

Comportement électrochimique des variétés alpha et beta PbO₂ et influence de l'antimoine sur leur réactivité électrochimique en milieu H₂SO₄, 8 N

H. NGUYEN CONG, A. EJJENNE, J. BRENET, P. FABER†

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, ERA au CNRS No. 468, Université Louis Pasteur, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

Received 26 August 1980

L'expérience a montré qu'il est possible d'obtenir par l'oxydation anodique des variétés α - et β -PbO₂ parfaitement pures au point de vue cristallographique, et que la réduction de α -PbO₂ se déroule à un potentiel plus élevé et plus constant que celui observé sur β -PbO₂. La réactivité électrochimique de α -PbO₂ est plus importante que celle de β -PbO₂. L'introduction de Sb dans les réseaux cristallins de ces variétés diminue fortement leur cristallinité et dans le cas de β -PbO₂ on obtient toujours simultanément α - et β -PbO₂. Du point de vue réactivité électrochimique, l'accroissement dû à la présence de Sb est de l'ordre de 33%.

The results demonstrate the possibility of preparing through anodic oxidation rigorously pure, from the crystallographic point view, α - and β -PbO₂ phases, and that the reduction of α -PbO₂ takes place at a potential which is more positive and more constant than the one obtained with β -PbO₂. In a battery, the electrochemical reactivity of α -PbO₂ is more important. The introduction of Sb into the lattice of these forms of PbO₂ decreases their crystallinity, and for the case of β -PbO₂ we obtained simultaneously α - and β -PbO₂. Their electrochemical reactivity can increase by about 33%.

1. Introduction

Parmi les différents types d'accumulateurs qui existent actuellement, l'accumulateur au plomb, de Plante inventé en 1860, reste encore le plus répandu et le plus utilisé. Il possède en effet plusieurs avantages: ses composants sont bon marché, sa force électromotrice, lors de la décharge la différence de potentiels aux bornes est beaucoup plus constante et supérieure à celle des accumulateurs alcalins (Ni-Fe et Ni-Cd). Ceci explique que l'accumulateur au plomb reste un sujet de recherche, le but principal étant l'obtention d'une énergie spécifique de plus en plus élevée. Un nombre important de travaux poursuivis sont consacrés à l'étude du comportement électrochimique des oxydes de plomb en général, et des variétés α -PbO₂ et β -PbO₂ en particulier.

Il est cependant à noter que la majorité de ces

travaux n'avaient porté en réalité que sur des préparations constituées par des mélanges des deux variétés α et β , et d'oxydes inférieurs. Cela résulte, à notre avis, du fait que l'obtention des variétés α -PbO₂ et β -PbO₂ rigoureusement pures du point de vue cristallographique est très difficile, surtout lorsqu'il s'agit de la variété α -PbO₂. Il n'est donc pas surprenant de constater que la variété α -PbO₂ est souvent délaissée au profit de la variété β -PbO₂. Cela explique, au moins partiellement, l'état controversé des affirmations des différents auteurs concernant le rôle de α -PbO₂ dans les plaques positives d'accumulateurs. Pour les uns [1], la présence de cette variété provoque une diminution de la performance des plaques positives; alors que pour les autres [2], elle présente un effet bénéfique pour la durée de vie des accumulateurs.

Or nous avons montré précédemment qu'il est possible d'obtenir des variétés α - et β -PbO₂

† Present address: Rheinisch-Westfälisches Elektrizitätswerk (Elektrochemie), Karlstein am Main (RFA), West Germany.

parfaitement pures au point de vue cristallographique [3]. Nous étudions ici le comportement électrochimique, en milieu H_2SO_4 (8 N), des variétés α - et β - PbO_2 , purs cristallographiquement, ainsi que l'influence de leur dopage par l'antimoine sur leur réactivité électrochimique.

2. Partie expérimentale

2.1. Préparations

2.1.1. α - PbO_2 . Nous avons préparé α - PbO_2 par électrolyse. L'oxydation anodique a été effectuée, à température ambiante, dans une cellule constituée de deux compartiments séparés pour un verre fritté de porosité 4. La solution d'électrolyte est une solution aqueuse de 0.01 M de citrate de plomb ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) $_2\text{Pb}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, P.a.) et 1 M de KOH. Le dépôt s'effectue sur anode de platine agitée mécaniquement au cours d'électrolyse. Avant chaque expérience l'électrode était nettoyée par une solution chaude d'acides nitrique et oxalique, puis lavée avec de l'eau distillée, et ensuite chauffée au rouge dans la flamme réductrice d'un bec Bunsen, faute de quoi il est impossible d'obtenir ultérieurement un dépôt homogène. Le courant d'oxydation est maintenu dans un premier temps à 100 mA pendant 2 minutes, puis dans un second temps à 10 mA pendant 25 minutes. Sans cette précaution et en électrolysant directement à 100 mA ou à 10 mA, le produit obtenu adhère mal à la surface de l'anode, ou présente des oxydes inférieurs dans les proportions non négligeables.

