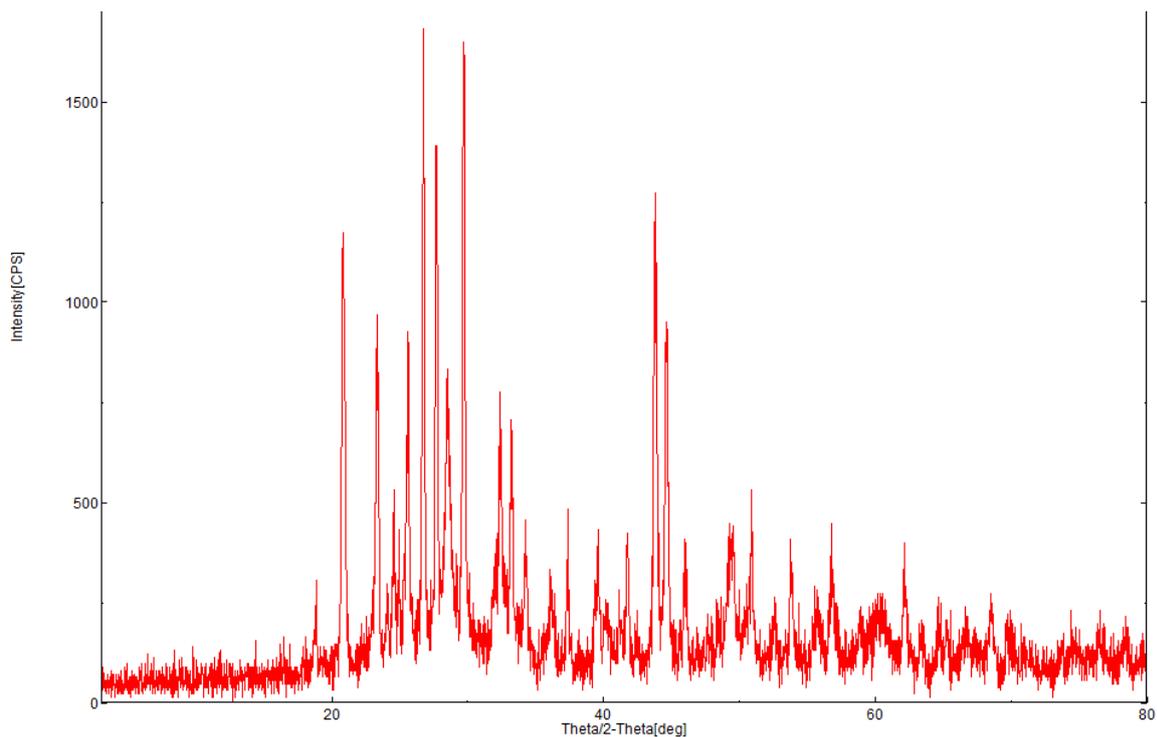


Fig.18. Diffractogramme de la masse active sulfatée

Les résultats de comparaison de diffractogramme avec les fiche COD sont présentés dans les figures 19 et 20.

Chapitre III : Etude des propriétés de la masse active par analyse
Et Diffraction des Rayon X

