

Le plomb et ses composés

II.1 Généralités sur le plomb et ses composés

II.1.1 Le plomb et ses oxydes

II.1.1.1 Le plomb :

C'est le 36^{ème} élément constituant l'écorce terrestre ; les minéraux les plus importants sont l'anglésite (PbSO_4), la Cérusite (PbCO_3), la Cotonite (PbCl_2), la Crocoite (PbCrO_4), la Galène (PbS), la Litharge PbO , le Minium Pb_3O_4 , la Penfield $\text{PbCl}_2(\text{OH})$, la pyromorfite $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, la Raspite PbWO_4 , et la Vanadinite $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ [1].

Le plomb est un métal gris bleuâtre, de numéro atomique 82. Il fait partie du groupe 14 (ou IVA) du tableau périodique des éléments. Sa structure cristalline est cubique centrée ($a = 4.939 \text{ \AA}$). Il a une densité de 11.34, il est ductile, mou, il fond à $327.46 \text{ }^\circ\text{C}$ et sa température d'ébullition avoisine les $1726.39 \text{ }^\circ\text{C}$, le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble protège le métal, ses composés sont susceptible de prendre les valences +2, +3 et +4 [2].

a) Propriétés physiques

Tableau II.1 : propriétés physiques de plomb

Propriétés physiques	
Aspect	gris bleuté
Structure cristalline	cubique à face centrées (C.F.C)
Masse atomique	207, 2 g / mole
Nombre atomique	82
Température de fusion	327, 42 °C
Température d'ébullition sous (760 mm)	1740 + ou - 10 °C
Capacité thermique massique à 20 °C	0,125 J/g. °K
Enthalpie de fusion	22,90 J/g
Coefficient de conductivité thermique à 0 °C	0,347 W /cm. °K
Masse volumique - à 20°C	11,35 g/cm ³
Résistivité à 20 °C	20,65 $\mu \Omega$.cm.

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

b) Résistance à la corrosion

Bien qu'il soit peu distant des métaux nobles dans l'échelle des potentiels, le plomb, légèrement électro-négatif est loin d'être chimiquement inerte. Or, il présente une résistance remarquable à la corrosion. Cette inertie apparente est due au fait que, dans de nombreux cas, les produits de corrosion forment, à la surface du métal, un film insoluble, imperméable et adhérent qui ralentit ou arrête l'action agressive du milieu environnant.

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

c) Toxicité

Le plomb est toxique. Pénétrant dans l'organisme par voie orale ou respiratoire, il s'y accumule et ne s'élimine que très lentement. Sa présence en excès peut déterminer une intoxication aiguë ou chronique. Celle-ci, connue sous le nom de saturnisme, se manifeste par des troubles divers (anémie, urémie, névrite). En fait, le risque de saturnisme existe surtout lorsque le plomb se trouve sous forme de composés susceptibles de pénétrer aisément dans l'organisme (sels, oxydes, vapeurs, poudres).

II.1.1.2 les oxydes

a) Les métaplobates (Pb_2O_3)

Pb_2O_3 de couleur rouge orangée ou poudre noire se décomposent à 360°C environ pour former le minium (Pb_3O_4).

b) L'oxyde de plomb rouge (Pb_3O_4)

Il est commercialisé sous le nom de minium en Europe. C'est un dérivé du plomb obtenu par oxydation partielle du métal liquide à l'air, Il est utilisé dans l'inhibition contre la corrosion. Le Pb_3O_4 se décompose à 500°C et fond à 830°C .

c) Le monoxyde de plomb

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

Il existe sous deux formes allotropiques. Conformément à la nomenclature internationale, on appelle α la variété quadratique, de couleur rouge et β la variété orthorhombique de couleur jaune. La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à 488.5°C . Lors d'un refroidissement la transformation de $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ est très lente et la variété β reste à l'état métastable dans un large domaine de température [4].

La variété α a une structure en feuilles de PbO superposées chaque feuillet est formé d'une couche d'oxygène encadrée de part et d'autre par deux couches de plomb chaque atome d'oxygène est lié tétraédriquement à un atome de plomb (II).

Les structures sont représentées sur les figures (II-2).