Après avoir été lavé et étuvé à 120°C pendant 2 heures, la pureté cristallographique du dépôt a été contrôlée par rayons-X. Sa morphologie a été étudiée par microscope électronique à balayage (MEB).

2.1.2. β - PbO_2 . L'obtention de cette variété est facile, elle consiste à oxyder anodiquement une solution de 0.5 M de nitrate de plomb, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck P.a.), dans HNO_3 (1 M) avec un courant d'électrolyse de 1 mA pendant 1 heure. Après avoir été lavé puis étuvé aux mêmes conditions que précédemment décrites, le dépôt est analysé par rayons-X pour contrôler sa pureté cristallographique, et examiné au MEB pour déterminer sa morphologie.

2.1.3. α - et β - PbO_2 dopés au Sb. Pour obtenir les variétés α - et β - PbO_2 dopées au Sb, nous avons utilisé les méthodes de préparation précédentes: en ajoutant dans les solutions d'électrolyte des ions de Sb sous forme Sb_2O_3 (Prolabo, Ref. 77 235) de concentrations allant de 10^{-10} à 10^{-4} M.

Dans le cas de α - PbO_2 , pour assurer une bonne adhérence du dépôt sur la grille de platine, l'expérience nous a conduit à faire subir au support de platine une préoxydation anodique dans une solution de KOH (1 M) contenant des ions de Sb à concentrations variables sous 100 mA pendant 1.30 minutes puis sous 10 mA pendant 2 minutes. Un tel traitement préalable ne s'est pas révélé nécessaire pour le dépôt de β - PbO_2 .

2.2. Contrôles des produits obtenus

2.2.1. Analyse aux rayons-X. Les dépôts obtenus sont contrôlés par diffraction rayons-X ($\text{CuK}\alpha$) à l'aide d'un diffractomètre Philips. La comparaison entre les tables ASTM 8-185 (β - PbO_2) et ASTM 11-549 (α - PbO_2) et les diffractogrammes (Fig. 1) montre que les variétés α - et β - PbO_2 préparées par les méthodes précédemment décrites sont parfaitement pures au point de vue cristallographique (Fig. 1, courbes A et C).

Dans le cas de la préparation en présence de Sb, l'analyse aux rayons-X montre bien l'influence des ions Sb sur la structure et sur la pureté cristallographique des variétés α - et β - PbO_2 . La présence de ces ions, même aux faibles concentrations (10^{-6} mol dm^{-3}), lors de la préparation, provoque une diminution de la cristallinité aussi bien pour le cas de α - PbO_2 (Fig. 1, courbe B) que pour le cas de β - PbO_2 . Mais dans ce dernier cas, on obtient en fait un mélange des deux variétés α - et β - PbO_2 (Fig. 1, courbe D).

2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB). En étudiant les Figs. 2a-d traduisant les aspects micrographiques obtenus respectivement sur les variétés α - et β - PbO_2 cristallographiquement pures, et sur celles dopées au Sb, on s'aperçoit que les morphologies de ces variétés sont très différentes (Figs. 2a et b), et fortement affectées par la présence d'ions Sb lors de la préparation (Figs. 2c et d).