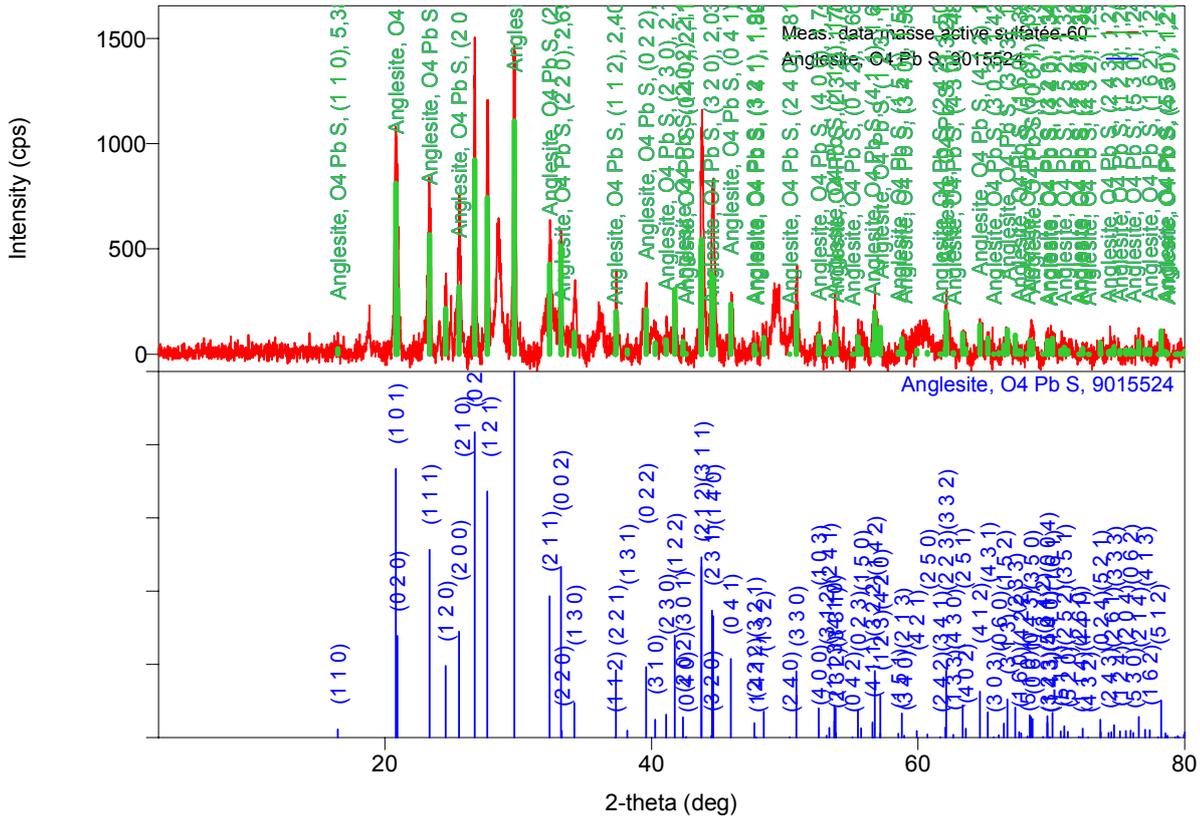


Fig.19. Identification des pics de PbSO_4 dans la masse active sulfatée.