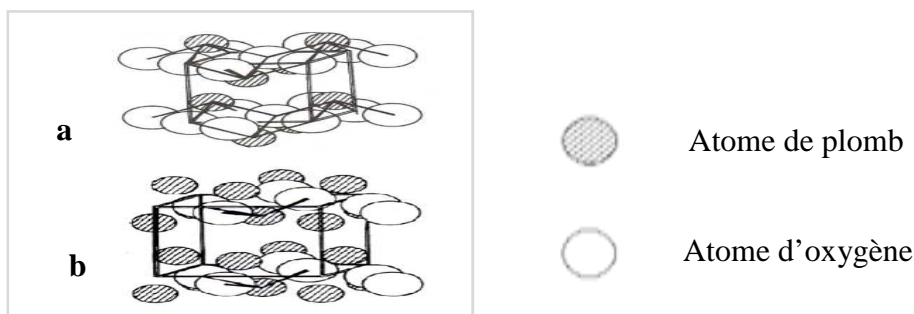


Figure II-1 Structure : a) tétragonale de $\alpha\text{-PbO}$; b) orthorhombique de $\beta\text{-PbO}$

d) Le bioxyde de plomb PbO_2

C'est un oxyde de plomb dont la valence du plomb est +4, il se trouve sous deux formes allotropiques la première est orthorhombique ou $\alpha\text{-PbO}_2$ la deuxième est quadratique ou $\beta\text{-PbO}_2$, il possède un pouvoir oxydant qui diminue fortement dans les milieux basiques, on l'obtient par voie électrochimique en oxydant le plomb en milieu acide sulfurique.

Le bioxyde de plomb est un semi-conducteur de type-n [5], avec une bande interdite de 1.5 eV. Mindt [6] 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 . Palmer [5] a mesuré la résistivité de β -PbO₂ obtenue par électrolyse et trouve une valeur de $0.91 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à 20°C soit une conductivité de $11000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Thomas [7] trouve une valeur de résistivité égale à $0.94 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

PbO₂ est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du PbO₂, la faible stabilité thermique de PbO₂, qui se décompose dès 400°C sous pression d'oxygène d'une atmosphère en minium Pb₃O₄, explique le nombre restreint de plombâtes anhydres isolés [2].

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

- aux réactions diverses qui se produisent au sein de l'électrode positive.
- à l'isolation électrique par formation d'une couche de PbSO₄ non conductrice électronique à l'interface masse / électrode.
- au mauvais contact entre les particules de la masse active provoquée par la formation progressive de cette substance non-conductrice.

d.1 Structure de α -PbO₂ :

La forme α -PbO₂ a été découverte en 1950 est préparée pour la première fois par Katz [8] puis identifiée par Zaslavskii *et al.* [9], dans les plaques positives de l'accumulateur au plomb. Cette variété est obtenue lors de l'étape de formation de la matière active, à des pH faiblement acide, c'est-à-dire principalement au cœur de la plaque.

Elle cristallise dans un système orthorhombique constitué de quatre groupements PbO₂ par maille. Chaque ion Pb (+IV) est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O²⁻ (voir figure II-3). Weiss [10] a établi partiellement sa structure, il attribue aux trois paramètres a, b, c définissant la maille élémentaire les valeurs suivantes :

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

Les 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 >>.