Pour les composés obtenus *en absence d'ions Sb*,

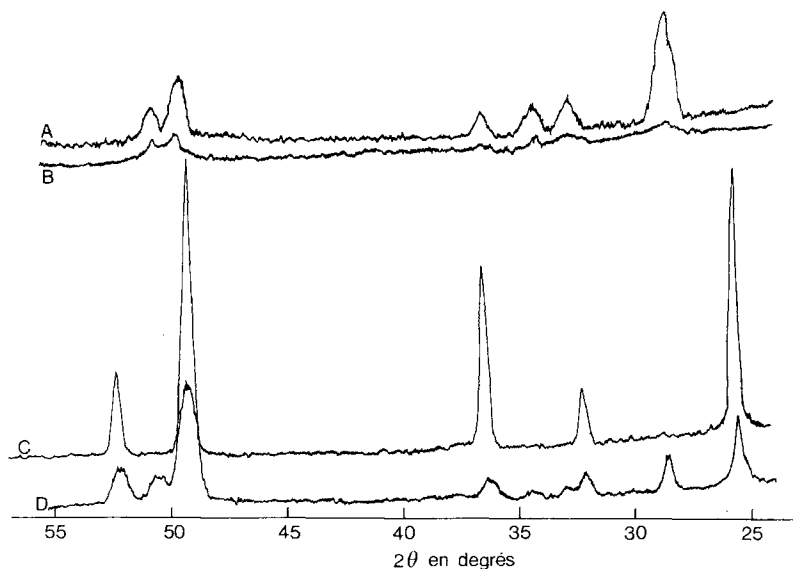


Fig. 1. Diffractogramme de rayons-X. A, α -PbO₂ pur; B, α -PbO₂ dopé au Sb; C, β -PbO₂ pur; C, β -PbO₂ dopé au Sb.

leur morphologie se différencie par des points fondamentaux:

(a) les grains α -PbO₂ sont plus petits que ceux de β -PbO₂;

(b) la surface de β -PbO₂ est plus régulière et présente moins de relief que celle de α -PbO₂.

En présence d'ions Sb, lors de la préparation, les grains des variétés α - et β -PbO₂ deviennent plus petits et irréguliers (Figs. 2c et d), et les cristaux de α -PbO₂ ont tendance à former des agrégats ressemblant au réseau cérébral.

2.3. Electrodes et cellule électrolytique

Les variétés α - et β -PbO₂ sont déposées électrochimiquement sur des grilles de platine (la surface est de l'ordre de 2.1 cm²). Le poids du dépôt est de 3 à 4 mg. L'électrolyte utilisé dans ce travail pour étudier la réactivité électrochimique, est H₂SO₄ (8 N). Les circuits galvanostatiques et potentiodynamiques de polarisation à trois électrodes et la cellule électrolytique sont du type classique.

3. Resultats experimentaux

3.1. Courbes intensité potentiel

3.1.1. Cas de α -PbO₂ cristallographiquement pur.

Le comportement électrochimique de α -PbO₂

cristallographiquement pur en milieu H₂SO₄ (8 N) a été étudié le tracé des courbes intensité potentiel avec une vitesse de balayage de 100 mV min⁻¹.

La Fig. 3, courbe A, représente le comportement électrochimique de α -PbO₂ lors de la première réduction. L'examen de cette courbe met clairement en évidence deux réactions électrochimiques en dehors de celle correspondant au dégagement d'hydrogène. L'une se déroule à un potentiel de + 1.66 V/ENH et est caractérisée par un pic dont l'intensité maximale varie avec le poids du dépôt. L'autre se traduit par la présence du second pic, situé vers le potentiel de 0.5 V/ENH. Le produit réduit jusqu'à dégagement de l'hydrogène, est ensuite porté rapidement au potentiel + 2.07 V/ENH pendant 10 min. Cela équivant à une 'recharge' du produit. La courbe B (Fig. 3) correspond à la deuxième réduction; on observe un accroissement de 50% du maximum d'intensité du premier pic pour le même potentiel de + 1.66 V/ENH; alors que le second pic présente une diminution en intensité, tout en gardant le même potentiel (vers 0.5 V/ENH). Au cours de cette deuxième réduction, il apparaît, en outre, un pic complémentaire au potentiel de 1.52 V/ENH, qui correspond au premier pic de réduction observé dans le cas de α -PbO₂ (Fig. 4, courbe A).

Il est à noter que l'existence du pic situé à 1.52 V/ENH, lors de la deuxième réduction, n'est