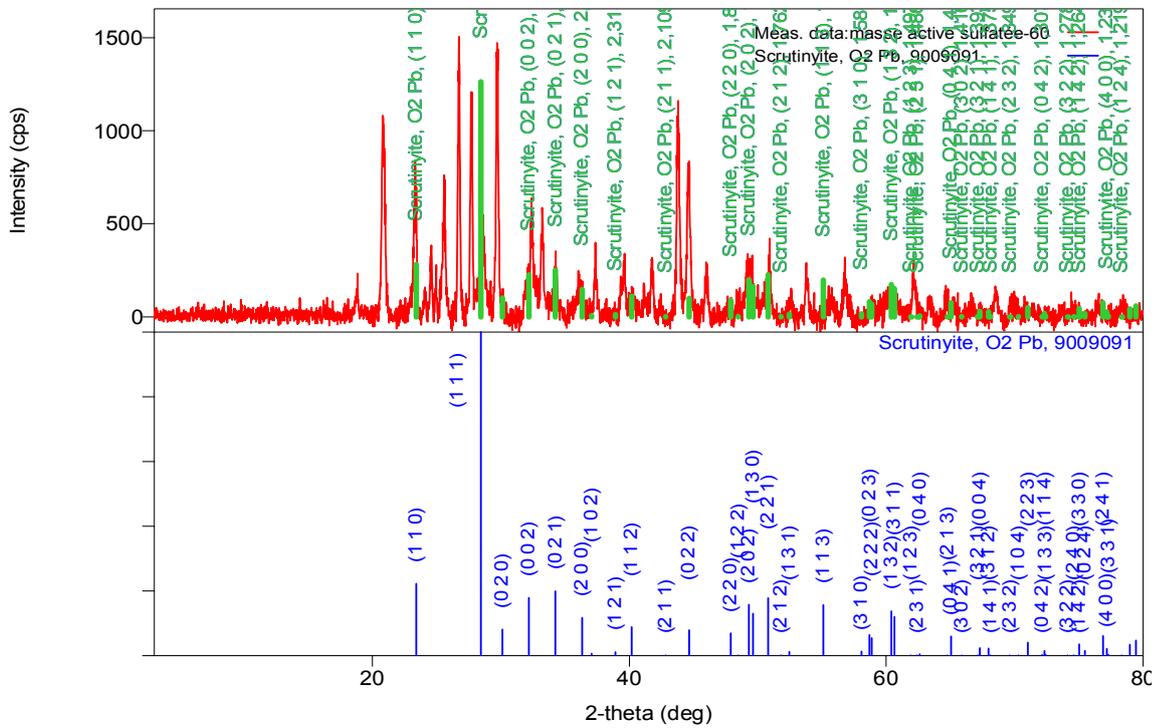


Fig.20. Identification des pics de PbO_2 dans la masse active sulfatée.

Les résultats d'identification montrent 18 pics qui correspondent au sulfate de plomb $PbSO_4$, ce qui indique que la quantité de sulfate de plomb la masse active sulfatée est importante. On remarque 9 pics de PbO_2 (2 pics d'intensité moyenne et 7 pics de faible intensité).

III.7.2.1.3. Masse active très sulfatée

Le diffractogramme de la masse active très sulfatée est représenté dans la figure 21.

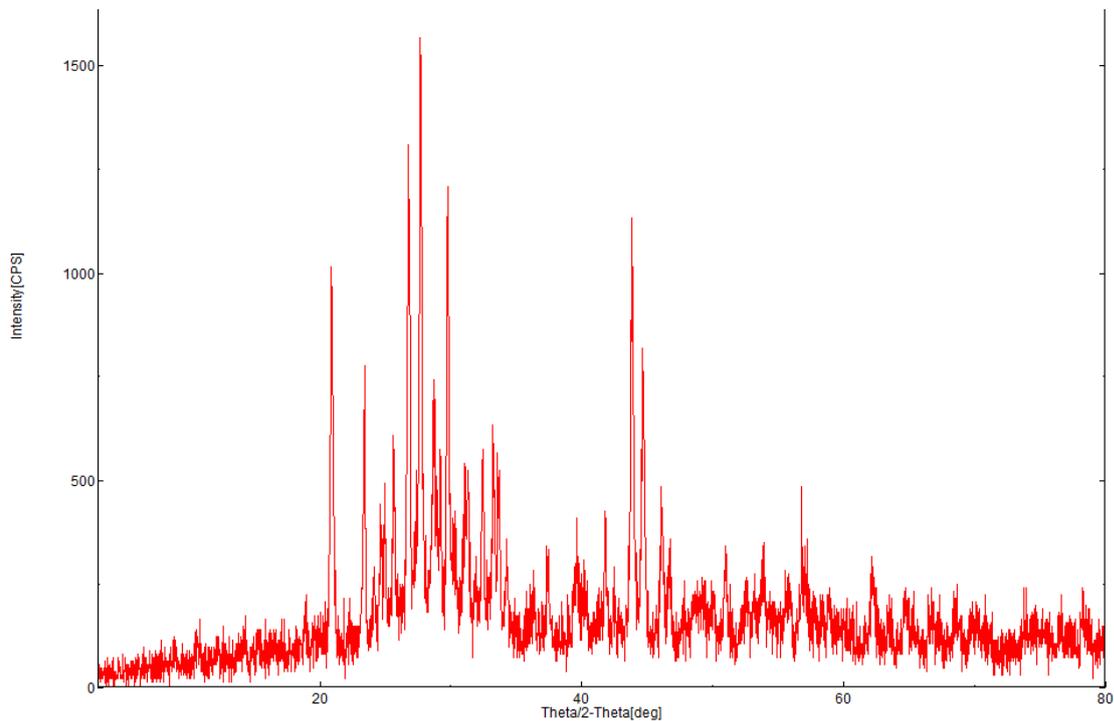


Fig.21. Diffractogramme de la masse active très sulfatée.

Les figures 22 et 23 représentent les résultats d'identification des phases cristallines dans la masse active très sulfatée.

III.7.2.1.4. Masse active de batterie de retour

La figure 24 représente le diffractogramme de la masse active d'une batterie de retour.