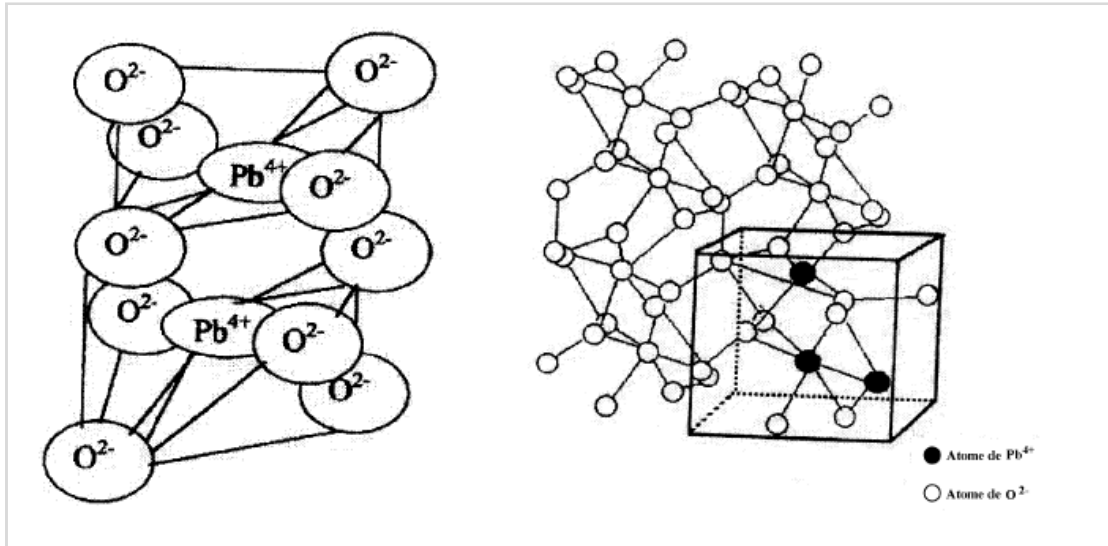


Figure II-2 : Schéma représentatif de α -PbO₂

d.2 Structure de β -PbO₂

La variété de β -PbO₂ cristallise dans un système quadratique constitué de deux groupe de PbO₂ par maille (figure II-3) elle présente un arrangement linéaire d'octaèdre.

Van Arkel et ferrar [11] 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 Pb (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 Å°

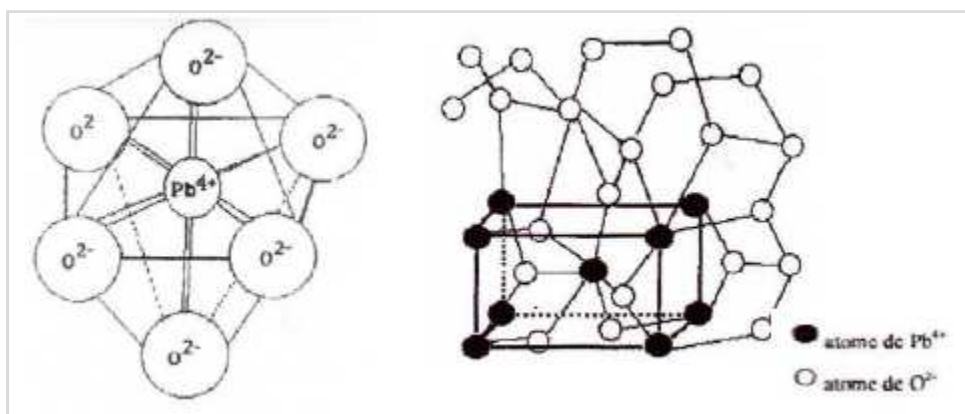


Figure II-3 : Schéma représentatif de β -PbO₂

Une description détaillée de la texture de la matière active positive est proposée par Pavlov et Dimitrov [12,13] est présentée sur la figure II-5.

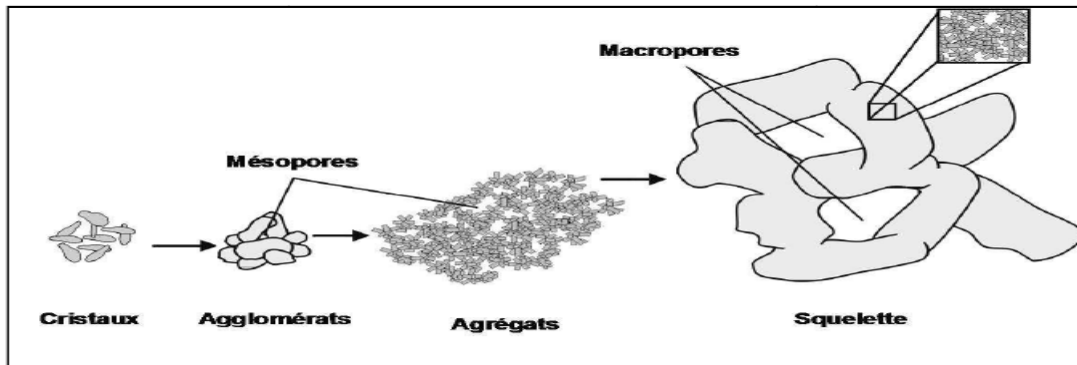


Figure II-4 : Schéma de la texture de la matière positive

La matière active positive est un assemblage de particules élémentaires ou cristaux de PbO_2 , qui se regroupent en agglomérats. Le regroupement d'agglomérats forme des agrégats dont l'interconnexion constitue son squelette [14].