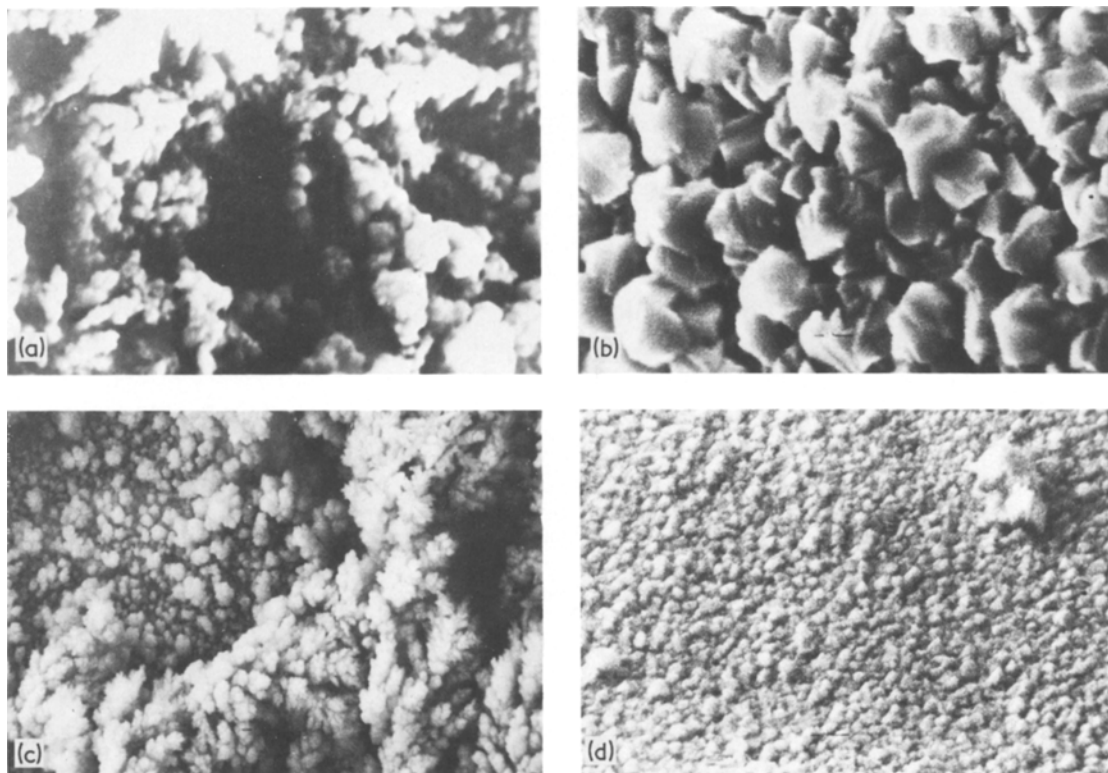


Fig. 2. Morphologie des variétés α - et β - PbO_2 dopés ou non dopés. (a) α - PbO_2 pur; (b) β - PbO_2 pur; (c) α - PbO_2 dopé au Sb; (d) β - PbO_2 dopé au Sb.

observable que sur les électrodes ayant une masse supérieure à 3.5 mg.

L'électrode issue de cette deuxième réduction, subit ensuite la réoxydation décrite précédemment

(2.07 V/ENH pendant 10 min) et son comportement électrochimique est alors caractérisé par la courbe C (Fig. 3). On voit que, au cours de la troisième réduction, les deux premiers pics de

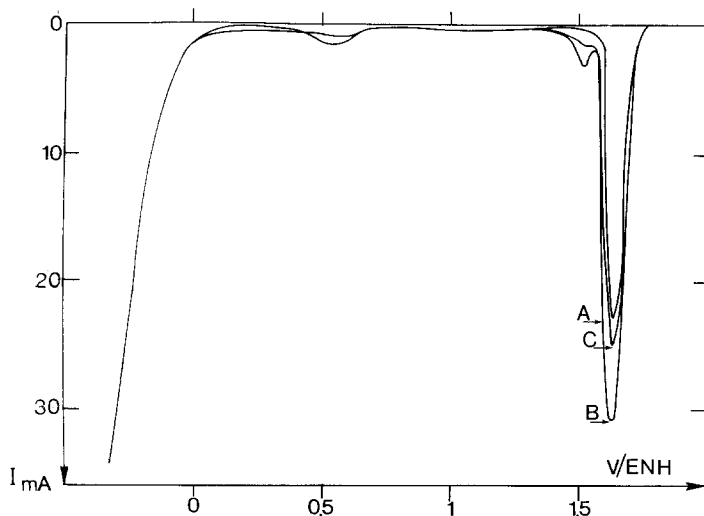


Fig. 3. Courbes intensité-potential obtenues sur α - PbO_2 non dopé. A, 1ère réduction; B, 2ème réduction; C, 3ème réduction.

