

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique
Laboratoire: Chimie des matériaux inorganiques, Université de M'sila

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT LMD

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Physique
Spécialité : Matériaux et Nano-composites

Présentée par
DILMI Tawfiq

Thème

Contribution à l'étude des propriétés semiconductrices de monoxyde de plomb (PbO) en vue de la suppression de diminution précoce de la capacité de l'accumulateur au plomb.

Date prévue de soutenance : 27/02/2025

Devant le Jury composé de :

M. CHELOUCHE Azeddine	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
M. DAKHOUCHE Achour	Professeur	Univ. de M'sila	Rapporteur
M. OUHENIA Salim	Professeur	Univ. de Bejaia	Examineur
M. SOUICI Abdelhafid	Professeur	Univ. de Bejaia	Examineur
M. LATELLI H'mida	Professeur	Univ. de M'sila	Co- Rapporteur

Année Universitaire : 2024-2025

Remerciements

On remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté de réaliser ce modeste travail.

Dans ces quelques lignes, je tiens à exprimer ma gratitude et profonde reconnaissance à mon directeur de thèse **Pr. DAKHOUCHE Achour** et mon Co-encadreur **Pr. LATELLI H'mida** de m'avoir proposé ce travail. Leur disponibilité, leur patience, leur compétence, la clarté des explications qu'ils m'ont proposées et surtout la liberté qu'ils m'ont accordée m'ont été un soutien efficace durant toute la réalisation de ce projet.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à, Mr. **CHELOUCHE Azeddine**, Professeur à l'université de Bejaia, pour l'honneur qu'il ma fait en présidant ce jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ici tous mes respects.

Je tiens aussi à remercier énormément Messieurs les membres du jury Prof. **CHELOUCHE Azeddine**, Prof **OUHENIA Salim**, Prof. **SOUICI Abdelhafid**, d'avoir bien voulu s'intéresser à mon modeste travail et d'avoir accepté de le valoriser.

Mes remerciements sont également adressés aux personnels de laboratoire de recherche LMI université de M'sila.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

Dédicace

A mon père, que Dieu lui fasse miséricorde.

Ma très chère mère que dieu nous la préserve.

A ma femme et à mes petits anges Djanna et Omar.

A mes frères et mes sœurs.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

DILMI Tawfiq

Table des matières

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I: Etude bibliographique

Partie 1: L'accumulateur au plomb

Introduction	4
I.1.1. Définition d'accumulateur au plomb	4
I.1.2. Historique	5
I.1.3. Principe de fonctionnement	6
I.1.4. Constituants des batteries au Plomb-acide	8
1. L'électrode positive.....	9
a) Les plaques planes.....	10
b) Les plaques tubulaires.....	10
2. L'électrode négative.....	11
3. Les grilles.....	11
4. Le séparateur micro poreux.....	12
5. L'électrolyte.....	12
a) Electrolyte liquide ("libre").....	13
b) Electrolyte gélifié ou absorbé ("immobilisé").....	13
I.1. 5. Les Caractéristiques principales d'une batterie	14
1. Capacité en Ampère heure.....	14
3. La tension d'utilisation.....	15
4. Le rendement.....	15
5. Le taux d'autodécharge.....	15
I.1.6. Inconvénients et des Avantages des batteries au plomb	16

Partie 2: Plomb et ses alliages

Introduction	17
I.2.1. Le Plomb	17
I.2.2. Le dioxyde de plomb	18
I.2.2.1. Structure de α -PbO ₂	19
I.2.2.2. Structure de β -PbO ₂	20
I.2.3. Le monoxyde de plomb	20
I.2.3.1. Structure de monoxyde de plomb.....	21
I.2.4. Les métaplombâtes (Pb₂O₃)	22
I.2.5. L'oxyde de plomb rouge (Pb₃O₄)	22
I.2.5.1. Structure du minium.....	23
I.2.6. Les sulfates de plomb	23
I.2.6. 1. Sulfate de plomb (PbSO ₄).....	23
I.2.6.2. Sulfate monobasique de plomb, PbO. PbSO ₄ (1BS).....	24

I.2.6.3. Sulfate tribasique de plomb, $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3BS).....	24
I.2.6.4. Sulfate tétrabasique de plomb, $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4BS).....	24
I.2.7. Les oxydes intermédiaires PbO_x	24
I.2.8. Le système d'électrodes $\text{Pb}/\text{PbO}/\text{PbSO}_4$.....	26
I.2.8.1. Mécanisme de croissance du PbO	26
I.2.8.2. Thermodynamique du système électronique $\text{Pb}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$	28
I.2.8.3. Systèmes d'électrodes durant la polarisation du Pb dans H_2SO_4	30
I.2.9. Généralités sur les alliages de plomb.....	30
I.2.9.1. Propriétés physico-chimique d'étain.....	30
I.2.9.2. Domaine de stabilité d'étain.....	31
I.2.9.3. Diagramme d'équilibre d'alliage de Pb-Sn	32

Partie 3 : Généralités sur les bases théoriques de l'électrochimie des semi-conducteurs

I.3.1. Classification des matériaux.....	34
I.3.2. Structure des bandes d'énergie.....	35
I.3.3. Distribution de Fermi-Dirac.....	37
I.3.4. Les différents types de semiconducteurs.....	37
I.3.4.1. Semi-conducteur intrinsèque.....	37
I.3.4.2. Semiconducteur extrinsèque (dopé).....	39
a) Dopage par atomes donneurs.....	39
b) Dopage par atomes accepteurs.....	40
I.3.5. Transitions optiques.....	41
I.3.5.1. Transition directe.....	41
I.3.5.2. Transition indirecte.....	41
I.3.6. Conductivité des semiconducteurs.....	42
I.3.7. Photoélectrochimie, Interface semiconducteur / électrolyte.....	43
I.3.7.1. Définition.....	43
I.3.7.2. Interface semiconducteur/électrolyte.....	44
I.3.7.2.1. Du coté électrolyte.....	46
I.3.7.2.2. Du coté semi-conducteur.....	47
I.3.7.3. Le potentiel de bande plate.....	48
I.3.7.4. photo-courant.....	49

CHAPITRE II: Dispositifs et techniques expérimentaux

II. 1. Dispositifs expérimentaux.....	51
II. 1.1. Préparation d'alliage (Pb-Sn).....	51
II.1.2. Préparation mécanique (polissage).....	52
II.1.3. Cellule électrochimique.....	52
II.1.4. Electrodes.....	53
II.1.5. Solutions d'électrolyte.....	53
II.1.6. Principe et appareillages.....	54

II.2.1. Les techniques électrochimiques.....	55
II.2.1.1. Chronoampérométrie.....	55
II.2.1.2. Voltampérométrie cyclique (VC).....	56
II.2.1.3. Voltampérométrie linéaire (VL).....	58
II.2.1.4. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	61
II.2.1.5. Mesure du photocourant.....	64
II.2.1.6. Mesure de Mott Schottky.....	65
II.2.2. Les techniques de caractérisation physico-chimique.....	66
II.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	66
II.2.2.2. Microscope optique.....	69
II.2.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	71
II.2.2.4. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).....	72
II.3. Conclusion.....	73
<i>CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS</i>	
III.1.Observation de la microstructure des alliages PbSn par microscope optique.....	74
III.2.Chronoampérométrie.....	76
III.3.Propriétés structurales, résultats des spectres de DRX.....	78
III.4.Observation des surfaces de couche PbO avec microscope électronique à balayage MEB.....	79
III.5.Caractérisation élémentaire des couches PbO avec énergie dispersive des rayons X (EDX)	81
III.6.Voltampérométrie Cyclique.....	85
III.7.Courbes de la polarisation de Tafel.....	86
III.8.Mesure d'impédance électrochimique.....	89
III.9.Mesure MottSchottky des films anodiques sur les alliages Pb et PbSn.....	91
III.9.1.Courbes $C_D = f(E)$	93
III.10.Voltammétrie AC.....	95
III.11.Courbes photocourant.....	96
III.12. Formation de Pb/PbO/PbSO ₄ /H ₂ SO ₄	98
Conclusion générale	101
Références bibliographiques.....	103

Introduction générale

Introduction générale

L'accumulateur au plomb est un dispositif de stockage et de conversion d'énergie électrique. Il constitue un système ouvert, au sein duquel se déroulent divers processus complexes et irréversibles, impliquant des réactions chimiques et électrochimiques ainsi que des transformations physiques. Ce type d'accumulateur est capable de fournir une quantité importante d'énergie sous une tension élevée.

Les batteries plomb-acide (LAB) constituent les systèmes de stockage d'énergie les plus couramment utilisés, couvrant un large éventail d'applications allant de l'alimentation stationnaire sans interruption aux véhicules micro-hybrides. Cette popularité s'explique principalement par leur faible coût, leur procédé de fabrication éprouvé, leur sécurité remarquable ainsi que leur excellente recyclabilité [1].

Depuis son invention en 1859 par Gaston Planté, l'accumulateur au plomb n'a cessé d'évoluer en réponse à une demande croissante dans divers secteurs. Il est largement utilisé dans les domaines des télécommunications, des transports (notamment dans l'industrie automobile sous forme de batteries de démarrage, d'éclairage et d'allumage (SLI), de batteries hermétiques à régulation par soupape (VRLA) ou ouvertes, ainsi que comme batteries de traction ou stationnaires dans les établissements hospitaliers), du stockage et de la conversion des énergies renouvelables telles que l'énergie solaire et éolienne, ainsi que dans d'autres applications industrielles.

Bien que les performances des accumulateurs au plomb dépendent de divers composants, elles sont généralement conditionnées par les électrodes positives lors des cycles de charge et de décharge profonde[2,3]). Par conséquent, il est essentiel d'améliorer les performances de ces électrodes positives afin d'optimiser le fonctionnement global des batteries plomb-acide.

Les alliages PbSn et PbCaSn sont couramment utilisés dans la fabrication des grilles des plaques positives et négatives. L'utilisation d'antimoine (Sb) favorise la décomposition électrolytique de l'eau en hydrogène et en oxygène durant le processus de charge, ce qui entraîne une perte d'eau dans l'électrolyte. À l'inverse, les alliages PbSn et PbSn(Ca) permettent de réduire efficacement cette décomposition de l'eau. L'ajout de calcium (Ca) aux alliages à base de plomb vise principalement à améliorer leurs propriétés mécaniques, compensant ainsi le retrait partiel ou total de l'antimoine.

Durant le processus de cyclage, des quantités de PbO (semi-conducteur) et de PbSO₄ (isolant) se forment progressivement à la suite de réactions irréversibles entre le collecteur (grille) et la masse active. L'ajout d'étain (Sn) aux alliages PbCa réduit considérablement la

formation de PbO, ce qui permet de diminuer la quantité et l'épaisseur de la couche de corrosion. Cette réduction entraîne une baisse notable de la résistance électrique entre le collecteur et la masse active, améliorant ainsi les performances globales de la batterie.

Ce travail de thèse portera sur l'étude de l'influence de l'étain (Sn) sur les propriétés semi-conductrices du PbO formé par polarisation potentiostatique à 700 mV par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄, ainsi que par cyclage dans le domaine de potentiel allant de -1,2 V à 0,7 V par rapport à cette même électrode de référence. L'objectif principal sera d'analyser le mécanisme par lequel l'étain affecte la croissance et les propriétés électriques du film anodique de PbO. En effet, il a été démontré que l'étain limite la croissance du film anodique grâce à la co-précipitation d'oxydes conducteurs spécifiques, réduisant ainsi l'épaisseur de la couche passive et améliorant la conductivité électrique globale[4].

Les résultats obtenus confirment l'effet bénéfique de l'ajout d'étain (Sn) aux alliages à base de plomb (Pb). Cet effet est expliqué par la formation d'oxydes conducteurs au sein de la couche de corrosion située entre le collecteur et la masse active. Un mécanisme d'action de l'étain, permettant la réduction significative de la quantité de PbO dans cette couche de corrosion, est proposé. Ce mécanisme justifie ainsi l'élimination de la chute précoce de capacité observée sur la plaque positive des accumulateurs au plomb. Une teneur maximale en étain de 1 % est recommandée afin d'optimiser les performances électrochimiques et mécaniques des plaques.

Le plan du manuscrit que nous avons jugé adapté à la problématique du sujet est structuré comme suit :

Après une brève introduction générale, le premier chapitre, consacré aux résultats de la recherche bibliographique, se divise en trois parties principales. La première partie aborde les batteries au plomb. La deuxième partie présente les généralités relatives aux propriétés du plomb et de ses alliages. Enfin, la troisième partie traite de la théorie électrochimique des semi-conducteurs.

Le deuxième chapitre présente le protocole expérimental adopté pour l'élaboration des différentes électrodes à base de plomb (Pb). Il détaille également les techniques de caractérisation mises en œuvre, notamment la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDX), la diffraction des rayons X (DRX), ainsi que diverses méthodes d'analyse électrochimique telles que la voltammétrie cyclique (CV), la voltammétrie linéaire (LSV), l'oxydation potentiostatique, la méthode de Mott-Schottky (MS), la voltammétrie en courant alternatif (ACV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Le troisième chapitre présente une description détaillée de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude.

Enfin, cette thèse se termine par une conclusion générale qui synthétise les principaux résultats obtenus et met en évidence les apports essentiels de ce travail de recherche.

CHAPITRE I:
Etude bibliographique

CHAPITRE I:
Etude bibliographique
Partie 1:
L'accumulateur au plomb

Introduction :

L'énergie électrique joue un rôle essentiel dans la vie quotidienne des êtres humains. Elle peut être utilisée de multiples façons et se convertit aisément en d'autres formes d'énergie telles que la lumière, la chaleur ou l'énergie mécanique. Toutefois, une difficulté majeure réside dans le fait que cette forme d'énergie est difficilement stockable [5].

Il est connu que la batterie constitue la principale source d'énergie électrique nécessaire au fonctionnement de l'ensemble des systèmes, dispositifs ainsi que des circuits électriques et électroniques d'un véhicule.

Cette partie du premier chapitre présente les aspects fondamentaux relatifs aux accumulateurs au plomb.

I.1.1. Définition d'accumulateur au plomb

Un accumulateur est un dispositif physique permettant de convertir l'énergie chimique stockée en énergie électrique par le biais d'une réaction chimique appelée « oxydoréduction » [6]. Dans ce type de réaction, les électrons circulent d'un matériau à un autre à travers un circuit électrique externe. Une batterie peut être constituée d'un ou de plusieurs éléments, appelés cellules électrochimiques. Contrairement aux accumulateurs (également appelés piles secondaires), les piles primaires se caractérisent par des réactions chimiques non réversibles, ce qui empêche leur recharge après utilisation.

La batterie au plomb constitue la première batterie secondaire rechargeable, inventée par Gaston Planté en 1859[7,8]. Une cellule plomb-acide est composée de deux électrodes : une plaque positive et une plaque négative. La plaque positive est formée de grilles en alliage de plomb recouvertes de dioxyde de plomb (PbO_2), tandis que la plaque négative est constituée de plomb sous forme spongieuse (Pb) [9]. Ces deux plaques sont immergées dans un électrolyte constitué d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4)[10]. Dont la concentration varie selon les spécifications techniques de la batterie. Les réactions chimiques qui se produisent entre les plaques positives, négatives et l'électrolyte permettent ainsi la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique[11].

Près de 150 ans après son invention, l'accumulateur au plomb est loin d'être une technologie dépassée. Il continue en effet de susciter un intérêt important et fait toujours l'objet de nombreuses recherches. Aujourd'hui encore, il reste l'accumulateur le plus vendu à travers le monde. Cet engouement s'explique principalement par son faible coût, la maturité éprouvée de cette technologie ainsi que sa capacité à être recyclé à plus de 97 %[12,13]. Actuellement, les batteries plomb-acide représentent environ 60 % des ventes mondiales de batteries[14].

I.1.2. Historique

L'historique de la découverte de l'accumulateur au plomb [15] repose sur quelques dates clés, regroupées sur moins d'un siècle :

1799: Volta créé une pile en mettant un film de saumure (NaCl en solution saturée) entre une rondelle de cuivre et une de zinc.

1801: Ritter fabrique le premier accumulateur mais se pose le problème des chlorures. Gautherot remarque qu'un voltamètre mesure du courant après avoir reçu celui de la pile [16].

1825: Kostner étudie le plomb [16] comme matériau possible d'électrode.

1843: Wheatstone dépose du plomb sur du platine par voie chimique [16].

1854: Sinstedden découvre le système plomb/acide mais l'énergie spécifique reste faible ($<0,1 \text{ Wh.kg}^{-1}$).

1859: Le premier accumulateur au plomb inventé par Planté en 1859 a été utilisé pour emmagasiner l'électricité pour les télégraphes. Ce système est constitué de feuilles de plomb pur immergées dans une solution d'acide sulfurique (Figure I.1)[17]. C'est pratiquement l'acte de naissance de la batterie au plomb.

1880: Faure dépose de l'oxyde de plomb sur les feuilles.

1881: Plus de 150 brevets ont été déposés en Allemagne uniquement, portant sur le principe de fonctionnement des batteries d'accumulateurs au plomb.

1882: Sella utilise un alliage PbSb [16].

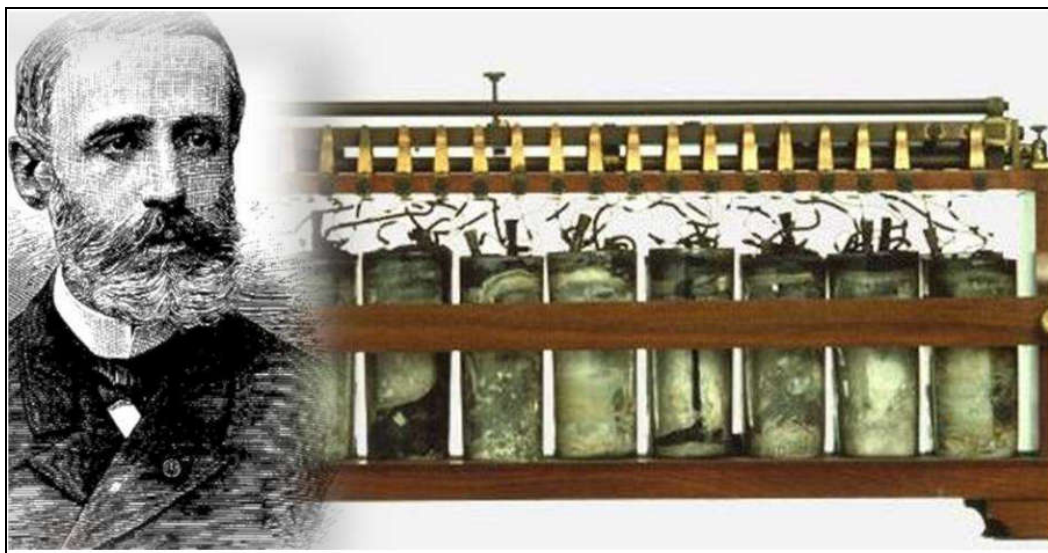


Figure I.1: Pile Gaston Planté (1859), adaptée de [17].

Depuis cette époque, les avancées techniques se sont succédé, faisant de l'accumulateur plomb-acide l'un des systèmes électrochimiques les plus répandus et les plus utilisés dans le monde[18].

Depuis son invention en 1859, les accumulateurs au plomb ont été largement utilisés comme sources d'énergie privilégiées, notamment dans les batteries de démarrage des véhicules à moteur, les équipements de communication et le stockage d'énergie. Ils sont également devenus la technologie dominante pour les batteries des voitures équipées de systèmes de démarrage/arrêt automatique, grâce à leurs propriétés exceptionnelles telles qu'une excellente fiabilité, une longue durée de vie, un faible coût, une capacité de charge-décharge à courant élevé et une sécurité accrue[19–21]. En 2015, la production mondiale de batteries au plomb a atteint une valeur de 43,21 milliards de dollars américains, représentant 54,6 % du marché total des batteries secondaires[22,23]. Aujourd'hui, la demande pour les accumulateurs au plomb à régulation par soupape augmente rapidement, en raison du développement accéléré de l'industrie automobile en Chine, aux États-Unis, en Europe et dans les pays émergents. On estime que le taux de croissance annuel de la production des accumulateurs au plomb devrait se maintenir à 2,8 % au cours des cinq à dix prochaines années [22,24].

Les accumulateurs au plomb-acide (LAB) sont largement utilisés dans les secteurs de l'automobile et des vélos électriques. Grâce aux récents progrès réalisés dans les industries de l'énergie[25], les LAB se sont imposés comme la principale source de plomb secondaire à l'échelle mondiale[26–31].

I.1.3. Principe de fonctionnement

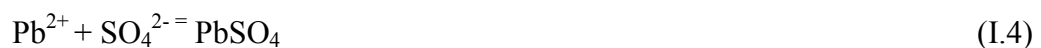
À l'heure actuelle, l'accumulateur au plomb repose sur deux couples électrochimiques : PbSO_4/Pb et $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$, qui permettent le transfert d'électrons à la surface des électrodes. Les plaques en alliages de plomb jouent un double rôle : elles servent à la fois de collecteurs d'électrons et de supports pour la matière active. Avant l'utilisation de la batterie, il est indispensable de former la matière active à travers un processus d'empâtage suivi d'un mûrissage. Par la suite, la matière active finale, composée de PbO_2 à l'électrode positive et de Pb à l'électrode négative, est générée électrochimiquement.

Les équations suivantes illustrent les réactions électrochimiques se produisant dans une cellule plomb-acide. Lors de la décharge de la batterie, les réactions se déroulent dans le sens de gauche à droite. En revanche, pendant la charge, le sens des réactions s'inverse et celles-ci se produisent de droite à gauche. Il est important de noter que les éléments chimiques ainsi que les charges électriques sont équilibrés de part et d'autre de chaque équation.

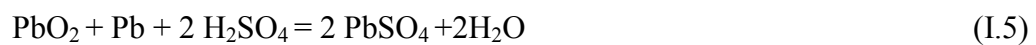
A l'électrode positive :



A l'électrode négative :



Réaction globale de la batterie au plomb :



Certaines conséquences de ces réactions électrochimiques sont particulièrement intéressantes et importantes. Lors de la décharge de la batterie, les matières actives présentes sur les plaques positives (PbO_2) et négatives (Pb) réagissent avec l'électrolyte constitué d'une solution d'acide sulfurique dilué. Cette réaction conduit à la formation de sulfate de plomb (PbSO_4) sur les deux électrodes ainsi qu'à la production d'eau. Ainsi, dans une batterie totalement déchargée, les matières actives des deux plaques sont entièrement transformées en sulfate de plomb, tandis que l'acide sulfurique initialement présent dans l'électrolyte est converti en eau. Cette dilution progressive de l'électrolyte entraîne des modifications notables de ses propriétés physiques, notamment une diminution de sa densité spécifique ainsi qu'une élévation de son point de congélation.

Le processus de formation correspond à la charge initiale de la batterie lors de sa fabrication. Ce processus permet de transformer l'oxyde de plomb (PbO) présent sur les grilles des plaques positives en dioxyde de plomb (PbO_2), et en plomb spongieux métallique (Pb) sur les plaques négatives. Le degré de formation atteint pendant la fabrication détermine le besoin éventuel de cycles supplémentaires sur le terrain pour que la batterie atteigne sa capacité nominale. La figure (I.2) illustre les étapes du processus de décharge et de recharge dans une batterie plomb-acide.

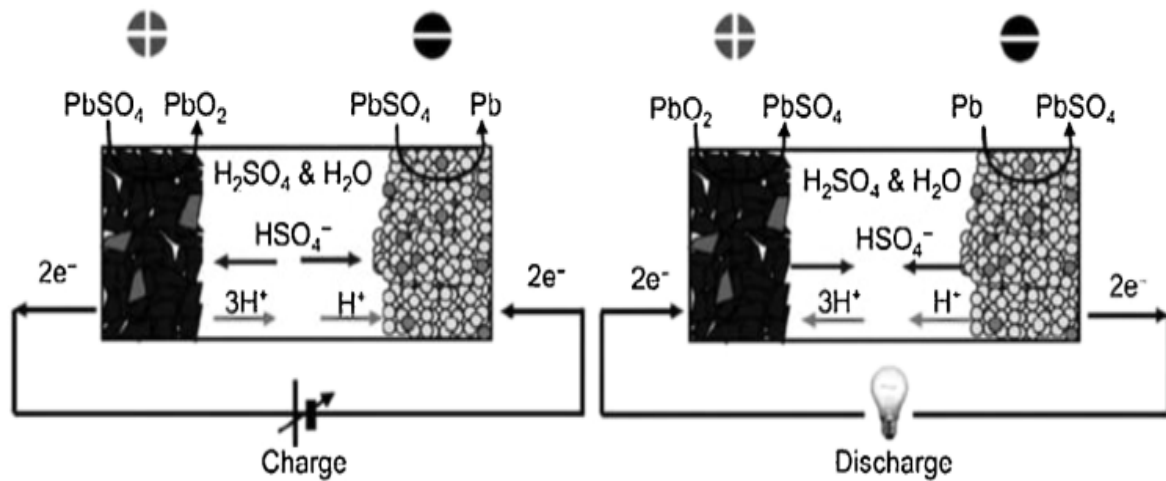


Figure I.2: Réactions chimiques en décharge et charge de la batterie au plomb [32]

Lorsqu'une batterie est laissée au repos, elle subit un phénomène appelé autodécharge. En effet, comme le montre le diagramme de Pourbaix du plomb dans l'acide sulfurique, le plomb (Pb) et le dioxyde de plomb (PbO₂) ne sont pas stables aux potentiels considérés. Ainsi, les réactions de décharge de l'accumulateur et d'électrolyse de l'eau se produisent simultanément au niveau des électrodes.

À l'électrode positive :



À l'électrode négative :



Ces réactions entraînent une consommation de l'électrolyte, ce qui nuit à la préservation des propriétés de l'accumulateur. Cependant, la forte surtension associée à l'électrolyse de l'eau sur les alliages de plomb limite la vitesse de décomposition de l'électrolyte, empêchant ainsi une cinétique significative de cette réaction.

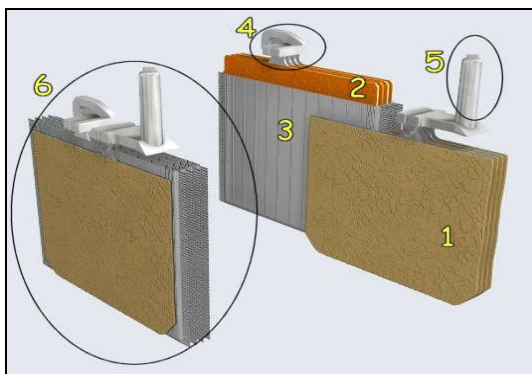
I.1. 4. Constituants des batteries au Plomb-acide

Un accumulateur de 2 volts constitue l'unité de base d'une batterie au plomb. Il est composé principalement d'électrodes positives et négatives, d'un séparateur microporeux et d'un électrolyte.

Un élément de batterie de démarrage (technologie "plomb ouvert") est constitué de plaques planes positives (2) et négatives (1) assemblées de manière alternée (voir Figure I.3).

Le nombre de plaques pour chaque polarité, ainsi que leur surface, sont des paramètres déterminants pour la capacité de l'élément. Par exemple, l'électrode positive comporte ici quatre plaques connectées en parallèle grâce à un connecteur (4). Afin d'éviter les courts-circuits entre les plaques de polarités opposées, un séparateur microporeux isolant est inséré entre elles lors de l'assemblage (3).

Les plaques positives et négatives sont regroupées en faisceaux (6), qui sont ensuite immergés dans une solution d'acide sulfurique mélangée à de l'eau distillée. Chaque faisceau constitue ainsi un élément fonctionnel de la batterie.



- (1) Électrode négative, composée de 4 plaques en plomb spongieux (Pb)
- (2) Électrode positive, composée de 4 plaques de dioxyde de plomb (PbO₂)
- (3) Séparateur micro poreux (pochette en polyéthylène)
- (4) Pontet de connexion en plomb
- (5) Borne terminale négative
- (6) Un élément Pb/PbO₂

Figure I.3: Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage)

L'ensemble est contenu dans un bac, généralement fabriqué en polypropylène, PVC ou ABS, doté d'orifices sur la partie supérieure. Ces orifices permettent le remplissage des éléments, l'ajout d'eau en cas de besoin, ainsi que l'évacuation des gaz produits lors du fonctionnement (voir Figure I.4). Les deux bornes en plomb, reliées aux faisceaux de plaques de chaque polarité, assurent le raccordement de la batterie au circuit extérieur[33].

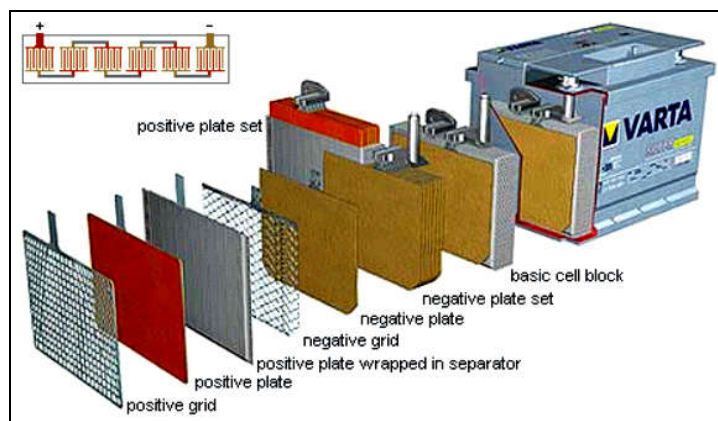


Figure I.4: Vue éclatée d'une batterie de démarrage

1. L'électrode positive

Les plaques de l'électrode positive peuvent être réalisées selon deux techniques : les plaques planes et les plaques tubulaires [34].

a) Les plaques planes

Fabriquées selon le procédé Faure, les plaques sont constituées (voir Figure I.4) d'une grille en alliage de plomb, qui assure la tenue mécanique de la plaque ainsi que la collecte du courant. Cette grille est recouverte d'une pâte préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre composée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Lors de la formation de la plaque positive, la matière active est oxydée en dioxyde de plomb (PbO_2), caractérisé par une couleur brun foncé.

La granulométrie de la poudre joue un rôle crucial, car elle détermine la surface spécifique de la matière active, autrement dit la surface réactionnelle. En moyenne, la taille des pores est de l'ordre du micron. Pour les plaques positives, cette surface réactionnelle est estimée à environ $2 \text{ m}^2/\text{g}$.

La technologie des "plaques planes" est la plus économique, car elle nécessite un minimum de matière et repose sur un procédé de fabrication simple. Cependant, elle est également la plus fragile tout en offrant les meilleures performances massiques. Cette technologie est principalement utilisée dans le domaine des batteries de démarrage.

b) Les plaques tubulaires

Les plaques tubulaires (Figure I.5) sont constituées d'épines en alliage de plomb, qui servent de collecteurs de charges, insérées dans des tubes poreux. Ces tubes accueillent, dans l'espace libre entre l'épingle et la gaine, la matière active. L'électrode positive est ainsi composée d'une rangée de tubes cylindriques disposés verticalement. La forme cylindrique permet à la matière active de se dilater et de se contracter au cours des cycles de charge et de décharge, tout en maintenant une excellente cohésion et un bon contact électrique avec le conducteur central. Cela améliore considérablement la longévité des électrodes.

Cette technologie, plus robuste (mais également plus lourde et plus volumineuse), est idéale pour les applications nécessitant une grande endurance en cyclage et une longue durée de vie, telles que la traction lourde, les systèmes stationnaires (de secours ou photovoltaïques), ainsi que les batteries utilisées dans les sous-marins[35].

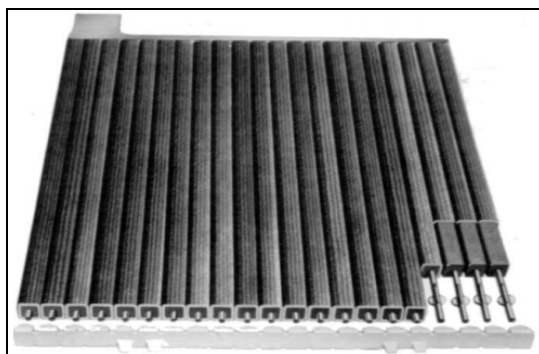


Figure I.5: Plaques tubulaires [36].

2. L'électrode négative

Les plaques sont toujours fabriquées selon la technologie des "plaques planes". Comme précédemment, elles sont constituées d'une grille recouverte d'une pâte. La matière active, composée de plomb spongieux (Pb), est préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique [37]. Afin de limiter la dégradation rapide de la porosité de la matière active, des additifs spécifiques, appelés *expandeurs*, sont ajoutés en faible quantité. La surface réactionnelle de la matière active négative est d'environ 0,5 m²/g.

3. Les grilles

Élément essentiel de la batterie, les grilles (et les épines) sont fabriquées à partir d'alliages de plomb (Figure I.6). Elles remplissent deux fonctions principales : la collecte du courant et le maintien mécanique de la matière active. De nombreuses recherches sont consacrées à leur amélioration, et un soin particulier est apporté à la composition de leurs alliages, car la corrosion des grilles est souvent le facteur limitant la durée de vie des batteries au plomb.

Le choix des matériaux pour les grilles est restreint. Le plomb est pratiquement le seul métal qui, tout en étant compatible avec le fonctionnement de la batterie, résiste efficacement aux conditions corrosives du milieu. Cependant, le plomb pur est trop mou pour une utilisation directe. C'est pourquoi d'autres métaux, tels que l'étain, l'antimoine, le calcium ou l'argent, sont ajoutés à la composition des alliages afin d'améliorer leur dureté et leur résistance à la corrosion. Il a été rapporté [38–40] que les alliages Pb-Sn, Pb-Sb et Pb-Ca-Sn sont couramment utilisés dans la fabrication des grilles.

Que ce soit pour les batteries de démarrage ou les batteries industrielles, les alliages traditionnels à base de "plomb-antimoine" tendent à être progressivement abandonnés. Aujourd'hui, la majorité des alliages utilisés sont à base de "plomb-calcium". De ces alliages dérivent une multitude de grilles dites "plomb-calcium-...", enrichies en divers éléments tels que l'étain, l'argent ou le baryum, avec des teneurs variables selon les applications spécifiques[41,42].

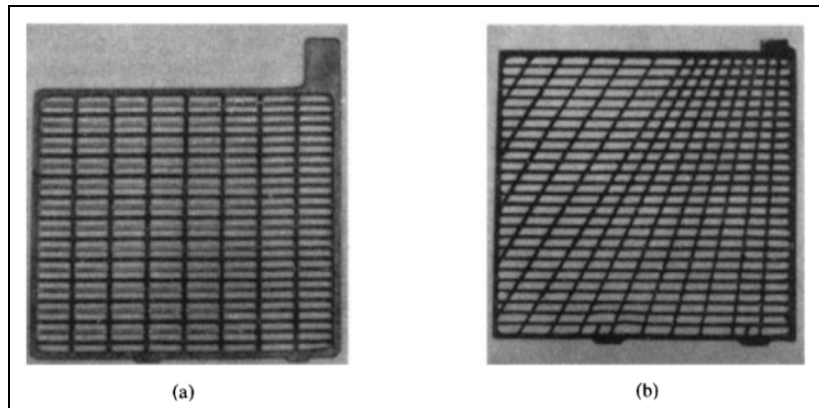


Figure I.6: Exemples de grilles coulées pour batteries au plomb. (a) Grille plate coulée conventionnelle. (b) Grille de conception radiale [36].

4. Le séparateur micro poreux

Pour isoler correctement les plaques, le séparateur (non conducteur électronique) doit répondre aux critères suivants :

- **Résistance mécanique appropriée** : Il doit être capable de supporter les contraintes dues aux variations de volume des matières actives lors des cycles de charge et de décharge.
- **Résistance chimique suffisante** : Il doit résister à une immersion prolongée dans une solution très corrosive, comme l'acide sulfurique, sans se dégrader.
- **Structure microporeuse** : Les pores, de taille nanométrique, doivent permettre la diffusion des anions et cations de l'électrolyte tout en empêchant tout transport de matière entre les électrodes, afin d'éviter les courts-circuits.

Le séparateur peut parfois jouer un rôle plus actif en exerçant une pression mécanique sur les électrodes. Des séparateurs innovants, tels que l'AGS (Acid Gelling Separator), ont été développés pour les batteries à recombinaison. Cette technologie vise à prolonger la durée de vie des électrodes en réduisant la dégradation des matériaux actifs et la corrosion des grilles positives[43].

Les séparateurs sont généralement réalisés en polymères (de plus en plus en polyéthylène) ou en fibres (laine de verre, fibre de bois) [34,44].

5. L'électrolyte

Selon le type de batterie, l'électrolyte peut être liquide, gélifié ou absorbé. Dans un accumulateur au plomb, l'électrolyte joue un double rôle essentiel : il assure le transport de l'électricité par conduction ionique et participe activement, en tant que réactif, aux réactions de charge et de décharge.

Les déplacements ioniques dans l'électrolyte sont dus à plusieurs phénomènes :

- ✓ **Migration** : L'effet d'un champ électrique sur les particules chargées.
- ✓ **Diffusion** : L'effet du gradient de concentration des ions.
- ✓ **Convection** : L'effet des gradients de densité, souvent causés par des variations thermiques dans le composé.

a) Electrolyte liquide ("libre")

L'électrolyte est une solution dont le solvant, présent en grande quantité, est de l'eau distillée (H_2O), tandis que le soluté, présent en petite quantité, est de l'acide sulfurique (H_2SO_4). La proportion du mélange détermine la densité de l'électrolyte. Par exemple, un électrolyte contenant 33 % (en masse) de H_2SO_4 aura une densité de $1,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

À l'état liquide, la molécule d'eau se dissocie en ions H_3O^+ et OH^- . L'ion H^+ n'existe jamais seul ; il est toujours associé à une molécule d'eau (H_2O), formant ainsi un ion hydronium (H_3O^+). Dans l'électrolyte, les molécules d'acide sulfurique se dissocient principalement en ions hydrogène H^+ (qui deviennent H_3O^+) et en ions hydrogénosulfate HSO_4^- (anion solvaté entouré de molécules d'eau). Dans une proportion moindre, des ions sulfate SO_4^{2-} sont également présents.

b) Electrolyte gélifié ou absorbé ("immobilisé")

L'électrolyte gélifié est obtenu à partir d'une poudre de silice colloïdale, qui se coagule par réaction avec l'acide présent dans l'électrolyte. Le gel ainsi formé permet d'immobiliser l'électrolyte à l'intérieur des bacs, assurant une meilleure stabilité et sécurité.

De son côté, l'électrolyte absorbé est un électrolyte liquide qui imprègne un séparateur fibreux placé entre les plaques de polarités opposées. Hormis leur immobilisation, ces électrolytes restent une solution aqueuse d'acide sulfurique, conservant leurs propriétés chimiques essentielles.

Le volume de l'électrolyte et sa densité sont définis par les fabricants en fonction du type et de l'usage de la batterie. Ces paramètres résultent d'un compromis visant à concilier plusieurs exigences : la capacité souhaitée, la durée de vie, l'intensité des courants à fournir, ainsi que la résistance aux basses températures (la température influant sur la viscosité et, par conséquent, sur la conductivité de l'électrolyte).

Si l'on considère deux plaques dans une cellule, ce sont principalement les surfaces en vis-à-vis et le volume d'électrolyte situé entre ces plaques qui jouent un rôle prédominant. En effet, les lignes de courant sont les plus courtes dans cette configuration et drainent ainsi la majeure partie du courant[45].

I.1. 5. Les Caractéristiques principales d'une batterie :

Les Caractéristiques principales d'une batterie sont :

1. **Capacité en Ampère heure** : Les Ampères heure d'une batterie sont simplement le nombre d'Ampères qu'elle fournit multiplié par le nombre d'heures pendant lesquelles circule ce courant. Théoriquement, par exemple, une batterie de 200 Ah peut fournir 200 A pendant une heure, ou 50 A pendant 4 heures, ou 4 A pendant 50 heures.

Il existe des facteurs qui peuvent faire varier la capacité d'une batterie tels que [46]:

- **Rapports de charge et décharge** : Si la batterie est chargée ou est déchargée à un rythme différent que celui spécifié, la capacité disponible peut augmenter ou diminuer. Généralement, si la batterie est déchargée à un rythme plus lent, sa capacité augmentera légèrement. Si le rythme est plus rapide, la capacité sera réduite.
- **Température** : Un autre facteur qui influence la capacité est la température de la batterie et celle de son atmosphère. Le comportement d'une batterie est spécifié à une température de 27 degrés. Des températures plus faibles réduisent leur capacité significativement. Des températures plus hautes produisent une légère augmentation de leur capacité, mais ceci peut augmenter la perte d'eau et diminuer la durée de vie de la batterie [46].
- **La durée de vie** : Un accumulateur peut être chargé puis déchargé complètement un certain nombre de fois avant que ces caractéristiques ne se détériorent. Par ailleurs, quel que soit le mode d'utilisation de l'accumulateur, il y'a une durée de vie totale exprimée en année (ou en nombre de cycles) [47].