La figure II-5 souligne également l'existence de deux niveaux de texture de la matière active :

- 1- La micro-texture constituée par les agglomérats.
- 2- La macro-texture constituée par les chaînes d'agglomérats.

Cette texture à deux échelles conduit à deux porosités distinctes. Pavlov décrit la porosité de la matière active positive, généralement comprise entre 30 et 60%, comme étant composée :

a) de mésopores, c'est-à-dire de pores ayant une ouverture comprise entre 2 et 50 nm, et de macropores, de pores ayant une ouverture comprise entre 50 et 100 nm, au coeur des agglomérats des particules de PbO_2 .

b) de macropores ayant une ouverture supérieure à 100 nm entre les chaînes d'agglomérats.

- La microporosité, principalement composée de mésopores, constitue la majeure partie de la surface active ou spécifique de la matière, c'est-à-dire la surface sur laquelle ont lieu les réactions électrochimiques [14].

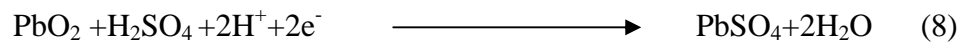
- La macroporosité constitue le volume poreux qui assure le flux d'espèces entre le volume d'électrolyte, généralement dans le séparateur, et l'intérieur des plaques, c'est -à-dire la conductivité ionique. C'est à ce niveau que se déroulent les processus de transport des ions et la formation des cristaux de $PbSO_4$.

- Le squelette d'agrégats assure quant à lui la tenue mécanique de la matière active et la conductivité électronique [13,14].

d.3 Comportement de α et β -PbO₂ en réduction cathodique

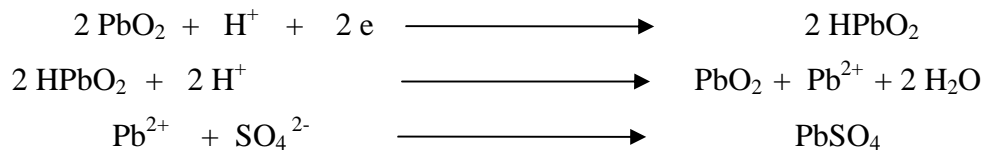
• **Mécanismes proposés**

La réduction cathodique des deux variétés de dioxyde de plomb est en général étudiée en milieu sulfurique concentré. La raison en est évidemment l'intérêt pratique qu'offre cette réaction dans la technologie de l'accumulateur au plomb. La réaction de réduction de PbO₂ la plus généralement admise en ce milieu s'écrit :

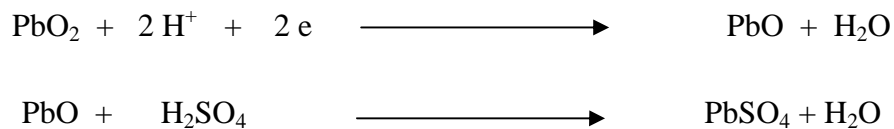


Cette réaction simple, cache une réalité plus complexe. Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer les étapes élémentaires de ce processus de réduction.

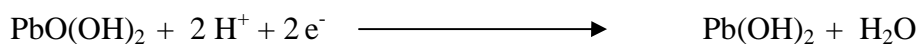
Notons que Guyen et Chartier [15] ont montré qu'au cours des cycles charge-décharge dans une solution de H₂SO₄ 8N, la variété β initialement pure se transforme en α . Cette transformation est responsable de l'augmentation de la capacité. La présence de la variété α facilite ainsi le processus de croissance de β -PbO₂ au cours de la décharge. Takehera *et al.* [16] ont proposé pour la variété β -PbO₂ le mécanisme suivant :



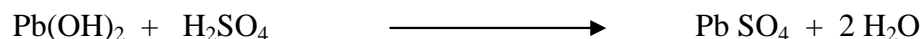
Garche [17] propose d'une façon générale le mécanisme suivant :