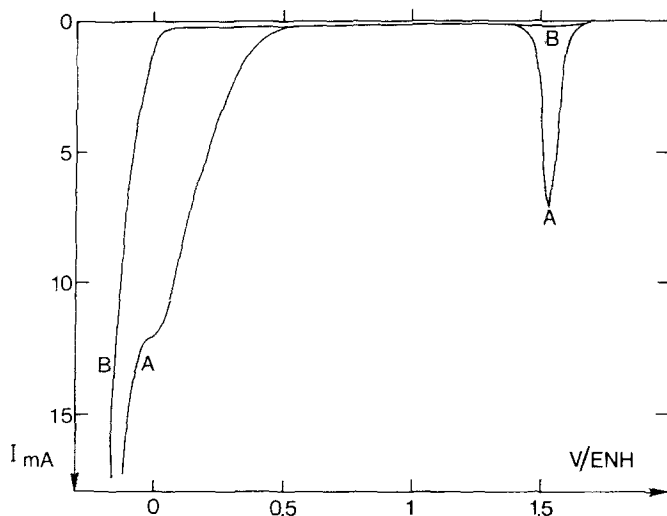


Fig. 4. Courbes intensité-potential obtenues sur β - PbO_2 non dopé. A, 1ère réduction; B, 2ème réduction.

réduction ne subissent aucun déplacement en potentiel, mais présentent des diminutions sensibles en intensité (Fig. 3, courbe C).

3.1.2. Cas de β - PbO_2 cristallographiquement pur.

La Fig. 4 représente le comportement électrochimique de β - PbO_2 cristallographiquement pur dans des conditions expérimentales tout à fait semblables à celles de α - PbO_2 . La courbe A (Fig. 4) donne l'allure de courbe intensité-potential obtenue, lors de la première réduction, de β - PbO_2 cristallographiquement pur. Elle montre clairement que deux réactions électrochimiques sont possibles. Le premier pic se situe à un potentiel de 1.52 V/ENH et ne subit ni déplacement en tension, ni variation sensible en intensité, lorsque la masse de dépôt a changé. Le second pic, contrairement au cas de α - PbO_2 , se manifeste à un potentiel proche de celui de dégagement de l'hydrogène, avec une intensité maximale qui dépend de la masse du dépôt.

Ces résultats expérimentaux montrent bien la différence essentielle des comportements électrochimiques des deux variétés α - et β - PbO_2 . Cette différence se manifeste non seulement pour la première réduction; mais elle s'accroît encore lors de la deuxième réduction. En effet, une électrode de β - PbO_2 qui subit préalablement une réduction de 100 mV min^{-1} jusqu'à dégagement de l'hydrogène, puis réoxydée à 2.07 V/ENH, ne présente aucun pic de réduction lors de la deuxième réduction (courbe B, Fig. 4); alors que pour le cas de α - PbO_2 on observe un accroissement du premier pic de réduction d'une part, et l'existence

d'un pic complémentaire formé vers 1.52 V/ENH d'autre part.

3.1.3. Cas de α - PbO_2 dopée au Sb.

Comme dans le cas du produit non dopé, nous représentons la Fig. 5, l'allure de courbe intensité potential obtenue sur α - PbO_2 dopé au Sb lors de la première réduction (courbe A) et celle obtenue au cours de la deuxième réduction (courbe B). Entre ces explorations, l'électrode subit les traitements précédemment décrits (réoxydation à 2.07 V/ENH pendant 10 min).

En étudiant les courbes A et B dans le Fig. 5 on s'aperçoit que:

(a) Le potentiel d'équilibre du composé dopé reste sensiblement identique à celui du composé non dopé.

(b) La position du premier pic de réduction est celle du composé non dopé, mais le grandeur de ce pic augmente considérablement (Fig. 3, courbe A et Fig. 5, courbe A) dans le cas du composé dopé.

(c) La deuxième réaction électrochimique observée sur α - PbO_2 dopée se déroule au potentiel plus anodique que celle observée sur α - PbO_2 cristallographiquement pure (de l'ordre de 40 mV).

(d) L'évolution du comportement électrochimique de α - PbO_2 dopé entre deux réductions (Fig. 5, courbes A et B) est semblable à celle observée sur le composé non dopé (Fig. 3, courbes A et B).