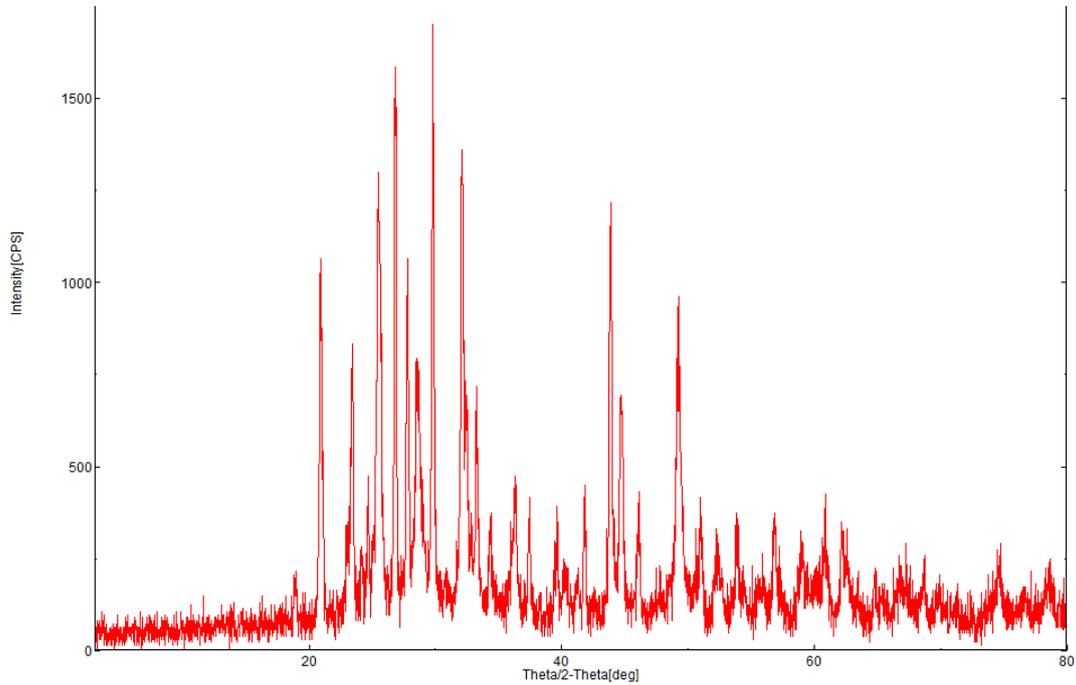


Fig.24. Diffractogramme de la masse active d'une batterie de retour.

Les résultats d'identification de phase sont illustrés dans les figures 25 et 26.