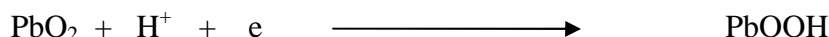
Selon Pavlov *et al.* [18], durant la décharge de la plaque positive, on a la réduction de PbO(OH)₂ contenu dans la zone gel en PbSO₄. En premier lieu la réaction suivante a lieu selon:



La seconde est une réaction chimique entre Pb(OH)_2 et le H_2SO_4 , pour donner la formation de PbSO_4 selon:



Fitas *et al.* [19] propose un mécanisme avec deux réactions électrochimiques chacune à un électron selon :



Dans un autre travail récemment publié par Fitas *et al.* [20] ont montré que le départ de l'eau de structure diminue la capacité de α et β - PbO_2 et influe considérablement sur la valeur du coefficient de diffusion du proton.

Ainsi à partir des différents travaux proposés dans la littérature, il paraît que les espèces protonées présentes dans les zones hydratées de la masse active positive jouent un rôle capital dans la réduction de PbO_2 .

II.1.1.3 Les sulfates de plomb

a) Le sulfate tribasique de plomb (3BS)

La structure cristalline du sulfate tribasique de plomb ($3 \text{ Pb} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) noté 3BS a été déterminée par combinaison de la diffraction des rayons-X et la diffraction neutronique [21, 22]. Les paramètres de la maille sont:

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

b) Le sulfate tétrabasique de plomb (4BS)

En industrie le sulfate tétrabasique de plomb ou $4 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ noté 4BS est obtenu à des températures supérieures à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. En fait, un certain nombre de méthodes ont été développées pour la préparation des plaques positives à base de 4BS afin d'augmenter la capacité fournie par la batterie et donner une durée de décharge importante [23, 24, 25, 26-27]. Comme la taille des cristaux de 4BS est grande, ceci nécessite un temps de formation plus grand par rapport au 3BS, plusieurs auteurs [28, 29, 30-31] ont pensé à l'immersion prolongée de 4BS dans l'acide sulfurique afin de permettre la sulfatation des cristaux de 4BS.

c) Le sulfate de plomb

L'Anglésite est un minéral composé de sulfate naturel de plomb (PbSO_4), cristallisant dans le système orthorhombique, avec quatre groupements PbSO_4 par maille (voir figure II-5). C'est la seule variété signalée dans les fiches A.S.T.M. Les paramètres de maille correspondant à cette phase ont été déterminés par R. James et W. Woud [32], puis après affinés par M. Miyaque *et al.* [33]. Ces auteurs donnent les valeurs suivantes :

$$a = 6.9575 \text{ \AA} \quad , \quad b = 8.4763 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 5.3982 \text{ \AA}$$



Figure II -5 : .Cristal d'Anglésite.

L'anglésite se forme par oxydation de la galène dans la zone d'oxydation des gîtes de plomb ; cette oxydation peut être soit directe (avec formation de couches d'anglésite autour d'un cœur de galène) soit par dissolution de la galène et recristallisation. L'anglésite donne souvent des macro-cristaux bien formés, de couleurs blanches.

Le sulfate de plomb est obtenu par voie industrielle basée sur l'oxydation de la poudre de plomb par l'acide sulfurique de densité 1.28 [34]. La transformation de ce dernier en PbO_2 et son importance sur la performance d'accumulateur au plomb a été étudiée en PbO_2 et son importance sur la performance d'accumulateur au plomb a été étudiée par Zhigang Yan et Xinguo Hu [35].

Le PbO_2 obtenu par oxydation de PbSO_4 a une grande porosité par ce qu'il présente la plus faible densité 6.32 g.cm^{-3} et le plus grand volume molaire $48.2 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ dans tous les composés de plomb [36].