3.1.4. Cas de β - PbO_2 dopée au Sb.

La Fig. 6 représente les courbes intensité-potential obtenues

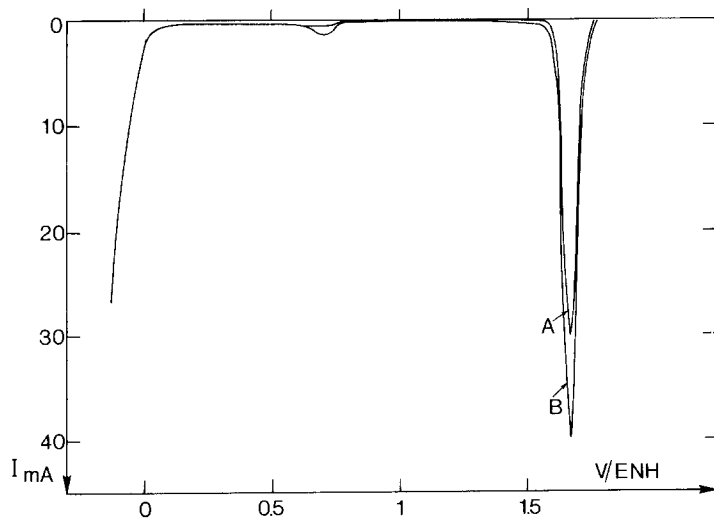


Fig. 5. Courbes intensité-potential de $\alpha\text{-PbO}_2$ dopé au Sb. A, 1ère réduction; B, 2ème réduction.

sur $\beta\text{-PbO}_2$ dopée à Sb (concentration d'ions Sb lors de la préparation est égale 10^{-6} mol dm^{-3}). En comparant les courbes A dans les Figs. 6 et 4, on voit que le potentiel d'équilibre ainsi que les pics de réduction sont les mêmes pour les composés dopés et non dopés; ces pics ne subissent ni déplacement en tension, ni variation sensible en intensité. D'une manière plus précise, on peut dire que la variété $\beta\text{-PbO}_2$ dopée à Sb présente au cours de la première réduction un comportement électrochimique tout à fait semble à celui de $\beta\text{-PbO}_2$ non dopé bien que sa structure soit fortement affectée par la présence de ces ions lors de la préparation.

Par contre, dès la deuxième réduction, le comportement électrochimique de $\beta\text{-PbO}_2$ dopée à Sb présente différentes modifications qui dépendent

des conditions de traitement. Pour un composé préalablement réduit à 100 mV min^{-1} jusqu'à $+1.12 \text{ V/ENH}$, et ensuite réoxydé à 2.07 V/ENH , on observe, dès la deuxième réduction, la présence d'un pic complémentaire au potentiel de $+1.65 \text{ V/ENH}$ correspondant au premier pic de réduction observé sur $\alpha\text{-PbO}_2$ cristallographiquement pure. Le maximum du pic, situé au potentiel de 1.55 V/ENH ($\beta\text{-PbO}_2$ cristallographiquement pure), n'est pas déplacé en potentiel mais sa grandeur en intensité augmente (Fig. 6, courbes A et B). En répétant ce cycle 'recharge-réduction', on constate d'une part que le premier maximum (1.65 V/ENH) continue d'augmenter en même temps que celui relatif à $+1.55 \text{ V/ENH}$ diminue. D'autre part, le pic au voisinage du dégagement de l'hydrogène se

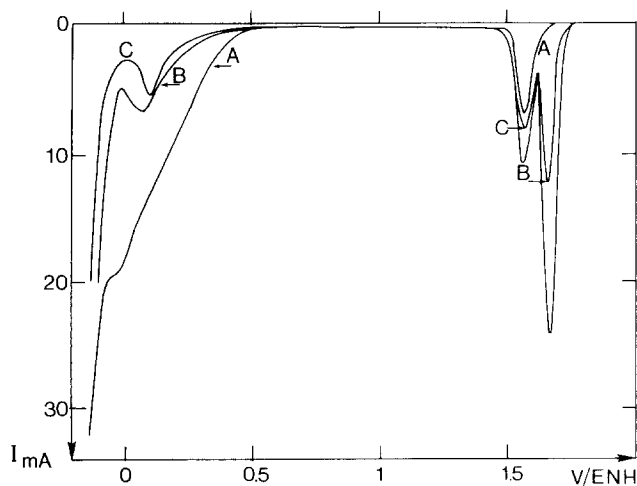


Fig. 6. Courbes intensité-potential de $\beta\text{-PbO}_2$ dopé au Sb. A, 1ère réduction; B, 2ème réduction; C, 3ème réduction. (B et C: composés préalablement réduits jusqu'à $+1.12 \text{ V/ENH}$ puis réoxydés à $+2.07 \text{ V/ENH}$.)