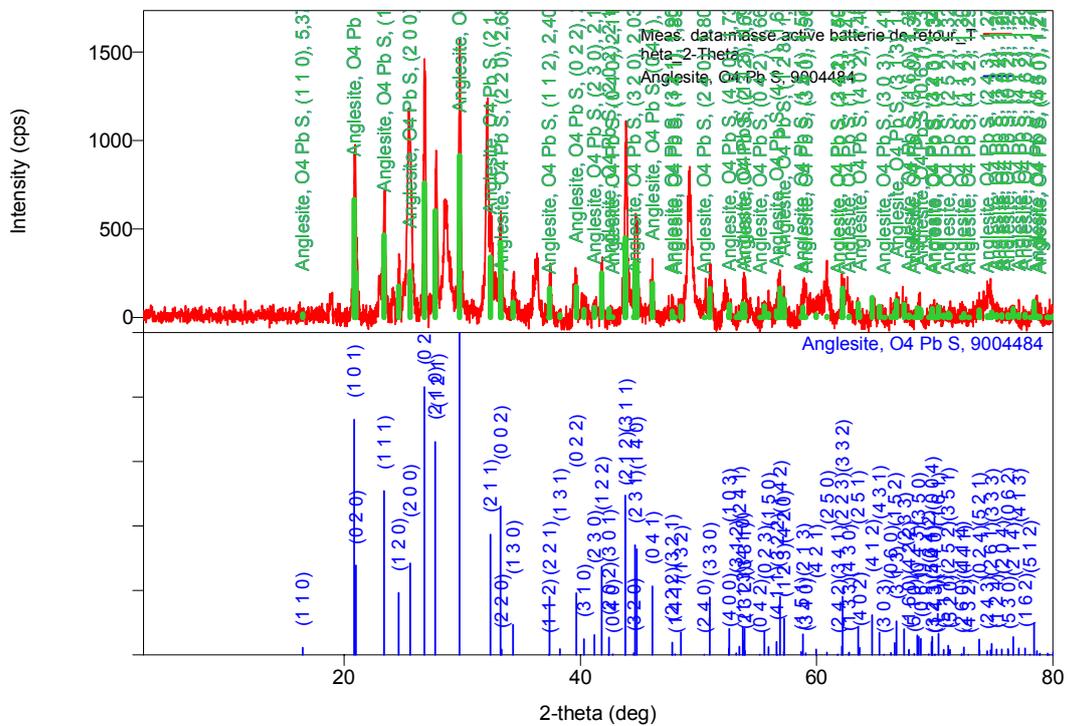


Fig.25. Identification des pics de $PbSO_4$ dans la masse active de la batterie de retour.

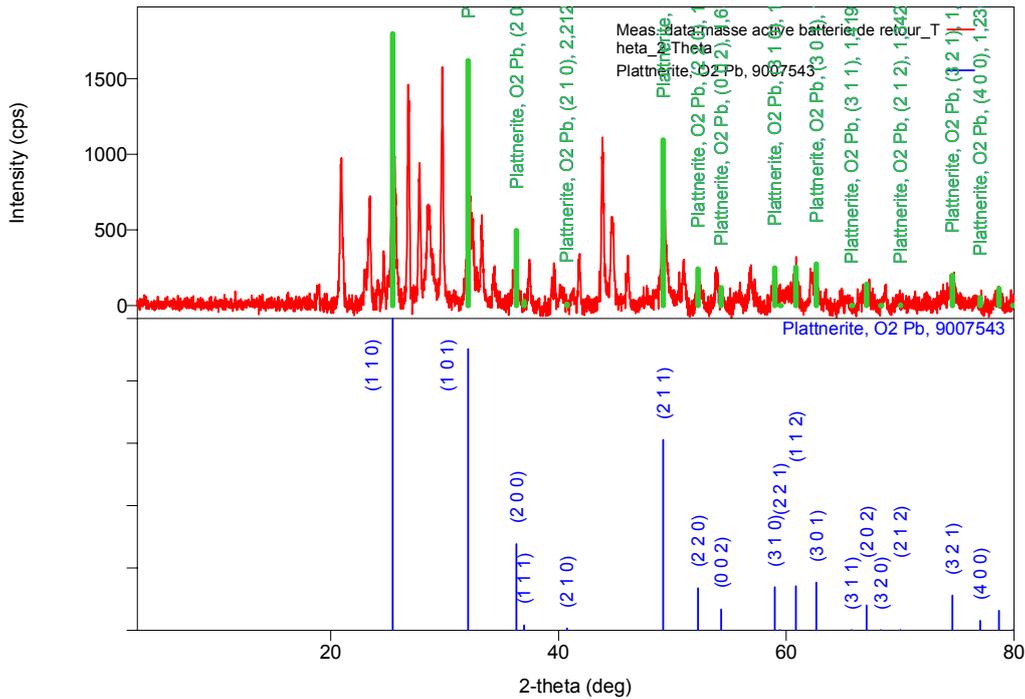


Fig.26. Identification des pics de PbO_2 dans la masse active de batterie de retour.

Les résultats de l'identification montrent 19 pics (5 pics intenses, 4 pics d'intensité moyenne et 10 pics de faible intensité) qui correspondent aux sulfates de plomb, ainsi que 8 pics (4 pics d'intensité moyenne et 4 pics de faible intensité) attribués au PbO_2 .

III.7.2.2. Comparaison des résultats

La diffraction des rayons X nous a permis de vérifier et quantifier relativement le taux de $PbSO_4$ dans les quatre échantillons de masse active.

Dans le premier échantillon on remarque une quantité très très faible de $PbSO_4$ et une quantité importante de PbO_2 qu'à déjà été calculée par voie chimique environ 83%.