La durée de vie, c'est-à-dire le nombre de cycles de charge et décharge, d'un élément à plaques planes peut atteindre, dans certain types de cycles puis décroît lentement. Cette perte de capacité à de multiples causes, en particulier la passivation de l'électrode négative par recristallisation de plomb, les chutes de matières actives et la corrosion des matériaux du côté positif [48].

La durée de vie d'un accumulateur dépend plus spécialement de l'électrode positive dont la capacité diminue au cours de cycles charges-décharges. 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 PbSO_4 non conductrice électronique à l'interface de l'électrode.
- ✓ au mauvais contact entre les particules de la masse active par la formation progressive de pâte non conductrice.

Il reste d'autres caractéristiques comme (résistance interne, énergie spécifique, puissance et énergie massique...)

- 2. Profondeur de décharge :** La profondeur de décharge représente le pourcentage de la capacité totale de la batterie utilisé lors d'un cycle de charge/décharge. Les batteries dites "cycle peu profond" sont conçues pour des décharges allant de 10 % à 25 % de leur capacité totale à chaque cycle. En revanche, les batteries "cycle profond", principalement utilisées dans les applications photovoltaïques, sont conçues pour supporter des décharges allant jusqu'à 80 % de leur capacité sans subir de dommages. Par ailleurs, les fabricants de batteries nickel-cadmium garantissent que ces dernières peuvent être complètement déchargées sans aucun risque d'endommagement.

Cependant, même les batteries à cycle profond sont affectées par la profondeur de décharge. Plus la décharge est importante, plus la durée de vie de la batterie est réduite, ce qui souligne l'importance d'une gestion optimale des cycles de charge et décharge.

- 3. La tension d'utilisation :** C'est la tension à laquelle l'énergie stockée est restituée normalement à la charge. Il est le paramètre le plus apparent :

- **Tension nominale :** C'est l'une des tensions typiques recommandée en mode de fonctionnement. Pour une cellule Plomb acide la $V_n=2.15V$
- **Tension de fin de charge « Vcut-off »:**

Une fois la batterie a atteint cette tension, elle est considérée comme vide.

Travailler au dessous de cette tension dégrade la batterie. Pour la batterie Pb $V_{cut-off}=1.75 V$ [49].

- 4. Le rendement :** Il s'agit du rapport entre l'énergie électrique restituée par l'accumulateur et l'énergie qui lui a été fournie. Un rendement élevé est essentiel pour maximiser l'efficacité de la batterie.

- 5. Le taux d'autodécharge :** L'autodécharge correspond à la perte de capacité de l'accumulateur lorsqu'il est laissé au repos (sans être utilisé ou rechargé) pendant une période donnée. Ce phénomène varie en fonction du type de batterie et des conditions de stockage, telles que la température ambiante.

I.1.6. Inconvénients et des Avantages des batteries au plomb

Les avantages et inconvénients des batteries au plomb sont résumés dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Principaux avantages et inconvénients des batteries plomb-acide [36].

Avantages	Inconvénients
<p>Accessibilité et polyvalence</p> <ul style="list-style-type: none"> Batterie secondaire populaire et peu coûteuse Fabrication locale possible partout dans le monde Large gamme de tailles et capacités disponibles (de <1 Ah à plusieurs milliers d'Ah) <p>Performances</p> <ul style="list-style-type: none"> Bonnes performances à haut débit, idéales pour le démarrage des moteurs Rendement électrique supérieur à 70% Tension élevée de 2,0 V par cellule Performances acceptables à basses et hautes températures <p>Praticité</p> <ul style="list-style-type: none"> Excellente pour les applications stationnaires en mode flotteur État de charge facile à déterminer Bonne rétention de charge pour un usage intermittent Modèles sans entretien disponibles <p>Économie et écologie</p> <ul style="list-style-type: none"> Coût inférieur aux autres types de batteries secondaires Haute recyclabilité des composants 	<p>Performance et longévité</p> <ul style="list-style-type: none"> Durée de vie limitée : 50 à 500 cycles selon l'utilisation Densité énergétique modeste : 30 à 40 Wh/kg Efficacité réduite : 15-20% d'énergie perdue lors de la charge Capacité utile diminuée (environ 60%) lors de décharges rapides <p>Problèmes spécifiques</p> <ul style="list-style-type: none"> Sulfatation : réduction de capacité due au stockage prolongé en état déchargé Fabrication complexe pour les petites capacités (<500 mAh) Corrosion possible des bornes positives <p>Sécurité</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Dégagement d'hydrogène : risque d'explosion nécessitant des pare-flammes ✓ Emballage thermique : risque d'incendie dans certaines conditions <p>Environnement et santé</p> <ul style="list-style-type: none"> Émissions toxiques potentielles (stibène, arsine) dans certains modèles Poids et encombrement importants

CHAPITRE I:
Etude bibliographique
Partie 2:
Plomb et ses alliages

Introduction

Le plomb est un métal utilisé par l'homme depuis des millénaires. La production et l'utilisation du plomb ont augmenté de façon spectaculaire durant la Révolution Industrielle entraînant une libération intense de ce métal indestructible et son accumulation massive dans l'environnement.

Les composés du plomb sont utilisés dans diverses industries à travers le monde en raison de leurs propriétés chimiques et physiques[50].

L'objectif principal de la deuxième partie du premier chapitre est d'étudier certaines propriétés physiques et chimiques du plomb et de ses alliages. Cette étude est particulièrement importante en raison de leur rôle essentiel dans les composants de la batterie plomb-acide [51,52], qui contient environ 8,6 kg de plomb[53].

I.2.1. Le Plomb

Le plomb se classe dans le tableau périodique avec le carbone, le silicium, le germanium et l'étain dans le groupe IV. Il occupe la 82^{ème} case. Sa configuration électronique est la suivante : $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$. Le plomb est un métal gris bleuâtre. Il est ductile et mou. Il fond à 327,5°C [54] et sa température d'ébullition avoisine les 1740°C. Le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique grâce à une couche protectrice d'oxyde insoluble qui protège le métal. Le plomb possède une couche interne O dont les sous-couches S4 et S5 sont vides. La couche P possède 4 électrons qui sont les électrons de valence. Les deux ions chimiquement stables du plomb sont Pb^{2+} et Pb^{4+} [55]. Le tableau I.2 représente les principales propriétés physico-chimiques du plomb.

Tableau I.2: Principales propriétés physico-chimiques du plomb

Propriétés	Pb
Numéro atomique	82
Masse atomique (g/mol)	207.2
Point de fusion (°C)	327.5
Point d'ébullition (°C)	1740
Densité (20 °C) (g/cm ³)	11.34
Résistivité électrique ($\mu\Omega$.cm)	20.65
Valence	0, +2, +4
Rayons ionique (Å)	Pb^{2+} (0.94-1.49)
	Pb^{4+} (0.78-0.94)

Le plomb est un élément de métal lourd toxique, qui peut affecter gravement le sang et le cerveau humain, en particulier chez les enfants [56,57].

Les principaux produits de corrosion du plomb [16,58] sont PbSO_4 , appelé anglésite, $\alpha\text{-PbO}_2$, $\beta\text{-PbO}_2$, $\alpha\text{-PbO}$, appelé litharge, $\beta\text{-PbO}$ appelé massicot et des oxydes non stoechiométriques comme Pb_2O_3 (CFC) et Pb_3O_4 , appelé minium. En milieu atmosphérique ou aqueux [59], les principaux polluants (carbonate, sulfates, chlorures) corrodent le plomb. L'action des carbonate forme des produits peu solubles, PbCO_3 (cérusite) et $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (hydrocérusite), appelés rouille blanche du plomb en raison de leur aspect blanchâtre et généralement non couvrants. Les ions sulfates forment, comme dans la batterie acide, des sulfates de plomb PbSO_4 et les ions chlorures forment PbCl_2 (cotunnite) et PbClOH (laurionite).

Le cation Pb^{2+} est un acide au sens de Lewis, capable de former une liaison covalente en acceptant une paire d'électrons. C'est également une espèce chargée positivement, susceptible d'interactions électrostatiques avec des ions de charge opposée, pouvant ainsi former des liaisons ioniques[60].

I.2.2. Le dioxyde de plomb :

Le dioxyde de plomb est désigné par le symbole PbO_2 et a une masse moléculaire de $239.19 \text{ g mol}^{-1}$. Il est de couleur noire et possède une structure cristalline, dont il existe deux allotropes, la phase α et β [61]. La densité de la plattnerite, la forme minérale naturelle du $\beta\text{-PbO}_2$, est de 9.375 g cm^{-3} [62]. Les densités de $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$ trouvées dans l'électrode de l'accumulateur au plomb sont respectivement de 9.72 g cm^{-3} et 9.57 g cm^{-3} [61].

Le dioxyde de plomb PbO_2 C'est un oxyde de plomb dont la valence du plomb est +4, il constitue le produit de base des plaques positives de l'accumulateur au plomb [63] comme matériaux d'électrodes inerte dans plusieurs processus a anodique ou il trouve beaucoup d'applications. Le tableau I.3 représente les Principales propriétés physiques du dioxyde de plomb.

Tableau I.3: Propriétés physiques du dioxyde de plomb [64].

Propriétés	PbO_2
Masse atomique (g/mol)	239.19
Couleur	brun foncé ou noir
Structure	α : orthorhombique β : tétragonal
Densité (g cm^{-3})	rapporté à 9.165, 9.375 et 9.40 pour $\text{PbO}_{1.919}$
Point de fusion	se décompose à $290 \text{ }^\circ\text{C}$
Propriétés électriques	semiconducteur (résistivité à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $91 \text{ M}\Omega \text{ cm}$)
Solubilité	insoluble dans l'eau froide ou chaude soluble dans HCl ; légèrement soluble dans HNO_3 et H_2SO_4
Stabilité thermique	se décompose en oxydes inférieurs au-dessus de $290 \text{ }^\circ\text{C}$

Kameyama et Fukumoto [65] ont trouvé qu'en plus de β -PbO₂, il existe une variété cristalline appelée α -PbO₂. Bode et Voss [66] ont établi la présence de α -PbO₂ dans la masse active des plaques positives des accumulateurs au plomb, tandis que Ruetschi et Cahanont [67] ont aussi observé cette modification dans la couche de corrosion formée par oxydation anodique du plomb dans l'acide sulfurique. Bagshaw et ses collaborateurs [68] ont développé des méthodes de préparation des deux variétés à l'état pur. Les diverses méthodes de préparation de ces deux variétés sont données dans l'article publié par Carr et Hampson [69]. et [70]. Le bon fonctionnement de l'accumulateur au plomb est liée au rapport α / β -PbO₂ existant dans cette plaque. Cependant il est à noter que α -PbO₂ est un bon conducteur électronique que β -PbO₂ ; par contre, β -PbO₂ a une capacité de réduction électrochimique importante contrairement à α -PbO₂. La durée de vie de l'accumulateur dépend des évolutions des électrodes positives et négatives plus essentiellement de l'électrode positive dans la capacité diminue au cours des cycles charge-décharge, cette diminution de capacité est liée :

- ✓ Aux réactions diverses qui se produisent au sein de l'électrode positive.
- ✓ A l'isolation (diverses qui se produisent au sein) électrique par formation d'une couche de PbSO₄ non conductrice électronique à l'interface masse l'électrode.
- ✓ Au mauvais contact entre les particules de masse active provoquée par la formation progressive de cette pate non conductrice.

Le dioxyde de plomb est un semiconducteur de type-n [71], avec une bande interdite de 1.5 eV. Mindt [72] a montré que la concentration des porteurs de charges pour α -PbO₂ est plus grande que celle pour β -PbO₂. Il en découle que la conductibilité spécifique de α -PbO₂ possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase β , Thomas [73] trouve une valeur de résistivité égale à $0.94 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

I.2.2.1. Structure de α -PbO₂ :

La forme α -PbO₂ cristallise dans un système orthorhombique constitué de quatre groupements PbO₂ par maille. Chaque ion Pb (+IV) est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O²⁻ (voir Figure I.8). Weiss [74] a établi partiellement sa structure, il attribue aux trois paramètres a, b, c définissant la maille élémentaire les valeurs suivantes :

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

Six distances Pb-O sont comprises entre 2.15 et 2.18 Å. 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 >>.

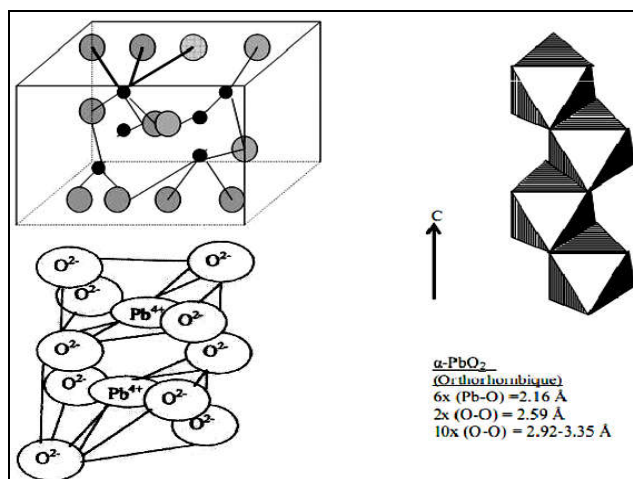


Figure I.7: Schéma représentatif de la structure de α - PbO_2 .

I.2.2.2. Structure de β - PbO_2

La variété β - PbO_2 cristallise dans un système quadratique constitué de deux groupements de PbO_2 par maille (voir Figure I.9). Elle présente un arrangement linéaire d'octaèdres. Van Arkel et Ferrar [70] 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 et 2.16 \AA .

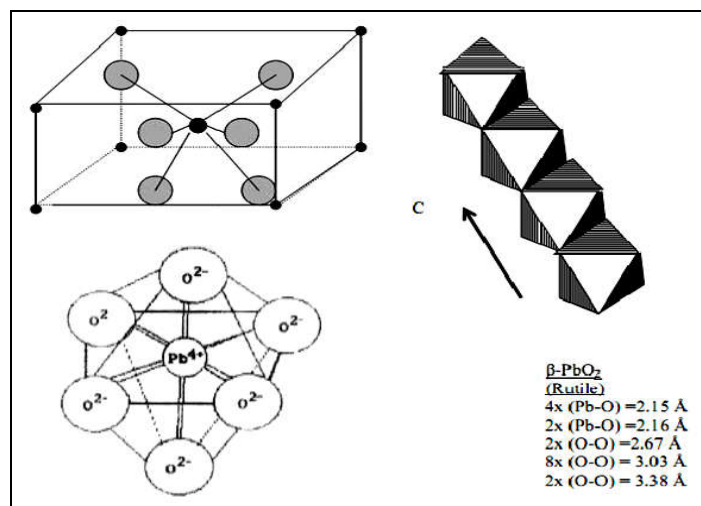


Figure I.8: Schéma représentatif de la structure de β - PbO_2 .

I.2.3. Le monoxyde de plomb

Le PbO est un matériau semi-conducteur [72,75,76] existe dans des structures tétraogonales (phase α) et orthorhombiques (phase β) à basse et haute température

respectivement [77]. L' α -PbO est un matériau qui a un potentiel dans l'application photovoltaïque en raison de sa bande interdite de 1.9 eV [78], tandis que l'autre forme β -PbO est utilisée comme modificateurs de surface modificateurs [79–81]. La bande interdite de la phase β -PbO est de 2.8 eV [81]. Le monoxyde de plomb ou PbO est une poudre cristalline obtenue par chauffage du plomb en présence d'air à environ 600 °C [82]. On appelle α "litharge" de couleur rouge et β "massicot" de couleur jaune. L' α -PbO a été transformé en β -PbO méta-stable lors d'un traitement thermique au-delà de 489 °C [83].

I.2.3.1. Structure de monoxyde de plomb

Les deux structures de monoxyde de plomb sont montrées dans la figure I.10.

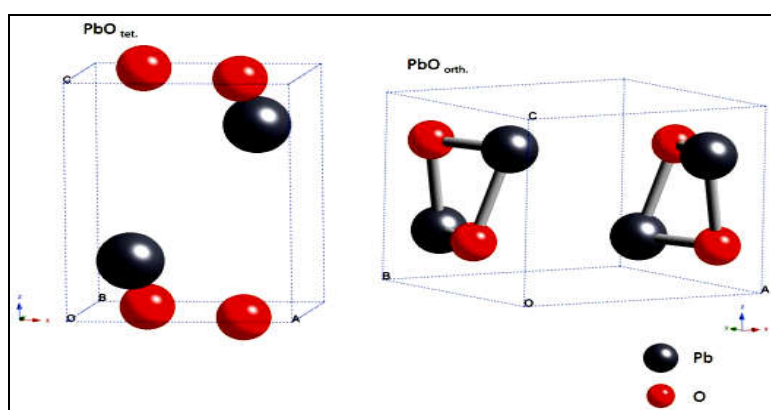


Figure I.9 : Schéma représentatif la structure tétragonale de α -PbO et orthorhombique de β -PbO.

Leurs principales Propriétés physiques de monoxyde plomb PbO sont présentées dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Propriétés physiques de monoxyde plomb PbO [64].

Propriétés	PbO
Masse atomique (g/mol)	223.21
Couleur	α : rouge β : jaune
Structure	α : tétragonal β : orthorhombique
Densité (g cm ⁻³)	α : 9.2-9.5 litharge fumée : 0,7 (max) β : 9.5-9.9 noir (gris) : 1,4-1,8 oxyde calciné broyé : 1,6-2,0
Température de transition	488.5 °C
Point de fusion	897 °C, se sublime avant de fondre
Propriétés électriques	Semi-conducteur de type p ou n
Solubilité	α : 0.05 g l ⁻¹ in H ₂ O at 25 °C β : 0.107 g l ⁻¹ in H ₂ O at 25 °C
Stabilité thermique	stable jusqu'à 250 °C ; oxydé en PbO ₁₋₂ à 300-350 °C et en Pb ₃ O ₄ à des températures plus élevées
Paramètres de maille (Å°)	α (a=6.93, c= 5.01) β (a= 5.476, b=5.486, c= 4.743)

La difficulté de préparer exclusivement une phase α ou β -PbO a été soulignée précédemment. L' α -PbO a été obtenu précédemment par ablation laser pulsée et pyrolyse par pulvérisation [84].

I.2.4. Les métaplombâtes (Pb₂O₃)

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

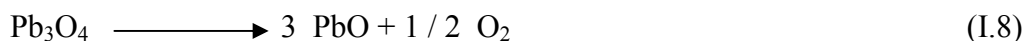
I.2.5. L'oxyde de plomb rouge (Pb₃O₄)

Pb₃O₄ est appelé minium ou plomb rouge. C'est un oxyde de valence mixte qui se comporte chimiquement comme un mélange de Pb(II)O et de Pb(IV)O₂ [82,85–87]. 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 [88]. Les Propriétés physiques de minium Pb₃O₄ sont présentées dans le tableau I.5.

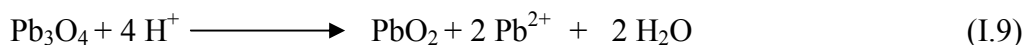
Tableau I.5: Propriétés physiques de minium (Pb₃O₄) [64].

Propriétés	Pb ₃ O ₄
Masse atomique (g/mol)	685.57
Couleur	orange à rouge brique
Structure	Spinelle
Densité (g cm ⁻³)	9.1
Point de fusion	830 °C (sous pression d'oxygène) se décompose dans l'atmosphère à 500 °C
Propriétés électriques	non conducteur
Solubilité	insoluble dans l'eau froide ou chaude soluble dans HCl et HNO ₃ et H ₂ SO ₄ concentré à chaud

Certains auteurs [89] considèrent le minium comme un oxyde mixte de formule Pb₂(PbO₄). Il est obtenu par oxydation du plomb à l'air libre dès sa température de fusion. Ce composé contient généralement du PbO en quantité non négligeable, ce qui nécessite certaines précautions pour le purifier. Sous l'effet de la chaleur, il se décompose en PbO et en oxygène selon la réaction suivante :



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



I.2.5.1. Structure du minium

La Figure I.11 représente la projection de la structure du minium parallèlement à l'axe c.

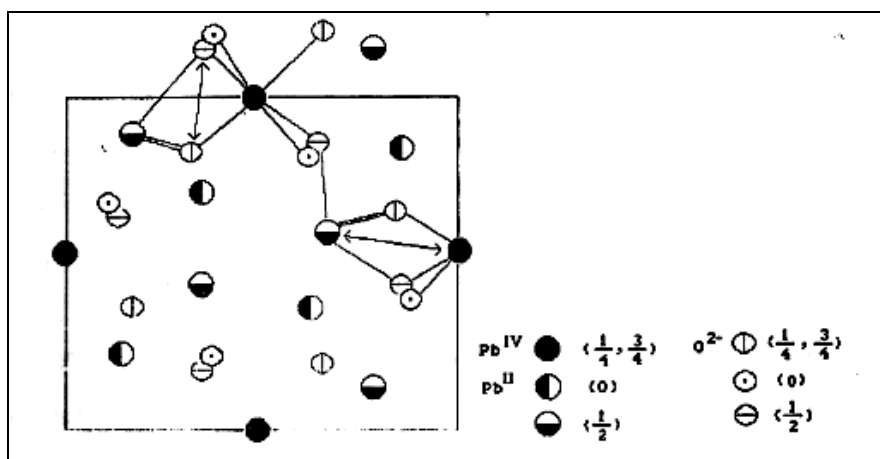


Figure I.10: Structure de Pb_3O_4 [89].

Les ions Pb^{4+} sont au centre d'octaèdres presque réguliers formés de six ions O^{2-} [89]. Ces octaèdres partagent des arêtes opposées et forment des chaînes parallèles à l'axe c. La cohésion entre ces chaînes est assurée par les ions Pb^{2+} , qui sont liés à quatre ions O^{2-} .

Pb_3O_4 a une résistivité élevée, 108 Ωcm pour la poudre pressée [90] et 104 Ωcm pour un film de Pb_3O_4 [91]. Les valeurs expérimentales de la bande interdite se situent entre 2.1 et 2.2 eV [85].

I.2.6. Les sulfates de plomb

I.2.6. 1. Sulfate de plomb (PbSO_4)

Le PbSO_4 , en tant que composant majeur de la batterie au plomb, représente 57.9 % [92–94]. À la température ambiante, ce composé de plomb est habituellement orthorhombique, mais à températures élevées ($> 800 \text{ C}$), il acquiert une forme en cristal cubique. Le sulfate de plomb est isomorphe à BaSO_4 et à SrSO_4 [95].

Il est faiblement soluble dans l'eau : 0,0425 g/L à 25 °C et 0,056 g/L à 40 °C. Sa solubilité dans l'acide sulfurique dépend de la concentration en H_2SO_4 . Le sulfate de plomb se forme pendant la charge et la décharge des plaques positives et négatives d'une batterie. Il réagit avec PbO pour former des sulfates basiques de plomb [95].

I.2.6.2. Sulfate monobasique de plomb, PbO. PbSO₄ (1BS)

C'est une substance cristalline monoclinique composée de longs cristaux minces. Elle se forme lorsque PbO est mélangé à une solution de H₂SO₄ pendant la préparation de la pâte, dans un intervalle de pH très étroit : entre 8 et 15. Le sulfate monobasique de plomb est également obtenu lors du trempage des plaques traitées dans une solution d'acide sulfurique avant la formation. Le 1BS est faiblement soluble dans l'eau (0,044 g/L à 0 °C), mais est plus soluble dans les solutions diluées de H₂SO₄.

I.2.6.3. Sulfate tribasique de plomb, 3PbO. PbSO₄. H₂O (3BS)

Ce composé de plomb forme des cristaux prismatiques d'une longueur de 1 à 4 µm et d'une épaisseur de 0,2 à 0,8 µm en coupe transversale. Les paramètres de la maille sont:

$$a = 6.378 \text{ \AA} \quad b = 7.454 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 10.308 \text{ \AA}$$

Sa densité est 6.5 g/cm³. Elle est médiocrement soluble dans l'eau, 0.0262 g/1.3BS est obtenu quand l'oxyde est mélangé à la solution acide sulfurique (jusqu'à 8% H₂SO₄/PbO) que constitue le composant de base de la pâte de batterie quand le dernier est préparé aux températures au-dessous du sulfate de plomb de 70°C. Le sulfate tribasique de plomb exerce une influence sur la structure de la masse active de bioxyde de plomb et ainsi sur certaines des caractéristiques d'exécution de la batterie [95].

I.2.6.4. Sulfate tétrabasique de plomb, 4PbO.PbSO₄. H₂O (4BS)

Il est composé de cristaux prismatiques d'une longueur de 10 à 100 µm et de diamètres allant de 3 à 15 µm. Le 4BS se forme lorsque l'oxyde de plomb est mélangé à une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄/PbO < 6 %), à une température supérieure à 75 °C, ainsi que pendant le traitement de la pâte à des températures élevées (> 85 °C) en présence de vapeur d'eau. La structure de la masse active formée de 4BS assure une longue durée de vie cyclique de la batterie [61].

I.2.7. Les oxydes intermédiaires : PbO_x

Anderson et Sterns [96] ont étudié les phases intermédiaires formées lors de deux processus distincts :

1. L'oxydation de tet-PbO par l'oxygène à 310 °C, pour différentes durées de réaction.
2. La désintégration de PbO₂ entre 300 et 330 °C, sous vide ou sous atmosphère d'azote.

Ces températures relativement basses permettent d'observer les changements structuraux lents avant l'établissement de l'équilibre. Les oxydes intermédiaires formés sont représentés sur le schéma de la figure I.12.

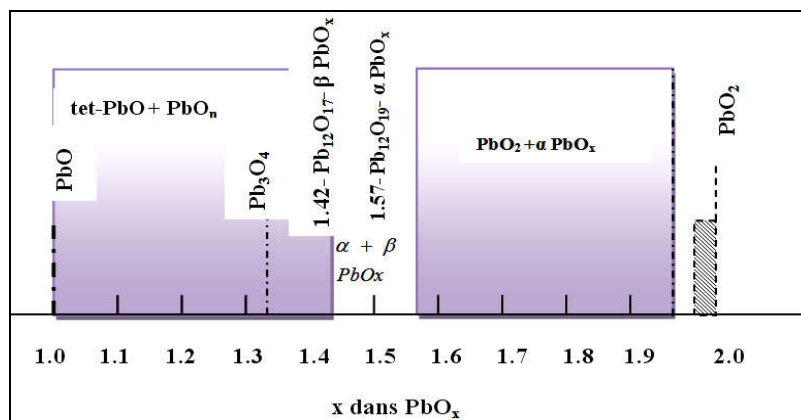


Figure I.11: Schéma de diagramme des oxydes intermédiaires dans le domaine PbO-PbO₂.

La formation de l'oxyde pseudo-cubique PbO_n à partir du tet-PbO est un processus topochimique fascinant. La figure I.13 illustre la relation structurelle entre les mailles élémentaires du tet-PbO et du PbO_n.

Tet-PbO possède une structure sous forme de couches (figure I.13 a). Les mailles élémentaires contiennent toutes les deux des couches de Pb et d'oxygène ainsi que des couches vides. Dans le cas de PbO_n (figure I.13 b), ces couches sont partiellement remplies par O²⁻. Dans ce cas, la coordination autour des ions Pb et O est faiblement changée. Le réarrangement structural de tet-PbO en PbO_n est montré sur la figure I. 13 c.

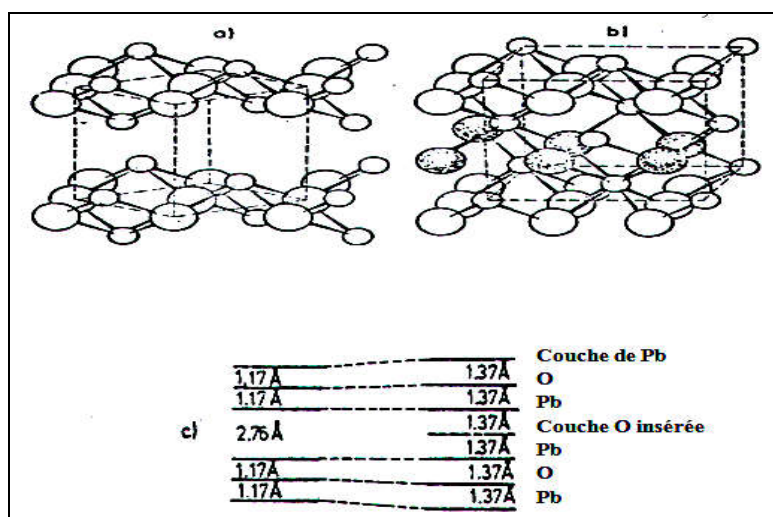


Figure I.12 : Relation entre la structure et la cellule élémentaire de tet-PbO et les oxydes pseudo-cubiques. (a) Structure de tet-PbO ; (b) Structure de l'oxyde pseudo-cubique, montrant des couches d'oxygène intercalées et un changement de la coordination autour Pb et O ; (c) Séquence et les changements dimensionnels principaux [96].

Le PbO_x est un matériau intéressant en raison de ses applications polyvalentes dans les cellules photoélectrochimiques [97–106] et les batteries [107–109]. Cet oxyde non stœchiométrique peut être développé avec des énergies de bande interdite dans la plage de 1.2 à 2.9 eV en faisant varier x de 1 à 2 pour son utilisation nécessaire dans diverses applications [110,111]. En raison de la stabilité qui est la principale préoccupation, la photoanode PbO_x est peu utilisée jusqu'à présent [112].

La mobilité dans l' α - PbO , telle qu'observée par Mindt, est inférieure à celle du β - PbO . Cette différence peut être attribuée à la plus petite taille des grains observée dans cette phase, ainsi qu'à une densité plus élevée de porteurs de charge. Une densité accrue de porteurs implique également une plus grande concentration de défauts cristallins, qui agissent comme des sites de diffusion pour les électrons, réduisant ainsi leur mobilité[72].

La pâte de plomb dans les batteries plomb-acide usagées comprend du sulfate de plomb (PbSO_4), du dioxyde de plomb (PbO_2), de l'oxyde de plomb (PbO) et du plomb (Pb) [113,114]. La teneur en PbO_2 représente environ un tiers de la teneur totale en plomb [115].

I.2.8. Le système d'électrodes Pb/PbO/PbSO₄

I.2.8.1. Mécanisme de croissance du PbO

Le système d'électrode Pb/PbO/PbSO_4 se forme lorsqu'une électrode de plomb est immergée dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) et polarisée dans une gamme de potentiel allant de -0,40 à +0,95 V par rapport à l'électrode de référence $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$. Pavlov et Iordanov [116] ont étudié la relation entre l'épaisseur des couches de PbO et de PbSO_4 et la quantité d'électricité traversant le système.

Leurs observations ont révélé plusieurs points importants :

1. Formation initiale : Une couche de PbSO_4 se forme initialement.
2. Influence du potentiel : Plus le potentiel est positif, plus la période précédant le début de la formation du tet-PbO et du $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ est courte.
3. Structure en couches : Ces résultats expérimentaux confirment l'hypothèse selon laquelle une couche de tet-PbO se situe sous la couche de PbSO_4 . La membrane de PbSO_4 joue un rôle d'isolant, empêchant le contact direct entre l'oxyde de plomb et la solution d'acide sulfurique.
4. Croissance du PbO : Après la formation initiale de PbO , sa croissance devient le processus prédominant dans la couche anodique.
5. Rôle du $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$: La quantité de $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ne varie pas de manière significative au cours du processus. Son effet sur les processus de dépôt anodique peut donc être considéré comme négligeable.

La question fondamentale dans l'étude de la croissance de la couche d'oxyde est de déterminer quels ions transportent le courant à travers la couche d'oxyde, c'est-à-dire, Pb^{2+} ou O^{2-} . En utilisant l'analyse par diffraction des rayons X, c'est-à-dire en mesurant le contenu relatif des phases PbO et $PbSO_4$ dans la couche anodique en fonction de la quantité d'électricité passée, il a été établi qu'en général l'épaisseur de la couche de PbO augmente régulièrement. On peut donc supposer que la conductivité ionique est assurée par les ions O^{2-} [116].

Le mouvement des ions O^{2-} à travers la couche dense de PbO est rendu possible par la similitude de taille des ions. Similarité de taille des rayons ioniques des ions Pb^{2+} et O^{2-} ($\sim 1.32 \text{ \AA}$). Cependant, l'ion Pb^{2+} a un poids ionique 13 fois supérieur à celui de l'ion O^{2-} . En raison de leur poids inférieur, les ions O^{2-} ont une plus grande mobilité que les ions Pb^{2+} dans le réseau cristallin du PbO .

Le mouvement des ions O^{2-} à travers le réseau cristallin du PbO peut se faire soit par un mécanisme de vacance, soit par un mécanisme d'interstice. Mécanisme de vacance ou par un mouvement interstitiel. L'énergie d'activation de l'oxydation thermique du Pb est d'environ 1,0 eV [117]. Cette faible valeur indique que Les ions O^{2-} se déplacent à travers l'oxyde via un mécanisme de vacance [117]. En mesurant la température du courant traversant le système $Pb/PbO/PbSO_4$ pendant la polarisation potentiostatique, il a été établi que l'énergie d'activation est d'environ 0.5 eV [118]. Ce chiffre est extrêmement faible, ce qui permet de supposer que le transport des ions O^{2-} dans la couche de PbO formée par oxydation électrochimique se fait par un mécanisme de vacance [118]. Une représentation schématique de ce mécanisme est donnée à la Figure I.14.

Le Pb est oxydé en ions Pb^{2+} et des vacances d'oxygène O^{2+} sont formées en conséquence. Ils se déplacent vers la membrane, à travers la couche de PbO , sous la force motrice du champ électrique. A l'interface de la membrane $PbO-PbSO_4$, les vacances d'oxygène réagissent avec l'eau, formant des ions PbO et H^+ . Ces derniers ions migrent vers la solution de sorte que l'état électroneutre de la membrane est atteint. L'état électroneutre de la membrane peut être conservé.

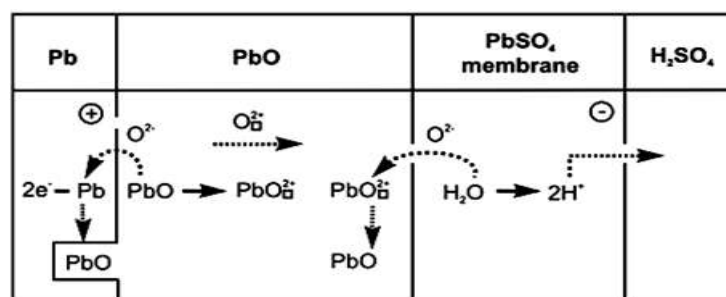


Figure I.13: Schéma de réaction pour les processus élémentaires qui se produisent lors du passage du courant à travers la couche anodique. formée dans la région de potentiel de l'oxyde de plomb pendant l'oxydation du plomb dans une solution de H_2SO_4 [118].

Comme le volume molaire de PbO est supérieur d'environ 23% à celui de Pb, des contraintes mécaniques sont créées à l'interface avec PbSO₄. Sous l'influence de ces contraintes, certains cristaux de PbSO₄ sont déplacés, les pores entre eux sont élargis et H₂SO₄ pénètre dans la couche de PbSO₄. Lorsque l'acide entre en contact avec la surface du PbO, une réaction de H₂SO₄ avec l'oxyde commence et PbSO₄ se dépose. Les cristaux de PbSO₄ en croissance réduisent la section transversale des pores et la solution s'alcalinise. Ainsi, les cristaux de PbSO₄ croissent au détriment de la dissolution partielle de la couche de PbO et de sa réaction avec le H₂SO₄ [116].

I.2.8.2. Thermodynamique du système électronique Pb/H₂O/H₂SO₄

Du diagramme E/pH, on peut déterminer des réactions chimiques, électrochimiques homogènes et hétérogènes, ayant lieu sur les électrodes de l'accumulateur au plomb, ainsi que les domaines de stabilité des différents systèmes d'électrodes.

La figure I.15 présente le diagramme d'équilibre potentiel-pH du système plomb-eau, qui montre les limites de corrosion du plomb et de ses formes thermodynamiquement stables sous différents pH et potentiels d'oxydation/réduction (vs SHE) à 25 C, simplifié à partir du diagramme original de Pourbaix [119]. Les lignes pointillées a et b contiennent la région de stabilité de l'eau, où l'oxygène se dégage au-dessus de b et l'hydrogène au-dessous de a. Une électrode de plomb restera stable et ne se corrodera pas dans la région délimitée par les lignes 16 et 24. La passivation de la surface du plomb se produit dans la région délimitée par la ligne 21, où le composé stable Pb(IV), PbO₂, est formé. La corrosion du plomb se produit dans toutes les autres zones et doit être évitée lors du fonctionnement de la batterie.

Dans des conditions acides (c.-à-d. un AMS aqueux), le Pb se dissoudrait en Pb²⁺, comme le prévoit la région délimitée par les lignes 16 et 21. Si la cellule est partiellement chargée et n'est pas utilisée, cela suggère que le revêtement de plomb sur l'électrode négative d'une cellule au plomb soluble doit être protégé cathodiquement en réduisant son potentiel en dessous de -0,3 V afin d'éviter l'auto-décharge. Une protection anodique du revêtement de PbO₂ à l'électrode positive pourrait également être nécessaire. Cela dépend également de la cinétique de la réaction, qui n'est pas décrite pour ce diagramme.

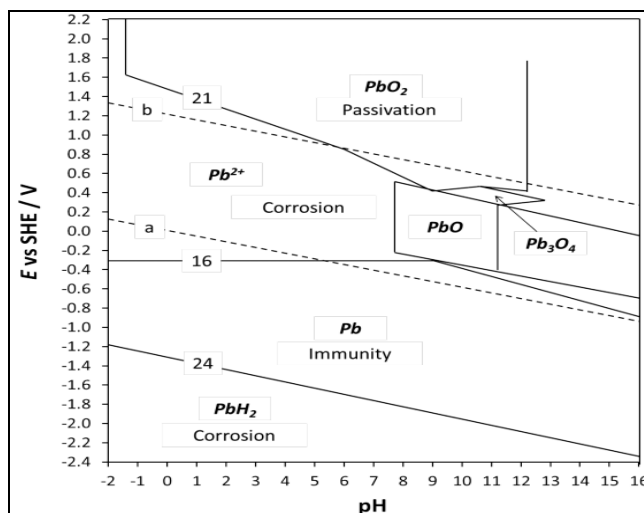


Figure I.14 : Diagramme potentiel-pH recréé pour le système plomb-eau à 25 C, basé sur le diagramme original de Pourbaix [119]

Le diagramme pour le système Pb/H₂O/H₂SO₄ est construit par Ruestchi et Angstadt [120], Barnes et Mathison [121].

La figure I. 16 montre le diagramme tension-pH en présence d'ions sulfates, publié par Armstrong et al [122]. D'après ce diagramme l'obtention des sulfates basiques de plomb dépend essentiellement du pH. Nous remarquons aussi que la variété α-PbO₂ est stable en milieu basique tandis que la variété β-PbO₂ est stable en milieu acide, un mélange de α et β-PbO₂ peut être obtenu dans les zones de pH intermédiaire.

Lam et al [123] ont démontré que les cristaux de 3BS se convertissent par réaction chimique en PbSO₄ qui s'oxyde électrochimiquement en β-PbO₂. Des travaux effectués par L. Zerroual et al [124] montrent que l'origine de β-PbO₂ est la conversion anodique de PbSO₄ anhydre alors que l'origine de α-PbO₂ c'est le PbSO₄.H₂O lié initialement aux cristaux de 3BS.

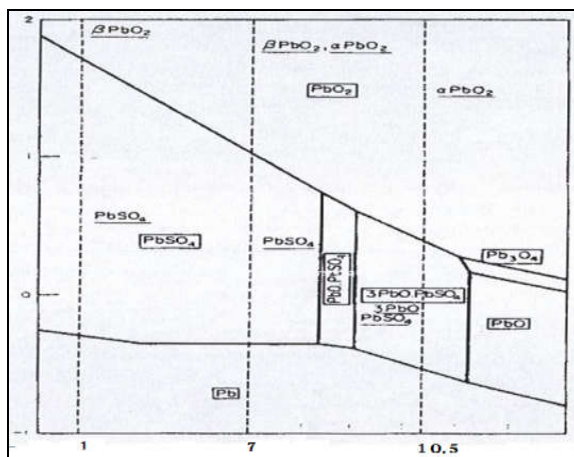


Figure I.15: Diagramme E/pH du système Pb/H₂O/H₂SO₄ à 25 °C en présence des ions SO₄²⁻ et HSO₄⁻ à une activité égale à l'unité [120].

I.2.8.3. Systèmes d'électrodes durant la polarisation du Pb dans H₂SO₄

Le comportement anodique du Pb en solution acide a été étudié de manière approfondie [125–128]. Il a été conclu à partir de ces résultats [116] que l'intervalle de potentiel (figure I.16) peut être divisé en trois systèmes d'électrodes à savoir :

- le système d'électrode de sulfate de plomb (Pb/PbSO₄). Il est stable de -0.97 V jusqu'à -0.45 V, un intervalle qui termine le " potentiel de la région de PbSO₄ " ;
- le système d'électrode d'oxyde de plomb/ sulfate de plomb (Pb/PbO/PbSO₄). Il est stable de -0.45 V jusqu'à $+0.95$ V, et connu comme le " potentiel de la région de PbO " ;
- le système d'électrode de bioxyde de plomb (Pb/PbO₂). Celui-ci a lieu vers 0.95 V, contient α - et β -PbO₂ et nommé "potentiel de la région de bioxyde de plomb".