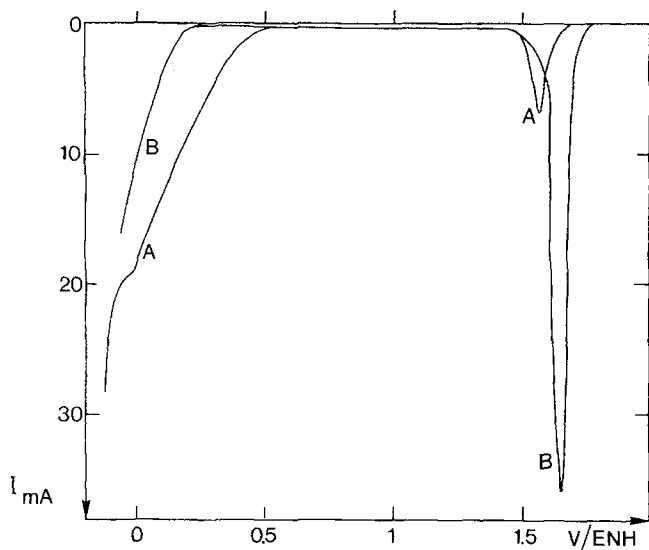


Fig. 7. Courbes intensité-potential de β -PbO₂ dopé au Sb. A, 1ère réduction; B, 2ème réduction (composé préalablement réduit jusqu'à 0 V/ENH, puis réoxydé à + 2.07 V/ENH).

déplace vers des potentiels plus anodiques en diminuant en grandeur et en intensité.

Pour un composé examiné lors d'un premier passage à 100 mV min jusqu'au potentiel proche de celui de dégagement d'H₂, et qui subit ensuite le traitement de réoxydation précédemment décrit, on observe seulement un pic de réduction à 1.65 V/ENH au cours de la deuxième réduction. Autrement dit, le comportement électrochimique de β -PbO₂ dopé au Sb rappelle parfaitement celui de α -PbO₂ (Fig. 7).

3.2. Courbes de réduction

Nous avons effectué des réductions à différents courants imposés. On obtient un réseau de courbes pour les deux variétés α - et β -PbO₂ où nous montrons l'évolution de la tension en fonction du nombre de coulombs par gramme (C g⁻¹) ayant traversé l'électrode. Une telle représentation permet de comparer la réactivité électrochimique des différents produits.

3.2.1. Cas de α -PbO₂ dopé et non dopé à Sb. La Fig. 8 représente les courbes de réduction à différentes intensités de α -PbO₂ cristallographiquement pure. On retrouve les phénomènes semblables à ceux observés sur les courbes intensité-potential, c'est à dire que l'essentiel de la réaction de réduction se déroule à un potentiel élevé et se traduit par un palier de réduction. Après la chute du potentiel, on note un pseudo-palier vers 0.7

V/ENH particulièrement visible aux faibles intensités de réduction. Puis en fonction de la croissance progressive de l'intensité imposée, la réduction se déroule toujours aux potentiels élevés et constants. Mais la longueur du palier caractérisant cette réaction (C g⁻¹) diminue considérablement.

La Fig. 9 montre les résultats similaires pour la variété α -PbO₂ préparée en présence d'ions Sb (la concentration de Sb₂O₃ lors de la préparation est égale à 10⁻⁶ mol dm⁻³). Ces résultats expérimentaux mettent clairement en évidence le rôle important d'ions Sb lors de la réduction aux faibles intensités. L'accroissement de la capacité est de l'ordre de 35% pour la réduction à 0.2 mA. Mais en fonction de la croissance de l'intensité de réduction, l'effet bénéfique de l'antimoine diminue et la présence de ces ions provoque même une diminution de la capacité lorsque l'intensité de réduction se situe au delà de 5 mA.

3.2.2. Cas de β -PbO₂ dopée ou non dopée à Sb.

Pour le cas de β -PbO₂ dopée ou non dopée, on voit que les deux types de réaction se déroulent successivement (Figs. 10 et 11). La première réaction, comme dans le cas de α -PbO₂, se fait au potentiel constant et élevé. Mais le palier de réduction de β -PbO₂ (dopée ou non dopée) se situe toujours à un potentiel inférieur de 60 mV à celui du palier obtenu avec α -PbO₂ (dopée ou non dopée).

En imposant des intensités de plus en plus fortes la réaction à haut potentiel devient difficile et on tend à effectuer la réduction selon le second pic de