II.1.2 Processus de corrosion de plomb et formation des oxydes:

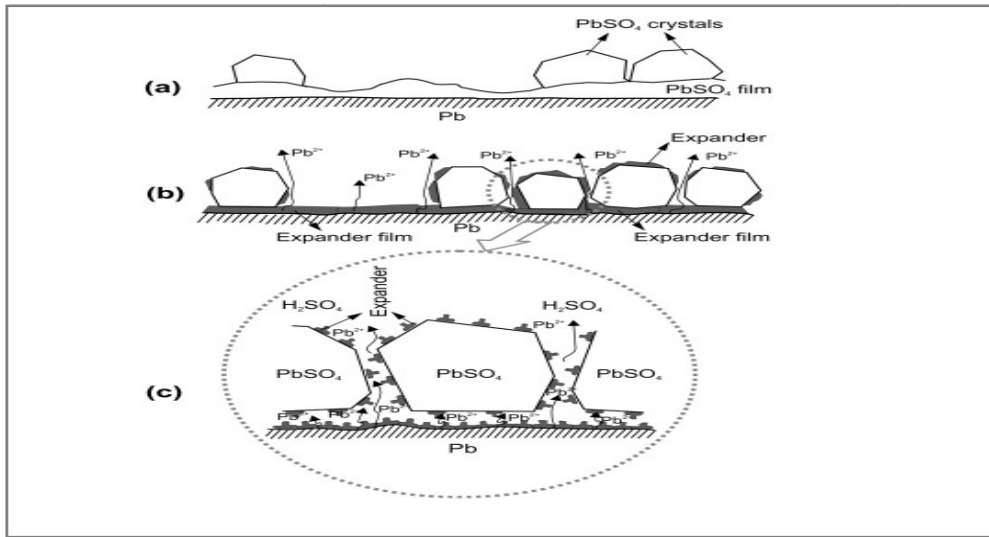


Figure II-6: Schéma représentative le phénomène de corrosion du plomb

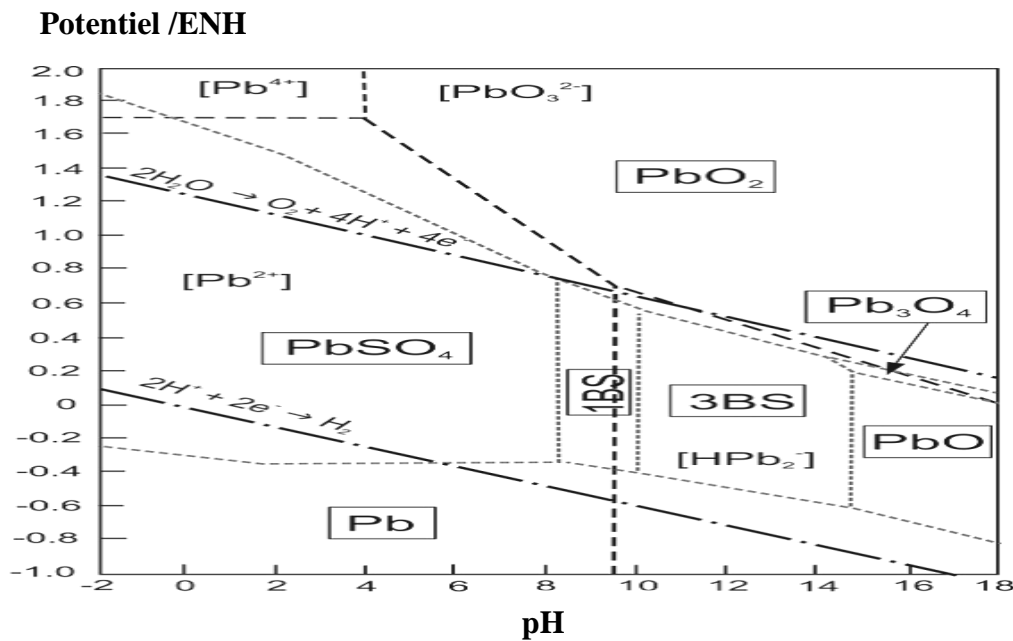


Figure II-7: Diagramme E/pH du système $Pb/H_2O/H_2SO_4$ à 25 °C en présence des ions SO_4^{2-} et HSO_4^- à une activité égale à l'unité [37].