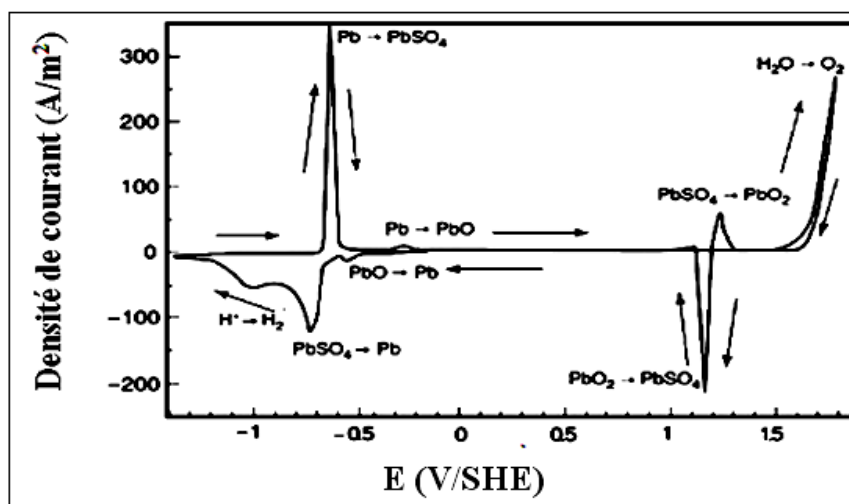


Figure I.16: Voltammogramme cyclique de l'électrode de plomb dans la solution H₂SO₄ à 25°C [116].

I.2.9. Généralités sur les alliages de plomb.

I.2.9.1. Propriétés physico-chimique d'étain

L'étain, métal emblématique de l'âge du bronze, est l'élément chimique de symbole Sn. Ce métal, relativement rare et coûteux, se distingue par sa malléabilité et sa ductilité. Plus dur mais moins dense que le plomb, il conserve longtemps sa brillance argentée lorsqu'il est exposé à l'air sec, que ce soit à l'intérieur ou à l'extérieur.

Un phénomène caractéristique de l'étain solidifié sous forme de bâtonnet est le « cri de l'étain », un bruit distinctif émis lorsqu'on le plie. Ce son provient du frottement des cristaux entre eux. L'étain est également remarquable pour son faible point de fusion, qui est de 232 °C, ce qui en fait l'un des métaux les plus faciles à fondre. Les propriétés physico-chimiques de l'étain dans le tableau I.6 ci dessous.

Tableau I.6: propriétés physico-chimique d'étain

Propriétés	Sn
Numéro atomique	50
Masse atomique (g/mol)	118.69
Point de fusion (°C)	232
Point d'ébullition (°C)	2270
Structure	Quadratique centré
Valence	+2, +4
Rayons ionique (Å)	1.41

I.2.9.2. Domaine de stabilité d'étain

Le domaine de stabilité de l'étain est représenté dans la figure I.18. Ce métal peut subir une oxydation, donnant lieu à différents composés selon les conditions :

1. L'oxyde stannique (SnO_2) :
 - Il s'agit de la forme la plus courante d'oxydation de l'étain.
 - On le trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite, qui constitue le principal minéral d'étain.
2. Les dérivés solubles :
 - Dans des conditions de pH extrêmes, l'étain peut former divers ions solubles :
 - Les ions stanneux (Sn^{2+})
 - Les ions hydrogénostannite (HSnO_2^-)
 - Les ions stannate (SnO_3^{2-})

Ces différentes formes d'oxydation illustrent la réactivité complexe de l'étain en fonction des conditions environnementales, notamment du pH. Cette propriété est cruciale pour comprendre le comportement de l'étain dans divers contextes, qu'ils soient naturels ou industriels.

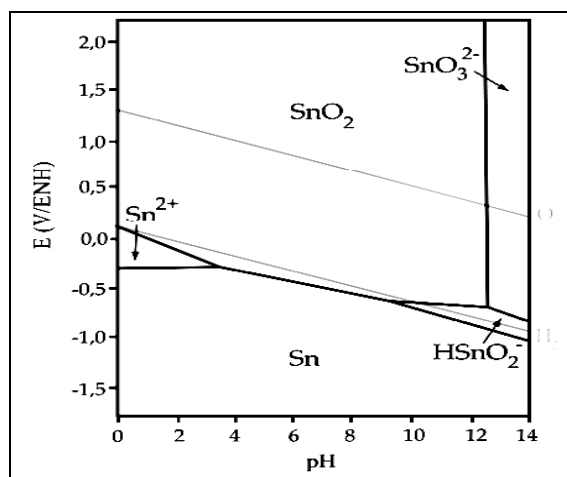


Figure I.17 : Diagramme de Pourbaix de l'étain à 25 °C [129–131].

I.2.9.3. Diagramme d'équilibre d'alliage de Pb-Sn

L'utilisation de l'homme de Pb et Sn s'étend bien sur un millénaire [132]. Les alliages Pb-Sn sont utilisés largement en électronique dans des applications de soudure de joints [133–135].

Le diagramme d'équilibre de phase présenté dans la figure I.19 montre bien que la solubilité maximale de l'étain dans le plomb est de 19.2 % mass. à 183 °C (456K). L'alliage Pb-Sn [136] est caractérisé par une réaction eutectique simple qui à 183 °C. Dans ce système, près des microstructures d'équilibre résultant de la solidification peut être divisé en trois classes basées sur leur composition suivantes: Eutectique, hypoeutectique et hypereutectique. La solidification d'équilibre d'un alliage de Pb-Sn avec la composition eutectique suit la réaction eutectique suivante :



Où la solution liquide homogène est stable au-dessus de 183 °C et se sépare en deux phases solides, α -Pb (FCC) et β -Sn (BCT), qui est stable au-dessous 183 °C. La microstructure formée par cette réaction consiste en lames s'alternant en α -Pb (blanche) et β -Sn (sombre) comme il est indiqué dans la micrographie électronique.

On note aussi que l'espacement inter-lamellaire varie avec le taux de refroidissement à cause des fluctuations des contributions de l'énergie libre à la force de dérive pour la réaction eutectique.

la courbe de variation s'aplatit en pente très légère jusqu'à 90 % Sn et, dès lors, la contraction augmente[137].

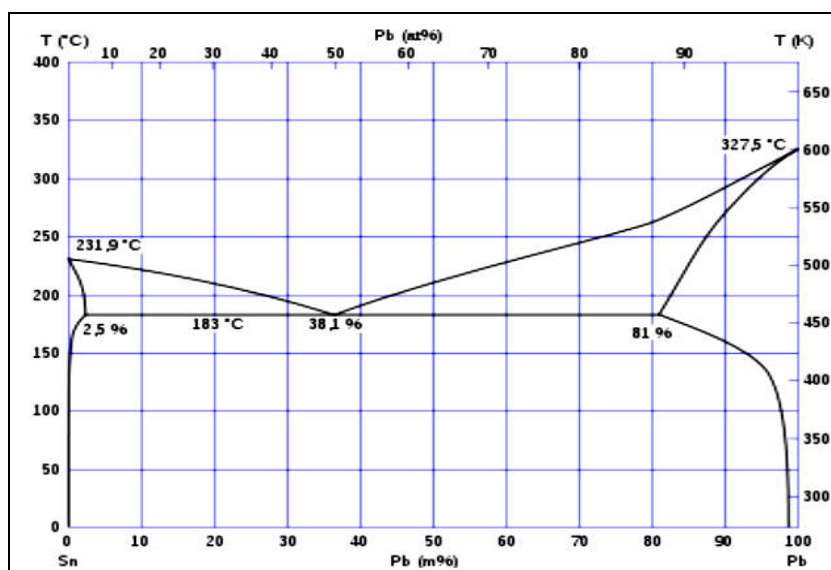


Figure I.18 : le diagramme d'équilibre de système Pb-Sn [138].

Les alliages Pb-Ca (plomb-calcium), Pb-Sn (plomb-étain) et Pb-Sb (plomb-antimoine) sont largement utilisés comme matériaux pour les grilles de courant dans les batteries plomb-acide de production [139–142]. L'utilisation des alliages plomb-antimoine garantit une bonne cyclabilité des batteries, principalement grâce au film de corrosion qui se forme à la surface du collecteur de courant. Ce film, constitué de dioxyde de plomb (PbO_2), offre une excellente conductivité électrique. Cependant, un inconvénient majeur de ces alliages réside dans la faible surtension d'hydrogène au niveau de la grille négative, ce qui peut affecter les performances globales. Une diminution de la teneur en antimoine dans l'alliage entraîne plusieurs conséquences négatives. Non seulement cela détériore les caractéristiques mécaniques et les propriétés de coulée, mais cela augmente également de manière significative la résistance de la couche de corrosion. Cette dernière devient alors moins efficace pour protéger les grilles contre les effets corrosifs, compromettant ainsi la durabilité et les performances des batteries. Les faibles teneurs en antimoine dans l'alliage doivent être compensées par d'autres composants, par exemple l'étain [140,143–145], le cadmium [146] et l'arsenic.

CHAPITRE I:
Etude bibliographique
Partie 3 :
Généralités sur les bases théoriques
de l'électrochimie des semi-
conducteurs

La troisième partie de ce chapitre aborde initialement les fondements théoriques de l'électrochimie des semiconducteurs. Elle présente ensuite les méthodes de caractérisation de l'interface semiconducteur/électrolyte, en se concentrant particulièrement sur les mesures de capacité différentielle. Ces techniques permettent d'analyser les propriétés électrochimiques à l'interface entre le semiconducteur et l'électrolyte, offrant ainsi des informations cruciales sur le comportement du système étudié.

I.3.1. Classification des matériaux :

Les matériaux peuvent être divisés, en fonction de leur comportement en présence d'un champ électrique et de leur capacité à conduire le courant électrique, en trois catégories principales :

I.3.1.1. Isolants.

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique dans des conditions normales. La plupart des bons isolants sont constitués de matériaux composés de plusieurs éléments. Ces matériaux présentent une très forte résistivité au passage du courant électrique, leur conductivité σ étant inférieure à 10^{-6} S/m. Dans les isolants, les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau cristallin, ce qui nécessite une grande quantité d'énergie pour les libérer[147,148].

I.3.1.2. Conducteurs

Un conducteur est un matériau capable de conduire le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément, tels que le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium. Ces matériaux se distinguent par des atomes possédant un unique électron de valence faiblement lié au noyau, ce qui facilite sa libération.

Les conducteurs présentent une faible résistance au passage du courant électrique, avec une conductivité σ supérieure à 10^5 S/m. Dans ces matériaux, une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau cristallin. Ces électrons libres peuvent alors circuler facilement sous l'effet d'un champ électrique macroscopique[147,148], permettant ainsi le transport efficace de charges électriques.

I.3.1.3. Semiconducteurs

Les semiconducteurs sont définis comme des isolants à faible bande interdite [149].

Les matériaux semiconducteurs ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs : 10^{-6} S/m $< \sigma < 10^5$ S/m. Au zéro absolu de température,

ils se comportent comme des isolants ; leur conductivité augmente avec la température contrairement aux matériaux conducteurs [147,148].

I.3.2. Structure des bandes d'énergie

Le comportement des semiconducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes [150].

Les propriétés électriques des solides sont habituellement décrites en termes de bandes d'énergie qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par l'ensemble des noyaux atomiques et de tous les autres électrons [151].

Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans des bandes dont la largeur est de l'ordre d'un électron-volt. Cette largeur dépend de la nature du cristal et du degré de recouvrement des orbitales atomiques. La structure de ces bandes d'énergie joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés électroniques et optiques du matériau [152].

Les solides ont une structure de bandes, ou on distingue les bandes d'énergie permises et les bandes d'énergie interdites [152].

Les deux bandes d'énergie de valence (c'est la bande qui correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons) et de conduction (est définie comme le premier niveau énergétique au dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités) jouent un rôle particulier dans la détermination des propriétés électroniques du solide. La dernière peut être vide ou partiellement remplie. Si, celle-ci est partiellement remplie le solide contient donc des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction, le cas d'un conducteur, si elle est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV par exemple). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est un isolant, mais dans le cas, où elle est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV), donc le solide est un isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, cette conductivité augmente avec la température : c'est la caractéristique d'un semiconducteur [152].

Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins). Ces électrons sont dans des états localisés. Ils ne peuvent pas participer aux phénomènes de conduction. A l'inverse, les états de la bande de conduction sont délocalisés. Ce sont les électrons qui participent à la conduction électronique. Les propriétés électroniques du solide dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans ces deux bandes, ainsi que de la largeur de la bande du gap [153].

La taille E_g de la bande interdite joue un rôle fondamental dans la détermination des propriétés électriques des semi-conducteurs. Ces variations peuvent être approximativement modélisées à l'aide d'une fonction universelle, décrite par l'expression suivante [154]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{(T + b)} \tag{I.11}$$

Où

- $E_g(T)$: Largeur de la bande interdite à la température T.
- $E_g(0)$: Largeur de la bande interdite au zéro absolu (0 Kelvin).
- a et b : Sont des paramètres empiriques qui dépendent du matériau semi-conducteur spécifique.

Au voisinage des limites de la bande de conduction E_c et de la bande de valence E_v , la densité d'états permise, notée $N(E)$, peut être estimée en utilisant une approximation parabolique [155]:

$$N_c(E) = K_c \sqrt{E - E_c} \tag{I.12}$$

$$N_v(E) = K_v \sqrt{E_v - E} \tag{I.13}$$

K_c et K_v étant des constantes pratiquement indépendantes de la température.

La Figure I.20 représente les diagrammes des bandes d'énergie de différents matériaux.

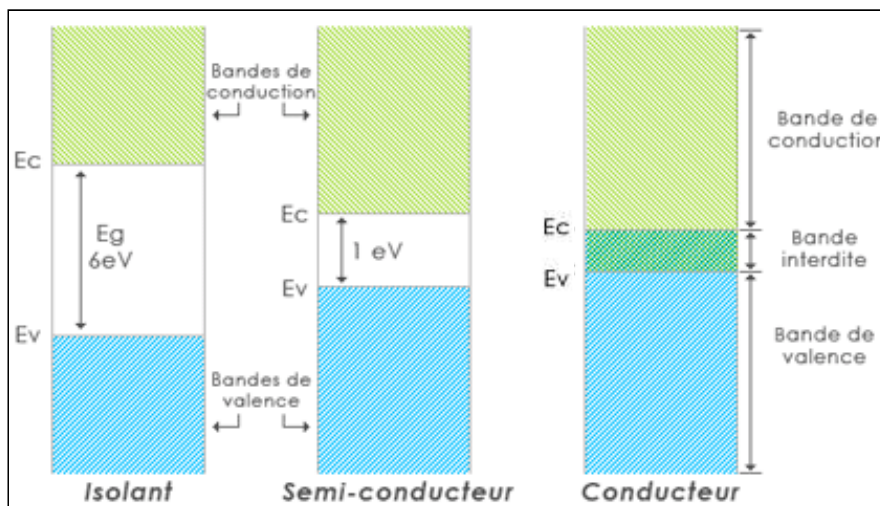


Figure I.19 : Diagramme des bandes d'énergie pour un isolant, un semi-conducteur et un conducteur

[153].

I.3.3. Distribution de Fermi-Dirac

La probabilité $f_n(E)$ pour qu'un électron du cristal vienne occuper un état quantique situé à un niveau d'énergie E à la température T , compte tenu du principe d'exclusion de Pauli, est donnée par la fonction de Fermi-Dirac [156]:

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (I.14)$$

Avec k_B : constante de Boltzmann ($k_B = 8.619 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$),

T : température absolue en K (Kelvin),

E_F : énergie de Fermi, caractéristique du matériau, variant très peu avec la température. Elle correspond à une probabilité d'occupation égale à 0.5, quelque soit la température T .

A $T = 0K$:

$$\frac{E - E_F}{k_B T} \rightarrow \begin{cases} -\infty & , \quad \text{si } E < E_F \\ +\infty & , \quad \text{si } E > E_F \end{cases}$$

Il en résulte que $f(E)$ varie d'une manière discontinue :

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{tant que } E < E_F \\ 0 & \text{dès que } E > E_F \end{cases}$$

A $T \neq 0K$ et lorsque $E = E_F$:

$$f_n(E) = \frac{1}{2}$$

Autrement dit, la moitié de l'état quantique situé au niveau E est occupée. On peut également exprimer la probabilité $f_p(E)$ pour qu'un trou du cristal vienne occuper un état quantique situé à un niveau d'énergie E . Elle est, évidemment, donnée par :

$$f_p(E) = 1 - f_n(E)$$

En effet, ces probabilités sont complémentaires et leur somme doit être égale à 1.

I.3.4. Les différents types de semiconducteurs

I.3.4.1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsque la concentration d'électrons est égale à la concentration de trous. Dans ce type de matériau, le taux d'impuretés est extrêmement faible, typiquement inférieur à un atome d'impureté pour 10^{13} atomes de l'élément semi-conducteur[157].

Intéressons-nous, dans un premier temps, à la statistique d'un semiconducteur intrinsèque, le silicium pur (Si), il n'y a aucun atome dopant. Au zéro absolu ($T = 0K$), la bande de valence est saturée et la bande de conduction est vide, aucune charge libre dans la BC susceptible d'assurer la circulation d'un courant électrique. A cette température le silicium est isolant. Lorsque la température augmente, sous l'effet thermique, des électrons de valence acquièrent une énergie suffisante leurs permettant de se libérer de leurs liaisons de covalence et devenir des porteurs libres. Cette énergie, si elle est au moins égale E_g , fait accéder ces porteurs à des états libres dans la BC.

Tous les électrons qui se retrouvent dans la bande de conduction proviennent de la bande de valence et à chaque électron de la BC doit correspondre un trou dans la BV. Il y a donc autant d'électrons que de trous. Ceci est illustré sur la figure I.21.

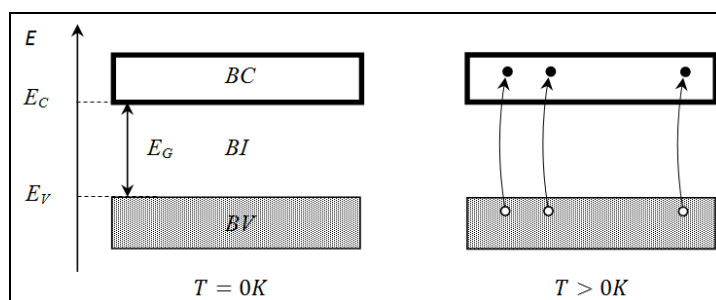


Figure I.20 : Transition des électrons de la BV à la BC et création de paires électron-trou.

Le dopage permettra de modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs (électrons ou trous).

Le niveau de Fermi (E_F) d'un semi-conducteur intrinsèque est très voisin du niveau d'énergie situé au milieu du gap à la température ambiante (voir Figure I.22).

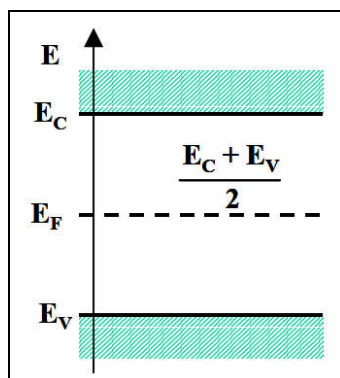


Figure I.21: position du niveau de Fermi intrinsèque à température ambiante [158].

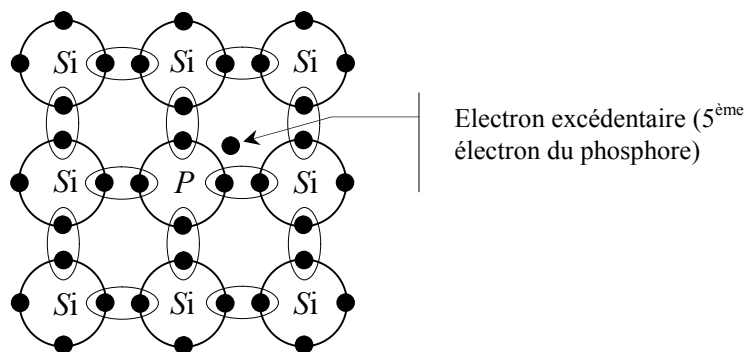
I.3.4.2. Semiconducteur extrinsèque (dopé)

Un semi-conducteur est dit extrinsèque lorsqu'il présente une concentration d'impuretés significativement plus élevée que celle d'un semi-conducteur intrinsèque, typiquement de l'ordre d'un atome d'impureté pour 10^5 atomes de l'élément semi-conducteur[157].

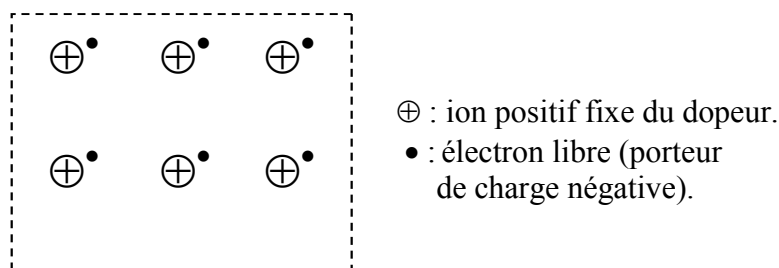
Le dopage consiste à ajouter des impuretés dans le matériau cristallin pur afin de modifier ses propriétés électriques dont la conductivité et le niveau de Fermi. Les atomes étrangers peuvent être donneurs d'électrons ou accepteurs d'électrons selon leur place dans le tableau périodique par rapport à l'atome remplacé [148]. Il existe deux types de dopage [159]:

a) Dopage par atomes donneurs

Dans ce cas, on dope le silicium intrinsèque (de valence 4) avec N_D atomes d'impuretés donneuses (de valence 5). Ces impuretés possèdent donc 5 électrons de valence, 4 d'entre-eux vont être utilisés pour former des liaisons de covalence avec les 4 électrons de l'atome de silicium. Le schéma ci-dessous présente un exemple de dopage du silicium (de valence 4) par du phosphore (de valence 5). Les atomes pentavalents ou donneurs deviennent des ions positifs après le passage des électrons excédentaires dans la bande de conduction [160]. Ceci augmente considérablement la conductivité du matériau dopé. Les charges négatives (électrons) sont appelées majoritaires.



Le schéma simplifié d'un semiconducteur de type *N* est représenté sur la figure ci-dessous :



Les impuretés créent un état donneur d'électrons dans la bande interdite proche du bas de la bande de conduction, alors le niveau Fermi se positionne près du bas de la bande de conduction (voir Figure I.23).

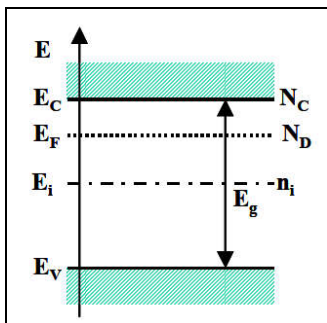
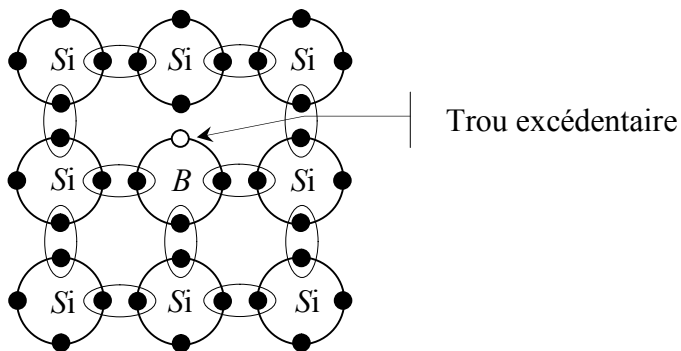


Figure I.22: Position du niveau de Fermi pour semiconducteur type n à température ambiante [158].

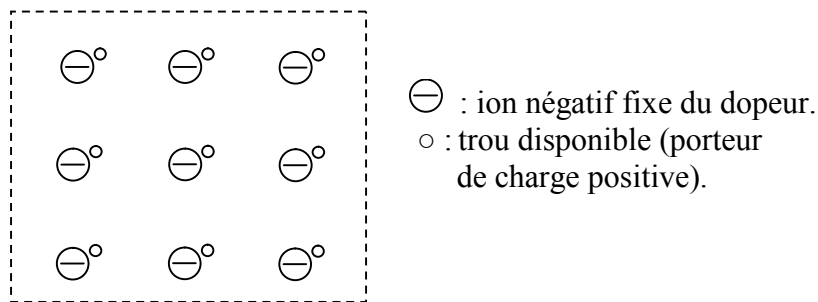
b) Dopage par atomes accepteurs

Dans ce cas, les atomes accepteurs, au nombre de N_A , comportent moins d'électrons (un atome peut accepter un électron) sur leur couche de valence que ceux du semiconducteur intrinsèque. Il manque alors à l'impureté un électron de valence pour assurer les quatre liaisons avec les atomes de silicium voisins.

Le schéma ci-dessus présente un exemple de dopage du silicium (de valence 4) par du bore (de valence 3).



Le schéma simplifié d'un semiconducteur de type P est représenté sur la figure ci-dessous :



Les atomes trivalents (accepteurs) deviennent des ions négatifs par capture d'un électron. Compte tenu des taux de dopage, ces trous sont beaucoup plus nombreux que les porteurs intrinsèques du cristal pur. La conduction extrinsèque de type P (positive) augmente et est assurée par des trous, les trous deviennent majoritaires.

Les atomes étrangers créent un état accepteur d'électrons dans la bande interdite près du haut de la bande de valence, donc le niveau Fermi se place près du haut de la bande de valence (Voir Figure I.24)

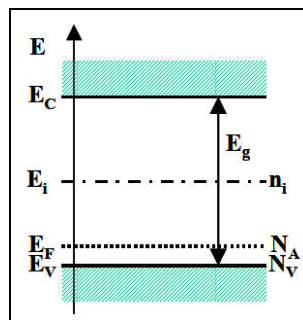


Figure I.23 : Position du niveau de Fermi dans un semiconducteur de type p [158].

La concentration des impuretés dans un semiconducteur est de l'ordre de 10^{15} - 10^{18} cm^{-3} . Si l'on compare cette valeur à la concentration des atomes dans un matériau (environ 10^{22} cm^{-3}) [161].

I.3.5. Transitions optiques.

L'absorption de photons par un semi-conducteur se produit par l'excitation d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Par conséquent, ce processus est intrinsèquement lié à la structure de bandes du matériau. On distingue alors deux situations principales :

I.3.5.1. Transition directe

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l'espace K [155] comme le montre la figure (I.24).

I.3.5.2. Transition indirecte

le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace de K [155] comme le montre la figure (I.25).

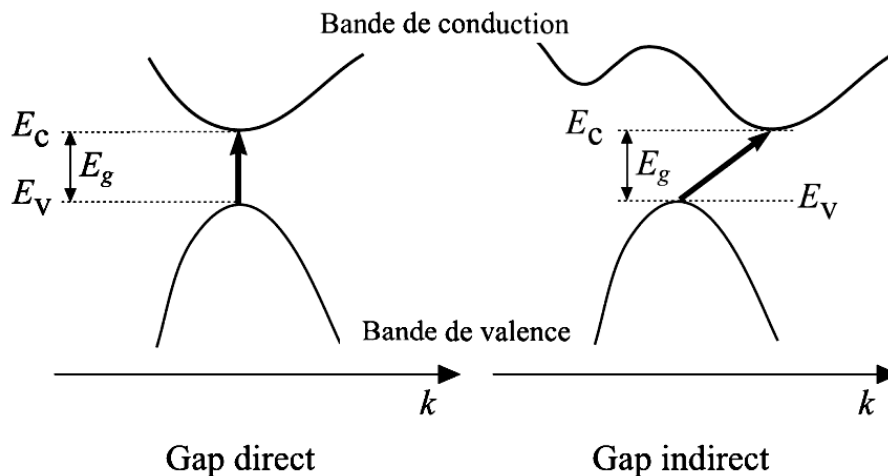


Figure I.24: Différence entre une transition directe et une transition indirecte [162].

I.3.6. Conductivité des semiconducteurs

La conduction électrique dans un matériau est le phénomène de déplacement des charges électriques négatives réelles (électrons), qui engendre simultanément un déplacement apparent de charges électriques positives fictives (appelées "trous" ou "lacunes") dans le sens opposé. Ce dernier correspond au sens conventionnel du courant électrique[163].

La conductivité des semi-conducteurs augmente considérablement, au point de pouvoir devenir comparable à celle des métaux[164].

La conductivité électrique s'écrit :

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = q\mu_n n + q\mu_p p \tag{I.15}$$

Avec

n et p : concentration en électrons et en trous, en cm^{-3} , qui se déduit de la densité d'états et de la probabilité d'occupation.

q : la charge élémentaire

μ_n et μ_p : mobilité des électrons (n) et des trous (p) en $(\text{cm}^2/\text{V.s})$

La mobilité est liée à la masse effective par la relation :

$$\mu = q \times \tau / m^* \tag{I.16}$$

Avec τ le temps de relaxation (ou durée moyenne de parcours).

Dans un semi-conducteur, les courants résultent du déplacement des porteurs de charge, à savoir les électrons et les trous, sous l'effet de différentes forces. Ces forces proviennent soit d'un champ électrique (courant de conduction), soit d'un gradient de concentration (courant de diffusion)[165].

Le courant de conduction (J) est le courant que l'on rencontre dans les métaux et qui est proportionnel au champ électrique :

$$J_n = q \cdot n \cdot \mu_n \cdot E \quad (I.17)$$

$$J_p = q \cdot p \cdot \mu_p \cdot E \quad (I.18)$$

Où

E : Champ électrique

q : Charge de l'électron (cb)

μ_n : Mobilité des électrons ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

μ_p : Mobilité des trous ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Ces relations sont en effet valables pour des champs électriques faibles, où la vitesse des porteurs reste proportionnelle au champ électrique appliqué. Dans ces conditions, le courant total dans un semi-conducteur s'écrit[165]:

$$J_{\text{tot}} = q (n \mu_n + p \mu_p) \sigma E \quad (I.19)$$

Ainsi, la conductivité $\sigma(T)$ et la résistivité $\rho(T)$, sont données par :

$$\sigma(T) = q (n \mu_n + p \mu_p) = 1/\rho(T) \quad (I.20)$$

La résistivité d'un matériau est influencée par divers facteurs, notamment la température, l'humidité, le champ électrique appliqué et la nature des électrodes. Dans le cas des semi-conducteurs, on observe que la conductivité augmente avec la température. En effet, bien que la mobilité des porteurs diminue en raison d'un nombre accru de collisions, cette diminution est compensée par une augmentation significative de la densité des porteurs de charge avec la température.

I.3.7. Photoélectrochimie, Interface semiconducteur / électrolyte :

I.3.7.1. Définition

La photoélectrochimie est une branche de la chimie qui étudie les processus d'échanges électroniques initiés ou induits par une radiation lumineuse incident sur un matériau. Honda [150] a défini la photoélectrochimie comme l'ensemble des réactions se produisant sur une électrode dans un état excité. Cette excitation peut concerner directement l'électrode métallique ou semi-conductrice, les molécules adsorbées à la surface de l'électrode, ou encore l'interface électrode/électrolyte. Ces réactions peuvent également

résulter de l'excitation des composés réactifs présents en solution. La photoélectrochimie s'intéresse particulièrement aux matériaux semi-conducteurs.

Les premières observations des effets photoélectriques à l'interface entre une électrode métallique et un électrolyte ont été réalisées par Edmond Becquerel en 1839[166].

La technique photoélectrochimique, étant non destructive et pouvant être employée in situ ou ex situ, permet de déterminer :

- Le type de semi-conduction des oxydes
- Le potentiel de bandes plates (V_{BP})
- L'énergie de bande interdite (E_g)

Dans ce qui suit, nous présenterons les notions fondamentales de la photoélectrochimie [167–172].

Les travaux en photoélectrochimie réalisés avant 1970 étaient de nature plutôt fondamentale. À partir de 1970 environ, Honda et ses collaborateurs [173,174] ont été les premiers à mettre en évidence le potentiel des systèmes photoélectrochimiques pour la conversion et le stockage de l'énergie solaire.

Au cours des dernières décennies, les techniques photoélectrochimiques ont connu un essor considérable dans l'étude des films minces photoconducteurs de surface et des couches de corrosion sur les métaux et alliages [175–184].

Les raisons de ce succès résident dans la simplicité du dispositif expérimental, la possibilité de suivre in situ les changements de surface au cours du temps, l'insensibilité à la rugosité de la surface, l'absence de tout risque de modification de celle-ci (lors d'une irradiation à faible intensité lumineuse) et la capacité à analyser des films extrêmement minces. De plus, cette technique fournit des informations directes sur les propriétés électroniques des films de surface, qui jouent un rôle crucial dans la compréhension du comportement en corrosion des métaux et des alliages [175,179,182,185,186]. tel que le PbO [187].

I.3.7.2. Interface semiconducteur/électrolyte :

L'étude des processus aux interfaces semi-conducteur/électrolyte revêt une importance majeure et suscite un grand intérêt dans le cadre des technologies liées à la corrosion, à l'électrocatalyse, à la détection, aux batteries, à la photocatalyse, etc [188,189].

Lorsqu'un semi-conducteur est en contact avec un électrolyte, on assiste à une courbure des bandes de valence et de conduction. Celles-ci se courbent par rapport à leur

position au sein du semi-conducteur et les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte s'égalisent [190].

L'étude des réactions d'oxydo-réduction à l'interface semi-conducteur/électrolyte met en évidence l'importance cruciale du niveau de Fermi E_F [151,191–196].

Une approche alternative pour décrire les états énergétiques et le transfert électronique à l'interface électrode/électrolyte a été proposée par Gerischer [197,198] L'étude de la jonction semi-conducteur/solution électrolytique a été l'objet de nombreux travaux depuis Helmholtz [173,199,200].

Lorsqu'un semi-conducteur (SC) dont le niveau de Fermi est $E_{F,SC}$ est mis en contact avec un électrolyte ayant une énergie standard $E_{F,elec} \neq E_{F,SC}$, les propriétés de chacun sont modifiées au voisinage de l'interface. Un transfert de charge s'opère à travers cette interface jusqu'à l'établissement d'un équilibre thermodynamique, caractérisé par l'égalisation des $E_{F,SC}$ et $E_{F,elec}$ [171](voir la Figure I.26)

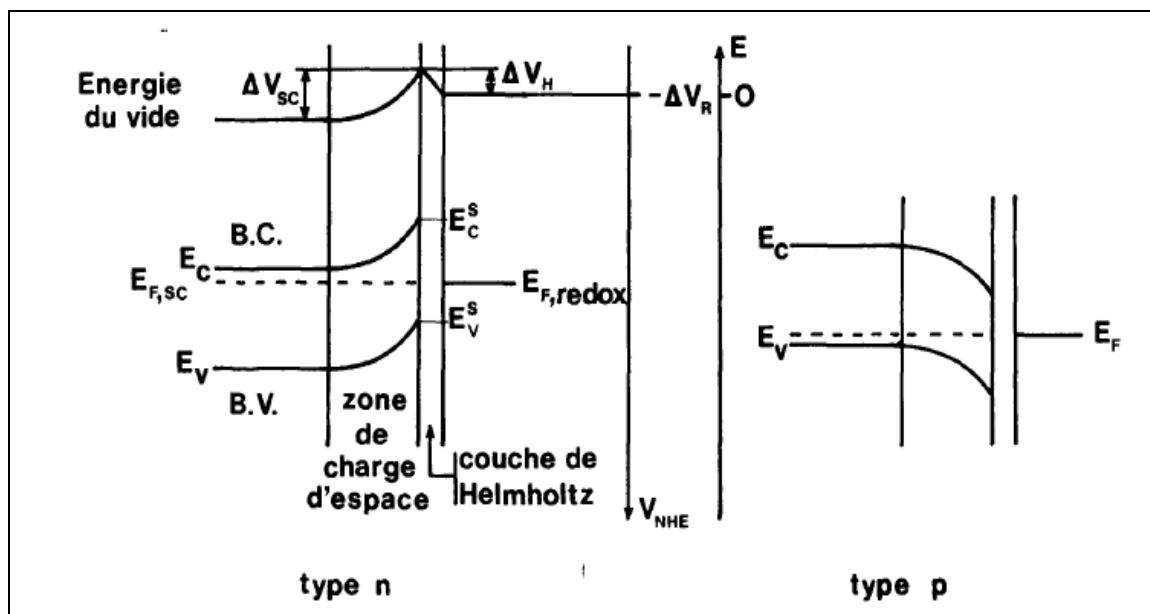


Figure I.25: Représentation schématique de l'interface semiconducteur (type n à gauche et type p à droite) /électrolyte [201].

On distingue deux types de zones; situées du côté de l'électrolyte à savoir la couche d'Helmholtz et la couche de Gouy-Chapmann [202], et celle situé du côté du semi-conducteur, c'est-à-dire la région de charges d'espace.

a) Du côté électrolyte :

L'électrolyte est caractérisé par deux couches se comportant comme des condensateurs plans : la couche de Helmholtz et la couche de Gouy-Chapman [203].

✓ **La couche de Helmholtz :**

En 1879, Helmholtz a proposé la première théorie décrivant la structure de la double couche électrique à l'interface métal-solution[204]. Cette double couche est constituée de deux sous-couches distinctes, délimitées par des plans chargés :

- **La couche interne de Helmholtz (Inner Helmholtz Layer, IHL) :** Elle est formée par les ions adsorbés et/ou les dipôles du solvant. Cette couche est relativement ordonnée et son épaisseur peut atteindre 3 Å[204].
- **La couche externe de Helmholtz (Outer Helmholtz Layer, OHL) :** Constituée des ions hydratés et des molécules d'eau, elle est moins ordonnée que la couche interne[204,205].

✓ **La couche de Gouy-Chapman :**

Plus tard, Gouy (1910) et Chapman (1913) ont apporté des améliorations significatives au modèle de Helmholtz [204]. Ils ont introduit le concept de la double couche diffuse, où la chute du potentiel interfacial diminue progressivement en fonction de la distance[197,206,207]. La couche de Gouy-Chapman correspond à une région située dans l'électrolyte, caractérisée par un excès d'ions d'un signe donné.

Pour un électrolyte suffisamment concentré, l'épaisseur de cette couche est faible et peut se confondre avec celle de la couche de Helmholtz, ce qui permet souvent de la négliger dans les calculs. Dans le cadre de ce travail, nous ne tiendrons pas compte de la couche de Gouy-Chapman [205]. Son épaisseur, également appelée longueur de Debye, est donnée par la relation suivante :

$$d = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 K T}{8\pi C Z^2 q^2}} \quad (I.21)$$

Avec :

ϵ_0 : Permittivité du vide,

ϵ : Constante diélectrique du milieu,

Z : Nombre de charges de l'ion,

q : Charge de l'électron,

C : Concentration de la solution,

b) Du côté semi-conducteur

✓ *La région de charge d'espace*

La zone de charge d'espace est constituée d'ions fixes (impuretés ionisées) et de charges mobiles (électrons et trous) [205]. La largeur W de cette zone de charge d'espace et la chute de potentiel ΔV (aussi appelée "courbure des bandes") qui s'y produit, sont reliées par la relation :

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_i} \left(\Delta V - \frac{k_B T}{q} \right)} \quad (I.22)$$

Où N_i est la densité d'impuretés supposées toutes ionisées.

Au moment de l'immersion du semi-conducteur dans l'électrolyte, des modifications peuvent survenir dans la région de charge d'espace. Deux facteurs principaux contribuent à ces changements[197,198,206,207]:

- L'interaction des états de surface avec les ions en solution : Cette interaction peut entraîner une augmentation ou une diminution des charges présentes dans les états de surface, modifiant ainsi les propriétés électriques locales.
- Un échange de charges entre le semi-conducteur et les ions en solution : Ce processus se produit lorsque les ions possèdent une énergie compatible avec celle du semi-conducteur, favorisant un transfert de charges.

On peut distinguer trois configurations de la zone de charge d'espace (Z.C.E.) dans un semi-conducteur :

a) **Zone de déplétion ou d'appauvrissement** : Elle se forme lorsqu'on applique une polarisation positive à un semi-conducteur de type n, ou négative à un type p. Dans cette configuration, la Z.C.E. est caractérisée par un déficit en porteurs majoritaires.

b) **Zone d'accumulation** : Elle apparaît sous l'effet d'une polarisation inverse, c'est-à-dire négative pour un semi-conducteur de type n ou positive pour un type p. Dans ce cas, la surface du semi-conducteur présente une concentration élevée de charges majoritaires libres.

c) **Zone d'inversion** : Cette situation se produit lorsqu'on applique une polarisation fortement positive à un semi-conducteur de type n, ou fortement négative à un type p. Dans ces conditions, la concentration des porteurs minoritaires à la surface devient supérieure à celle des porteurs majoritaires, entraînant une inversion locale du type de conductivité (par exemple, une région de type n devient localement de type p).