Dans le deuxième échantillon (masse active sulfatée) on remarque que la quantité de $PbSO_4$ augmente, plus de pics qui correspondent aux $PbSO_4$, et la quantité de PbO_2 diminue, moins de pics qui correspondent aux PbO_2 (59,8%).

Pour le troisième et le quatrième échantillon, la quantité de sulfates de plomb est importante et la quantité d'oxyde de plomb est faible environ 50%. Donc lorsque la quantité des sulfates de plomb augmente, la quantité de l'oxyde de plomb diminue ce qui influe négativement sur la qualité de la masse active.

*Chapitre III : Etude des propriétés de la masse active par analyse
Et Diffraction des Rayon X*

A partir des résultats de DRX et les résultats de calcul de la capacité : capacité trouvé est faible (50AH) par rapport a celle théorique (60AH), et l'absence de sulfate de plomb dans la masse active supposée non sulfaté, on peut conclure que cette capacité trouvé expérimentalement est faible parce que la quantité de la masse active dans la plaque est insuffisante.

Conclusion générale

Conclusion générale

Depuis des années, L'accumulateur au plomb est la principale technologie électrochimique présente sur le marché mondiale est reste l'accumulateur le plus vendu dans le monde. Cela dû aux principales raisons de cet engouement : Le faible coût et la grande maturité de cette technologie, son aptitude d'être recyclé à plus de 97%.

Aussi cette batterie à des inconvénients : consommation de l'eau, donc il nécessite la maintenance, dégagement gazeux, ne peut pas être stocké dans un état déchargé, dans l'environnement peu amical, l'électrolyte et la teneur en plomb peuvent endommager l'environnement.

D'après notre travail qui a été réalisée au niveau de l'ENPEC nous avons constaté que la qualité de la batterie et sa capacité dépend de la qualité et la quantité de la masse active et les méthodes de préparation et de fabrication (la préparation de la pâte, la fabrication des grilles). Aussi la manière de l'utilisation de la batterie influe fortement sur sa durée de vie comme par exemple la surcharge qui provoque la sulfatation de la batterie et influe sur son rendement. Et une décharge profonde endommage la batterie. Lorsque cette dernière est déchargée, on observe une chute brutale de la tension à ses bornes.

La méthode de diffraction des rayons X, nous a permis de déchiffrée les différents composants avec les différentes structure cristallines qui se trouve dans les masses actives. Et donc on peut déterminer la qualité de cette masse active dans différents cas : dans le cas où il y a la présence des sulfates même dans le cas d'une batterie supposée non sulfatée. Cette sulfatation est expliquée par une intensité assez élevée du courant de formation ou bien une faible quantité de masse active ".

Référence Bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur les accumulateurs

- [1] Belhadj Mohammed, «Modélisation D'un Système De Captage Photovoltaïque Autonome» Mémoire de Magister, Centre Universitaire de Bechar (2008).
- [2] Fanny STORCK épouse GANTOIS, « effet de la compression et de l'ajout d'additif sur l'amélioration des performances d'un accumulateur au plomb » Thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie /
- [3] E. Razelli, "Prospects for lead–acid batteries in the new millenium", Journal of Power Sources, 116 (2003) pp. 2-3
- [4] X. Muneret, P. Lenain, "Évolution des batteries au plomb acide de, technologies avancées pour les applications stationnaires d'aujourd'hui et de demain", Colloque Gaston Planté (30 et 31 octobre 2000
- [5] F. Zaninotto, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, (1998)
- [6] E. Razelli, "Prospects for lead–acid batteries in the new millenium", Journal of Power Sources, 116 (2003) pp. 2-3
- [7] N. Achaibou, A Malek, N Bacha « Modèle de vieillissement des batteries plomb.
- [8] D.O. Feder, "1950-2001: More than one-half century of learning how to live with each new generation of telecommunication standby batteries", IEEE INTELEC'01 (2001), pp.47-59
- [9] D.U. Sauer, A. Jossen, J. Garche, *Solar Energy* 76 (2004) 759
- [10] Dirk Uwe Sauer, «Electrochemical Storage for Photovoltaics», Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Freiburg, Germany, (2004).
- [11] I. Tsuda, K. Kurokawa, K. Nozaki, «Annual simulation results of photovoltaic System with redox flow battery », *solar Energy Materials and solar cells* 35, pp. 503 –508, (1994).
- [12] Toufik Madani LAYADI, Gérard Champenois, « Etude du vieillissement d'un banc de stockage plomb-acide dans un système hybride multi-sources ». Symposium de Génie Electrique, Cachan, France, (Jul 2014), <Hal-01065201>
- [13] Chaurey, C and S Deambi., « Battery storage Power systems: an overview ». *Renewable Energy* 2 (3):227-235, (1992).
- [14] M. Chikh, « Étude analytique conceptuelle des systèmes PV de puissance adopté au site isolés de L'Algérie », thèse de magister, CDER, (1994).