La figure (II-7) montre le diagramme tension– pH en présence d’ions sulfates, publié par Armstrong *et al.* [38]. D’après ce diagramme l’obtention des sulfates basiques de plomb dépend essentiellement du pH. Nous remarquons aussi que la variété α - PbO_2 est stable en milieu basique tandis que la variété β - PbO_2 est stable en milieu acide, un mélange de α et β - PbO_2 peut être obtenu dans les zones de pH intermédiaire.

Lam *et al.* [39] ont démontré que les cristaux de 3BS se convertissent par réaction chimique en PbSO_4 qui s'oxyde électrochimiquement en $\beta\text{-PbO}_2$. Des travaux effectués par L. Zerroual *et al.* [40] montrent que l'origine de $\beta\text{-PbO}_2$ est la conversion anodique de PbSO_4 anhydre alors que l'origine de $\alpha\text{-PbO}_2$ c'est le $\text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lié initialement aux cristaux de 3BS.

Densité de courant (A/m^2)

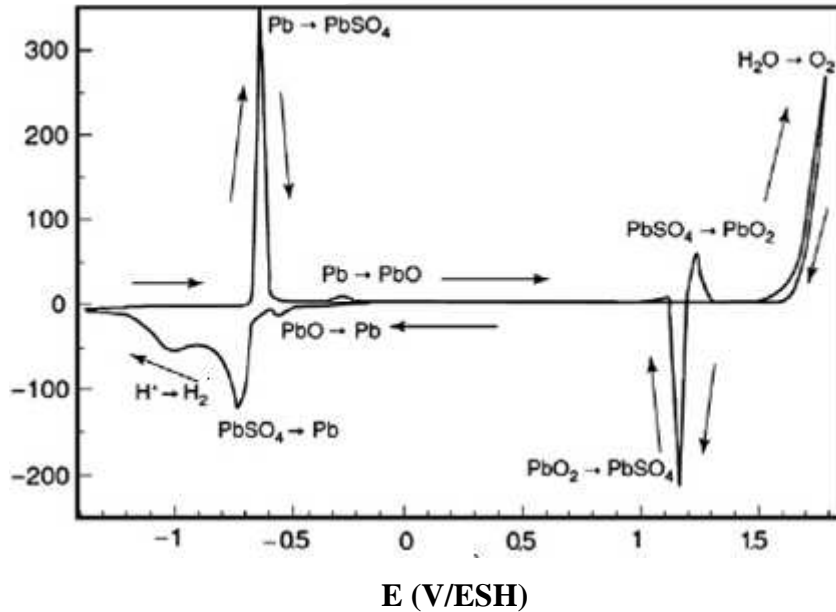


Figure II-8: Voltammogramme cyclique de l'électrode de plomb dans la solution H_2SO_4 à 25°C [41]

Il a été conclu à partir de ces résultats [41] que l'intervalle de potentiel peut être divisé en trois systèmes d'électrodes à savoir :

- (i) le système d'électrode de sulfate de plomb (Pb/PbSO_4). Il est stable de $-0,97\text{ V}$ jusqu'à $-0,40\text{ V}$, un intervalle qui termine le " potentiel de la région de PbSO_4 " ;
- (ii) le système d'électrode d'oxyde de plomb/ sulfate de plomb ($\text{Pb}/\text{PbO}/\text{PbSO}_4$). Il est stable de $-0,40\text{ V}$ jusqu'à $+0,95\text{ V}$, et connu comme le " potentiel de la région de PbO " ;
- (iii) le système d'électrode de bioxyde de plomb (Pb/PbO_2). Celui-ci a lieu vers $0,95\text{ V}$, contient α - et $\beta\text{-PbO}_2$ et nommé "potentiel de la région de bioxyde de plomb".