Ces trois configurations de la zone de charge d'espace sont illustrées dans la figure I.26.

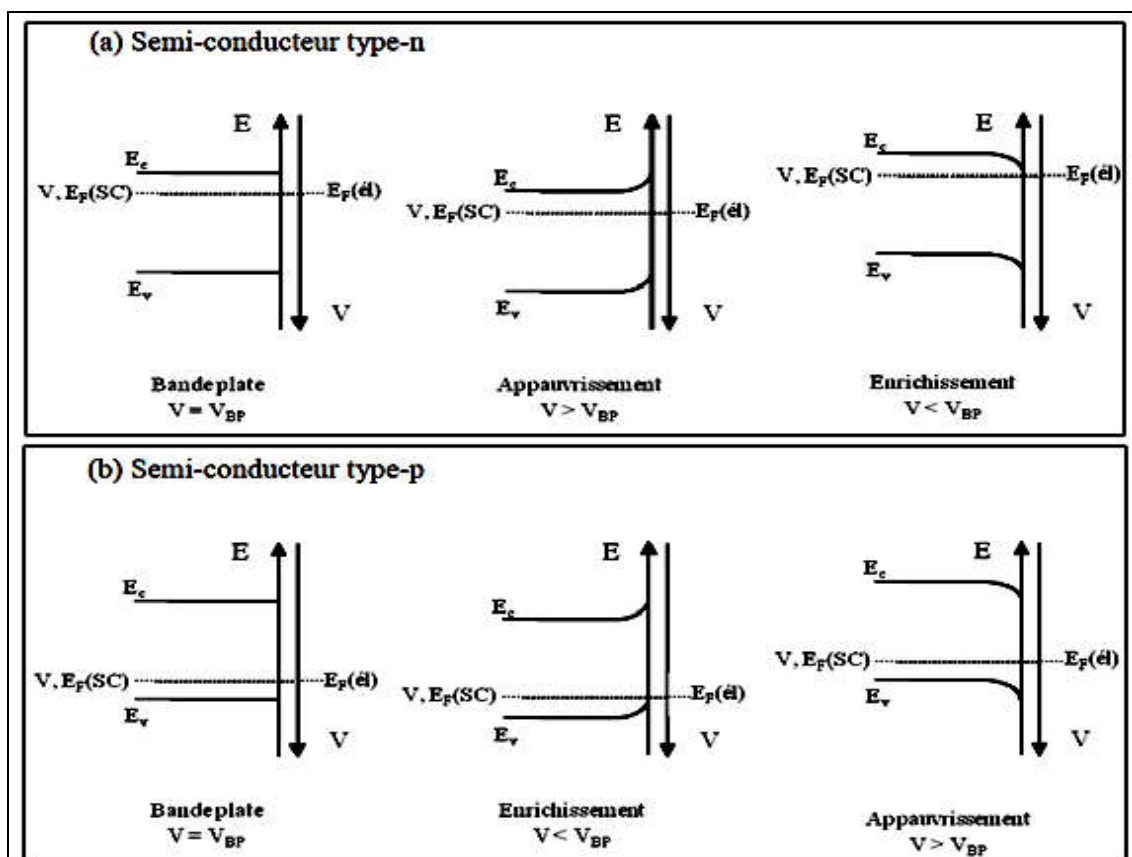


Figure I.26: Les différentes situations de courbure des bandes de la couche de charge d'espace.

I.3.7.2. Le potentiel de bande plate

Le potentiel de bande plate est un paramètre essentiel, car sa connaissance permet de mieux comprendre le processus de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte ainsi que les effets des impuretés dopantes. Sa position reflète les niveaux de dopage du semi-conducteur et, dans le cas d'un fort dopage, il devient presque équivalent au potentiel du niveau de la bande de conduction[208].

En photoélectrochimie, la détermination du potentiel de bande plate, combinée à celle de la bande interdite du semi-conducteur, permet d'identifier les positions des bords des bandes de valence (E_v) et de conduction (E_c). Ces informations sont cruciales pour analyser les propriétés électroniques et optiques des interfaces semi-conducteur/électrolyte et pour optimiser les dispositifs photoélectrochimiques.

L'une des méthodes les plus couramment utilisées pour le calcul du potentiel de bande plate est la méthode de Mott-Schottky [208–210], que j'ai employée dans le cadre de mon étude. Cette technique repose sur l'analyse de la dépendance de la capacité électrochimique en fonction du potentiel appliqué, permettant ainsi d'extraire des informations clés sur les propriétés électroniques du semi-conducteur, notamment le potentiel de bande plate et les niveaux de dopage.

L'utilisation de la relation de Mott-Schottky est une méthode couramment employée pour déterminer les propriétés électroniques des interfaces semi-conducteur/électrolyte. Cette technique consiste à tracer $1/C_{SC}^2$ en fonction du potentiel appliqué, où C_{SC} représente la capacité de la région de charge d'espace du semi-conducteur.

La forme générale de l'équation de Mott-Schottky est donnée par [211,212] :

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{BP} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (I.23)$$

Où :

- ϵ est la constante diélectrique du film passif, prise comme 15.9 [213],
- ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}$),
- e est la charge électronique,
- N_D est la densité des donneurs et des accepteurs,
- E_{BP} est le potentiel de bande plate,
- K_B est la constante de Boltzmann,
- T est la température absolue,
- $K_B T/e$ peut être négligeable car il n'est que d'environ 25 mV à température ambiante.

I.3.7.3. photo-courant

Lorsqu'un semi-conducteur est exposé à une source lumineuse dont l'énergie $h\nu$ dépasse l'énergie de bande interdite E_g , des paires électron-trou se forment. Ce phénomène entraîne le déplacement des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Sous l'effet du champ électrique interne, les porteurs majoritaires migrent vers l'intérieur du semi-conducteur, tandis que les porteurs minoritaires sont dirigés vers la surface en raison de la courbure des bandes d'énergie. À la surface, ces porteurs minoritaires peuvent interagir avec les espèces redox présentes dans l'électrolyte. Cette interaction génère un courant électrique, appelé photocourant (I_{ph}) [214].

Les différents scénarios de photocourant, en fonction de la valeur du potentiel et des conditions d'illumination, sont résumés dans la Figure I.28 pour un semi-conducteur de type n (SC-n) [204], et dans la Figure I.29 pour un semi-conducteur de type p (SC-p).

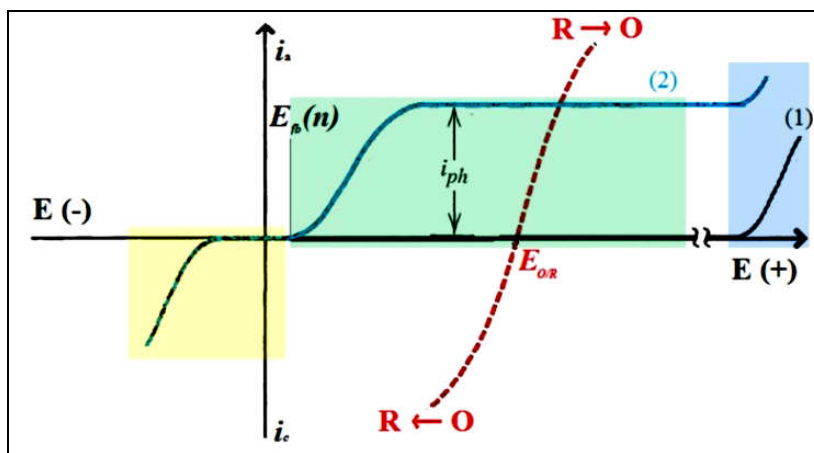


Figure I.27: Comportement idéal d'une interface SC-n/électrolyte. (1) En condition d'obscurité ; (2) Sous illumination. Jaune : zone d'accumulation ; Vert : zone de déplétion/appauvrissement Bleu : zone d'inversion puis d'appauvrissement profond. Rouge : interface métal/électrolyte. i_{ph} Courant photo-induit.

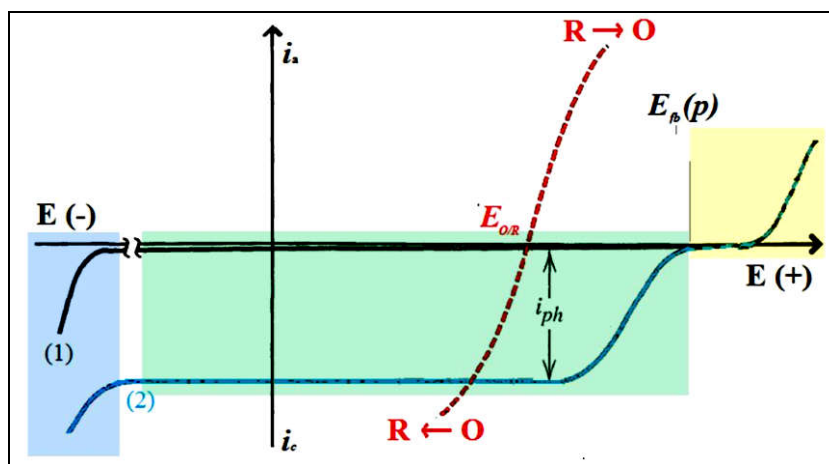


Figure I.28: Comportement idéal d'une interface SC-p/électrolyte . . (1) En condition d'obscurité ; (2) Sous illumination. Jaune : zone d'accumulation ; Vert : zone d'appauvrissement/déplétion ; Bleu : zone de formation d'une couche d'inversion ou d'appauvrissement profond ; Rouge : interface métal/électrolyte.

La méthode du photocourant s'est révélée être une technique sensible in situ pour caractériser les oxydes de plomb photoactifs dans les films anodiques formés sur le plomb à des potentiels de 0,4 à 0,9 V par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄ dans une solution d'acide sulfurique [215–219]. Parmi les oxydes de plomb étudiés, le t-PbO, l'o-PbO et le PbO_x (1 < x < 1,4) se sont avérés être des semi-conducteurs photoactifs, tandis que le PbO₂ et le PbO_y (1,4 < y < 2) sont des conducteurs photoactifs [215,220]. Cette méthode a également été employée pour étudier la réduction de l' α -PbO₂ électrodéposé dans un tampon acétate acide [221] et en solution alcaline [222].

Dans un milieu contenant H₂SO₄, il a été observé que le Sn facilite l'oxydation du PbO en un oxyde supérieur PbO_n (1 < n < 2) en réduisant le surtension du processus

Chapitre 1: Etude bibliographique / Partie 3: Généralités sur les bases théoriques de l'électrochimie des semiconducteurs
d'anodisation[223]. Cela conduit à la formation d'une matrice PbO_n (avec n compris entre 1,06 et 1,15), correspondant à une phase photoactive.

CHAPITRE II:
Dispositifs et techniques
expérimentaux

La première partie de ce chapitre présente les dispositifs expérimentaux utilisés pour nos études au Laboratoire des matériaux inorganiques de l'Université de M'sila :

- Le four
- La cellule
- Le creuset
- Les électrodes
- Le potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N connecté à un micro-ordinateur
- Le solvant
- Le soluté

La deuxième partie est consacrée à la description des différentes techniques électrochimiques employées pour l'analyse des bains :

- La chronoampérométrie
- La voltamétrie linéaire
- La voltampérométrie cyclique
- La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)
- La voltamétrie linéaire à courant alternatif

Enfin, nous présentons les méthodes de caractérisation des dépôts réalisés :

- La diffraction des rayons X (DRX)
- La microscopie optique
- La microscopie électronique à balayage (MEB)
- La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

II. 1. Dispositifs expérimentaux :

II. 1.1. Préparation d'alliage (Pb-Sn)

Du plomb et de l'étain purs (99,98%) ont été utilisés pour la fabrication des échantillons destinés à nos études. Des quantités appropriées de Pb et Sn ont été pesées pour préparer les alliages suivants : 0%, 0,2%, 1%, 2% et 5% de Sn.

La fusion des masses pesées a été réalisée dans un creuset en porcelaine, introduit dans un four illustré sur la figure (II.1.a). Le creuset a été maintenu dans le four pendant une heure à une température d'environ 340°C, supérieure au point de fusion du plomb (327°C). Le creuset a ensuite été retiré du four et son contenu versé dans un moule cylindrique en acier d'1 cm de diamètre, représenté sur la figure (II.1.b). Une fois l'alliage solidifié et extrait du moule, le cylindre obtenu a été découpé en pastilles de 0,3 cm d'épaisseur.

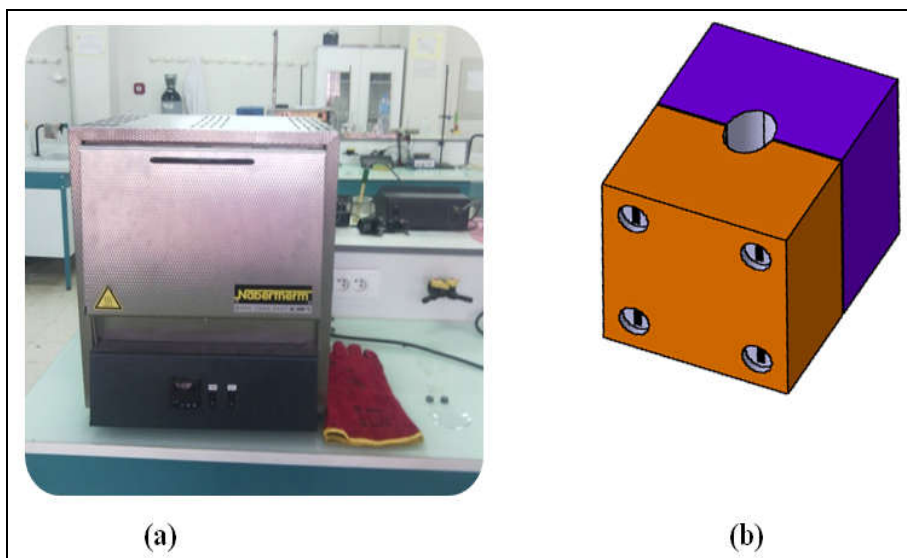


Figure II.1: a) Four à moufle, B) Moule utilisé pour la fabrication des alliages.

II.1.2. Préparation mécanique (polissage)

Afin d'éliminer les impuretés présentes à la surface et d'assurer une finition optimale, nous avons utilisé du papier abrasif en carbure de silicium (SiC) de différentes granulométries, allant de 800 à 2000. Après le polissage, les échantillons ont été soigneusement dégraissés et nettoyés à l'aide d'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Enfin, ils ont été rapidement séchés à l'aide d'un séchoir.

II.1.3. Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été menées dans une cellule électrochimique à trois électrodes, conçue et fabriquée au laboratoire. Le porte-échantillon a été réalisé en téflon, tandis que la cuvette a été fabriquée en PVC (figure II.2).

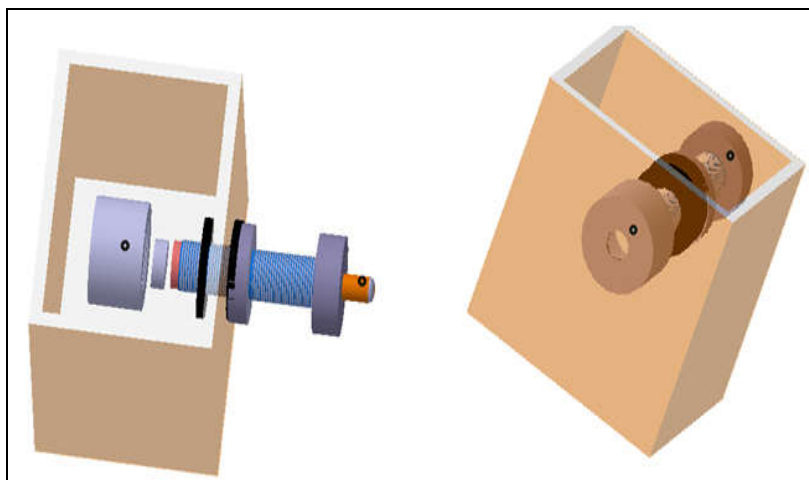

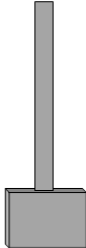



Figure II.2: La cellule électrochimique.

II.1. 4. Electrodes

Dans notre étude, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes indiquées dans le tableau (II.1) suivant :

Tableau II.1: Représentatif des électrodes : électrode de travail, électrode auxiliaire et électrode de référence.

Electrodes	La définition	Image
Electrode de travail (ET)	est constituée d'une pastille d'alliage PbSn d'un centimètre de diamètre et de 0,3 cm d'épaisseur. Cette électrode est montée latéralement sur l'une des parois de la cellule.	
La contre électrode (CE)	Il s'agit d'un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique entre l'électrode de travail et la solution. Ce conducteur est constitué d'une plaque en plomb pur, façonnée sous forme de pelle, avec une surface de 3 cm ² positionnée parallèlement et en face de l'électrode de travail.	
Electrode de référence (ER)	L'électrode de référence utilisée pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail est une électrode au sulfate de mercure, remplie d'une solution saturée de sulfate de potassium (Hg/Hg ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄). Le potentiel standard de cette électrode de référence, par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à une température de 25°C, est égal à 0,65 V.	

I.1.5. Solutions d'électrolyte

L'électrolyte utilisé est une solution de H₂SO₄ à 0,5 M, préparée à partir d'une solution pure pour analyse SIGMA-ALDRICH. Cette solution mère présente une densité de 1,84 g/cm³ et une pureté de 96%. La dilution a été effectuée avec de l'eau distillée. Tous les essais ont été réalisés à une température constante de 25°C.

II.1.6. Principe et appareillages

Tout d'abord, la cellule électrochimique a été placée à l'intérieur d'une boîte noire. Un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N, piloté par un ordinateur, a été utilisé pour enregistrer les données grâce au logiciel NOVA 2.1, qui facilite l'exploitation et l'interprétation des résultats obtenus. La lampe a été orientée de manière à ce que la lumière visible soit perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail. Enfin, le couvercle noir de la boîte a été soigneusement fermé afin d'empêcher toute pénétration de lumière extérieure (figure II.3).

Avant toute expérience potentiodynamique, le potentiel de l'électrode de travail est maintenu au potentiel de dégagement de l'hydrogène pendant 20 minutes afin d'éliminer toutes les impuretés présentes à la surface. Ensuite, immédiatement après le montage, l'électrode de travail est soumise à une anodisation potentiostatique à 700 mV par rapport à $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ pendant 2 heures. Ce processus permet de former une couche de monoxyde de plomb sur la surface de l'échantillon. La face non caractérisée de l'échantillon est éliminée pour garantir une analyse précise et fiable.

Des illuminations répétées (lumière blanche) de la surface de l'électrode de travail, d'une durée de 30 secondes chacune, ont été effectuées. L'intervalle entre deux illuminations, correspondant à une période d'obscurité, est fixé à 3 minutes.



Figure II.3: Représentation schématique du dispositif expérimental.

II.2. Les techniques expérimentales

Les techniques expérimentales utilisées sont divisées en deux catégories :

II.2.1. Les techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques permettent d'étudier les transferts de charges et le transport de particules entre l'électrode et la solution. Dans le cadre de notre étude, nous avons employé les méthodes suivantes :

II.2.1.1. Chronoampérométrie

Cette méthode est particulièrement utile pour l'étude des réactions successives ou simultanées, qu'elles soient chimiques ou électrochimiques. Elle permet de détecter les étapes intermédiaires et de déterminer leur nature (chimique ou électrochimique). En outre, elle offre la possibilité d'estimer les valeurs approximatives des potentiels standards des couples redox ainsi que d'évaluer la réversibilité du système électrochimique. La réactivité du système électroactif étudié se manifeste, sur les courbes intensité-potentiel, par des pics distincts : l'un correspondant à une oxydation et l'autre à une réduction.

II.2.1.1.1. Principe

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à appliquer un potentiel constant à l'électrode de travail tout en enregistrant l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode revêt un intérêt particulier dans l'étude des processus impliquant la formation de nouvelles phases sur l'électrode. Elle permet, grâce à des modèles théoriques, de mettre en évidence de manière quantitative les phénomènes transitoires de nucléation et de croissance cristalline [197]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, et en l'absence de complications cinétiques, l'évolution du courant en fonction du temps est décrite par l'équation de Cottrell [224].

$$i = nfc(D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

i : Densité du courant appliquée (A/cm^2).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday ($96500 \text{ C}/\text{mol}$).

D : Coefficient de diffusion (cm^2/s).

C : Concentration (mol/cm^3).

t : Temps (s).

La courbe courant-temps associée à la nucléation tridimensionnelle (Figure II.4) se divise en trois zones distinctes[225,226] :

- Zone 1 : Elle correspond à la charge de la double couche électrique ainsi qu'au temps nécessaire à la formation des premiers germes de nucléation.
- Zone 2 : Elle représente la phase de croissance des germes nouvellement formés.
- Zone 3 : Elle reflète la diffusion des ions dans la solution et correspond à l'étape limitante de la réaction de croissance des germes.

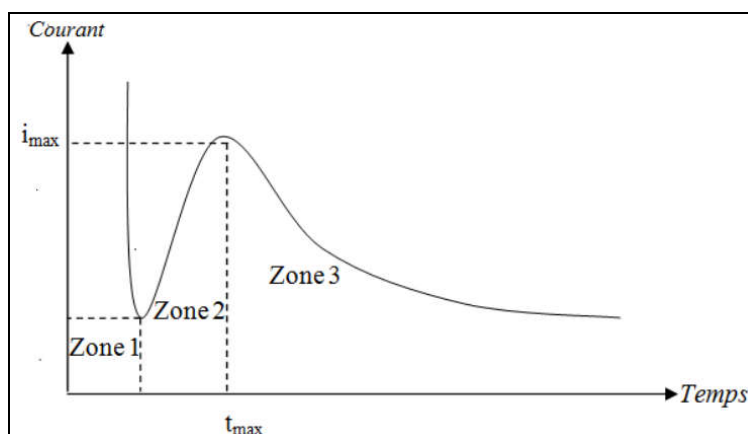


Figure II.4: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

La courbe chronoampérométrique permet également de déterminer la charge Q_a fournie par le système pour former le film, en supposant que toutes les réactions électrochimiques contribuent à sa formation. Cette charge s'obtient par l'intégration de la courbe $i = f(t)$, où i représente le courant et t le temps.

II.2.1.1.2. Appareillage et conditions expérimentales

Pour former la couche de PbO sur les alliages de Pb-x %Sn ($x = 0, 0,2, 1, 2, 5$), une cellule à trois électrodes a été utilisée. Le potentiel imposé était de 0,7 V par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ saturé, à une température de 25 °C pendant une durée de 2 heures.

II.2.1.1.2. Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est la technique la plus utilisée en électrochimie. Elle présente l'avantage unique de permettre à la fois l'élaboration d'un matériau et sa caractérisation[228,229]. Cette méthode est également précieuse pour l'étude des mécanismes des réactions d'oxydoréduction sur les électrodes. En analysant la forme de la dépendance des

courbes à la vitesse de balayage, il est possible d'en déduire certaines caractéristiques des réactions, telles que leur réversibilité ou l'intervention d'espèces adsorbées. De plus, cette technique permet d'établir les limites du potentiel de fonctionnement réversible.

II.2.1.2.1. Principe

La voltampérométrie cyclique est défini comme une méthode transitoire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t \quad (\text{II.4})$$

E: Potentiel de l'électrode indicatrice (en Volt)

E_i : Potentiel initial appliqué à l'électrode.

v : Vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (en V/s)

t : Temps (s)

Le principe fondamental de la voltampérométrie repose sur l'obtention d'une réponse (courant) à une excitation (potentiel) qui provoque la réaction électrochimique souhaitée. Cette opération s'effectue en réalisant un balayage de potentiel. Dans cette méthode, la diffusion constitue le seul mode de transport mis en jeu pour les substances électroactives, tandis que la migration est assurée par un électrolyte support. Cette technique permet ainsi d'étudier les processus électrochimiques en contrôlant précisément les conditions expérimentales.

On obtient ainsi un voltampérogramme cyclique caractéristique des propriétés d'oxydoréduction du matériau étudié [230,231].

La voltampérométrie cyclique permet d'évaluer le degré de réversibilité d'un processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme), ainsi que ses principales caractéristiques, sont représentées dans la figure II.5.

Les Principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

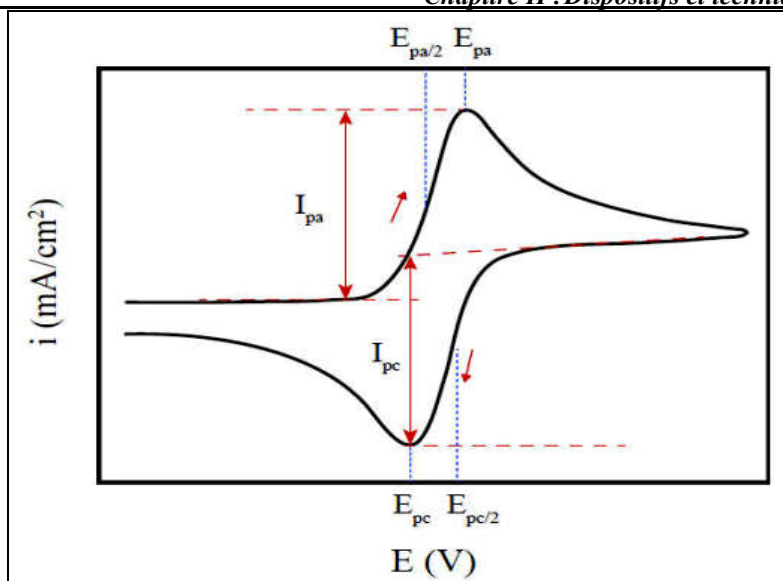


Figure II.5 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

II.2.1.2.2. Appareillage et conditions expérimentales

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N, contrôlé par le logiciel NOVA 2.1, permettant l'acquisition et l'exploitation des résultats obtenus. Le balayage de potentiel a été effectué entre -1,2 V et 0,7 V par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ saturé, avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Un total de 50 cycles de charge-décharge a été réalisé pour chaque alliage.

II.2.1.3. Voltampérométrie linéaire (VL)

La voltampérométrie linéaire est une technique électrochimique stationnaire couramment utilisée dans l'étude de la dégradation des matériaux.

II.2.1.3.1. principe :

Le principe de cette technique consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E au système étudié et à mesurer sa réponse en courant I. La vitesse de balayage en potentiel utilisée doit être suffisamment faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire. Cette méthode permet de déterminer avec précision les paramètres électrochimiques d'un métal en contact avec un électrolyte, notamment :

- La vitesse instantanée de corrosion (i_{corr})
- Le potentiel de corrosion (E_{corr})
- Les pentes de Tafel
- La résistance de polarisation (R_p)
- Les courants limites de diffusion[232]

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c , une représentation logarithmique de la densité de courant est généralement préférable. En effet, elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée.

Dans le cas d'une surtension anodique i_a , on aura donc :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta_a\right) \quad (\text{II.5})$$

Avec:

i : Densité de courant (A/cm²)

i_0 : Densité de courant d'échange (A/cm²)

α : Coefficient de transfert de charge (sans unité)

z : Nombre d'électrons transférés dans la réaction d'électrode (sans unité)

F : Constante de Faraday (environ 96485 C/mol)

R : Constante des gaz parfaits (environ 8.314 J/(mol·K))

T : Température absolue (en Kelvin)

η_a : Surtension anodique (V)

Et pour une surtension i_c cathodique :

$$i = i_c = i_0 \exp\left(-\left(1 - \alpha\right) \frac{zF}{RT} \eta_c\right) \quad (\text{II.6})$$

i : courant (intensité du courant),

i_c : courant cathodique (intensité du courant cathodique) ,

i_0 : courant d'échange (intensité du courant d'échange),

η_c : surtension cathodique,

Dans les relations (II.5) et (II.6) on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\begin{cases} \beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \\ \beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha)zF} \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

On a dans ce cas :

$$\begin{cases} \eta_a = \beta_a \ln\left(\frac{i_a}{i_c}\right) \\ \eta_c = \beta_c \ln\left(\frac{i_c}{i_a}\right) \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log(i_a) = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \log(i_0) \quad (\text{II.9})$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log(i_c) = -\frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \log(i_0) \quad (\text{II.10})$$

Les relations (II.9) et (II.10) sont les *droites de Tafel* anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer suivante [233]:

$$i = i_0 \left[\exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \eta_a\right) - \exp\left((1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta_c\right) \right] \quad (\text{II.11})$$

Dans laquelle α est le coefficient de transfert de charge dans le processus d'activation.

La représentation de $\log_{10}|i|$ en fonction du potentiel E est couramment utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques i_0 , β_a (coefficient de Tafel anodique) et β_c (coefficient de Tafel cathodique). L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique (équations II.9 et II.10), correspondant aux conditions $|i_a| = |i_c| = |i_0|$ avec des surtensions h_a et h_c nulles ($E = E_{\text{rev}}$), permet une détermination graphique directe de la densité de courant d'échange à l'équilibre[234].

Cette méthode s'appuie sur une analyse des domaines de linéarité :

- Domaine anodique : comportement linéaire pour les surtensions positives
- Domaine cathodique : comportement linéaire pour les surtensions négatives

Le diagramme schématisé dans la Figure II.6 révèle que l'extrapolation des portions linéaires des courbes de Tafel jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} permet d'obtenir :

1. La densité de courant de corrosion i_{corr} (en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) par projection verticale[235].

2. Les coefficients de Tafel β_a et β_c via les pentes respectives des droites anodique et cathodique.

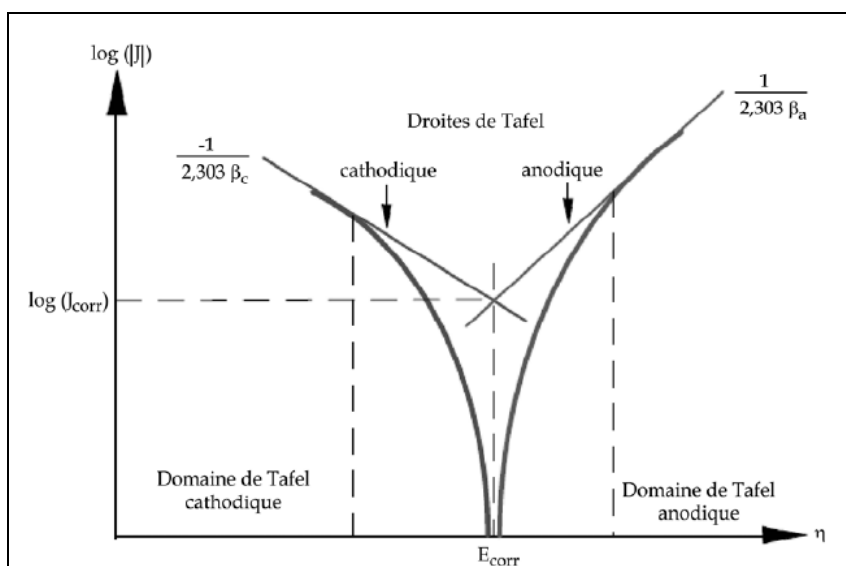


Figure II.6: Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semi logarithmique) et des droites de Tafel.

II.2.1.3.2. Appareillage et conditions expérimentales

La voltamétrie linéaire a été réalisée selon un protocole standardisé impliquant un balayage de potentiel de l'électrode de travail entre -1,2 V et 0,7 V (vs. électrode de référence Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ saturé) à une vitesse de 10 mV·s⁻¹, dans une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) 0,5 M maintenue à 25 °C.

II.2.1.4. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique couramment utilisée pour analyser en détail les mécanismes impliqués dans les processus de corrosion[236,237]. Cette méthode repose sur l'application d'un signal sinusoïdal de faible amplitude, permettant de mesurer la réponse du système à différentes fréquences. Dans ce contexte, la plage de fréquences étudiée est généralement comprise entre 10⁻⁴ Hz et 10⁶ Hz [204].

II.2.1.4.1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), également appelée mesure d'impédance en courant alternatif (CA), partage des fondements théoriques communs avec les

techniques de polarisation en courant continu (CC). Son principe repose sur l'analyse de la relation courant-potentiel via une excitation électrique périodique[238]:

$$E_t = E \sin(\omega t) \tag{II.12}$$

Généralement, l'amplitude de la perturbation du potentiel est suffisamment faible pour que la réponse du système se comporte comme un circuit électrique linéaire figure II.7.

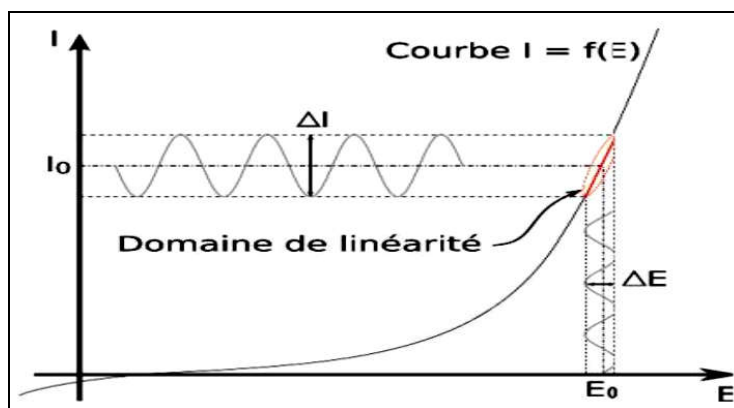


Figure II.7: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [239].

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ se calcule pour chaque fréquence est un nombre complexe [240].

$$Z = Z_{rs} + j Z_{tm} \text{ ou } Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = |Z| \exp j\varphi = \frac{\Delta E}{\Delta I} (\cos \varphi + j \sin \varphi) \tag{II.13}$$

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) utilise principalement deux types de représentations graphiques pour analyser le comportement d'une interface métal-électrolyte en corrosion (Figure II.8) :

$$Z(\omega) = R_e + 1/[(1/R_t) + j C_d \omega] \tag{II.14}$$

$Z(\omega)$ est tracé sur la figure II. 8: (b) selon le formalisme de Nyquist le plan complexe ($-ImZ$, ReZ) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée, aussi ces diagrammes permettent d'extraire les paramètres R_e (résistance de l'électrolyte) et R_t (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de C_d (capacité

de la double couche). Dans la figure II.8 : (c), un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme [241].

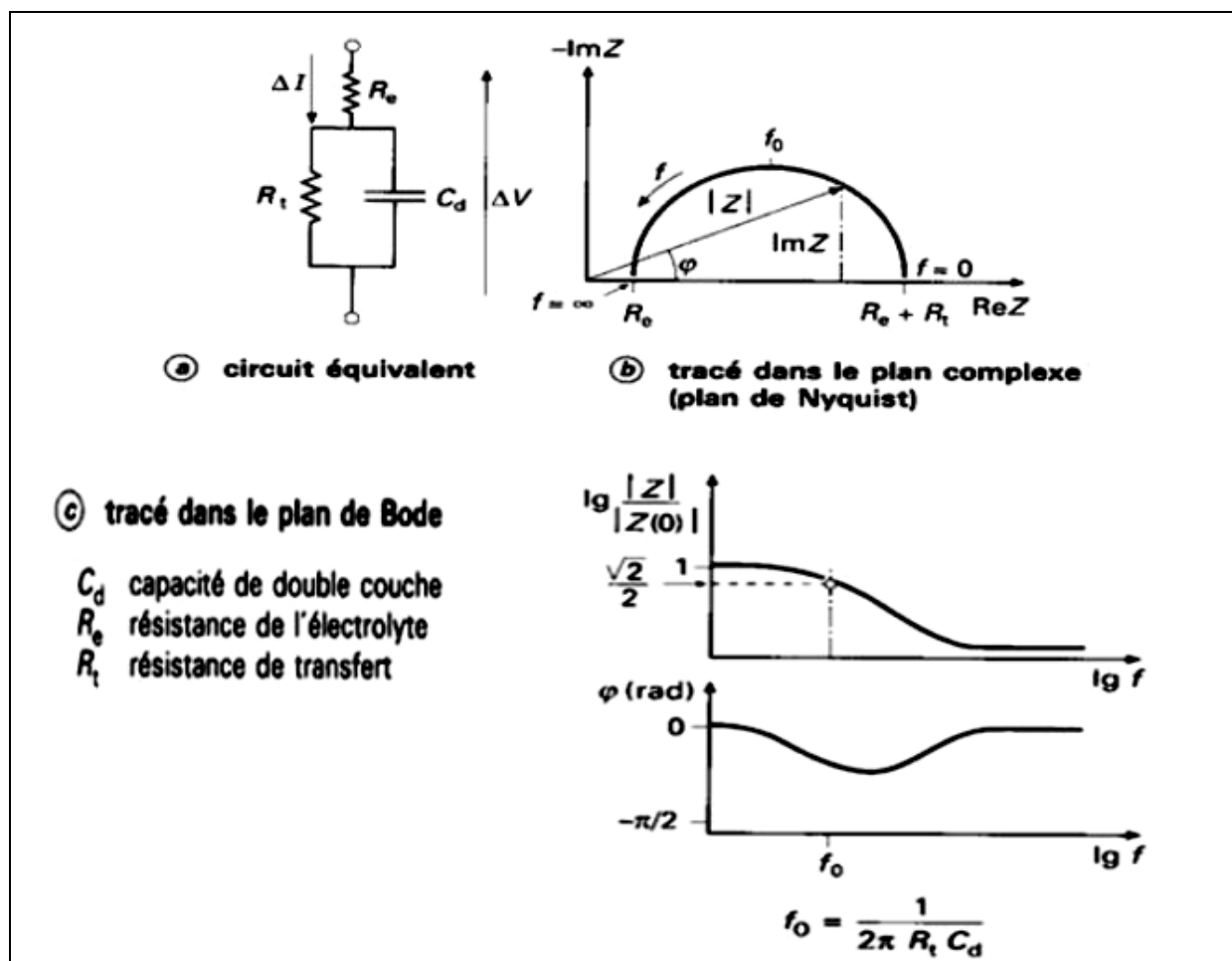
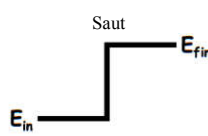
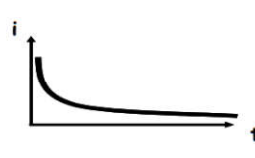
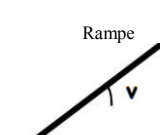
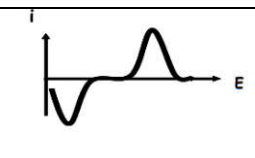


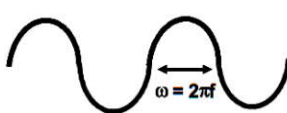
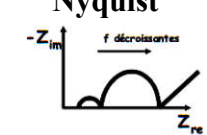
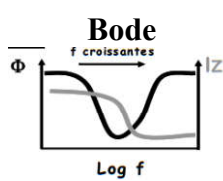


Figure II.8: Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique [7].

II.2.1.4.2. Conditions d'enregistrement

Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT302N équipé d'un module FRA32M pour la spectroscopie d'impédance. Les diagrammes de Nyquist et Bode ont été enregistrés dans une gamme de fréquences de 100 kHz à 100 mHz, avec une amplitude de perturbation de 10 mV. Toutes les expériences ont été effectuées à une température ambiante.

Tableau II.2: Tableau récapitulatif des différentes techniques transitoires [234].

Nom de la technique	Forme du signal impose $E = f(\text{temps})$	Réponse		Méthode	
		graphique	Quantité déterminée		
Chronoampérométrie			$I = f(t)$	Impulsion	
Voltampérométrie	linéaire			$I = f(E, \frac{dE}{dt})$	Balayages
	cyclique				
Impédance	<p>Excitation Sinusoïdale</p> 	<p>Nyquist</p> 	$Z = f(\omega)$	Modulation	
		<p>Bode</p> 			

II. 2. 1. 5. Mesure du photocourant

II. 2. 1. 5. 1. Principe de la mesure

Cette technique est basée sur la détection d'un courant généré après irradiation de l'échantillon à l'aide d'une source de la lumière monochromatique où l'absorption des photons incidents génère des paires électron-trou. Le déplacement de ces porteurs est à l'origine du photocourant (Figure II.9)

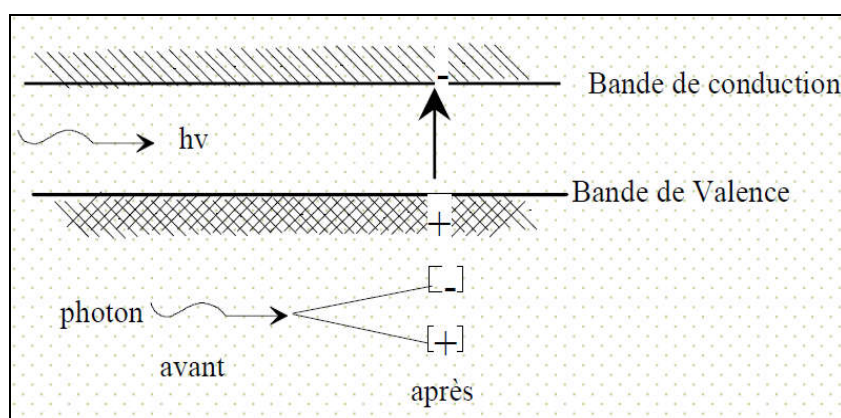


Figure II.9 : Principe de la photoconductivité

II.2.1.5.2. Conditions d'enregistrement

La réponse photoélectrochimique des couches de PbO formées sur les alliages Pb-x% Sn ($x = 0 ; 0,2 ; 1 ; 2 ; 5$) a été évaluée dans des conditions standardisées. Une cellule électrochimique à trois électrodes, immergée dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) 0,5 M, a été utilisée. L'illumination a été assurée par une lampe de lumière blanche, avec des cycles d'irradiation de 30 secondes, suivis de 3 minutes d'obscurité. Ce protocole permet une mesure précise du photocourant généré, tout en évitant les effets de charge thermique. L'ensemble du dispositif expérimental, incluant les électrodes et l'électrolyte, était identique à celui employé lors de la formation initiale des couches de PbO, garantissant ainsi la cohérence des mesures. La température a été maintenue constante à $25 \pm 0,5$ °C pour assurer la reproductibilité des résultats. Cette méthodologie rigoureuse vise à quantifier l'efficacité de séparation des porteurs de charge à l'interface PbO/électrolyte, paramètre crucial pour évaluer la stabilité et les performances des anodes en milieu acide sulfurique.