Références Bibliographiques

- [15] The Bogdan, S.B., Salameh, Z.M., « Methodology for optimally sizing the combination of a battery bank and PV array in a wind/PV hybrid system ». IEEE Transactions on Energy Conversion 11 (2), 367–375, (1996).
- [16] Fabrication des accumulateurs au plomb (Institut Nationale de Recherche et de Sécurité (GUIDE PRATIQUE DE VENTILATION)).
- [17] «Technologies and comparions», Energy Storage Association, <http://www.electricitystorage.org/>, (2007).
- [18] D. Saheb, Koussa et M. Belhamel, « Contribution à l'étude théorique du comportement d'un système hybride (éolien – photovoltaïque - diesel) de production d'électricité sans interruption » *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 11 N°1 (2008) 137 – 151
- [19] L. Pauling and J.H. Sturdivant, *Z. Kristallchem.*, 68 (1929) 239.
- [20] Fabrication des accumulateurs au plomb (Institut Nationale de Recherche et de Sécurité (GUIDE PRATIQUE DE VENTILATION)).
- [21] Alzieu, "Les batteries des véhicules conventionnels", Journées 1994 de la Section Électrotechnique du Club E.E.A., Cachan, D. Berndt, "Maintenance-Free Batteries – A handbook of battery technology", 2nd. ed., Research Studies Press Ltd. (1997).

Chapitre II :

Bioxyde de plomb et processus générale de la fabrication de la batterie

- [1] Hand Book of Chemistry and physics Ed. 62 ET 63 (1982) New York.
- [2] P. Garnier, G. Calvarin et D. Weigel Extrait du journal de chimie physique, 11 (1972) 1711.
- [3] L. Seigneurin et J. Brenet, *C.R. Acad. SCI*, 246 (1958) 1187.
- [4] P. Polmoer, *Structural Chemistry*, Kassel, PFA (1968) 254.
- [5] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, tome VIII, Ed. Masson, (1963) 579.
- [6] W. Mindt, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 1076.
- [7] P. Polmoer, *Structural Chemistry*, Kassel, PFA (1968) 254.
- [8] U.B. Thomas, *J. Electrochem. Soc.*, 94 (1948) 42.
- [9] A. Santoro, P. Antonio, S.M. Colder, *J. Electrochem. Soc.*, 13 (1983) 1451. [33] Th. Katz, *Ann. Chimie*, 5 (1950) 5.
- [10] A. I. Zaslavskii, Yu. D. Kondrashov and S. S. Talkachev, *Rappor. Akad. Nauk S.R.*, 75 (1950) 559.
- [11] E. Weiss, "Luminescence of Pb²⁺ ions," *Phys. Star. Sol.*, 143 (1987) 131-133

Références Bibliographiques

- [12] D. Pavlov, G. Papazov, V. Iliev, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 8
- [13] L. Zerroual, J. Guiton, Surf. And Coatings tech., 31 (1987) 253.
- [14] V. Arkel, R. Ferrar, Cristallographie des Métaux, Tome III, (1978).
- [15] F. Lappe, J. Phys. Chem. Solids. 23 (1962) 1563.
- [16] I. P. Shapiro, Opt. I Spectrosk., 4 (1958) 256.

Chapitre III :

Étude des propriétés de la masse active par analyse et diffraction des rayons X.