Les references bibliographiques

- [1] Hand Book of Inorganic Chemicals Pradyot Patnaik, Ph.D ISBN 0-07-049439-8.
- [2] Hand Book of Chemistry and physics Ed. 62 et 63 (1982), New york.
- [3] Plomb et alliages de Plomb, Technique de l'ingénieur M510.
- [4] P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, tome VIII, Ed. Masson, (1963) 579.
- [5]. W. Mindt, J. Electrochem . Soc ., 116 (1969) 1076.
- [6]. F. Lappe, J. Phys. Chem. Solids., 23 (1962) 1563.
- [7] U.B. Thomas, J. Electrochem. Soc., 94 (1948) 42.
- [8] Th. Katz, Ann. Chimie, 5 (1950) 5.
- [9] A. I. Zaslavskii, Yu. D.Kondrashov and S. S. Talkachev, Rappor. Akad. Nauk S.R, 75 (1950) 559.
- [10] E. Weiss, "Luminescence of Pb²⁺ ions," Phys. Star. Sol., 143 (1987) 131-133.
- [11] V. Arkel, R. Ferrar, Cristallographie des Métaux, Tome III, (1978).
- [12] M. Dimitrov, D. Pavlov, J. Power Sources, 93 (2001) 234.
- [13] E.E. Ferg, P. Loyson, N. Rust, J. Power Sources, 141 (2005) 316.
- [14] D. Pavlov, L. Bogdanova, J. Electrochem. Soc, 131 (1984) 1468.
- [15] P. Chartier, N. Guyen, J. Power Sources, 13 (1984) 223.
- [16] Z. Takahira et K. Kanamura, Elertochim. Acta, 29, (1984) 1643.
- [17] J.Garche , J.Power sources 30 (1990) 47.
- [18] D. Pavlov, I. Balcanove, P. Rachev, J. Electrochem. Sot., 134 (1987) 2390.
- [19] R. Fitas, N. Chelali, L. Zerroual, B. Djellouli, Solid State Ionics, 127 (2000) 49.
- [20] R. Fitas, L. Zerroual, N. Chelali, B. Djellouli, J. Power Sources, 158 (2006) 837-840.
- [21] H. Bode, lead-acid batteries, Wiley-Interscience, New York (1977).
- [22] I. M. Steele, J.J. Pluth, J. W. Richardson, J. Solid State Chemistry, 132 (1997) 173-181.
- [23] S. Grugeon-Dewaele, S. Laruelle, F. Vallat-Joliveau, L. Torcheux, A. Delahaye-Vidal, J. Power Sources, 72 (1998) 126–131.
- [24] S. Grugeon-Dewaele, S. Laruelle, L. Torcheux, J.-M. Tarascon, A. Delahaye-Vidal, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 3358.
- [25] L.T. Lam, H. Ozgun, L.M.D. Craswick, D.A.J. Rand, J. Power Sources, 42 (1993) 55.
- [26] D. Pavlov, N.Kapkov, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 21.
- [27] L. Torcheaux, J.P. Vaurijoux , A. de Guibert., J. Power Sources, 64 (1997) 81-89.

- [28] S. Grugeon-.Dewaele, J.B. Leriche, J.M. Tarascon, A. D.Vidal, L.Torcheux, J.P. Vaurijoux, F. Henn, A. de Guibert J. Power Sources, 64 (1997) 71-80.
- [29] J.S. Chen, L.F. Wang, J. Power Sources, 70 (1998) 269-275.
- [30] K.R. Bullock, B.K. Mahatoand W.J. Wruck, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 3545.
- [31] B. Culpin, J. Power Sources, 25 (1989) 309.
- [32] R. James, W. Woud, Proc. R. Soc, Ser. A, 109 A 598, London (1925).
- [33] M. Miyake, Am. Mineral, 64 (1978) 506.
- [34] D. Zhongxu, W Dihua, Study of lead carbonate as lead / acid battery electrode, Dianchi 4 (1999) 169–170.
- [35] Z. Yan, X. Hu, Materials Chemistry and Physics 77 (2002) 402-405.
- [36] Z. Songran, Handbooks of Accumulators, Tianjin College Press, Tian, (1998), p.189.
- [37]. P. Ruetschi and R. T. Angstadt, J. Electrochem. Soc, 111 (1964) 1323.
- [38] J. Amstrong, I. Dugdale, W.J. McCusker, J. Power Sources, 2 ed. D.H.Collins,
- [39] L.T. Lam, A.M. Vecchio- Sadus, H. Ozgun, D.A.J Rand, J. Power Sources, 38 (1992) 87.
- [40] L. Zerroual, F. Tedjar,J. Guilton, A. Mousser, J. Power Sources, 41 (1993) 231.
- [41]. D. Pavlov, and N. Iordanov, J. Electrochim. Soc., 117 (1970) 1103.