II.2.1.6. Mesure de Mott Schottky

L'analyse de Mott Schottky a souvent été utilisée pour étudier les propriétés électroniques du film passif formé sur les métaux en mesurant la capacité de l'électrode en fonction du potentiel E. Comme la capacité de la couche de charge d'espace, C_{SC} , est beaucoup plus faible que celle de la couche de Helmholtz de fréquence plus élevée, la distribution des charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte peut souvent être déterminée en mesurant la capacité de la couche de charge d'espace (C_{SC}) en fonction du potentiel E de l'électrode. Le tracé de Mott Schottky exprime la relation entre la capacité de charge d'espace C_{SC} , d'un semi-conducteur de type n et le potentiel de formation du film E comme (voir l'équation (I.23)).

II.2.1.6.2. Conditions d'enregistrement

Les mesures des Mott-Schottky des films anodiques formés sur le Pb pur et les alliages PbSn à 0,7 V enregistrés à 237 Hz avec un taux de 10 mV/s.

II.2.2. Les techniques de caractérisation physico-chimique

Pour l'analyse des caractéristiques structurales, morphologiques, topographiques et semi-quantitatives de la composition chimique du monoxyde de plomb, nous utilisons les méthodes suivantes :

II.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) [242] est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux. Cette technique permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon [243].

II.2.2.1.1. Principe

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et à enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon (Figure II.10).

Les rayons réfléchis sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractogramme enregistré (Figure II.11). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance inter-planaire, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction[244] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{II.15})$$

Où

θ : l'angle entre le faisceau incident (ou faisceau réfléchi) et les plans des atomes,

d_{hkl} : distance entre les plans,

λ : Longueur d'onde des rayons X,

n : Nombre entier positif (sauvant égal à 1).

À partir des spectres de rayons X, il est possible d'obtenir des informations sur la cristallographie de l'échantillon, de déterminer sa composition chimique, de caractériser son état de contrainte, d'évaluer son taux de cristallinité et de mesurer la taille des cristallites (ou

la taille des grains). La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, selon la formule classique de Scherrer [245] :

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.16})$$

Où :

D: Taille moyenne des cristallites (nm),

β : Largeur à mi hauteur du pic de diffraction considérée Comme représenté sur la Figure II.12.

θ : Position angulaire (angle de Bragg).

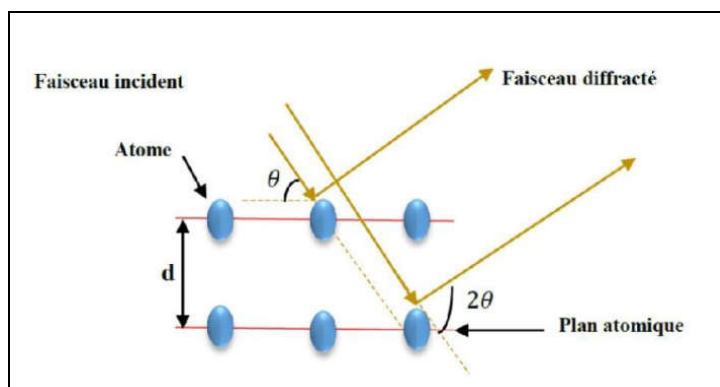


Figure II.10: Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h, k et l.

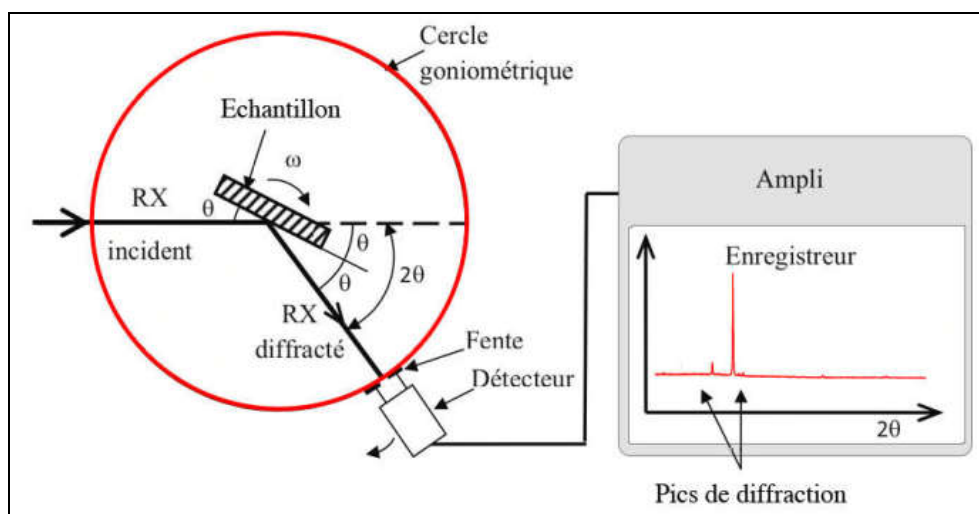


Figure II.11: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant de rayons X

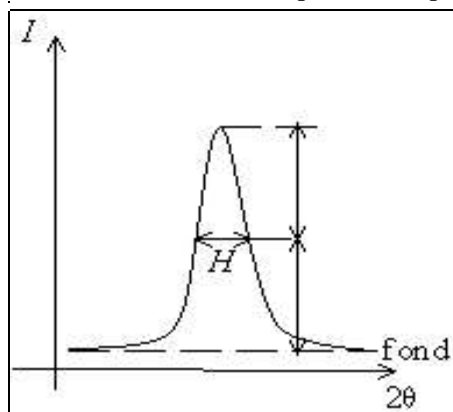


Figure II.12 : Largeur à mi-hauteur β d'un pic de diffraction des rayons X.

II.2 2.1.2. Appareillage et conditions expérimentales

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens X-ray Bruker D4, comme représenté sur la Figure II.13, en utilisant la géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ scans). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation K_{α} du cuivre ($\lambda = 0,154056$ nm), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 20 mA. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 10° et 70° .



Figure II.13: Schéma de dispositif de DRX (D4 ENDEAVOR)

II.2.2.1.3. Programme expérimental d'analyse de données

Le logiciel HighScore Plus de traitement des résultats DRX est l'un des programmes d'analyse des données de diffraction des rayons X, utilisant des bases de données contenant de nombreuses informations sur différentes structures cristallines. HighScore Plus (Figure II.14) peut comparer les données fournies par les diffractogrammes de l'échantillon étudié avec celles de ses bases de données. Il propose ainsi la structure cristalline la plus cohérente ainsi que sa concentration.

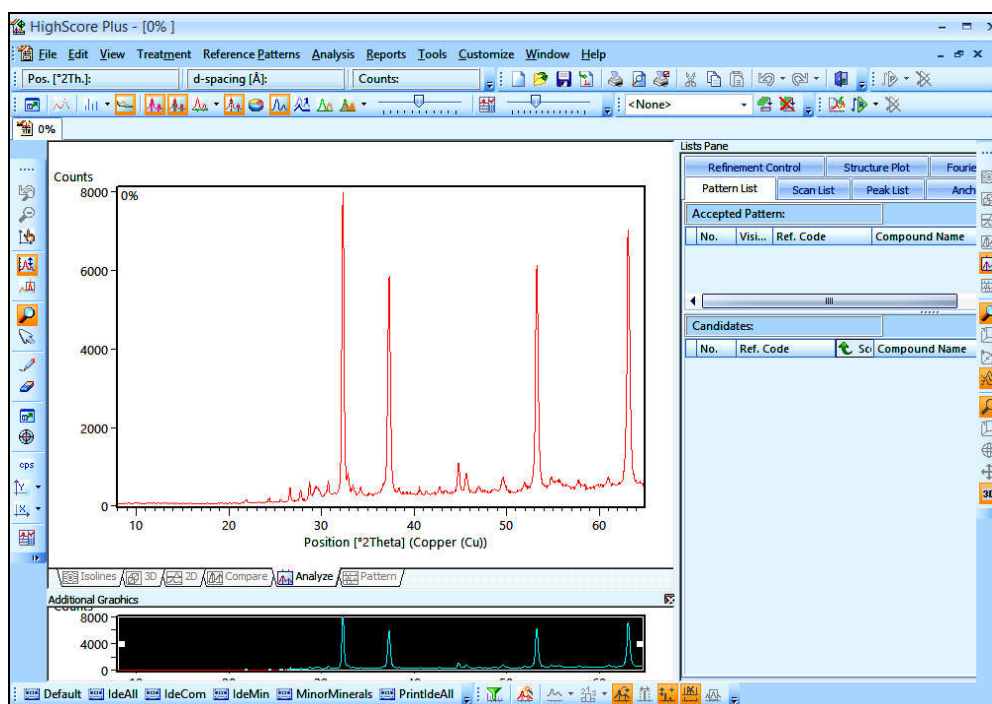


Figure II.14 : Interface du logiciel de HighScore Plus

II.2.2.2. Microscope optique

La microscopie optique permet de caractériser les microstructures, notamment leur texture, la taille des grains et les phases cristallines distinctes.

II.2.2.2.1. Principe

Le microscope optique utilise un système de lentilles pour produire une image agrandie de l'échantillon à observer (Figure II.15). L'objet à examiner est placé devant la première lentille, appelée « objectif ». Lorsque l'objet est situé au-delà de la distance focale de l'objectif, une image réelle, inversée et de taille différente se forme. Si l'objet se trouve à une distance inférieure au double de la distance focale, l'image obtenue est agrandie par rapport à l'objet.

La deuxième lentille, appelée « oculaire », est positionnée de manière à ce que l'image formée par l'objectif se situe dans son plan focal.

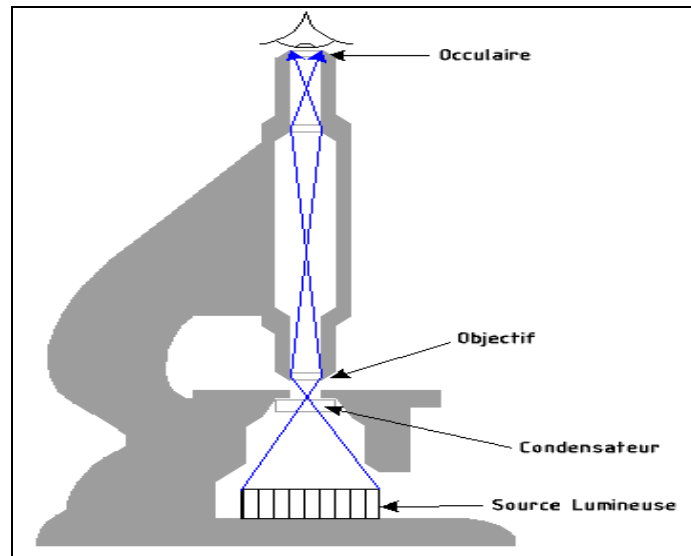


Figure II.15: Principe du microscope optique

II.2.2.2.2. Appareillage et conditions expérimentales

La microstructure des matériaux s'étudie au microscope optique après polissage de l'échantillon et attaque chimique. Le microscope optique utilisé dans cette étude est de modèle NMM-820TRF (figure II.16), équipé d'une caméra TOUPCAM (UCMOS08000KPB) pilotée par le logiciel ToupView (figure II.17).



Figure II.16: Microscope optique Model NMM-820TRF, équipé d'une caméra TOUPCAM (UCMOS08000KPB)

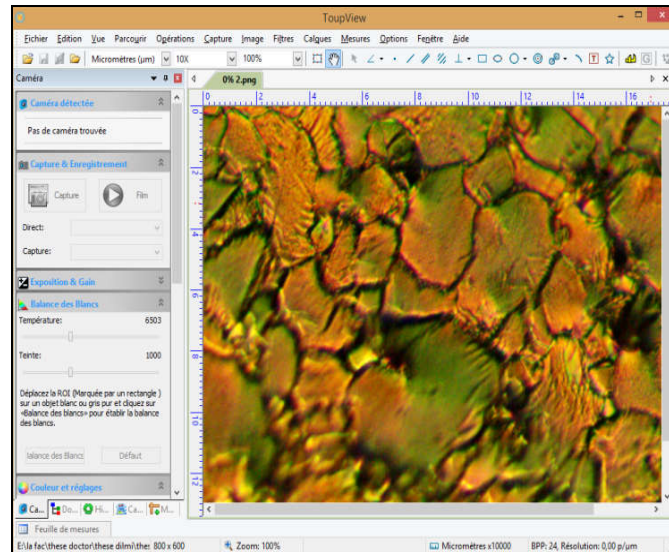


Figure II.17: Interface du logiciel de ToupView

II.2.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est surtout utilisé dans le domaine de la recherche. Un MEB permet d'observer la topographie de surface d'échantillons massifs en balayant cette surface à l'aide d'une sonde (ici un faisceau électronique) et en analysant les informations obtenues.

- Il permet de visualiser les échantillons en 3 dimensions.
- Il donne des informations sur les relations entre les différentes structures du tissu.
- On peut également obtenir une image de la composition du matériau étudié.
- Il permet l'observation d'objets macroscopiques et microscopiques.

II.2.2.3.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB, ou en anglais SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une résolution très élevée, allant de 0,4 nm à 10 nm, dépassant ainsi largement celle de la microscopie optique.

Un MEB est essentiellement composé : (a) d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, (b) d'un porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions, (c) de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide (figure

II.18.b). Son principe, issu des travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930 [246,247], est basé sur l'interaction électrons-matière.

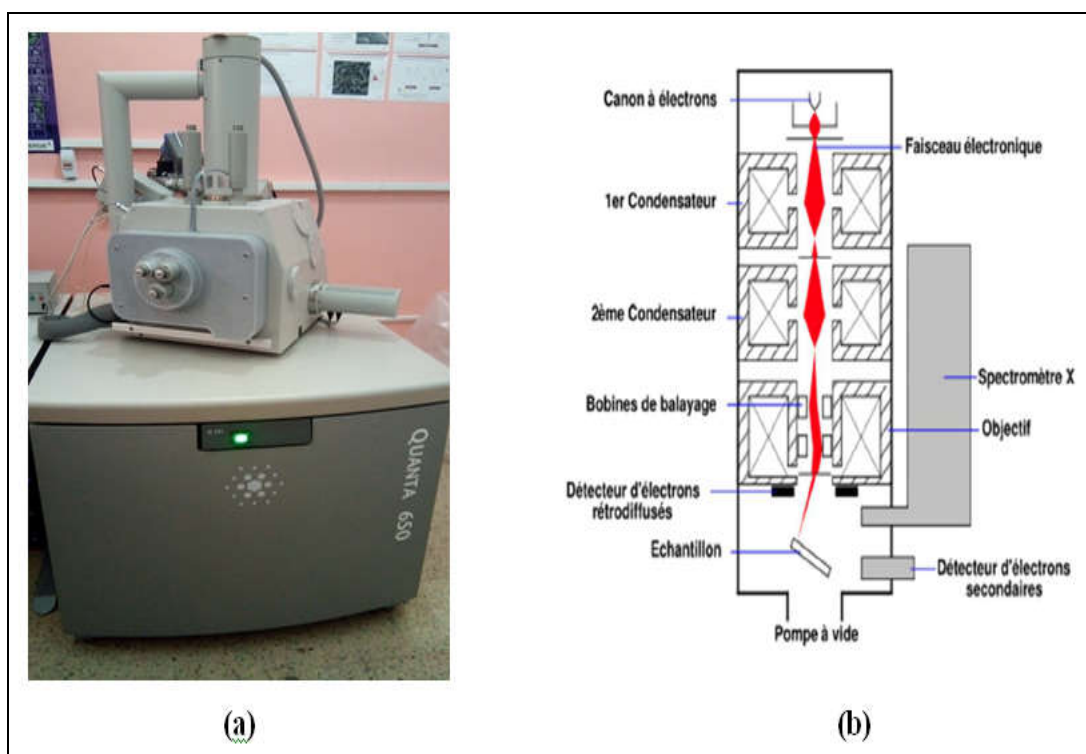


Figure II.18: (a) Microscopie électronique à balayage utilisé (b) Schéma approximatif d'un microscope électronique à balayage .

II.2.2.3.2. Appareillage et conditions expérimentales

La morphologie des couches minces a été observée en vue plane par le microscope électronique à balayage FEI Quanta 650 FEG. La tension d'accélération utilisée était de 5 kV. Cette caractérisation a été réalisée à l'Université de Blida 1, au sein du Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée.

II.2.2.4. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

II.2.2.4.1. Principe

La microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) permet l'analyse chimique élémentaire d'un échantillon. Ce système analytique est couplé au microscope électronique à balayage (MEB). Son principe repose sur la détection des rayons X caractéristiques émis par l'échantillon sous bombardement d'un faisceau d'électrons focalisé[248].

La technique EDS présente un caractère semi-quantitatif car la détermination des concentrations élémentaires s'effectue par comparaison avec une base de données de

référence. Cette approche introduit des incertitudes puisque le logiciel utilise des spectres de calibration étalonnés dans des conditions expérimentales différentes (tension d'accélération, angle de prise de mesure, préparation des échantillons).

II.2.2.4.2. Appareillage et conditions expérimentales

Le microscope électronique du laboratoire est équipé d'un système de microanalyse EDS Bruker XFlash® 6|10 (Figure II.19). Cette caractérisation a été réalisée à l'Université de Blida 1, au sein du Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée.



Figure II.19: Appareil EDS BRUKER XFLASH 6/10.

II.3. Conclusion

Ce chapitre décrit les conditions d'élaboration et les différentes techniques expérimentales de caractérisation utilisées dans cette étude. Les méthodes électrochimiques (voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie) ont été employées pour analyser les mécanismes de croissance et la formation des couches d'oxyde de plomb. Les techniques de caractérisation structurale (DRX, MEB) et chimique (EDX) ont permis d'étudier les propriétés des couches de monoxyde de plomb (PbO) formées par chronoampérométrie. Dans la suite de ce travail, une étude électrochimique approfondie a été réalisée sur un substrat en alliage Pb-Sn pour analyser la cinétique de formation des oxydes de plomb.

CHAPITRE III:
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre a pour objectif principal de présenter l'étude du comportement des alliages binaires Pb-Sn (X%) ($X = 0, 0,2, 1, 2, 5$ % en poids) face à la corrosion dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M. Les propriétés semi-conductrices du monoxyde de plomb (PbO) sont étudiées à l'aide de méthodes physicochimiques, notamment des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires, ainsi que des méthodes de caractérisation de surface (DRX, MEB, EDX). Tous les résultats obtenus à partir des essais expérimentaux sont présentés sous forme de graphiques et de tableaux, puis analysés et discutés.

III.1. Observation de la microstructure des alliages PbSn par microscope optique.

La microstructure des alliages a été analysée au microscope optique après une préparation métallographique en deux étapes :

1. Préparation mécanique :
 - Polissage progressif avec des papiers abrasifs au carbure de silicium (SiC) de granulométrie décroissante.
 - Finition au polissage mécanique pour obtenir une surface "poli miroir" exempte de rayures.
2. Attaque chimique pour révéler la microstructure, selon le protocole suivant[95] :
 - Immersion dans un bain composé de :
 - 37 cm³ d'acide acétique glacial (99,7%)
 - 15 cm³ de peroxyde d'hydrogène (30%)
 - Durée : 30 secondes
 - Rinçage dans un bain d'acide acétique pur pendant 30 secondes
 - Attaque finale de 10 secondes dans une solution aqueuse contenant :
 - 250 g/L d'acide citrique
 - 100 g/L de molybdate d'ammonium

Cette procédure permet de mettre en évidence les différentes phases et structures (grains, joints de grains, précipités) caractéristiques de chaque alliage Pb-Sn étudié.

Les microstructures des alliages sont présentées sur la figure III.1 (a-e) : (a) Pb pur, (b) Pb-0.2 % Sn, (c) Pb-1 % Sn, (d) Pb-2 % Sn et (e) Pb-5 % Sn.

La microstructure présente une morphologie cellulaire composée d'une matrice riche en Pb entourée de joints de grains enrichis en Sn. Les grains présentent des dimensions variables comprises entre 61 et 81 μm . On observe une légère hétérogénéité granulométrique.

Les joints de grains riches en étain constituent les sites électrochimiquement les plus actifs des alliages Pb-Sn. Ces alliages développent généralement une corrosion uniforme sur la matrice riche en plomb, associée à une corrosion intergranulaire localisée au niveau des zones riches en étain (Figure III.1a).

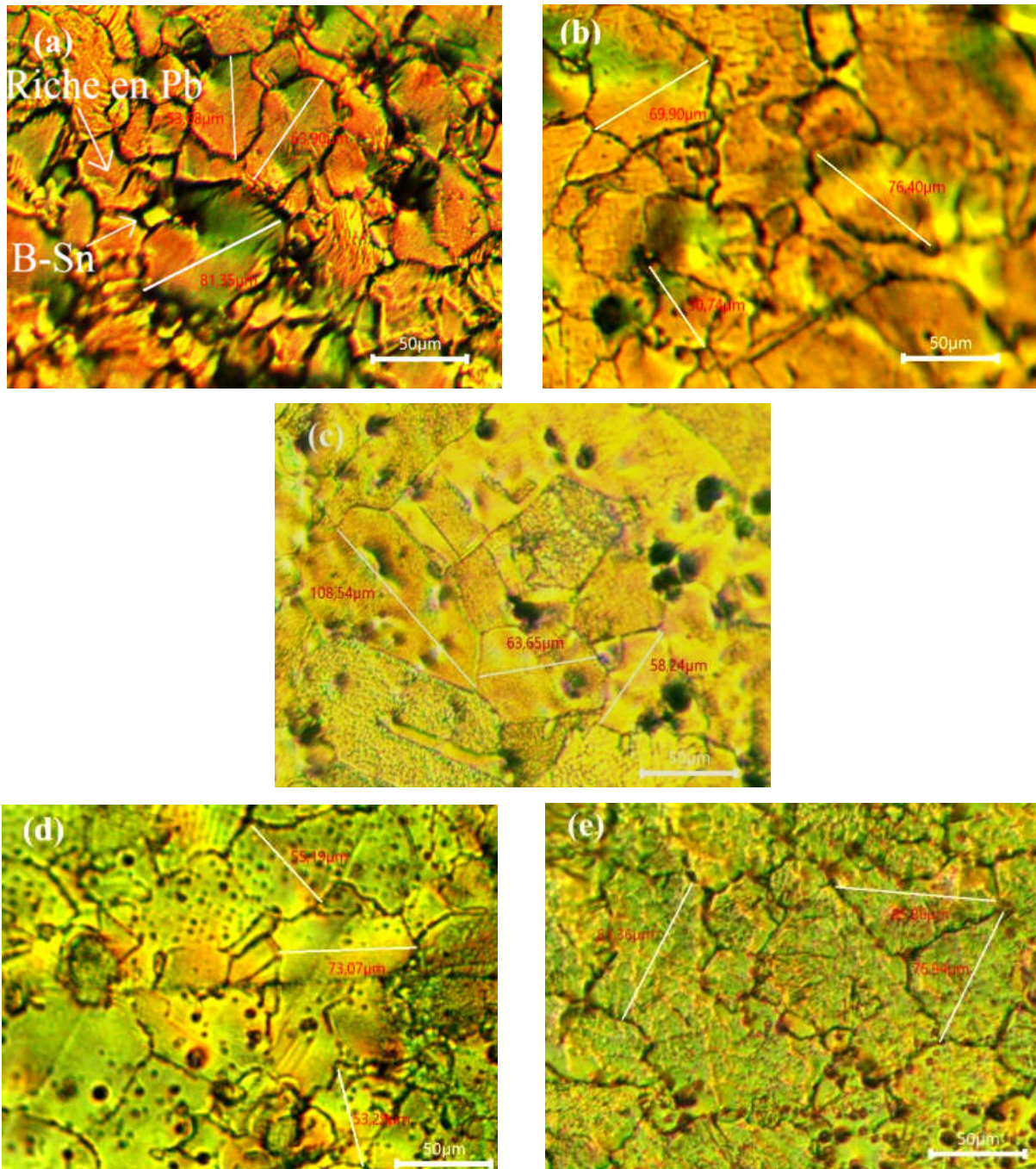


Figure III.1: Micrographies des alliages Pb (a), Pb-0,2 % Sn (b), Pb-1 % Sn (c), Pb-2 % Sn (d) et Pb-5 % Sn (e). Grossissement : 200x.

III. 2. Chronoampérométrie

La couche de PbO s'est formée sur les alliages Pb-Sn (X%) (X = 0 ; 0,2 ; 1 ; 2 ; 5 % en poids) pendant 2 heures dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M. Un montage à trois électrodes a été utilisé, avec un potentiel imposé de 0,7 V (vs Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ saturé) à 25 °C. Les résultats sont présentés sur la figure II.2.

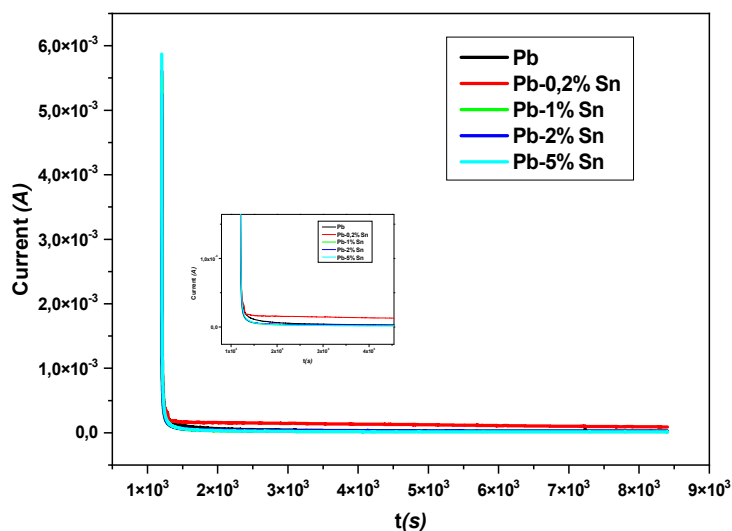


Figure III.2 : Courbes de chronoampérométrie obtenues lors de la formation de la couche PbO sur différents alliages à 0,7 V (vs Hg/Hg₂SO₄) dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M pendant 2 h.

D'après la figure III.2, on observe une diminution rapide du courant, attribuée à la passivation de la surface de l'alliage par la formation d'une couche isolante électriquement de PbSO₄. Cette couche protectrice agit comme une membrane sélective, empêchant la migration des ions SO₄²⁻ et Pb²⁺. Au cours du temps, le pH de la zone interfaciale entre la membrane et le substrat métallique atteint une valeur de 9, favorisant ainsi la formation de PbO via un mécanisme de dissolution-précipitation, comme illustré sur la figure III.3.

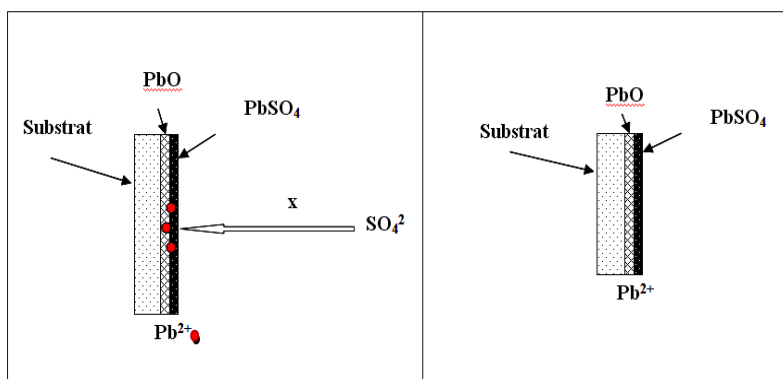


Figure III.3 : Mécanisme de formation de PbO dans l'acide sulfurique.

Les courants de passivation ne dépassent pas 50 μA pour tous les alliages. Les charges électriques correspondantes (exprimées en coulombs) sont présentées dans le tableau III.1 et illustrées sur la figure III.4.

Tableau III.1: Charges électriques (exprimées en coulombs) consommées lors de la formation de PbO pendant 2 h.

Alliages	La charge Q(c)
Pb	0.33596
Pb-0.2 % Sn	0.9459
Pb-1 % Sn	0.20117
Pb-2 % Sn	0.25781
Pb-5 % Sn	0.20463

L'histogramme de la figure III.4 révèle que la charge électrique la plus faible est consommée par l'alliage Pb-1 % Sn (0,20117 C, tableau III.1), confirmant l'effet protecteur optimal de l'étain à 1 % en masse. Ce phénomène s'explique par l'amincissement de la couche de corrosion formée. En deçà de 1 %, l'étain accélère la corrosion des alliages, comme en témoigne l'augmentation significative de Q pour Pb-0,2 % Sn. Au-delà de 1 %, les teneurs en étain (2 % et 5 %) n'apportent aucun avantage supplémentaire, ne justifiant pas leur utilisation industrielle en raison d'un surcoût non rentable.

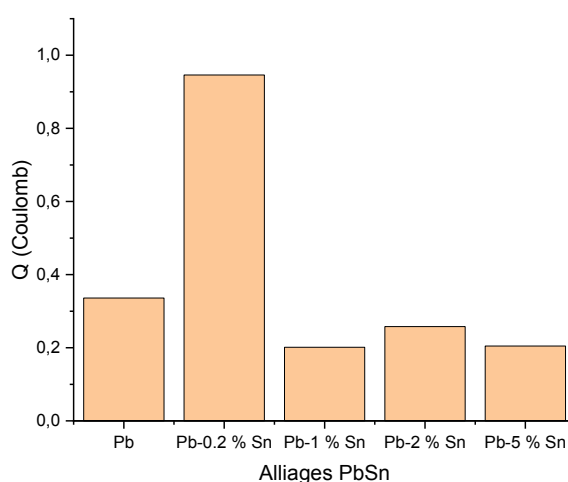


Figure III.4: Histogramme représentant les résultats de chronoampérométrie réalisés sur les alliages Pb-Sn (0 à 5 % Sn), dans une solution de H_2SO_4 0,5 M sous un potentiel imposé de 0,7 V (vs Hg/Hg₂SO₄) à 25 °C.

Le tableau III.1 révèle que les alliages à 1 % Sn (charge électrique : 0,2117 C) présentent une inhibition marquée de la corrosion. Cet effet protecteur persiste pour les teneurs supérieures en étain. En revanche, des teneurs inférieures à 1 % (ex. 0,2 % Sn) entraînent une diminution significative de la résistance à la corrosion, comme l'atteste l'augmentation de la charge électrique mesurée (0,9459 C).

III.3. Propriétés structurales, résultats des spectres de DRX

Pour caractériser la structure cristalline du monoxyde de plomb (PbO) formé sur les alliages Pb-Sn ($X = 0 ; 0,2 ; 1 ; 2 ; 5$ % en poids), une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée. La figure III.5 montre les spectres DRX des films de PbO élaborés par voie potentiostatique à 0,7 V/ECS dans une solution de H_2SO_4 0,5 M à 25 °C pendant 2 h.

Les spectres des échantillons étudiés sont traités par le logiciel HighScore Plus et sont illustrés sur la figure III.5.

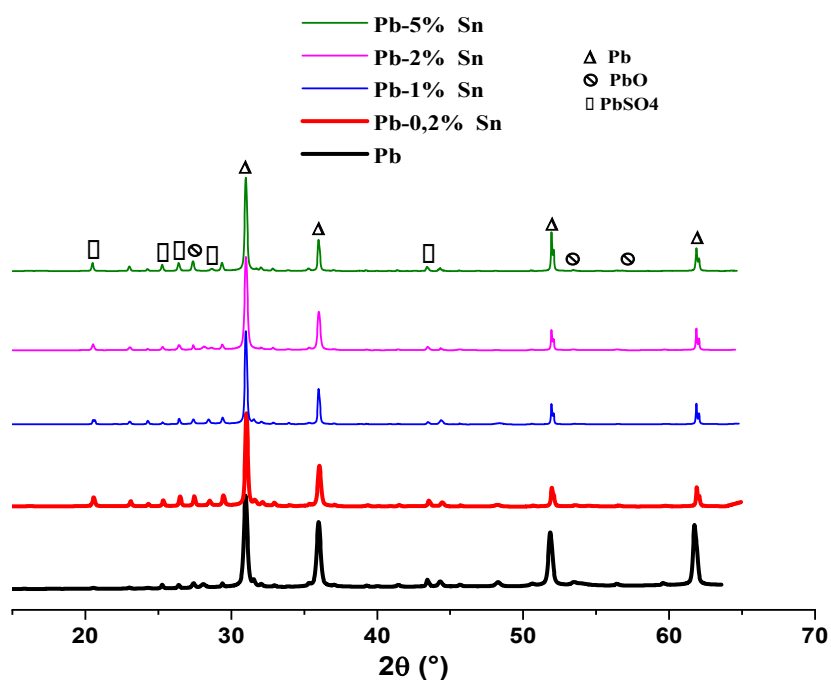


Figure III.5: Diagrammes XRD des films d'oxyde formés sur les alliages *Pb* et *PbSn* dans une solution de H_2SO_4 0,5 M sous un potentiel imposé de 0,7 V (vs Hg/Hg_2SO_4) à 25 °C.

Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) présentés sur la figure III.5 montrent que le film anodique formé sur les alliages Pb et Pb-Sn à 0,7 V dans une solution de H_2SO_4 0,5 M à 25 °C est principalement composé de PbO et $PbSO_4$. En raison de la faible épaisseur du film anodique, les rayons X pénètrent la couche de PbO et atteignent le substrat en plomb métallique, dont les raies de diffraction apparaissent également sur le spectre DRX. Les raies

caractéristiques de PbSO_4 et de $\alpha\text{-PbO}$ sont identifiées et référencées dans le tableau III.2, confirmant la coexistence de ces deux phases cristallines.

Tableau III.2: Extrait des spectres de diffraction des rayons X (DRX) des différents alliages.

Nom de pic	hkl	Valeurs exp							Valeurs de fiche A.S.T.M [248]
		2 θ (°)	d [Å]	Alliage					
				0%Sn	0.2%Sn	1%Sn	2%Sn	5%Sn	
				I[%]					
Pb	111	32.31	2.77018	100	3.46	1.88	1.92	3.3	100
	002	37.3185	2.40964	71.61	1.47	0.91	0.72	1.25	50.3
	022	53.186	1.72219	65.01	1.24	14.34	13.9	1.07	34.5
	113	63.0876	1.47242	81.8	0.25	0.2	15.51	0.19	39.9
PbO	111	28,7528	3,10497	5,06	4,79	4,1	2,63	1,84	100
	311	54,7871	1,67559	2,59	0,3	0,44	0,68	0,26	16
	222	60,9303	1,52054	2,83	0,5	0,25	0,69	0,27	11
PbSO ₄	021	26,6053	3,35052	4,4	10,68	6,31	5,1	8,56	27
	210	27,7408	3,2159	3,7	10,49	4,47	5,76	10,36	53
	121	29,4229	3,03577	3,42	10,66	6,39	1,3	8,78	88
	212	42,7756	2,11402	2,17	0,25	0,17	0,26	0,22	100

III. 4.Observation des surfaces de couche PbO avec microscope électronique à balayage MEB

Après l'étude électrochimique que nous avons réalisée précédemment, grâce à laquelle nous avons obtenu des courbes graphiques et pour enrichir le sujet étudié, nous avons constaté la nécessité d'étudier l'échantillon de laboratoire à travers une étude morphologique au microscope électronique à balayage, ce qui nous a donné des résultats dont le résumé est donné dans la figure III.6 suivante. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'analyser la morphologie de surface des échantillons. La figure III.6 présente un cliché MEB de la couche de monoxyde de plomb (PbO) formée dans une solution de H_2SO_4 0,5 M après 2 h d'oxydation à 0,7 V/ECS.

La morphologie des couches minces a été observée en vue plane par le microscope FEI QUANTA 650 (Figure II. 18. a). La tension d'accélération est de l'ordre de 5 kV.

Nous observons des gros cristaux prismatiques de PbSO_4 finement interconnectés chez les alliages Pb-0.2% Sn. Nous pouvons observer également des petits cristaux ronds appelés également rock-like. Les cristaux de PbSO_4 de la couche obtenue sur le plomb pur sont superficiellement gravés. Il est à noter que le PbO sous la membrane de PbSO_4 est instable dans ce type d'électrolyte et il se transforme spontanément en sulfate de plomb. L'étain au-delà de 0.2% amincisse la couche ainsi obtenue ce qui diminue le taux de PbSO_4 .

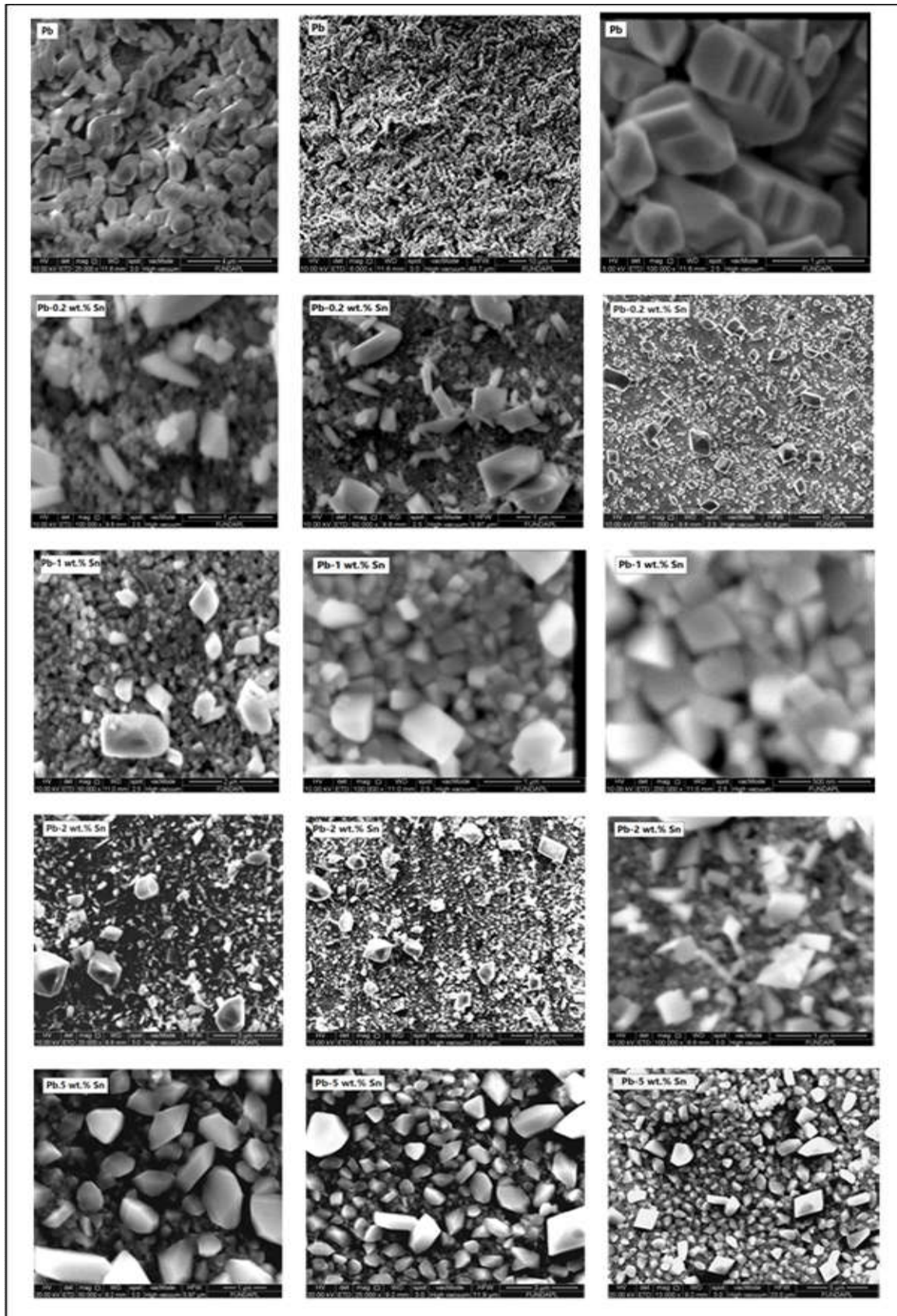


Figure III.6 : Micrographies MEB des couches formées par chronoampérométrie sur les alliages Pb-Sn (0 à 5 % Sn) à 0,7 V dans H_2SO_4 0,5 M.