- [1] Christophe A, Erwann J, Catherine S., Diffraction des rayons X, Techniques et études des structures cristallines, École Normale Supérieure de Lyon (2009).
- [2] William David Coolidge, physicien américain, invente le tube qui porte son nom en 1913. L'innovation principale est l'utilisation du tungstène pour le filament, les tubes permettent des progrès majeurs en radiologie. Les tubes actuels sont des améliorations du modèle original de Coolidge.
- [3] Zater M., Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de cuivre, de titane et de plomb, Thèse de magister en chimie Université Mentouri de Constantine (2007).
- [4] B.Monahov,D.Pavlov, A. Kirchov and S.Vasilev J. Power Sources 113 (2003) 281-292.
- [5] Zater M., Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de cuivre, de titane et de plomb, Thèse de magister en chimie Université Mentouri de Constantine (2007).
- [6] Lifa S., Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et de l'acide oxalique $2[\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)] \text{C}_2\text{H}_{10}^4$ $^{-}(\text{H}_3\text{O}^+) 2 (\text{H}_2\text{O})$, Thèse de magister en chimie Université Mentouri Constantine (2009).
- [7] Étude de matériaux cimentaires par diffraction des rayons x, Institut des matériaux Laboratoire de matériaux de construction (2008)
- [8] Oumezzine M., Zemni S., Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Centre de publication universitaire, Tunis, 2008

Résumé :

Ce travail a porté sur l'étude des propriétés physico-chimique de la masse active "après formation" et "bioxyde de plomb avant formation" par analyse et diffraction des Rayons X.

Le bioxyde de plomb recouvert la plaque positive de la batterie, ce dernier est l'élément clé et le point faible de la plaque positive de l'accumulateur au plomb. Ses propriétés physico-chimiques et structurales influent considérablement sur les performances de la batterie. D'après cette étude nous avons constaté qu'il y a deux formes différentes de bioxyde de plomb (α .PbO) de structure orthorhombique et (β .PbO) de structure quadratique. La qualité de la pâte dépend de la présence d'oxyde de plomb tribasique de structure α .PbO qui possède une bonne conductivité électrique en comparaison avec la structure β .PbO.

Aussi la caractérisation de cette masse active "après formation" " non sulfatée, sulfatée et très sulfatée " nous à permis de déterminer la qualité de cette dernière et donc déterminer la qualité de la batterie.

Abstract:

This work has focused on the study of the physicochemical properties of the active mass "after formation" and "lead dioxide before formation" by analysis, and X-ray diffraction.

The lead dioxide coated the positive plate of the battery; the latter is the key element and weak point of the positive plate of the lead accumulator. Its physicochemical and structural properties considerably influence the performance of the battery. From this study we have found that there are two different forms of lead dioxide (α .PbO) of orthorhombic structure and (β .PbO) of quadratic structure. The quality of the paste depends on the presence of tribasic lead oxide of structure α .PbO, which has a good electrical conductivity in comparison with the structure β .PbO.

In addition, the characterization of this active mass "after formation" "unsulfated, sulphated and very sulphated" allowed us to determine its quality and therefore determine the quality of the battery.

المخلص:

هذا العمل ركز على دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكتلة النشطة " بعد الشحن " و «ثاني أكسيد الرصاص قبل الشحن " عن طريق تجارب كيميائية والأشعة السينية X. يغلف ثاني أكسيد الرصاص الصفحة الموجبة للبطارية وهذا الأخير هو العنصر الرئيسي ونقطة ضعف الصفحة الموجبة للبطارية التي تحتوي على الرصاص. إن الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبنية البلورية تؤثر بشكل كبير على أداء البطارية. من خلال هذه الدراسة وجدنا أن هناك بنيتين مختلفتين من أكسيد الرصاص (أكسيد الرصاص أ) معين متعامد المحاور و(أكسيد الرصاص ب) بنية رباعية الزوايا. جودة العجينة تعتمد على وجود أكسيد الرصاص ثلاثي القاعدة (أكسيد الرصاص أ) التي لديها ناقلية كهربائية جيدة بالمقارنة مع (أكسيد الرصاص ب). أيضا دراسة خواص الكتلة النشطة بعد التشكيل سمح لنا بتحديد نوعية الكتلة (لا مكبرنة. مكبرنة ومكبرنة للغاية) وبالتالي تحديد نوعية البطارية.