III.5. Caractérisation élémentaire des couches PbO avec énergie dispersive des rayons X (EDX)

Le microscope électronique à balayage utilisé est équipé d'un système de microanalyse EDX de type Bruker XFlash 6/10 (figure II.19). Cette caractérisation a été réalisée à l'université de Blida 1 (laboratoire du Fondamental et Appliqué).

La technique de spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (EDX) a été utilisée pour l'analyse élémentaire de la composition chimique des couches formées sur les alliages Pb-Sn : Pb-0 % Sn (a), Pb-0,2 % Sn (b), Pb-1 % Sn (c), Pb-2 % Sn (d) et Pb-5 % Sn (e) dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M, présentés dans la figure III.7. L'analyse a été réalisée en mode ponctuel.

Le tableau III.3 présente les données issues des spectres EDX de la figure III.7. On y observe des signaux significatifs correspondant aux éléments majeurs de la composition chimique : oxygène, plomb et soufre, constituants principaux des phases PbO et PbSO₄. Leurs concentrations sont exprimées en pourcentages massique et atomique.

Des impuretés telles que le carbone sont également détectées, résultant soit de l'utilisation d'un support carboné pour le porte-échantillon, soit de résidus de polissage mécanique avec du papier abrasif au SiC.

La présence d'arsenic, élément non essentiel, s'explique par la contamination du plomb « pur » fourni par l'Entreprise Nationale des Produits de l'Électrochimie (ENPEC-Sétif). Celui-ci ajoute 0,12 % d'arsenic lors du moulage pour induire un durcissement structural des alliages Pb-Sb, conformément aux anciens procédés de fabrication des accumulateurs au plomb.

Enfin, seul l'alliage Pb-5 % Sn présente un signal détectable d'étain, avec une concentration atomique nettement inférieure à celle des autres éléments.

Tableau III.3 : Données collectées des spectres EDX des films d'oxyde formés sur les alliages Pb- X% Sn (X=0, 0.2, 1, 2, 5 % en poids) à 0,7V dans 0,5MH₂SO₄ à 25°C.

Alliage Elément	Pb	Pb-0.2% Sn	Pb-1% Sn	Pb-2% Sn	Pb-5% Sn
O	58.97	61.13	61.30	54.31	58.91
Pb	18.87	10.22	9.29	11.74	11.40
S	14.39	12.69	9.76	9.79	6.98
As	3.10	3.13	3.09	2.82	4.08
C	14.66	12.83	16.56	21.34	14.89
Sn	0	0	0	0	3.74

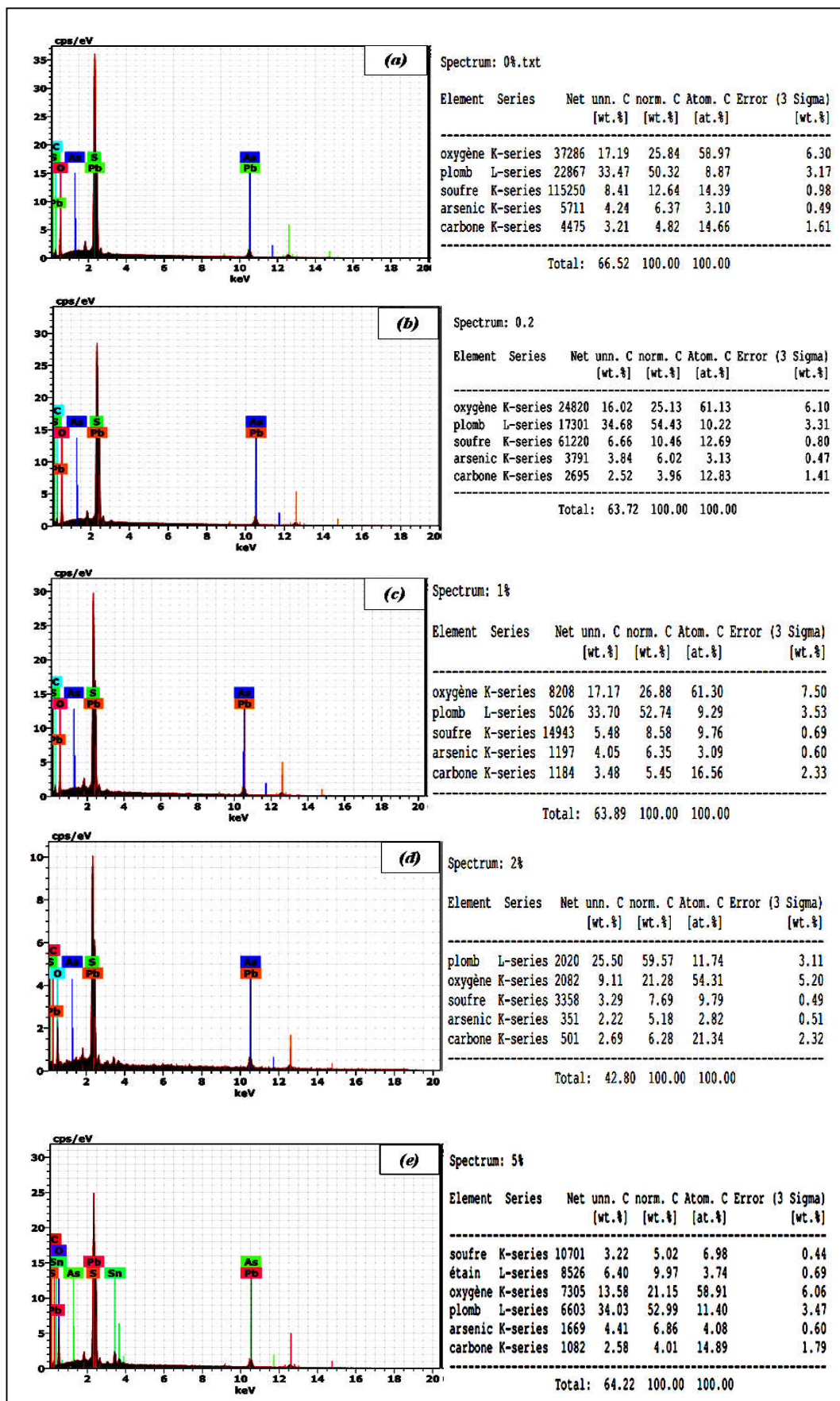


Figure III.7: Spectres d'EDX des films d'oxyde formés sur les alliages Pb- X% Sn (X=0, 0.2, 1, 2, 5 % en poids) à 0,7V dans 0,5M_{H2SO4} à 25°C.

III.6. Voltampérométrie Cyclique

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N piloté par le logiciel NOVA 2.1.5, permettant l'acquisition et l'exploitation des résultats obtenus. Avant le balayage, le potentiel de l'électrode est maintenu à -1,2 V par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ saturé, afin de réduire les impuretés dans l'électrolyte et d'évacuer les résidus de polissage par dégagement d'hydrogène.

La rampe de potentiel est réalisée en balayant de manière cyclique entre -1,2 V et 0,7 V (domaine de formation du système d'électrodes Pb/PbO/PbSO₄/H₂SO₄/H₂O) avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Cinquante cycles de charge-décharge ont été réalisés pour chaque alliage. Cette procédure vise à étudier le caractère irréversible des processus de formation et de réduction du PbO, tout en se rapprochant des conditions opérationnelles réelles d'un accumulateur au plomb.

Les résultats sont présentés selon deux approches :

- l'influence du nombre de cycles (1^{er}, 5^e, 10^e, 20^e et 50^e cycle) pour chaque alliage
- l'influence de la teneur en étain après un même nombre de cycles.

1. l'influence du nombre cycles

Les voltammogrammes relatifs à chaque alliage Pb, Pb-0,2 % Sn, Pb-1 % Sn et Pb-2 % Sn sont tracés sur la figure III.8 après le 1^{er}, 5^e, 10^e, 20^e et 50^e cycle.

Prenons comme exemple le voltammogramme caractéristique du plomb pur au premier cycle : lors du balayage anodique (de -1,2 V à 0,7 V), on observe un pic anodique intense à -0,889 V, correspondant à l'oxydation du Pb selon la réaction :



Suivit d'une réaction chimique donnant formation au PbSO₄ comme suit :



Cette couche de PbSO₄ agit comme une membrane inhibitrice, empêchant le contact entre les ions Pb²⁺ et SO₄²⁻, ce qui stoppe l'oxydation du substrat métallique. Une réaction complexe se produit ultérieurement, conduisant à la formation de PbO grâce à l'augmentation du pH local entre le substrat et la membrane. Cette couche de PbO progresse graduellement avec l'élévation du potentiel, passivant ainsi l'électrode.

Lors du balayage inverse (sens cathodique) après atteinte de 0,7 V, le PbO instable en présence de plomb et d'acide sulfurique se convertit en PbSO₄. Ce dernier subit une réduction électrochimique en plomb spongieux à un potentiel de -1,196 V. Cette réaction partiellement

irréversible laisse une fraction de PbO non convertie, dont la quantité s'accumule au fil des cycles.

Il en résulte une augmentation progressive de la résistance de la couche Pb/PbO/PbSO₄, traduisant une passivation accrue. Après le premier cycle, on observe clairement une diminution du courant de passivation, phénomène attribuable à ce mécanisme.

Le même caractère est remarqué chez l'alliage Pb-0.2% Sn. A 1% Sn, le courant de passivation est nettement plus grand que celui de Pb pur et 0.2% Sn et le courant de réduction est plus petit. La couche formée est plus conductrice dû probablement au changement des propriétés physico-chimiques de la couche Pb/PbO/PbSO₄. Nous constatons encore que le courant dans le domaine de passivation jusqu'à 0.7 V, a une légère augmentation.

Au-delà de 1% Sn, le courant anodique et le courant de passivation sont nettement plus grands que ceux des alliages précédents et que le courant cathodique est plus petit et reste presque constant après cyclage. Ceci donne signe de la bonne utilisation de l'étain pour la diminution des quantités de PbO et PbSO₄ de la couche de passivation mais à des teneurs plus de 1%.

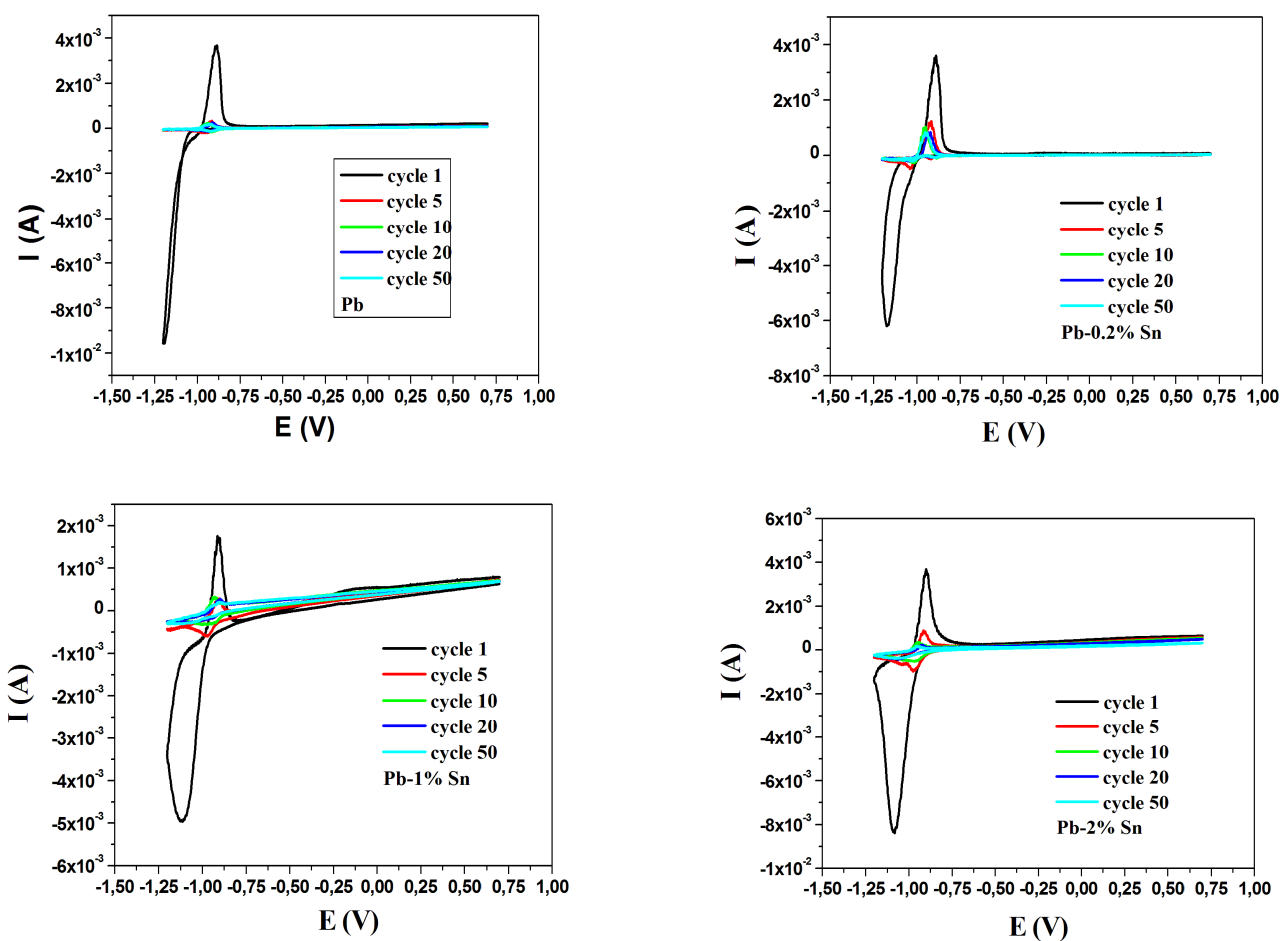


Figure III.8: Diagrammes de voltampérométrie cyclique des résultats expérimentaux pour les films anodiques formés sur des alliages Pb-Sn à différents nombres de cycles (1^{er}, 5^e, 10^e, 20^e et 50^e cycle) dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M à 25 °C.

2. Influence de la teneur en étain

Les superpositions des voltammogrammes relatifs aux alliages Pb-Sn aux 1^{er}, 5^e, 10^e, 20^e et 50^e cycles sont données sur les figures III.9(a), (b), (c), (d) et (e), respectivement.

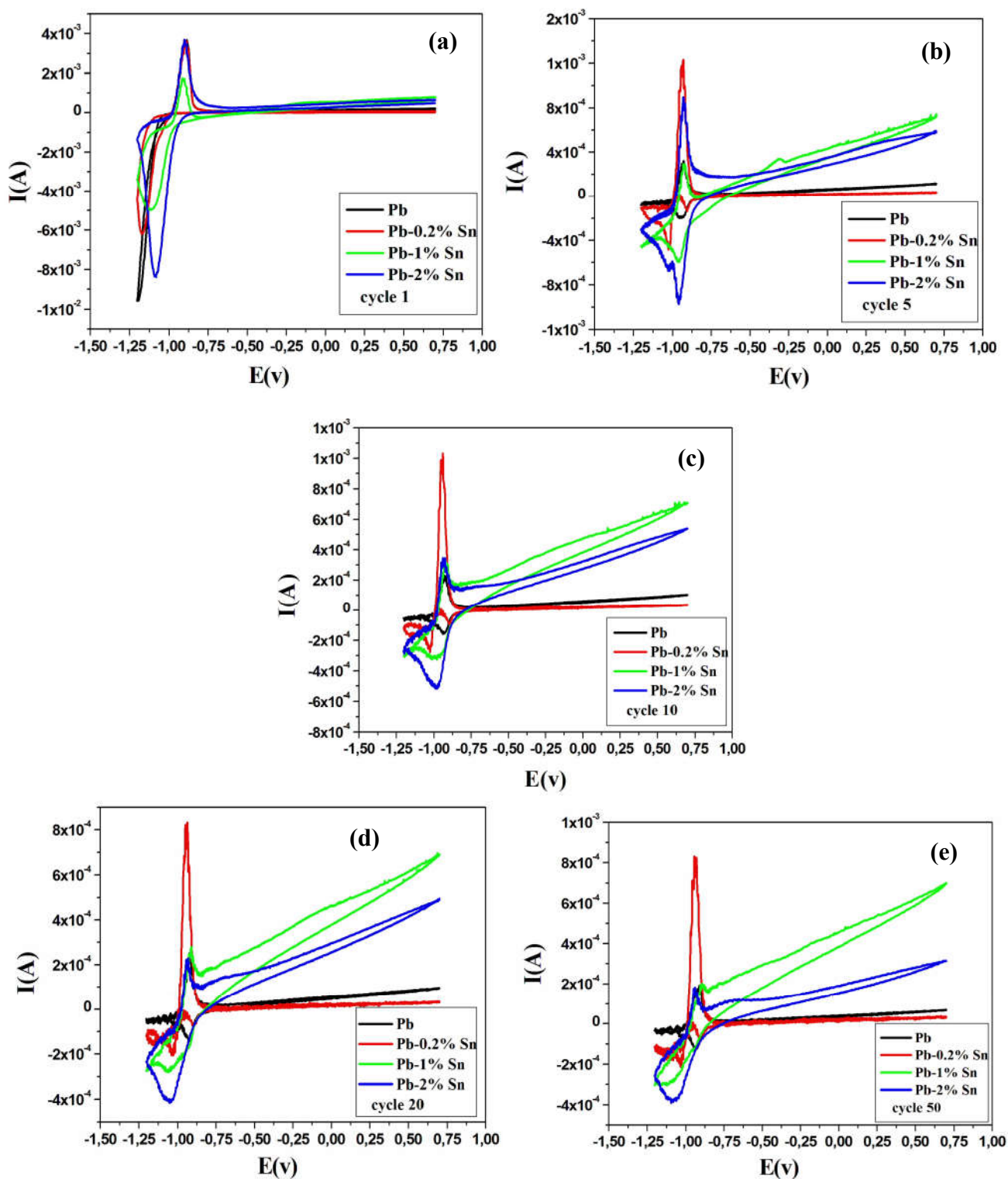


Figure III.9: Diagrammes de voltampérométrie cyclique des résultats expérimentaux pour les films anodiques formés sur les alliages Pb et PbSn à 0.7 V dans une solution de H_2SO_4 0.5 M à 25°C.

De la figure (a) relative au premier cycle, nous constatons que les pics anodique et cathodique chez l'alliage Pb-1% Sn sont les moins intenses parmi les autres par contre le courants d'anodisation avant 0.7 V est le plus grand. Cela signifie le caractère protecteur de l'étain à cette teneur. La corrosion de Pb-1% Sn est moindre et par conséquent la réduction est aussi faible. L'intensité du courant de passivation reflète la conductivité de la couche de corrosion de cet alliage par rapport à celles des autres alliages.

L'intensité des pics anodiques et cathodiques relatifs aux autres alliages sont presque similaires par contre plus grands ce qui signifie une corrosion accrue de leurs alliages correspondants mais une conductivité de la couche de l'alliage 2% plus meilleure que celle de électrodes Pb et Pb-0.2% Sn.

III. 7. Courbes de la polarisation de Tafel

Les tracés de Tafel des couches de PbO obtenues par oxydation à 700 mV par rapport à l'électrode Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ (Figure III.10) ont été réalisés à l'aide d'une procédure de mesure par voltampérométrie linéaire. Les potentiels des électrodes de travail ont été balayés entre -1 V et 0,7 V par rapport à la même électrode, avec une vitesse de balayage de 10 mV/s, dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M à 25 °C.

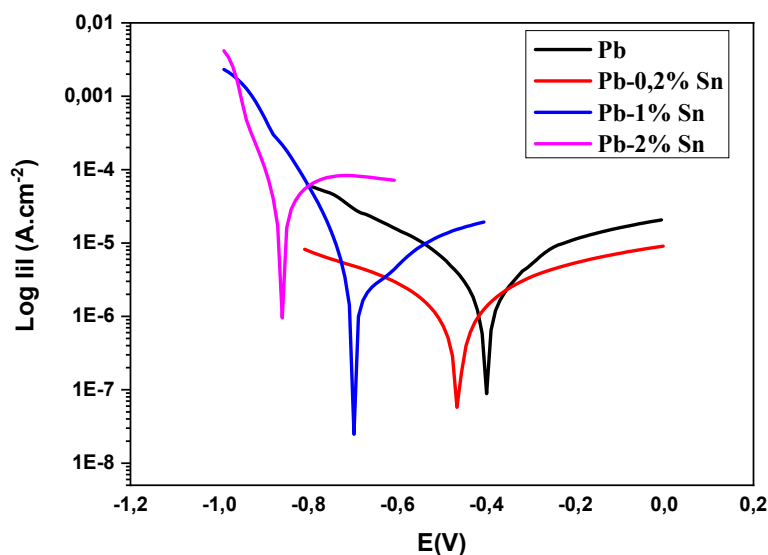


Figure III.10: Courbes de Tafel pour les films d'oxyde de plomb formés sur les alliages Pb et PbSn à 0,7 V dans H₂SO₄ 0,5 M à 25 °C.

Le Tableau III.4 présente les paramètres extraits des courbes de Tafel obtenues.

D'après la Figure III.10 ci-dessus et le Tableau III.4, nous pouvons déduire que la densité de courant de corrosion des alliages riches en étain est plus élevée que celle des

alliages Pb-0% Sn et Pb-0,2% Sn. Le courant de corrosion de l'alliage Pb-0,2% Sn présente la valeur la plus faible, tandis que celui du Pb-1% Sn montre la valeur la plus élevée. Cette observation s'explique par l'épaisseur de la couche formée. Pour ces alliages (Pb/1-2% Sn), nous avons démontré que l'étain réduit cette épaisseur et diminue conséquemment la quantité de PbSO₄ formé. Ce phénomène augmente la conductivité électrique de la couche superficielle. La résistance de polarisation des alliages à forte teneur en étain s'avère donc inversement proportionnelle à cette épaisseur.

Une autre observation notable concerne le potentiel de corrosion. Celui-ci évolue vers des valeurs plus cathodiques avec l'augmentation de la teneur en étain. Ce phénomène s'explique par le fait que le potentiel standard de l'étain ($E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$) est inférieur à celui du plomb ($E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$). L'étain, préférentiellement ségrégué au niveau des joints de grains des oxydes préexistants, favorise la formation d'oxydes distincts aux conductivités électriques.

Tableau III. 4: Valeurs des paramètres de polarisation des films anodiques formés sur des alliages de Pb et PbSn à 0,7 V pendant 2h.

Alliages	b_a (V/dec)	b_c (V/dec)	$E_{\text{corr}}(V)$	$i_{\text{corr}}(A)$	Résistance de Polarisation (Ω)
Pb	0.49515	0.82128	-0.42269	7.959E-6	16856
Pb-0.2% Sn	0.5641	0.52887	-0.46303	2.1894E-6	54145
Pb-1% Sn	0.10468	0.66945	-0.69555	6.8897E-6	5706.4
Pb-2% Sn	0.085247	0.4594	-0.85916	5.2512E-5	594.67

II. 8. Mesure d'impédance électrochimique

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique a été fréquemment utilisée pour étudier les caractéristiques des films de corrosion anodique formés sur les alliages de plomb dans une solution d'acide sulfurique[249–251]. Dans cette étude, les mesures d'impédance ont été réalisées à 0,7 V dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M à 25 ± 1 °C, dans une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz avec un signal de tension alternative d'une amplitude de 10 mV. Les électrodes étudiées ont été maintenues à 0,7 V pendant 2 heures avant les mesures pour permettre la formation de PbO. La figure III.11 montre les tracés d'impédance de Nyquist des films anodiques formés sur les alliages Pb et PbSn (0,2-5 % en poids) à 0,7 V dans l'obscurité pour éviter l'effet de la lumière. Le PbO est un semi-conducteur photoactif ; il absorbe la lumière avec une longueur d'onde allant jusqu'à 650 nm, ce qui entraîne la conductivité du film de PbO en raison de l'incorporation de plus

d'oxygène dans le réseau $PbO_{(1+x)}$ [217,218]. La figure III.12 montre les diagrammes de Bode correspondants.

Le diagramme de Nyquist de l'impédance électrode/électrolyte présenté sur la figure III.11 forme un demi-cercle caractéristique. Ce phénomène est associé à la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et à la capacité de la double couche électrique (C_{dl}). On observe que le diamètre du demi-cercle, directement corrélé à la résistance de transfert de charge, diminue progressivement avec l'incorporation d'étain (Sn). Ces résultats suggèrent que l'addition d'étain augmente la conductivité électrique de l'alliage Pb-Sn tout en réduisant significativement la résistance de transfert de charge.

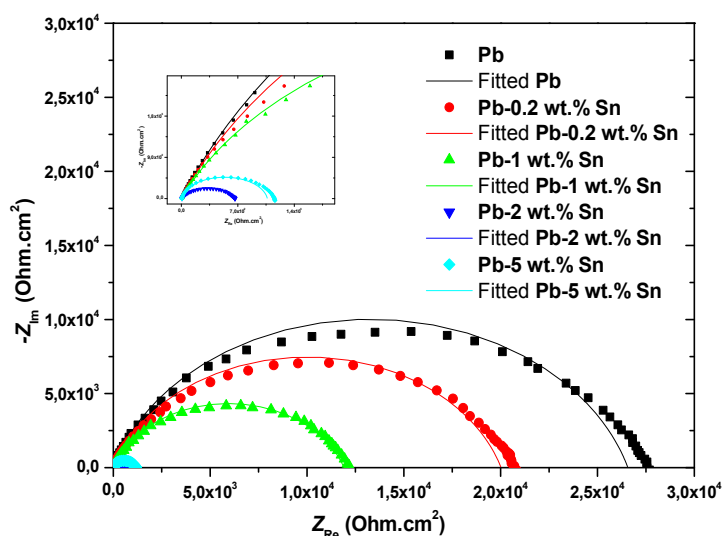


Figure III.11: Tracés de Nyquist du film anodique formé sur le Pb pur et les alliages PbSn pendant 2 h dans l'obscurité dans du H_2SO_4 0.5 M

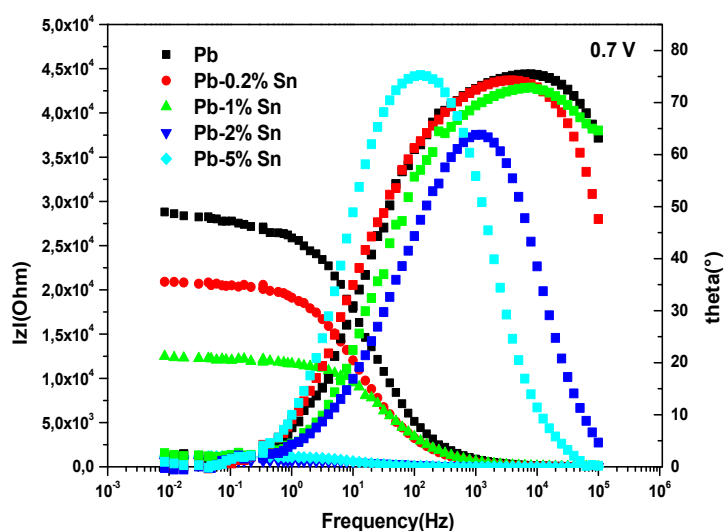


Figure III.12: Diagrammes de Bode du film anodique formé sur le Pb pur et les alliages PbSn à 0,7 V pendant 2 h dans l'obscurité dans du H_2SO_4 0.5 M à 25 °C.

Le tableau III.5 présente les valeurs ajustées de trois paramètres principaux : θ_{max} , f et $|Z|$, pour différents alliages de plomb (Pb) contenant des pourcentages variables d'étain (Sn).

La valeur de θ_{max} diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage d'étain jusqu'à 2% Sn, passant de 75,3° pour le plomb pur à 63,8° pour l'alliage Pb-2%Sn. Toutefois, pour l'alliage Pb-5%Sn, cette valeur revient à 75,3°, ce qui suggère soit une stabilisation, soit un comportement spécifique à cette concentration en étain.

On observe une forte variation des fréquences en fonction de la composition chimique. Pour le plomb pur et l'alliage Pb-1 % Sn, la fréquence se maintient à des valeurs relativement élevées (7 943,3 Hz). Cependant, celle-ci diminue de façon drastique pour le Pb-0,2 % Sn (3 162,4 Hz) et le Pb-2 % Sn (1 000 Hz), avant d'atteindre un minimum particulièrement bas pour le Pb-5 % Sn (125,9 Hz). Cette diminution progressive suggère que l'ajout d'étain influence significativement les propriétés électrochimiques des alliages.

Le module d'impédance diminue considérablement avec l'augmentation du pourcentage d'étain, passant de 28804 Ω pour le plomb pur à seulement 689.13 Ω pour Pb-2% Sn. Une légère augmentation est observée pour Pb-5% Sn (1193 Ω), ce qui pourrait indiquer un changement dans le comportement électrochimique ou structural à cette concentration.

La fréquence f_2 reste constante à 0.01 Hz pour tous les échantillons, ce qui pourrait être lié aux conditions expérimentales ou à une propriété intrinsèque des matériaux testés.

Tableau III.5: Valeurs ajustées des composants dans le circuit équivalent correspondant.

Paramètres	Pb	Pb-0.2% Sn	Pb-1% Sn	Pb-2% Sn	Pb-5% Sn
$\theta_{max}(^\circ)$	75.3	74.8	72.9	63.8	75.3
$f_1(\text{Hz})$	7943.3	3162.4	7943.3	1000	125.9
$ Z (\text{Ohm})$	28804	21013.5	12324.5	689.13	1193
$f_2(\text{Hz})$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

La figure III.13 illustre le circuit équivalent de la spectroscopie d'impédance mesurée, dans lequel R_{el} est la résistance de la solution, CPE_1 et R_1 représentent la capacité et la résistance de la double couche et CPE_2 et R_2 sont la résistance et la capacité du film anodique.

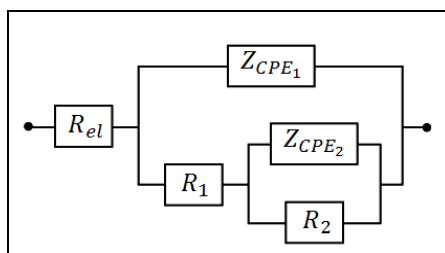


Figure III.13: Circuit équivalent de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

L'impédance (Z) d'un CPE peut être obtenue comme suit [252–254]:

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (\text{III.1})$$

Où, ω est la fréquence du courant alternatif, CPE est une combinaison de propriétés liées à la fois à la surface et aux espèces électroactives, et l'exposant n est la pente du graphe de Bode impédance-fréquence. Le CPE a les performances d'une capacité lorsque $0.5 < n < 1$.

Tableau III.6: Valeurs ajustées des composants dans le circuit équivalent correspondant.

Paramètres	Pb	Pb-0.2% Sn	Pb-1% Sn	Pb-2% Sn	Pb-5% Sn
$R_{el}[\text{Ohm.cm}^2]$	4.8567	6.8008	3.1002	7.3535	6.1398
$Z_{CPE1}[\mu\text{F.cm}^{-2}]$	5.1284E-07	8.0989E-07	1.2027E-06	6.2805E-06	3.5053E-05
n_1	0.87419	0.87661	0.81846	0.90894	0.96282
$R_1[\text{Ohm.cm}^2]$	3736.3	4164.8	3828.4	219.51	77.341
$R_2[\text{Ohm.cm}^2]$	24123	16765	8220.1	444.8	985.97
$Z_{CPE1}[\mu\text{F.cm}^{-2}]$	1.7828E-06	2.8832E-06	5.1558E-06	8.0537E-05	2.3706E-05
n_2	0.55421	0.62154	0.69289	0.59624	0.77824
X^2	0.040283	0.019805	1.1799	0.1389	0.028653

Le tableau III.6 résume les valeurs optimales des composants du circuit équivalent. La comparaison des paramètres du circuit équivalent des couches formées sur les électrodes de Pb et de Pb-Sn révèle que les résistances de la double couche et du film anodique diminuent avec l'augmentation de la teneur en étain (de 0 % à 5 %), à l'exception de l'alliage à 2 %. En revanche, la capacité de la double couche augmente proportionnellement à la teneur en étain. Ces résultats indiquent que l'ajout d'étain réduit la résistance du film anodique formé sur les alliages Pb-Sn.

La croissance du film de PbO est contrôlée par un mécanisme de dissolution-précipitation. La diminution de la résistance du film anodique formé sur les électrodes Pb-Sn pourrait s'expliquer par deux facteurs : (1) l'étain favoriserait la transformation de PbO en PbO_{1+x} , phase présentant une résistance inférieure à celle de PbO standard ; (2) l'ajout de Sn augmenterait la porosité du film, comme en témoigne l'augmentation des capacités de la double couche (C) et du film anodique, réduisant ainsi la résistance de la phase solide. La Figure III.14 illustre la variation de la résistance de polarisation en fonction du % Sn.

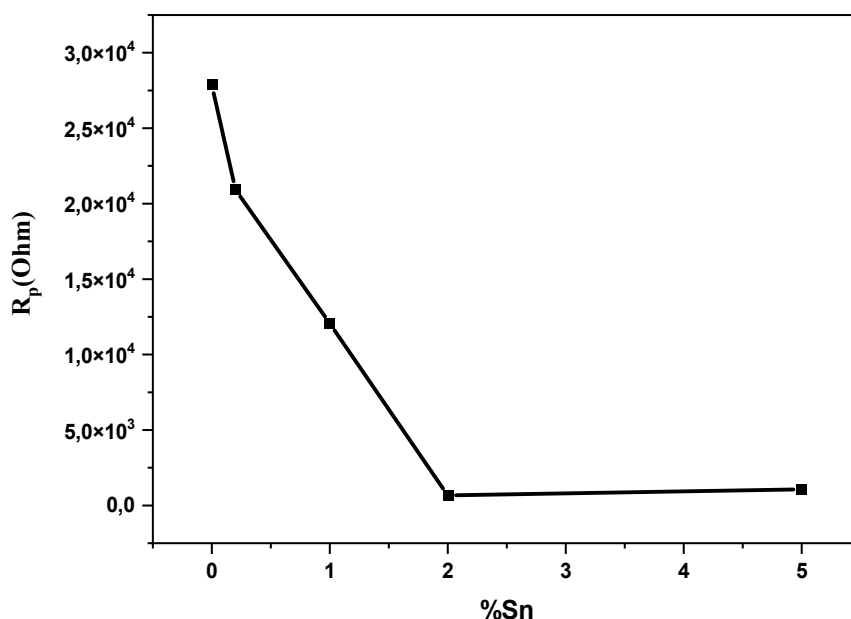


Figure III.15: Variation de la résistance de polarisation en fonction du % Sn

III. 9. Mesure MottSchottky des films anodiques sur les alliages Pb et PbSn

L'analyse de Mott-Schottky est couramment utilisée pour étudier les propriétés électroniques des films passifs formés sur les métaux, en mesurant la capacité de l'électrode en fonction du potentiel appliqué E . Comme la capacité de la couche de charge d'espace C_{SC} est nettement inférieure à celle de la couche de Helmholtz aux fréquences élevées, la distribution des charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte peut souvent être déterminée en mesurant la capacité de la couche de charge d'espace (C_{SC}) en fonction du potentiel E de l'électrode. Le tracé de Mott-Schottky exprime la relation entre la capacité de charge d'espace C_{SC} , d'un semi-conducteur de type n et le potentiel de formation du film E comme l'équation (I.23) [211,212].

La figure III.15 présente les diagrammes de Mott-Schottky (M-S) des films anodiques formés sur le plomb pur et les alliages Pb-Sn à 0,7 V, enregistrés à 237 Hz avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Les tracés montrent un comportement linéaire à pente positive, caractéristique des semi-conducteurs de type n. Cette observation confirme que les films anodiques sur toutes les électrodes possèdent une conduction électronique de type n.

Une différence notable réside dans les pentes des courbes M-S : celles des alliages Pb-Sn sont nettement plus faibles que celle du plomb pur. Cette réduction de pente traduit une augmentation de la densité de porteurs de charge (donneurs) dans les films anodiques des électrodes Pb-Sn par rapport au plomb pur.

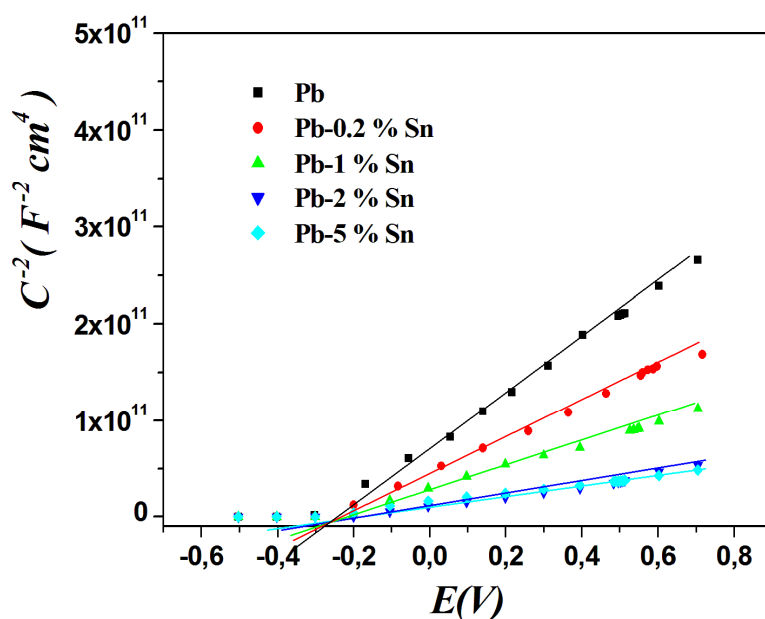


Figure III. 15: Tracés Mott-Schottky de films passifs formés sur des alliages de Pb et PbSn à 0,7V dans du H₂SO₄ 0,5M pendant 2h.

Le tableau III.6 résume les valeurs calculées des densités de donneurs pour les films anodiques (voir l'équation (C.13)) formés sur les électrodes de Pb et de Pb-Sn. Comme mentionné précédemment, les principaux composants du film anodique formé sur l'alliage de plomb à 0,7 V dans une solution d'acide sulfurique sont le PbO et le PbSO₄, selon les diffractogrammes. Le PbO est un oxyde conducteur présentant de l'oxygène interstitiel (PbO_{1+x}), ce qui en fait un semiconducteur de type n.

La pente positive des tracés Mott-Schottky (M-S) pour toutes les électrodes indique que les films anodiques formés présentent un comportement de semiconducteur de type n. Cette caractéristique suggère que le film pourrait être constitué d'un mélange de PbO et de PbO_{1+x}, expliquant ainsi ses propriétés semiconductrices. Dans un semiconducteur de type n, les dopants agissent comme principaux contributeurs à la conductivité. Deux défauts cristallins potentiels dans le film passif sont identifiés : l'oxygène interstitiel et les lacunes de plomb.

La nature des dopants dans le film passif formé sur le plomb et ses alliages s'explique par des considérations énergétiques et structurales. Les lacunes de plomb ne constituent pas un dopant plausible en raison de la taille atomique importante du plomb et de la barrière énergétique associée à leur formation[255]. Les principaux contributeurs à la conductivité sont donc les atomes d'oxygène interstitiels, dont la concentration augmente proportionnellement à la teneur en étain dans l'alliage. Cette élévation de la densité de

donneurs se traduit par une proportion accrue de PbO_{1+x} dans les films des alliages Pb-Sn comparé au plomb pur, comme en attestent les mesures de Mott-Schottky.

L'amélioration des propriétés semiconductrices induite par l'étain résulterait d'un double mécanisme : stabilisation de la structure cristalline favorisant l'incorporation d'oxygène interstitiel, et augmentation de la mobilité électronique par réduction des barrières de potentiel. Ces observations corrélient parfaitement avec les données électrochimiques (ACV/EIS) montrant une diminution de la résistance de transfert de charge et une meilleure cinétique des réactions redox. L'effet bénéfique de l'étain sur la conductivité du film passif ouvre ainsi des perspectives intéressantes pour l'optimisation des accumulateurs plomb-acide.

Tableau III. 6: Valeurs ajustées de la densité de donneurs (N_D) et du potentiel de bande plate (E_{bp}).

Alliage	$N_D(\text{cm}^{-3})$	$V_{bp}(\text{V})$
Pb	2.070×10^{19}	-0.434
Pb-0.2% Sn	3.088×10^{19}	-0.451
Pb-1% Sn	4.701×10^{19}	-0.460
Pb-2% Sn	9.527×10^{19}	-0.471
Pb-5% Sn	1.631×10^{20}	-0.507

III. 9. 1. Courbes $C_D = f(E)$

La figure III.16 présente les courbes $C_D=f(E)$ pour les différents alliages. On observe que le potentiel de bande plate est inversement proportionnel à la teneur en étain dans l'alliage. La figure III.17 illustre la variation de ce potentiel en fonction de la concentration des atomes donneurs d'électrons, révélant une fonction décroissante dont la forme mathématique correspond à l'équation suivante :

$$V_{bp} = -0.05256 \log N_D + 057785 \quad (\text{III.3})$$

Il est intéressant de noter que la structure de l'interface semiconducteur/électrolyte se décrit plus facilement pour les semiconducteurs fortement dopés que pour ceux faiblement dopés. Cette facilité s'explique par la migration accrue des porteurs de charge dans les phases solide et liquide, qui favorise les échanges électroniques à l'interface[256]. La chute de potentiel au niveau de la couche de Helmholtz dépend principalement de la composition de l'électrolyte, et non de la charge d'espace du semiconducteur. Lorsqu'une tension externe

modifie le potentiel de l'électrode semiconductrice, seule la chute de potentiel dans le solide varie. Par conséquent, le potentiel de bande plate diminue avec l'augmentation de la concentration des atomes donneurs, responsables des transferts de charge interfaciaux [257,258].

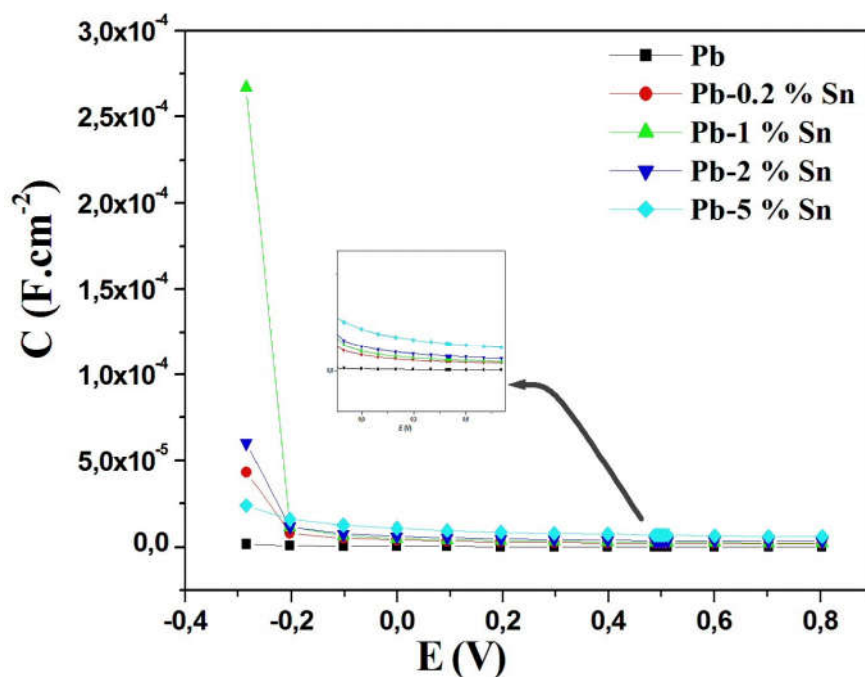


Figure III. 16: Capacité différentielle des films anodiques formés sur les alliages Pb et PbSn à 0.7 V pendant 2h

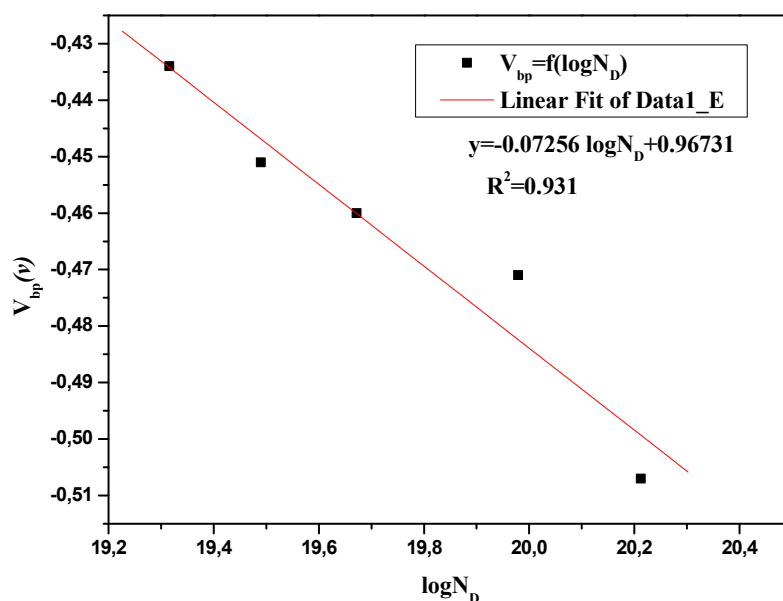


Figure III. 17: Variation du potentiel des bandes plates en fonction de la concentration des atomes donneurs d'électrons.

III. 9. 2. L'épaisseur de la couche de charge d'espace

La couche de charge d'espace est une zone se formant du côté du semi-conducteur lors de son contact avec un électrolyte. Cette région contient les charges libres du semi-conducteur[259]. L'épaisseur de cette couche a été déterminée à l'aide de l'équation (C.12), dérivée des principes de l'électrostatique des semi-conducteurs.

D'après les résultats, il apparaît que l'épaisseur de la couche de charge d'espace augmente lorsque la concentration des porteurs mobiles diminue[259]. Ces variations sont quantitativement recensées dans le tableau III.7, qui présente les valeurs calculées de cette épaisseur caractéristique.

Tableau III. 7: Valeurs ajustées de l'épaisseur de la couche de charge spatiale W_{sc} L'épaisseur de la couche de charge d'espace.

Alliages	L'épaisseur de la couche de charge d'espace (μm)
Pb	0.9189
Pb-0.2% Sn	0.8099
Pb-1% Sn	0.659
Pb-2% Sn	0.4651
Pb-5% Sn	0.3609

III. 10. Voltammétrie AC

Le comportement conductif du film anodique constitue l'un des facteurs clés influençant l'efficacité charge-décharge des accumulateurs au plomb, notamment pour les alliages de Pb. Un film passif de haute résistivité, composé d'oxydes de Pb^{2+} formé sur la grille de plaque, entraîne une perte de capacité précoce. La teneur en oxydes de Pb^{2+} au sein de ce film exerce ainsi une influence déterminante sur la capacité de décharge profonde de la batterie.

La figure III.18 montre les caractéristiques de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de potentiel du film anodique formé sur les alliages Pb et PbSn à 1.0 V pendant 2 heures dans une solution d'acide sulfurique 0.5 mol/L pendant la décharge (a) et la charge (b). On peut voir qu'il y avait une grande différence dans la résistance du film anodique pour les alliages Pb et PbSn; la résistance du film anodique a diminué avec l'augmentation de la teneur en Sn pendant la décharge (a) ou la charge (b). Cela démontre que le Sn peut effectivement diminuer la résistance du film anodique.

De plus, la résistance augmente avec la diminution du potentiel jusqu'à des valeurs négatives dans la gamme de la formation du système d'électrodes Pb/PbO_{1+x}/PbSO₄/SO₄²⁻ (de -0,4 à 0.95 V par rapport à l'électrode de référence saturée Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄) où 0 < x < 1. A plus de 0.95 V, un système d'électrodes Pb/PbSO₄/PbO₂/H₂SO₄/ H₂O a été construit. A un potentiel inférieur à -0.940 V un système d'électrode Pb/PbSO₄ a été formé. Pendant la décharge, la transformation de PbO₂ en PbSO₄ à un potentiel inférieur à +0.95 V peut avoir lieu, ce qui entraîne une augmentation de la résistance puisque PbSO₄ agit comme un isolant. Lorsque le potentiel atteint des valeurs plus négatives que -0.45 V, α-PbO est transformé en PbSO₄ qui se caractérise par une conductance plus élevée. Enfin, la réduction de PbSO₄ en Pb se produit à un potentiel plus négatif que -0.95 V. Le Pb étant un conducteur métallique, la résistivité atteint des valeurs minimales.

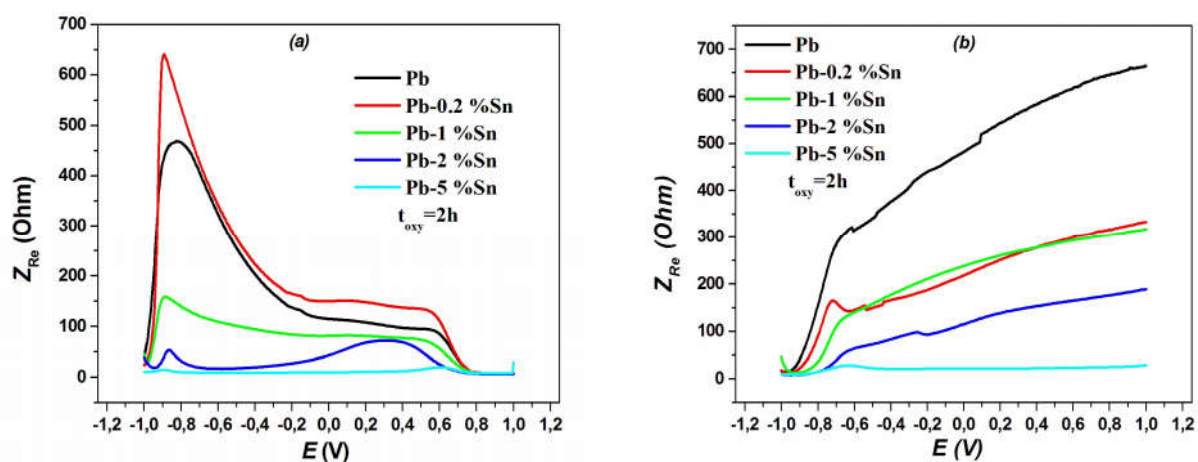


Figure III.18: La partie réelle de l'impédance (Z_{Re}) en fonction de E pour les films anodiques formés sur les alliages Pb et PbSn à 1,00 V pendant 2 h dans du H₂SO₄ 0,5 M à 25 °C : (a) décharge et (b) charge.

III. 11. Courbes photocourant

La figure III.19 représente l'évolution de la densité de courant en fonction du temps pour des électrodes de Pb-X% Sn (X=0, 0.2, 1, 2, 5 % en poids), revêtues d'une couche de PbO déposée par polarisation potentiostatique à 0,7 V dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M pendant 2 heures. Les mesures ont été réalisées en conditions obscures puis sous illumination, cette dernière étant générée par une lampe à lumière blanche de 200 W. Le dispositif expérimental intègre une cellule électrochimique placée dans une boîte noire équipée d'une fenêtre en quartz pour le passage lumineux. Lors de l'exposition à la lumière, un photocourant instantané est généré à l'interface PbO/électrolyte. Les résultats mettent en évidence cinq

cycles successifs de 30 secondes d'éclairement alternés avec des phases d'obscurité de 3 minutes. Cette cyclicité permet d'évaluer la reproductibilité de la réponse photoelectrochimique et la stabilité du film d'oxyde sous irradiation.

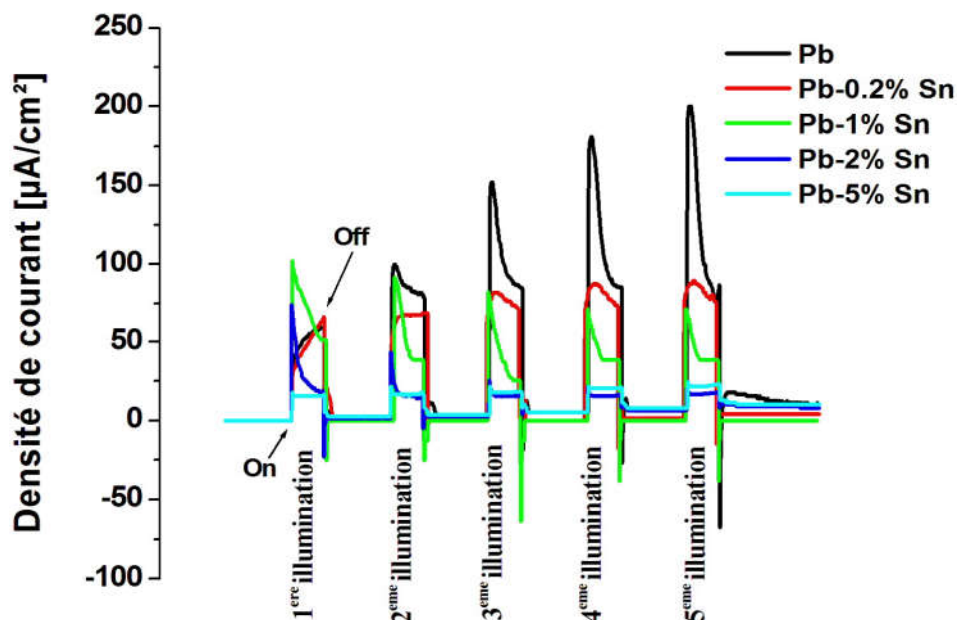


Figure III.19 : Photocourant en fonction du temps des couches minces PbO.

On observe que le courant augmente brusquement lors de l'éclairement des échantillons par la lumière blanche. Le courant décroît ensuite rapidement avant de diminuer lentement pendant trente secondes, à l'exception des alliages riches en étain (2% et 5% Sn). L'intensité du photocourant du plomb pur est la plus élevée comparée aux autres alliages et augmente avec le nombre de cycles d'illumination. En revanche, la très faible intensité du photocourant des alliages contenant plus de 1% d'étain reste pratiquement inchangée durant toutes les phases d'éclairement.

La hausse du courant au début de l'illumination est due essentiellement à la création des paires électron-trou dans le semiconducteur. Leur nombre est autant plus grand chez les électrodes de Pb. L'ajout de l'étain dans l'alliage crée des niveaux énergétiques au-dessus de niveau de Fermi entre les bandes de conduction et de valence. Ces niveaux énergétiques constituent des pièges d'électrons diminuant ainsi le photocourant. L'augmentation de l'étain dans les alliages de 0 à 5% augmente cet effet par suite de formation d'oxydes plus conducteurs.

A la fin de chaque illumination (30 secondes), un courant inverse se produit suite à la recombinaison des paires électron-trous proportionnel au nombre des paires électrons-trous

préalablement créés durant l'illumination précédente. Les résultats sont illustrés sur l'histogramme de la figure III.20 pour plus de résonnement.

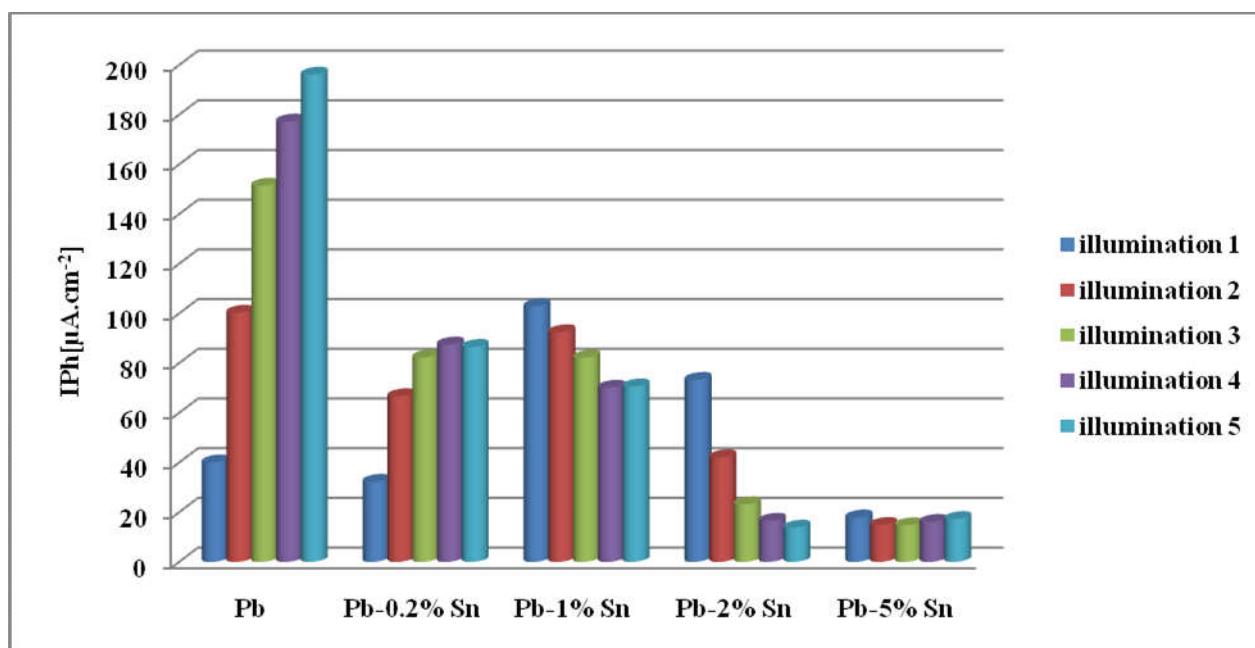
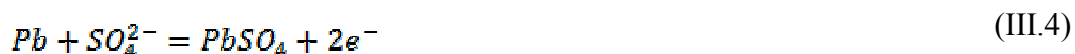


Figure III.20 : Variation de densité de photocourant en fonction du % Sn

III.12. Formation de Pb/PbO/PbSO₄/H₂SO₄

Selon la théorie de la dissolution-précipitation, la réaction (III.4) peut se produire lorsque l'électrode de Pb est soumise à un potentiel compris entre -0.45 et 0.95 V par rapport à l'électrode de référence saturée Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄. Une membrane semi-perméable se forme alors à la surface de la grille et le pH peut atteindre 9 permettant la formation d' α -PbO sous cette membrane selon la réaction (III.5) :

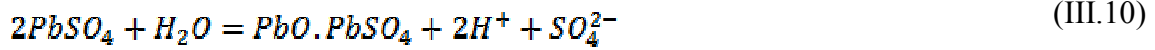


Dans le cas des alliages contenant de l'étain, les réactions suivantes peuvent se produire en même temps que les réactions ci-dessus :





De plus, il a été rapporté que dans la région entre PbO et PbSO₄ un sulfate basique peut être formé selon la réaction (III.10) (Figure III.21).



$$K = 2.82 \times 10^{-16}$$

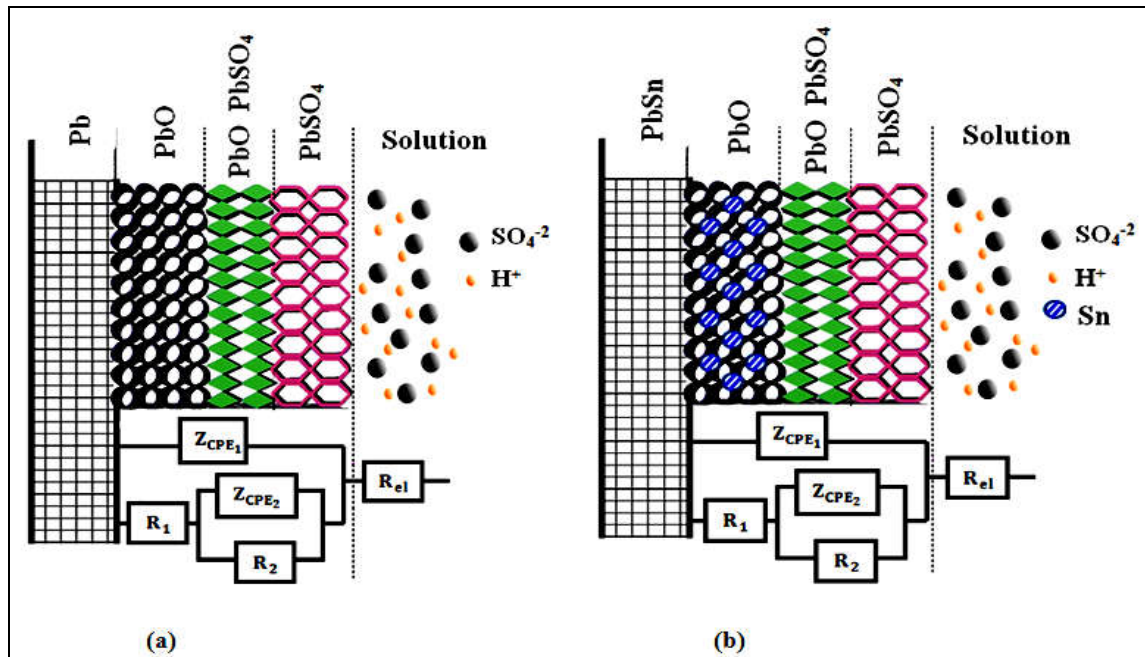


Figure III.21: Schéma des différentes régions de l'alliage à grille (a) Pb pur, (b) alliages Pb-Sn.

Selon [216,260], la croissance de PbO sur les alliages de Sn libre est le résultat d'une migration à l'état solide des anions O²⁻ vers l'interface substrat/PbO comme condition pour la formation de PbO selon la réaction (III.5). Principalement dans le cas des alliages Pb-Sn, la formation d'oxyde de SnO se produit à l'intérieur du joint de grain de l'oxyde de PbO. L'oxyde d'étain, qui est un bon conducteur, court-circuite le film anodique et agit comme un pont entre le substrat et le film anodique et réduit la diffusion des anions O²⁻ vers l'interface substrat/film anodique. Une consommation supplémentaire des ions O²⁻ peut être obtenue uniquement dans le film anodique par les réactions (III.8) et (III.9) donnant lieu à des oxydes mixtes Pb-Sn (PbSnO₂, Pb_{1-x}Sn_xO₂) en fonction de la teneur en étain de l'alliage, ce qui arrête la croissance du film anodique formé sur les alliages Pb-Sn. Par conséquent, il réduit l'épaisseur et la résistance du film anodique. La formation de ces oxydes mixtes a été suggérée par Rocca et al. [261] mais aucun mécanisme n'a été donné par les auteurs.

En outre, il peut être suggéré que les ions Pb(III) peuvent être trouvés dans le réseau de l'oxyde de PbO sous forme de centres PbO^+ appelés Pb^{3+} [262](Figure III.22) à la suite de la réaction (III.11) :

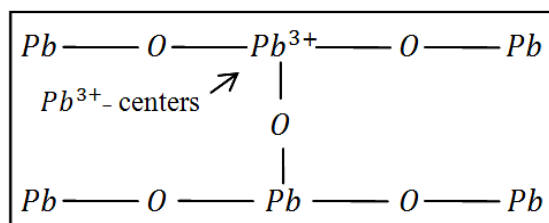
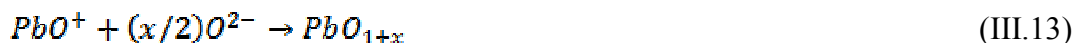


Figure III.22: Diagramme de la formation de Pb^{3+} centres.

Les centres Pb^{3+} peuvent réagir avec SnO_2^- selon la réaction (III.12) donnant un mélange PbO/SnO_2 , qui augmente la conductivité de la couche anodique et agit comme un pont entre le substrat et la masse du film anodique. Cet effet est observé dans les résultats de l'EIS et de la Voltamétrie AC.



Il est bien connu que l'étain réduit l'épaisseur du film de corrosion. Cela ne peut s'expliquer que par le blocage de la diffusion des anions O^{2-} vers l'interface substrat/film anodique, empêchant ainsi la croissance de la couche de PbO . Une consommation supplémentaire de ces anions O^{2-} sera réalisée pour des réactions dans le film anodique montrant pourquoi la résistance au transfert de charge diminue avec l'ajout d'étain. D'autres réactions peuvent avoir lieu dans le film anodique, telles que :



Ce PbO_{1+x} non stœchiométrique est plus conducteur que le PbO . Comme la conductivité est fonction de l'épaisseur, la composition chimique augmente avec l'augmentation de la teneur en étain dans l'alliage Pb-Sn, ce qui est confirmé par les résultats de l'EIS, de MottSchottky et de la Voltamétrie AC.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les résultats obtenus dans cette thèse mettent en lumière des avancées significatives dans l'étude des propriétés semi-conductrices du monoxyde de plomb (PbO) et leur impact sur la performance des accumulateurs au plomb-acide. Voici une synthèse des principaux résultats et leur analyse :

Les observations microscopiques ont révélé que l'ajout d'étain (Sn) modifie la microstructure des alliages de plomb. À faible concentration (1%), l'étain favorise une distribution homogène des grains, réduisant ainsi les défauts structurels. Cette homogénéité améliore la résistance mécanique et réduit la corrosion, un facteur clé pour prolonger la durée de vie des batteries.

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé la formation d'oxydes spécifiques dans les films anodiques. L'ajout d'étain favorise la co-précipitation de phases conductrices comme PbO_x (avec $1 < x < 2$), qui présentent une meilleure conductivité électrique par rapport au PbO pur. Ces oxydes jouent un rôle crucial dans la réduction de la résistance interne de la batterie.

Les mesures électrochimiques, notamment les courbes de polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ont montré une diminution significative de la résistance à l'interface collecteur-masse active grâce à l'ajout d'étain. Cette réduction est attribuée à la formation d'une couche anodique plus fine et plus conductrice, limitant les pertes énergétiques.

Les courbes $C_D=f(E)$, obtenues par la méthode Mott-Schottky, ont permis de déterminer les propriétés semi-conductrices des films anodiques formés sur les alliages PbSn. Les résultats indiquent que l'étain augmente la densité des porteurs de charge, ce qui améliore la conductivité électrique globale du film.

L'analyse du photocourant a révélé que les films anodiques contenant du Sn présentent une activité photoélectrique accrue. Cela indique que ces films peuvent interagir efficacement avec les espèces redox présentes dans l'électrolyte, favorisant ainsi les réactions électrochimiques nécessaires au fonctionnement optimal de la batterie.

Les alliages enrichis en étain offrent une meilleure résistance mécanique tout en réduisant les effets néfastes liés à la corrosion et à l'oxydation excessive du plomb. Une teneur optimale en étain (1%) est recommandée pour équilibrer les propriétés électrochimiques.

Impact pratique

Ces résultats démontrent que l'ajout contrôlé d'étain aux alliages de plomb peut significativement améliorer les performances des accumulateurs au plomb-acide, notamment en termes de durabilité, efficacité énergétique, et recyclabilité. Ces avancées sont particulièrement pertinentes pour les applications exigeantes telles que le stockage d'énergie renouvelable et les systèmes automobiles.

Perspectives futures

Les travaux futurs pourraient explorer l'effet synergique d'autres éléments dopants combinés à l'étain pour optimiser davantage les performances électrochimiques et mécaniques des batteries plomb-acide. Une étude approfondie sur le comportement des oxydes formés pourrait également ouvrir de nouvelles voies pour le développement de matériaux innovants.

En conclusion, cette thèse offre une contribution précieuse au domaine des matériaux pour accumulateurs au plomb, proposant des solutions concrètes pour améliorer leur performance tout en répondant aux défis environnementaux liés au recyclage et à l'efficacité énergétique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] D. Pavlov, Lead-acid batteries: Science and technology a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product, in: Lead-Acid Batter. Sci. Technol. A Handb. Lead-Acid Batter. Technol. Its Infl. Prod., Grid Des. Princ, 2017: pp. 169–243. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-00146-9>.
- [2] P.W. Appel, D.B. Edwards, Capacity predictions for lead/acid battery plates having conductive additives, *J. Power Sources*. 55 (1995) 81–85. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02176-4](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02176-4).
- [3] S.D. McAllister, R. Ponraj, I.F. Cheng, D.B. Edwards, Increase of positive active material utilization in lead-acid batteries using diatomaceous earth additives, *J. Power Sources*. 173 (2007) 882–886. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.033>.
- [4] T. Dilmi, A. Dakhouche, M. Benaicha, H. Latelli, Mechanism of action of tin on the semi-conductive properties of PbO layer in lead acid battery, *Matériaux Tech*. 109 (2021) 106. <https://doi.org/10.1051/mattech/2021019>.
- [5] H.A. Kiehne, *Battery Technology Handbook*, Second ed, CRC Press, New York, USA, 2003. <https://doi.org/10.1201/9780203911853>.
- [6] L. David, B.R. Thomas, *Handbook of batteries*, Mcgraw-Hill Professional, New York, 2001. <https://doi.org/10.5860/choice.33-2144>.
- [7] P. Breeze, *Power system energy storage technologies*, Academic Press, 2018. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2016-0-03680-X>.
- [8] N.F.A. Rahman, N.A. Zainuri, Muhammad Ammirul Atiqi MohdRohman, Characteristics of lead-acid and nickel metal hydride batteries in uninterruptible power supply operation, *Int. J. Power Electron. Drive Syst*. 10 (2019) 1520–1528. <https://doi.org/10.11591/ijpeds.v10.i3.pp1520-1528>.
- [9] P. Ruetschi, Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries, *J. Power Sources*. 127 (2004) 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.052>.
- [10] D. Handbook, primer on lead-acid storage batteries, Department of Energy, United States of America, 1995.
- [11] D.G. Enos, Lead-acid batteries for medium- and large-scale energy storage, in: T.M.L. Chris Menictas, Maria Skyllas-Kazacos (Ed.), *Adv. Batter. Mediu. Large-Scale Energy Storage Types Appl.*, *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*. Woodhead Publishing, USA, 2015: pp. 57–71. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-013-2.00003-0>.
- [12] N. SAADALLAH, Etude du mécanisme de réduction de PbO₂ : Application de l'électrode à microcavité, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, 2012.
- [13] M. Fogiel, Education, R. Association., *Handbook of basic electricity*, Research & Education Assoc, 2002.
- [14] F. Lappe, Some physical properties of sputtered PbO₂ films, *J. Phys. Chem. Solids*. 23 (1962) 1563–1566. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(62\)90237-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(62)90237-8).
- [15] P. Steyer, Influence des éléments d' alliage sur les propriétés mécaniques , la résistance à la corrosion et la passivation de grilles positives des batteries au plomb destinées au véhicule électrique (Ca , Sn , Ag et dans une moindre mesure , In et Ge), Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré, Nancy I, 1997.
- [16] E.G.A. Abdellatif, Alliages plomb-calcium-étain pour batteries: propriétés mécaniques-structures-résistance à la corrosion en milieu sulfurique: comparaison des plombs primaire et secondaire, Thèse de doctorat , Université Henri Poincaré Nancy1, 1995.
- [17] P. Kurzweil, Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery-The genesis of the first practical rechargeable battery, *J. Power Sources*. 195 (2010) 4424–4434. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.126>.
- [18] F. Storck-Gantois, effet de la compression et de l'ajout d'additif sur l'amélioration des

- performances d'un accumulateur au plomb, Thèse de doctorat, Paris 6, 2008.
- [19] H. Yang, K. Qi, L. Gong, W. Liu, S. Zaman, X. Guo, Y. Qiu, B.Y. Xia, Lead Oxide Enveloped in N-Doped Graphene Oxide Composites for Enhanced High-Rate Partial-State-of-Charge Performance of Lead-Acid Battery, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 11408–11413. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01357>.
- [20] A. Banerjee, B. Ziv, Y. Shilina, E. Levi, S. Luski, D. Aurbach, Single-wall carbon nanotube doping in lead-acid batteries: A new horizon, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 3634–3643. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13377>.
- [21] H. Zhou, M. Su, P.H. Lee, K. Shih, Synthesis of submicron lead oxide particles from the simulated spent lead paste for battery anodes, *J. Alloys Compd.* 690 (2017) 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.094>.
- [22] G.S. Kushwaha, N.K. Sharma, Green initiatives: A step towards sustainable development and firm's performance in the automobile industry, *J. Clean. Prod.* 121 (2016) 116–129. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.072>.
- [23] K. Liu, S. Liang, J. Wang, H. Hou, J. Yang, J. Hu, Synthesis of the PbS Dendritic Nanostructure Recovered from a Spent Lead-Acid Battery via an Integrated Vacuum Chlorinating and Hydrothermal Process, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 17333–17339. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04844>.
- [24] K. Liu, Q. Tan, L. Liu, J. Li, From Lead Paste to High-Value Nanolead Sulfide Products: A New Application of Mechanochemistry in the Recycling of Spent Lead-Acid Batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 3547–3552. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07055>.
- [25] G.J. May, A. Davidson, B. Monahov, Lead batteries for utility energy storage: A review, *J. Energy Storage.* 15 (2018) 145–157. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008>.
- [26] Q. Zhang, The current status on the recycling of lead-acid batteries in China, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 6457–6466.
- [27] D.C.R. Espinosa, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, An overview on the current processes for the recycling of batteries, *J. Power Sources.* 135 (2004) 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.083>.
- [28] K.P. Jeong, J.G. Kim, Lead acid battery recycling and material flow analysis of lead in Korea, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 20 (2018) 1348–1354. <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0649-6>.
- [29] T.W. Ellis, A.H. Mirza, The refining of secondary lead for use in advanced lead-acid batteries, *J. Power Sources.* 195 (2010) 4525–4529. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.118>.
- [30] R.A. Huggins, Energy storage: Fundamentals, materials and applications, second edition, in: *Energy Storage Fundam. Mater. Appl. Second Ed.*, 2015: pp. 309–323. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-21239-5>.
- [31] N. Liu, R.A. Senthil, X. Zhang, J. Pan, Y. Sun, X. Liu, A green and cost-effective process for recovery of high purity α -PbO from spent lead acid batteries, *J. Clean. Prod.* 267 (2020) 122107. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122107>.
- [32] C. Glaize, S. Genies., Lead-nickel electrochemical batteries, John Wiley & Sons., 2012.
- [33] P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale: Fluor (Vol. 16), Ed. Masson, Paris. Science, 1960.
- [34] D. Pavlov, Mechanism of the Processes of Formation of Lead-Acid Battery Positive and Negative Plates., *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 135–149. <https://doi.org/https://doi.org/10.1149/1.2404142>.
- [35] D. Pavlov, G. Papazov, Zone Processes at the Formation of the Lead Acid Battery Positive Plate, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2104–2112. <https://doi.org/10.1149/1.2129355>.
- [36] D. Linden., T.B. Reddy, handbook of Batteries, Third Edit, McGraw-Hill, 2001.

- <https://doi.org/10.1002/9780470933886.ch1>.
- [37] M. Dimitrov, D. Pavlov, Influence of grid alloy and fast charge on battery cycle life and structure of the positive active mass of lead acid batteries, *J. Power Sources*. 93 (2001) 234–257. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00598-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00598-X).
- [38] R.D. Prengaman, Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing, *J. Power Sources*. 95 (2001) 224–233. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00620-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00620-0).
- [39] R.D. Prengaman, New low-antimony alloy for straps and cycling service in lead-acid batteries, *J. Power Sources*. 158 (2006) 1110–1116. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.079>.
- [40] R.D. Prengaman, in: K.R. Bullock, D. Pavlov (Eds.), *Proceedings, Advances in Lead-Acid Batteries*, vol. 84-14, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1984, p. 201, 84 (n.d.) 201., (n.d.).
- [41] N.E. Bagshaw, Lead alloys: past, present and future, *J. Power Sources*. 53 (1995) 25–30. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)01973-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)01973-Y).
- [42] R.D. Prengaman, Lead-acid technology: A look to possible future achievements, *J. Power Sources*. 78 (1999) 123–129. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00021-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00021-X).
- [43] M. Perrin, Contribution à l'amélioration des batteries au plomb fermées pour l'application au véhicule électrique, Thèse de doctorat, Université de Nancy 1 – France, 1991.
- [44] M.J. Weighall, Battery separator design requirements and technology improvements for the modern lead/acid battery, *J. Power Sources*. 53 (1995) 273–282. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02008-Q](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02008-Q).
- [45] E.E. Ferg, P. Loyson, N. Rust, Porosity measurements of electrodes used in lead-acid batteries, *J. Power Sources*. 141 (2005) 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.018>.
- [46] N. Achaïbou, A. Malek, N. Bacha, Modèle de Vieillessement des Batteries Plomb-Acide dans les Systèmes PV, *Rev. Energ. Ren. Chemss.* (2000) 61–66.
- [47] I. Tsuda, K. Kurokawa, K. Nozaki, Annual simulation results of PV system with redox flow battery, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 35 (1994) 503–508. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)90179-1](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)90179-1).
- [48] A. Sahari, L. Zerroual, Effect of curing on positive plate behaviour in leadacid cells, *J. Power Sources*. 32 (1990) 407–412. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)87010-O](https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)87010-O).
- [49] F. Delfosse, Détermination de l'état de charge des batteries d'un véhicule électrique, Université de Liège, 1998.
- [50] S.A.A. Sajadi, A Comparative Investigation of Lead Sulfate and Lead Oxide Sulfate Study of Morphology and Thermal Decomposition, *Am. J. Anal. Chem.* 2 (2011) 206–211. <https://doi.org/10.4236/ajac.2011.22024>.
- [51] Y. Ma, K. Qiu, Recovery of lead from lead paste in spent lead acid battery by hydrometallurgical desulfurization and vacuum thermal reduction, *Waste Manag.* 40 (2015) 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.010>.
- [52] Y. Hu, J. Yang, W. Zhang, Y. Xie, J. Wang, X. Yuan, R. Vasant Kumar, S. Liang, J. Hu, X. Wu, A novel leady oxide combined with porous carbon skeleton synthesized from lead citrate precursor recovered from spent lead-acid battery paste, *J. Power Sources*. 304 (2016) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.030>.
- [53] M. CECCHI, Devenir du plomb dans le système sol-plante cas d'un sol contaminé par une usine de recyclage du plomb et de deux plantes potagères (Fève et Tomate), Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Toulouse, 2008.
- [54] J.O. Perry, R. H., Green, D. W. and Maloney, Prediction and correlation of physical and transport properties. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (ed. RH Perry), 6th editio, 1984.
- [55] D.R. Lide, Physical constants of organic compounds, in: D. Lide (Ed.), *CRC Handb. Chem. Phys. A Ready-Reference B. Chem. Phys. Data*, 86th ed., CRC Press, 2005.

- [56] T. Liu, Z. Bao, K. Qiu, Recycling of lead from spent lead-acid battery by vacuum reduction-separation of Pb-Sb alloy coupling technology, *Waste Manag.* 103 (2020) 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.007>.
- [57] M. Li, J. Yang, S. Liang, J. Wang, P. Zhang, W. Yu, J. Hu, K. Xiao, H. Hou, B. Liu, R.V. Kumar, A closed-loop ammonium salt system for recovery of high-purity lead tetroxide product from spent lead-acid battery paste, *J. Clean. Prod.* 250 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119488>.
- [58] R. WINAND, COMPORTEMENT ANODIQUE DU PLOMB EN MILIEU SULFURIQUE, *Metall. BEL; DA.* 18 (1978) 43–59.
- [59] E. Rocca, Passivation du plomb pur et de ses alliages en milieux sulfurique et atmosphérique, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, 1999.
- [60] G. Sposito, *The chemistry of soils.*, Oxford University Press, New York, USA, 1989.
- [61] D. Pavlov, Fundamentals of Lead–Acid Batteries, in: *Lead-Acid Batter. Sci. Technol.*, Elsevier, 2011: pp. 29–114.
- [62] D.W. Perry, R. H., and Green, Perry’s chemical engineers’ handbook., in: *Mass Transf.*, 7th ed., McGraw-Hill Professional, New York, 1997: pp. 5–59.
- [63] D. Pavlov, V. Iliev, G. Papazov, E. Bashtavelova, Formation Processes of the Lead-Acid Battery Negative Plates, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 854. <https://doi.org/10.1149/1.2401936>.
- [64] P. RUFTSCHI, review on the lead-acid battery science and technology, *J. Power Sources.* 2 (1977) 3–118. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(77\)85003-9](https://doi.org/10.1016/0378-7753(77)85003-9).
- [65] S. Kameyama, H. Fukumoto, T. Kimura, S. Wadaka, Ink mist jet generation using low frequency focused ultrasonic waves and nozzle, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* 1 (1999) 695–698. <https://doi.org/10.1109/ultsym.1999.849493>.
- [66] H. Bode, E. Voss, Über die Bleidioxidmodifikationen beim Akkumulator, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 1053–1056. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bbpc.19560600922>.
- [67] P. Rüetschi, B.D. Cahan, Electrochemical Properties of PbO₂ and the Anodic Corrosion of Lead and Lead Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1958) 369. <https://doi.org/10.1149/1.2428866>.
- [68] N.E. Bagshaw, R.L. Clarke, B. Halliwell, The preparation of lead dioxide for x-ray, *J. Appl. Chem.* 16 (1966) 180–184.
- [69] N.A. Hampson, J.B. Lakeman, The oxidation of porous lead electrodes in sulphuric acid solutions, *J. Power Sources.* 4 (1979) 21–32. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(79\)80034-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(79)80034-8).
- [70] J. Burbank, Anodization of Lead and Lead Alloys in Sulfuric Acid, *J Electrochem. Soc.* 104 (1957) 693–701. <https://doi.org/https://doi.org/10.1149/1.2428455>.
- [71] F. Lappe, Some physical properties of sputtered PbO₂ films, *J. Phys. Chem. Solids.* 23 (1962) 1563–1566. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(62\)90237-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(62)90237-8).
- [72] W. Mindt, Electrical Properties of Electrodeposited Pbo₂ Films, *J Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1076–1980. <https://doi.org/https://doi.org/10.1149/1.2412217>.
- [73] U.B. Thomas, The Electrical Conductivity of Lead Dioxide, *J. Electrochem. Soc.* 94 (1948) 42. <https://doi.org/10.1149/1.2773823>.
- [74] E. Weiss, Luminescence of Pb²⁺ ions., *Phys. Star. Sol.* 143 (1987) 131–133.
- [75] D.E. Scaife, Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy, *Sol. Energy.* 25 (1980) 41–54. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(80\)90405-3](https://doi.org/10.1016/0038-092X(80)90405-3).
- [76] L.C. Schumacher, I.B. Holzhueter, M.J. Dignam, Properties of a new, low bandgap photoconducting phase of lead oxide, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 261 (1989) 331–350. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)85003-X](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)85003-X).
- [77] M.I. Baleva, L.N. Bozukov, V.D. Tuncheva, Crystal structure and growth mechanism of lead monoxide thin films produced by pulsed laser deposition, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13308–13313. <https://doi.org/10.1021/j100101a033>.
- [78] B. Thangaraju, P. Kaliannan, Optical and structural studies on spray deposited α -PbO

- thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 15 (2000) 542–545. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/15/6/309>.
- [79] M. Liao, S. Takemoto, Z. Xiao, Y. Toda, T. Tada, S. Ueda, T. Kamiya, H. Hosono, Difficulty of carrier generation in orthorhombic PbO, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1063/1.4947456>.
- [80] A.A.A. Darwish, E.F.M. El-Zaidia, M.M. El-Nahass, T.A. Hanafy, A.A. Al-Zubaidi, Dielectric and electrical conductivity studies of bulk lead (II) oxide (PbO), *J. Alloys Compd.* 589 (2014) 393–398. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.218>.
- [81] K.C. Chen, C.W. Wang, Y.I. Lee, H.G. Liu, Nanoplates and nanostars of β -PbO formed at the air/water interface, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 373 (2011) 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.10.035>.
- [82] F.A. COTTON, et al, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6 Edit, John Wiley & Sons, Inc., New York: Wiley., 1999.
- [83] G. Trinquier, R. Hoffmann, Lead monoxide. Electronic structure and bonding, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6696–6711. <https://doi.org/10.1021/j150670a038>.
- [84] F. Kirkbir, D. Katz, R. Lysse, J.D. Mackenzie, Formation of dense and non-agglomerated lead oxide particles by spray pyrolysis, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 1748–1756. <https://doi.org/10.1007/BF01107199>.
- [85] H.J. Terpstra, R.A. De Groot, C. Haas, The electronic structure of the mixed valence compound Pb₃O₄, *J. Phys. Chem. Solids.* 58 (1997) 561–566. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00165-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00165-5).
- [86] A. Earnshaw, N.N. Greenwood, *Chemistry of the Elements*. Vol. 60. Oxford: Butterworth-Heinemann, Second Edi, Butterworth-Heinemann, Leeds, UK, 1997.
- [87] W. Wei, H. Zhang, W. Wang, M. Dong, M. Nie, L. Sun, F. Xu, Observing the Growth of Pb₃O₄ Nanocrystals by in Situ Liquid Cell Transmission Electron Microscopy, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 24478–24484. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08524>.
- [88] Z.W. Chen, J.B. See, W.F. Gillian, D.M. Rice, Age hardening of a Pb-0.1wt.%Ca-0.3wt.%Sn alloy and the effects of heat during battery manufacturing on this process, *J. Power Sources.* 42 (1993) 35–45. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80135-C](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80135-C).
- [89] G.C. et D.W. P. Garnier, Détermination des tenseurs de dilatation thermique par diffraction des rayons X II. — Dilatation des oxydes de plomb et interprétation en fonction de leur structure et de leurs liaisons chimiques, *J. Chim. Phys.* 69 (1972) 1711–1718. <https://doi.org/https://doi.org/10.1051/jcp/1972691711>.
- [90] H.J. SCNUSTER, Messung des elektrischen Widerstandes von p d v e r f o r m i g e n B i e i o x y d e n , *Chemie Ing. Tech.* 28 (1956) 654–655. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cite.330281007>.
- [91] S. Kumar, M. Sharon, S.R. Jawalekar, Preparation of a thin film of Pb₃O₄ by thermal treatment of PbO₂ film, *Thin Solid Films.* 195 (1991) 273–278. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90278-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90278-6).
- [92] G. Fusillo, D. Rosestolato, F. Scura, S. Cattarin, L. Mattarozzi, P. Guerriero, A. Gambirasi, N. Brianese, P. Staiti, R. Guerriero, G. La Sala, Lead paste recycling based on conversion into battery grade oxides. Electrochemical tests and industrial production of new batteries*, *J. Power Sources.* 381 (2018) 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.019>.
- [93] F. Dai, H. Huang, B. Chen, P. Zhang, Y. He, Z. Guo, Recovery of high purity lead from spent lead paste via direct electrolysis and process evaluation, *Sep. Purif. Technol.* 224 (2019) 237–246. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.023>.
- [94] S. Rada, D. Cuius, H. Vermesan, M. Rada, E. Culea, Structural and electrochemical properties of recycled active electrodes from spent lead acid battery and modified with different manganese dioxide contents, *Electrochim. Acta.* 268 (2018) 26. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.135>.
- [95] Z. BAKOUR, Relation entre les propriétés mécaniques, résistance à la corrosion et la

- microstructure des alliages de Pb de l'accumulateur au plomb, Thèse de Doctorat Sciences, Université Mohamed Boudiaf-M'sila 2019 ,.
- [96] J.S. Anderson, M. Sterns, The intermediate oxides of lead, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 11 (1959) 272–285. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(59\)80041-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80041-5).
- [97] H.M. Indrajit Mukhopadhyay , Maheshwar Sharon a, p. Veluchamy, Photoelectrochemical studies of oxide film of PbO_n + SnO_n obtained by potentiodynamic anodisation of Pb + Sn alloy electrode in alkaline medium, *J. Electroanal. Chem.* 401 (1996) 139–146. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04345-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04345-4).
- [98] I. Mukhopadhyay, M. Sharon, Investigation of semiconducting parameters of Pb-Sn alloy oxide-electrolyte interface by Butler Gartner model, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 45 (1997) 141–149. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(96\)00045-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(96)00045-1).
- [99] I. Mukhopadhyay, S. Ghosh, M. Sharon, Surface modification by potential delay to obtain a photoactive PbO film, *Mater. Manuf. Process.* 384 (1997) 234–239. <https://doi.org/10.1080/10426919708935194>.
- [100] I. Mukhopadhyay, S. Ghosh, M. Sharon, Anodic oxidation of Pb - In alloys in alkaline solution: Effect of in on electrochemical and photoelectrochemical behaviour of lead oxide, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 53 (1998) 83–94. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00009-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00009-9).
- [101] I. Mukhopadhyay, Semiconducting properties of the anodic films grown over PbIn alloy electrodes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 2605–2615. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.014>.
- [102] P. Veluchamy, H. Minoura, Characterization of Potentiostatically Prepared Anodic Lead Oxide Films on Lead Electrode in Hot Alkaline Solution, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1799–1805. <https://doi.org/10.1149/1.2044196>.
- [103] E. Sequoia, P. Veluchamy, M. Sharon, H. Minoura, Y. Ichihashi, K. Basavaswaran, Electrosynthesis of lead oxide in alkaline solution and its photoelectrochemical properties, *J. Electroanal. Chem.* 344 (1993) 73–89. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80047-L](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80047-L).
- [104] D.B. Patel, K.R. Chauhan, I. Mukhopadhyay, Unraveling the photoelectrochemical properties of ionic liquids: Cognizance of partially reversible redox activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 22735–22744. <https://doi.org/10.1039/c4cp02683g>.
- [105] I. Mukhopadhyay, M.S.S. Raghavan, M. Sharon, H. Minoura, P. Veluchamy, Photoelectrochemical studies of photoactive lead oxide prepared by the “Potential pulse coupled potentiodynamic anodization technique” in alkaline medium, *J. Electroanal. Chem.* 379 (1994) 531–534. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)87183-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)87183-3).
- [106] P. Veluchamy, M. Sharon, D. Kumar, Renewed interest in the photosensitivity of α -PbO prepared by anodic oxidation of lead in alkaline solutions. Its photoelectrochemical properties, *J. Electroanal. Chem.* 315 (1991) 293–299. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)80077-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)80077-4).
- [107] H. Karami, M. Ghamooshi-Ramandi, Synthesis of sub-micro and nanometer sized lead oxide by sol-gel pyrolysis method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 7553–7564.
- [108] H. Karami, M.A. Karimi, S. Haghdar, Synthesis of uniform nano-structured lead oxide by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries, *Mater. Res. Bull.* 108 (2008) 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.11.014>.
- [109] B. Šljukić, C.E. Banks, A. Crossley, R.G. Compton, Lead(IV) oxide-graphite composite electrodes: Application to sensing of ammonia, nitrite and phenols, *Anal. Chim. Acta.* 587 (2007) 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.01.041>.
- [110] X. Li, D. Pletcher, F.C. Walsh, Electrodeposited lead dioxide coatings, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3879–3894. <https://doi.org/10.1039/c0cs00213e>.

- [111] G. Cui, S.J. Kim, S.H. Choi, H. Nam, G.S. Cha, K.J. Paeng, A disposable amperometric sensor screen printed on a nitrocellulose strip: A glucose biosensor employing lead oxide as an interference-removing agent, *Anal. Chem.* 72 (2000) 1925–1929. <https://doi.org/10.1021/ac991213d>.
- [112] D.B. Patel, K.R. Chauhan, I. Mukhopadhyay, PbO x /Au-Pd core-shell structures for Schottky junction solar cells, in: 93641V · Ferechteh H. Teherani, David C. Look, David J. Rogers, *Proc. of SPIE Vol. 9364 (Ed.)*, Oxide-Based Mater. Devices VI, 2015: pp. 1–15. <https://doi.org/10.1117/12.2077936>.
- [113] N.K. Lyakov, D.A. Atanasova, V.S. Vassilev, G.A. Haralampiev, Desulphurization of damped battery paste by sodium carbonate and sodium hydroxide, *J. Power Sources.* 171 (2007) 960–965. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.014>.
- [114] X. Zhu, J. Yang, L. Gao, J. Liu, D. Yang, X. Sun, W. Zhang, Q. Wang, L. Li, D. He, R.V. Kumar, Preparation of lead carbonate from spent lead paste via chemical conversion, *Hydrometallurgy.* 134–135 (2013) 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.018>.
- [115] W. Zhang, J. Yang, Y. Hu, X. He, X. Zhu, R.V. Kumar, W. Yu, J. Wang, M. Li, S. Liang, J. Hu, X. Wu, Effect of pH on desulphurization of spent lead paste via hydrometallurgical process, *Hydrometallurgy.* 164 (2016) 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.012>.
- [116] D. Pavlov, N. Iordanov, Growth Processes of the Anodic Crystalline Layer on Potentiostatic Oxidation of Lead in Sulfuric Acid, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 1103–1109. <https://doi.org/10.1149/1.2407747>.
- [117] B. THOMPSON., S. ROBERT., Self-diffusion of oxygen in lead oxide, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 594–597. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/j100797a012>.
- [118] D. Pavlov, Processes in solid state at anodic oxidation of a lead electrode in H₂SO₄ solution and their dependence on the oxide structure and properties, *Electrochim. Acta.* 23 (1978) 845–854. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(78\)87005-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(78)87005-4).
- [119] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.*, 2nd ed., National Association of Corrosion, Houston, Texas, . Brussels., 1974.
- [120] P. Ruetschi, R.T. Angstadt, Anodic Oxidation of Lead at Constant Potential, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 1323–1330. <https://doi.org/10.1149/1.2425996>.
- [121] S.C. BARNES, R.T. MATHIESON, The potential-ph diagram of lead in the presence of sulphate ions and some of its implications in lead–acid battery studies, *Batter. 2 Res. Dev. Non-Mechanical Electr. Power Sources.* (1965) 41–54. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4831-6705-3.50009-5>.
- [122] J. ARMSTRONG, I. DUGDALE, W.J. MCCUSKER, PHASE CHANGES DURING THE MANUFACTURE OF LEAD-ACID BATTERY PLATES, *Power Sources.* (1967) 163–177. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-012176-5.50017-7>.
- [123] L.T. Lam, A.M. Vecchio-Sadus, H. Ozgun, D.A.J. Rand, Conversion of tetrabasic lead sulfate to lead dioxide in lead/acid battery plates, *J. Power Sources.* 38 (1992) 87–102. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(92\)80098-V](https://doi.org/10.1016/0378-7753(92)80098-V).
- [124] L. Zerroual, F. Tedjar, J. Guillon, A. Mousser, Mechanism of PbO₂ formation in lead/acid battery positive plates, *J. Power Sources.* 41 (1993) 231–238. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80041-M](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80041-M).
- [125] P. Ruetschi, Ion Selectivity and Diffusion Potentials in Corrosion Layers, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 331. <https://doi.org/10.1149/1.2403449>.
- [126] Y. Guo, The Study of Electrochemical Properties of PbO Film on Lead in H₂SO₄, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1222–1227. <https://doi.org/10.1149/1.2085763>.
- [127] D. Pavlov, & Al, Dependence of the Composition of the Anodic Layer on the Oxidation Potential of Lead in Sulfuric Acid, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 316–319. <https://doi.org/https://doi.org/10.1149/1.2411836>.
- [128] Y. Yamamoto, K. Fumino, T. Ueda, M. Nambu, A potentiodynamic study of the lead electrode in sulphuric acid solution, *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 199–203.

- [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85003-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85003-4).
- [129] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, 1966.
- [130] C.I. House, G.H. Kelsall, Potential-pH diagrams for the Sn/H₂O-Cl system, *Electrochim. Acta.* 29 (1984) 1459–1464. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87028-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87028-0).
- [131] P.A. Brook, Potential-pH diagrams at elevated temperatures, *Corros. Sci.* 12 (1972) 297–306. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(72\)90923-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(72)90923-7).
- [132] R.F. Tylecote., history of metallurgy, *Br. Corros. J.* 12 (1977) 137–140.
- [133] R.J.K. Wassink, Soldering in Electronics, , Electrochem Publishers, ., 1989.
- [134] E.J. Rymaszewski, R.R. Tummala, Hf (Hafnium) Binary Alloy Phase Diagrams, Cleveland: ASM international, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [135] S.W. Levine, Solder Sealing Shxiconductor Packages, *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.* CHMT-9 (1986) 195–201. <https://doi.org/10.1109/TCHMT.1986.1136636>.
- [136] I. Karakaya, W.T. Thompson, The Pb-Sn (Lead-Tin) system, *J. Phase Equilibria.* 9 (1988) 144–152. <https://doi.org/10.1007/BF02890552>.
- [137] D. Devilliers, É. Mahé, Cellules électrochimiques: Aspects thermodynamiques et cinétiques: Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels, *Actual. Chim.* (2003) 31–40.
- [138] T. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams 2nd edn (Metals Park, OH: ASM International), ASM International, USA, 1990.
- [139] R.D. Prengaman, Wrought lead-calcium-tin alloys for tubular lead/acid battery grids, *J. Power Sources.* 53 (1995) 207–214. [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(97\)83966-3](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(97)83966-3).
- [140] G.J. May, Development of valve-regulated lead/acid batteries for distributed power requirements, *J. Power Sources.* 59 (1996) 147–151. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02316-X](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)02316-X).
- [141] D.W.H. Lambert, J.E. Manders, R.F. Nelson, K. Peters, D.A.J. Rand, M. Stevenson, Strategies for enhancing lead-acid battery production and performance, *J. Power Sources.* 88 (2000) 130–147. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00521-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00521-2).
- [142] R.D. Prengaman, Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing, *J. Power Sources.* 95 (2001) 224–233. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00620-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00620-0).
- [143] E. Rocca, J. Steinmetz, S. Weber, Mechanism of Formation of Dense Anodic Films of PbO on Lead and Lead Alloys in Sulfuric Acid: Use of an 18 O Tracer, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 54–58. <https://doi.org/10.1149/1.1391564>.
- [144] N. Bui, P. Mattesco, P. Simon, N. Pebere, Fundamental research on the role of alloying tin as a means to eliminate the passivation phenomena in lead acid batteries ., *J. Power Sources.* 73 (1998) 30–35. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00019-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00019-6).
- [145] Y.B. Kamenev, A. V. Kiselevich, E.I. Ostapenko, Y. V. Skachkov, Antimony-free alloys for unattended (sealed) lead batteries, *Russ. J. Appl. Chem.* 75 (2002) 548–551. <https://doi.org/10.1023/A:1019548510196>.
- [146] W G. Mao., P. Rao., J. F. Trenter., Maintenance-free battery. [ph-base alloys]., United States: N. p., 1979.
- [147] H.T. Grahn, Introduction to semiconductor physics, world scientific publishing Company, 1999.
- [148] B. Salame, Mesure de Charges dans les Matériaux Semi-conducteurs et les Métaux avec une méthode élasto-électrique, Thèse De Doctorat, Pierre et Marie Curie - Paris VI, Français., 2015.
- [149] B.Sapoval, C. Hermann, Physique des Semiconducteurs.Ellipses, 1990.
- [150] K. Honda, Dawn of the evolution of photoelectrochemistry, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 166 (2004) 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.04.027>.
- [151] H. Tributsch, Hole Reactions from d-Energy Bands of Layer Type Group VI Transition

- Metal Dichalcogenides: New Perspectives for Electrochemical Solar Energy Conversion, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1086–1093. <https://doi.org/10.1149/1.2131625>.
- [152] F.S. Saoud, J.C. Plenet, L. Louail, D. Maouche, Mechanism of the phase transition in GaN under pressure up to 100 GPa, *Comput. Theor. Chem.* 964 (2011) 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2010.11.037>.
- [153] B. Monemar, G. Pozina, Group III-nitride based hetero and quantum structures, *Prog. Quantum Electron.* 24 (2000) 239–290. [https://doi.org/10.1016/S0079-6727\(00\)00009-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6727(00)00009-4).
- [154] S.M. SZE, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [155] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 4th ed., Masson, France, 1998.
- [156] S. Zhang, W. Wen, D. Jiang, H. Zhao, R. John, G.J. Wilson, G.D. Will, Photoelectrochemical characterisation of TiO₂ thin films derived from microwave hydrothermally processed nanocrystalline colloids, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 179 (2006) 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.08.034>.
- [157] B.-E.N. BRAHMI, Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc, *These De Doctorat, Université Abou Bakr Belkaïd – Tlemcen*, 2013.
- [158] Olivier Bonnaud, *Physique des Solides, des Semiconducteurs et Dispositifs*, Université de Rennes 1, RENNES, 2003.
- [159] B. Arthur., M. Lobenberg., *Physique Appliquée : Cours et Problèmes*, Mc GrawHill, Série Schaum, 1979.
- [160] F.P. Miller, *Crisis Management/Frederic P. Miller, Agnes F. Vandome, ed, VDM Publishing House Ltd.*, 2010.
- [161] J. Toupin, Photoélectrolyse de l' eau : Photoélectrolyse de l' eau : étude de matériaux semiconducteurs de type p comme photocathode pour la réduction de protons en H₂, *These de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)*, 2016.
- [162] H.N. Christian Ngo, *Physique des semi-conducteurs*, 4 édition, Paris, 2012.
- [163] R.Goudet, *Plate-forme Matière Condensée et Cristallographie.*, Université J. Fourier Grenoble, Paris, 2005.
- [164] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Ed, John Wiley and Sons, New Jersey, 2005.
- [165] S.M.Sze., K.N. KWOK., *Physics of Semiconductor Devices*, Third Edit, JOHN WILEY & SONS, JNC, 2006.
- [166] E. M. BECQUEREL, *Memoire sur les Effets Electriques Produits sous l'Influence des Rayons Solaires*, 1839. <http://ci.nii.ac.jp/naid/10011332091/en/> (accessed August 14, 2021).
- [167] S. Ulrich, PHOTOELECTROCHEMICAL STUDIES OF PASSIVE FILMS, *Electrochim. Acta.* 31 (1986) 415–429. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(86\)80104-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(86)80104-9).
- [168] H. Gerischer, MODELS FOR THE DISCUSSION OF THE PHOTO-ELECTROCHEMICAL RESPONSE OF OXIDE LAYERS ON METALS *, *Corros. Sci.* 29 (1989) 257–266. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90034-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90034-6).
- [169] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide. Maîtrise de physique.*, 2 édition, Dunod Paris, 1970.
- [170] H. Gerischer, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Interscience Publ, New York, 1961.
- [171] S.R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, New York, 1980. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ange.19820940139>.
- [172] Y. V. Pleskov, Y.Y. Gurevich, *Semiconductor photoelectrochemistry*, United States, 1986.
- [173] A. FUJISHIMA, H. KENICHI, *Electrochemical Photolysis of Water at a*

- Semiconductor Electrode, *Nat. New Biol.* 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [174] J. Su, X. Feng, J.D. Sloppy, L. Guo, C.A. Grimes, Vertically Aligned WO₃ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis and Photoelectrochemical Properties, 11 (2011) 203–208. <https://doi.org/10.1021/nl1034573>.
- [175] J.F. McAleer, L.M. Peter, Photocurrent spectroscopy of anodic oxide films on titanium, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 70 (1980) 67–80. <https://doi.org/10.1039/DC9807000067>.
- [176] J.W. Schultze, U. Stimming, J. Weise, Capacity and Photocurrent Measurements at Passive Titanium Electrodes*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86 (1982) 276–282. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bbpc.19820860404>.
- [177] K. Leitner, J.W. Schultze, U. Stimming, Photoelectrochemical Investigations of Passive Films on Titanium Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1561–1568. <https://doi.org/10.1149/1.2108969>.
- [178] L. Peter, New techniques for the study of electrodes and their reactions, R.G. Compton (Ed.), *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 29, Elsevier Science, Oxford, 1989.
- [179] F. Di Quarto, S. Piazza, M. Santamaria, C. Sunseri, Photocurrent spectroscopy of thin passive films, in: *Handb. Thin Film.*, Academic Press, Palermo, Italy, 2002: pp. 373–414. <https://doi.org/10.1016/B978-012512908-4/50027-8>.
- [180] U. Stimming, Photoelectrochemical studies of passive films, *Electrochim. Acta.* 31 (1986) 415–429. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(86\)80104-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(86)80104-9).
- [181] J.P.H. Sukanto, C.S. McMillan, W. Smyrl, Photoelectrochemical investigations of thin metal-oxide films: TiO₂, Al₂O₃, and HfO₂ on the parent metals, *Electrochim. Acta.* 38 (1993) 15–27. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80005-K](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80005-K).
- [182] H. Gerischer, Models for the discussion of the photo-electrochemical response of oxide layers on metals, *Corros. Sci.* 29 (1989) 257–266. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90034-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90034-6).
- [183] F. Di. Quarto, S. Piazza., C. Sunseri., Photoelectrochemistry in corrosion Studies: Achievements and Perspectives, *Mater. Sci. Forum.* 192–194 (1995) 633–648. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.192-194.633> All.
- [184] F. di Quarto, G. Russo, C. Sunseri, A. di Paola, Photoelectrochemical Study of the Amorphous-WO₃-semiconductor-Electrolyte Junction, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 78 (1982) 3433–3445. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/F19827803433>.
- [185] H. Gerischer, On the interpretation of photoelectrochemical experiments with passive layers on metals, *Corros. Sci.* 31 (1990) 81–88. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90094-L](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90094-L).
- [186] H. Gerischer, The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1677–1699. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)87067-C](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)87067-C).
- [187] T. Lana, P. Bogdanoff, P. Salvador, Photocatalytic oxidation on nanostructured chalcogenide modified titanium dioxide, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 83 (2004) 347–362. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.032>.
- [188] T. Mayer, M. Lebedev, R. Hunger, W. Jaegermann, Elementary processes at semiconductor / electrolyte interfaces: perspectives and limits of electron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.110>.
- [189] W.B. WHITE, F. DACHILLE, R. ROY, High-Pressure-High-Temperature Polymorphism of the Oxides of Lead, *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 170–174. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb13739.x>.
- [190] T. Masahide, T. Kaori, T. Uchino., T. Yoko, Enhanced photocurrent in thin film TiO₂ electrodes prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films.* 388 (2001) 231–236. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00811-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00811-2).

- [191] A.J. Bard, L.R. Faulkner, J.L. Brisset, *Electrochimie: principes, méthodes et applications*, MASSON; PARIS, 1983.
- [192] H. Tributsch, J.C. Bennett, *Electrochemistry and photochemistry of MoS₂ layer crystals. I*, *J. Electroanal. Chem.* 81 (1977) 97–111. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80363-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80363-X).
- [193] A.J. Nozik, *ELECTRODE MATERIALS FOR PHOTOELECTROCHEMICAL DEVICES*, *J. Cryst. Growth.* 39 (1977) 200–209. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248\(77\)90166-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248(77)90166-X).
- [194] H. Tributsch, *Layer-Type Transition Metal Dichalcogenides - a New Class of Electrodes for Electrochemical Solar Cells*, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* 81 (1977) 361–369. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19770810403>.
- [195] R. Gomer, G. Tryson, *An experimental determination of absolute half-cell emf's and single ion free energies of solvation*, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 4413–4424. <https://doi.org/10.1063/1.433746>.
- [196] P. Clechet, C. Martelet, J.R. Martin, R. Olier, *Photoelectrochemical behaviour of TiO₂ and formation of hydrogen peroxide*, *Electrochim. Acta.* 24 (1979) 457–461. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(79\)87035-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(79)87035-8).
- [197] T. Bernard, *Electrochimie analytique et réactions en solution : Tome 2 Réactions et méthodes électrochimiques*, Masson, 1993.
- [198] A.R. Despic, K.I. Popov, *Transport-Controlled Deposition and Dissolution of Metals*, in: *Conw. B.E., Bockris J.O. Mod. Asp. Electrochem.*, 1972: pp. 199–313.
- [199] P. Delahay, *Double Layer Studies*, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 967–977. <https://doi.org/https://doi.org/10.1149/1.2423768>.
- [200] H. Gerischer, *Kinetics of oxidation-reduction reactions on metals and semiconductors. I. General remarks on the electron transition between a solid body and a reduction-oxidation electrolyte*, in: *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 1960: pp. 223–247.
- [201] G. Horowitz, A. Bourrassé, *Cellules photo-électrochimiques à électrodes semiconductrices pour la conversion et le stockage de l' énergie solaire To cite this version : HAL Id: jpa-00244753, Rev. Phys. Appl.* 15 (1980) 463–476. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1051/rphysap:01980001503046300>.
- [202] D. SCHUHMANN, *PROPRIETES ELECTRIQUES DES INTERFACES CHARGEES.*, MASSON; PARIS, 1978.
- [203] H. TRAORE, *Application des méthodes électrochimiques à la caractérisation des semi-conducteurs.*, Thèse de doctorat . Es-Sciences Physique Univ. CAEN, 1977.
- [204] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, JOHN WILEY & SONS, INC., 1982.
- [205] A. Faucheux, *Nouvelles fonctionnalités de l' interface silicium / diélectrique pour la microélectronique*, Thèse de doctorat, L'ECOLE POLYTECHNIQUE, 2016.
- [206] N.E. Gabouze, *Etude photoélectrochimique, de n-GaAs et n-Si en milieu non aqueux (CH₃CN et CH₃OH) étude et réalisation de cellules photoélectrochimiques minces*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1988.
- [207] W. Plieth, *electrochemistry for materials science*, Elsevier, 2008.
- [208] R. Beranek, H. Kisch, *Surface-modified anodic TiO₂ films for visible light photocurrent response*, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 761–766. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.11.011>.
- [209] M. Radecka, M. Wierzbicka, S. Komornicki, M. Rekas, *Influence of Cr on photoelectrochemical properties of TiO₂ thin films*, *Phys. B Condens. Matter.* 348 (2004) 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.11.086>.
- [210] J.L. Cao, Z.C. Wu, J.Q. Zhang, *Photostability study of nanoporous TiO₂ film electrodes in different pH solutions*, *J. Electroanal. Chem.* 595 (2006) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.06.009>.
- [211] R.H. Wilson, *A model for the current-voltage curve of photoexcited semiconductor electrodes*, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4292–4297. <https://doi.org/10.1063/1.323417>.

- [212] J.F. Dewald, The charge distribution at the zinc oxide-electrolyte interface, *J. Phys. Chem. Solids.* 14 (1960) 155–161. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90223-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90223-7).
- [213] M. Buckler, P. Schmuki, H. Bähni, Iron Passivity in Borate Buffer Formation of a Deposit Layer and Its Influence on the Semiconducting Properties, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 609–614. <https://doi.org/10.1149/1.1838311>.
- [214] A.J. Nozik, PHOTOELECTROCHEMISTRY: APPLICATIONS TO SOLAR ENERGY CONVERSION, *Ann.Rev.Phys.Chem.* 29 (1978) 189–222. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.29.100178.001201>.
- [215] W.-B. Cai, Y.-Q. Wan, H.-T. Liu, W.-F. Zhou, A study of the reduction process of anodic PbO₂ film on Pb in sulfuric acid solution, *J. Electroanalytical Chem.* 387 (1995) 95–100. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03866-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03866-2).
- [216] D. Pavlov, Processes in solid state at anodic oxidation of a lead electrode in H₂SO₄ solution and their dependence on the oxide structure and properties, *J Electrochim. Acta.* 23 (1978) 845–854. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(78\)87005-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(78)87005-4).
- [217] D. Pavlov, & Al, Photoelectrochemical Properties of the Lead Electrode during Anodic Oxidation in Sulfuric Acid Solution, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 124 (1977) 1522–1528. <https://doi.org/10.1149/1.2133105>.
- [218] M. Dimitrov, K. Kochev, D. Pavlov, The effect of thickness and stoichiometry of the PbO layer upon the photoelectric properties of the Pb/PbO/PbSO₄/H₂SO₄ electrode, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 183 (1985) 145–153. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(85\)85487-3](https://doi.org/10.1016/0368-1874(85)85487-3).
- [219] J.S. Buchanan, L.M. Peter, PHOTOCURRENT SPECTROSCOPY OF THE LEAD ELECTRODE IN SULPHURIC ACID, *Electrochim. Acta.* 33 (1988) 127–136. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)80044-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)80044-6) [.
- [220] K.R. Bullock, M.A. Butler, Corrosion of Lead in Sulfuric Acid at High Potentials, *J Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1085–1090. <https://doi.org/10.1149/1.2108791>.
- [221] L.M. Peter, PHOTOCURRENT SPECTROSCOPY OF LEAD DIOXIDE, 1980.
- [222] L.M. Peter, A PHOTOELECTROCHEMICAL STUDY OF THE REDUCTION OF ALPHA LEAD DIOXIDE IN AQUEOUS SODIUM TETRABORATE, *J. Electroanal. Chem.* 144 (1983) 315–330. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80164-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80164-8).
- [223] M. Bojinov, K. Salmi, G. Sundholm, Influence of tin on the anodic behaviour of lead in sulphuric acid solutions-I. Voltammetric, photoelectrochemical and AC impedance measurements on a Pb-10%Sn alloy, *Electrochim. Acta.* (1994). [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)80015-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)80015-4).
- [224] C. Brett, A.M.O. Brett., *Electrochemistry: principles, methods, and applications*, No. 544.6 BRE, 1993.
- [225] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, A.I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A.M. Martínez, Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2047–2057. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.09.013>.
- [226] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martínez, Electrochemical behaviour of erbium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1941–1951. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.07.004>.
- [227] C.M. Intelmann, V. Syriski, D. Tsankov, K. Hinrichs, J. Rappich, Ultrathin polypyrrole films on silicon substrates, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 4046–4050. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2007.11.036>.
- [228] F. Le Floch, A. Thuair, G. Bidan, J.P. Simonato, The electrochemical signature of functionalized single-walled carbon nanotubes bearing electroactive groups, *Nanotechnology.* 20 (2009) 1–8. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/14/145705>.
- [229] E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, Spectroelectrochemical study of polypyrrole films,

- J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 149 (1983) 101–113. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80561-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80561-0).
- [230] E. Schouler, G. Giroud, K. Michel, Applications selon Bauerle du tracé des diagrammes d'admittance complexe en électrochimie des solides - II. — Étude de la conductivité de la zircone stabilisée à l'yttrium, J. Chim. Phys. 70 (1973) 1309–1316. <https://doi.org/https://doi.org/10.1051/jcp/1973701309>.
- [231] D. Ravaine, J.-L. Souquet, Application du tracé des diagrammes d'impédance complexe à l'étude des propriétés électriques et diélectriques des verres alcalins, J. Chim. Phys. 71 (1974) 693–701. <https://doi.org/https://doi.org/10.1051/jcp/1974710693>.
- [232] H. HANANE, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, thèse de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF-1, 2015.
- [233] D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux (TM volume 12), Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes, 2003.
- [234] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, Université Lyon, 2005.
- [235] L. JAUBERT, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimique, Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2004.
- [236] A. Fattah-alhosseini, A. Saatchi, M.A. Golozar, K. Raeissi, The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel, Electrochim. Acta. 54 (2009) 3645–3650. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.040>.
- [237] G. Galicia, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy, Corros. Sci. 51 (2009) 1789–1794. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.005>.
- [238] A.W.W. Association, Internal Corrosion of Water Distribution Systems, second edi, American Water Works Association, USA, 1996.
- [239] C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques: Mesures d'impédances, Techniques de l'ingénieur, Paris, France, 1994.
- [240] C. Fernández-Sánchez, C.J. McNeil, K. Rawson, Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development, TrAC Trends Anal. Chem. 24 (2005) 37–48. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2004.08.010>.
- [241] C. Gabrielli, M. Keddou, H. Takenouti, V. Quang Kinh, F. Bourelier, The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique, Electrochim. Acta. 24 (1979) 61–65. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(79\)80042-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(79)80042-0).
- [242] B. CULLITY, S.R. STOCK, S. STOCK, Elements of X-Ray Diffraction (3rd Edition), New Jersey, 2001.
- [243] S.A.J. POPESCU, Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd : microstructure et biocompatibilité, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [244] P. LAVARTURE, C. JEAN, Chimie des Solutions, McGraw-Hill, 1985.
- [245] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison. Wesley Mass, 1978.
- [246] E. Ruska, The early development of electron lenses and electron microscopy., Microsc. Acta. Suppl. 214 (1980) 1–140. <https://doi.org/10.2307/3226557>.
- [247] M. Knoll, Berechnungsgrundlagen und neuere Ausführungsformen des Kathodenstrahlzillographen. (The bases of design and new forms of construction of the cathode ray oscillograph.), in: Manusc. a Lect. Cranz-Colloquium Technol. Univ. Berlin, 1931: pp. 1–26.
- [248] J.-P. Eberhart, Analyse structurale et chimie des matériaux, Paris, 1997.

- [249] M. Metikoš-Huković, R. Babić, S. Brinić, Influence of antimony on the properties of the anodic oxide layer formed on Pb-Sb alloys, *J. Power Source*. 64 (1997) 13–19. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02494-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02494-9).
- [250] S. Brinić, M. Metikoš-Huković, R. Babić, Characterization of anodic films on lead and lead alloys by impedance spectroscopy, *J. Power Sources*. 55 (1995) 19–24. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02151-R](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02151-R).
- [251] E. Rocca, J. Steinmetz, Passivation phenomenon of low antimony alloys in deep discharge conditions of lead-acid batteries, *J. Electroanal. Chem.* 543 (2003) 153–160. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00016-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00016-0).
- [252] J.R. Macdonald, L.D. Potter, A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations, *Solid State Ionics*. 24 (1987) 61–79. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(87\)90068-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(87)90068-3).
- [253] K. Jüttner, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces, *Electrochim. Acta*. 35 (1990) 1501–1508. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80004-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80004-8).
- [254] J. Hubrecht, M. Embrechts, W. Bogaerts, The metal/coating/electrolyte interfacial impedance and its global fractal model, *Electrochim. Acta*. 38 (1993) 1867–1875. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80308-M](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80308-M).
- [255] D.G. Li, G.S. Zhou, J. Zhang, M.S. Zheng, Investigation on characteristics of anodic film formed on PbCaSnCe alloy in sulfuric acid solution, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 2146–2152. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.08.051>.
- [256] J. Schefold, Flatband Potentials, Barrier Heights, and Charge Transfer at the n-InP/Electrolyte Contact, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2862–2871. <https://doi.org/https://doi.org/10.1149/1.2068993>.
- [257] A.S. Feiner, & Al, Crystal-face specific electrochemical effects on cadmium sulphide, *Sci. Surf.* 189 (1987) 411–419. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)80461-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80461-2).
- [258] D. Guyomard, Mise au Principes de base de l'électrochimie des semi-conducteurs, *J. Chim. Phys.*, 83 (1986) 355–391. <https://doi.org/https://doi.org/10.1051/jcp/1986830355>.
- [259] N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, Elsevier, 1998. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-82806-4.X5000-4>.
- [260] E. Rocca, J. Steinmetz, S. Weber, Mechanism of Formation of Dense Anodic Films of PbO on Lead and Lead Alloys in Sulfuric Acid: Use of an ^{18}O Tracer, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 54–58. <https://doi.org/10.1149/1.1391564>.
- [261] E. Rocca, J. Steinmetz, Mechanism of passivation of Pb (Ca)–Sn alloys in sulfuric acid: role of tin, *Electrochim. Acta*, 4618–4611 (1999) 44 ..
- [262] D. Pavlov, semiconductor mechanism of the processes during electrochemical oxidation of PbO to PbO₂, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 118 (1981) 167–185.

Résumé

La couche de PbO a été formée sur les alliages de Pb-x%Sn (x = 0,0, 2,1, 2,5) dans une cellule à trois électrodes, dont le potentiel imposé est de 0,7 V par rapport à l'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ saturé à une température de 25°C, alors que la durée de la formation est limitée à 2 heures. Nous avons employé différentes méthodes physicochimiques pour ces caractérisations telles que la voltamétrie cyclique (CV) et linéaire (LSV), l'oxydation potentiostatique, Mott-Schottky (MS), la méthode à courant alternatif (ACV), et l'impédancemétrie (EIS). Les caractérisations structurales et morphologiques ont été effectuées par microscopie optique et électronique à balayage (MEB-EDX) et diffraction des rayons X (DRX). Les résultats obtenus confirment l'effet bénéfique de l'addition de l'étain dans l'alliage de Pb, expliqué par la formation d'oxydes conducteurs dans la couche de corrosion entre le collecteur et la masse active. Un mécanisme d'action de l'étain sur la diminution de PbO dans la couche de corrosion est proposé, justifiant ainsi la suppression de la chute précoce de la capacité de la plaque positive de l'accumulateur au plomb. Une teneur maximale de 1% Sn est recommandée.

Mots clés : Oxyde de plomb, accumulateur au plomb, alliage PbSn, photoélectrochimie

Abstract

The PbO layer was formed on Pb-x%Sn alloys (x = 0.0, 2.1, 2.5) in a three-electrode cell, with an imposed potential of 0.7 V relative to the Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ saturated reference electrode at a temperature of 25°C, while the formation duration was limited to 2 hours. We employed various physicochemical methods for these characterizations such as cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV), potentiostatic oxidation, Mott-Schottky (MS), alternating current voltammetry (ACV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Structural and morphological characterizations were performed by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM-EDX), and X-ray diffraction (XRD). The obtained results confirm the beneficial effect of tin addition in the Pb alloy, explained by the formation of conductive oxides in the corrosion layer between the collector and the active mass. A mechanism of tin's action on the reduction of PbO in the corrosion layer is proposed, thus justifying the suppression of the early capacity drop of the positive plate in lead-acid batteries. A maximum tin content of 1% is recommended.

Keywords: Lead oxide, lead-acid battery, PbSn alloy, photoelectrochemistry

المخلص

تم تشكيل طبقة أكسيد الرصاص (PbO) على سبائك الرصاص-القصدير (Pb-x%Sn) حيث (x=0, 0.2, 2.1, 2.5) في خلية ذات ثلاثة أقطاب كهربائية، بجهد مفروض قدره 0.7 فولت بالنسبة لقطب المرجع المشبع Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ عند درجة حرارة 25 درجة مئوية، بينما اقتصرت مدة التشكيل على ساعتين. استخدمنا طرقاً فيزيائية كيميائية مختلفة لهذه التوصيفات مثل الفولتامترية الدوري (CV) والخطي (LSV)، والأكسدة الجهدية الثابتة، وموت-شوتكي (MS)، وطريقة التيار المتناوب (ACV)، وقياس المعاوقة الكهروكيميائية (EIS). تم إجراء التوصيفات الهيكلية والمورفولوجية باستخدام المجهر الضوئي والإلكتروني الماسح (MEB-EDX) وحيود الأشعة السينية (DRX). تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها التأثير المفيد لإضافة القصدير في سبيكة الرصاص، والذي يُفسر بتكوين أكاسيد موصلة في طبقة التآكل بين الجامع والكتلة النشطة. تم اقتراح آلية لتأثير القصدير على انخفاض أكسيد الرصاص في طبقة التآكل، مما يبرر منع الانخفاض المبكر في سعة اللوح الموجب للبطارية الرصاصية. يوصى بمحتوى أقصى من القصدير بنسبة 1%.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الرصاص، بطارية الرصاص الحمضية، سبيكة الرصاص-القصدير، الكهروكيمياء الضوئية