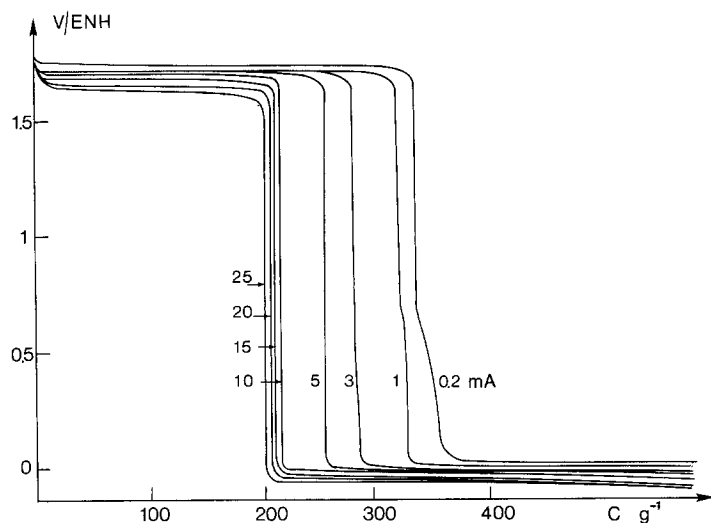


Fig. 8. Réduction aux intensités constantes: cas α - PbO_2 pur.

la courbe intensité potentiel. Le potentiel est toujours constant, mais de valeur nettement inférieure. Le deuxième palier caractérisant cette réaction de réduction de β - PbO_2 croît considérablement lorsque l'intensité imposée augmente. Un tel phénomène n'a pas été observé pour le cas de α - PbO_2 (dopé ou non dopé). En effet le pseudopalier de α - PbO_2 tend à disparaître lorsque l'intensité imposée augmente. *Ce fait illustre bien la différence essentielle des comportements électrochimiques de α - PbO_2 et β - PbO_2 lors de la décharge.*

Comme dans le cas α - PbO_2 , le rôle de l'antimoine présent dans β - PbO_2 est de favoriser la réaction de réduction à haut potentiel, et défavoriser celle qui

se situe au potentiel plus cathodique. D'une manière plus précise, la longueur du premier palier augmente et celle du deuxième diminue, lorsque l'intensité imposée croît. Mais la somme (en C g^{-1}) de ces deux derniers reste insensible vis à vis de la croissance de l'intensité imposée d'une part, et de la présence d'ions Sb d'autre part. Elle est sensiblement égale à la capacité obtenue sur α - PbO_2 dopé mais nettement supérieure à celle observée sur α - PbO_2 non dopée.

4. Discussions

Si les variétés α - et β - PbO_2 sont généralement

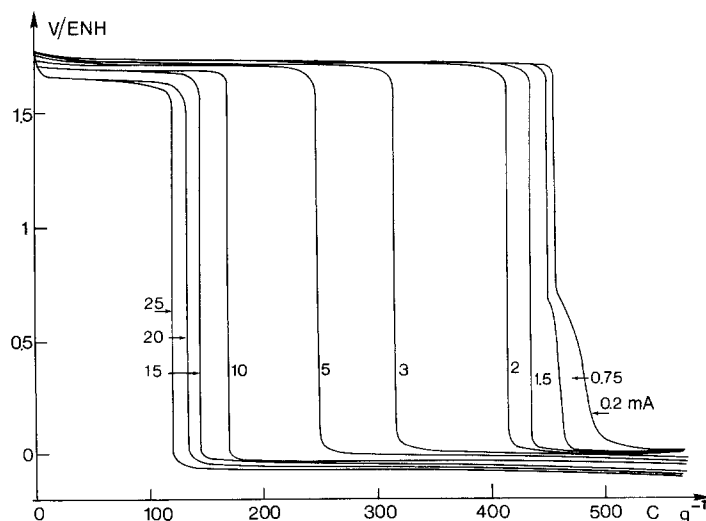
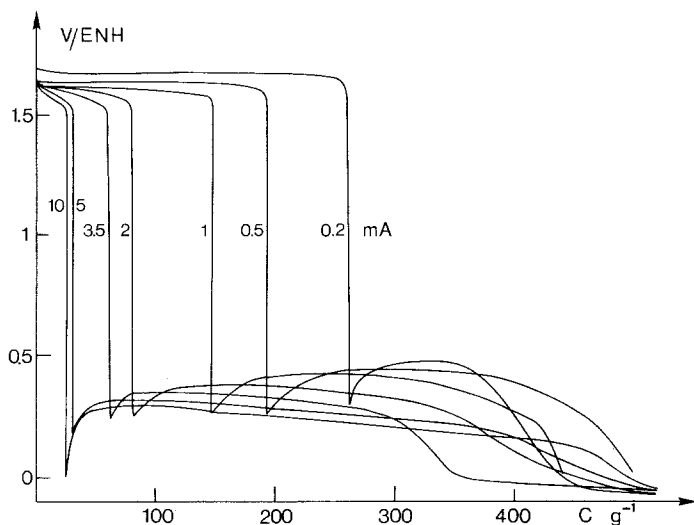


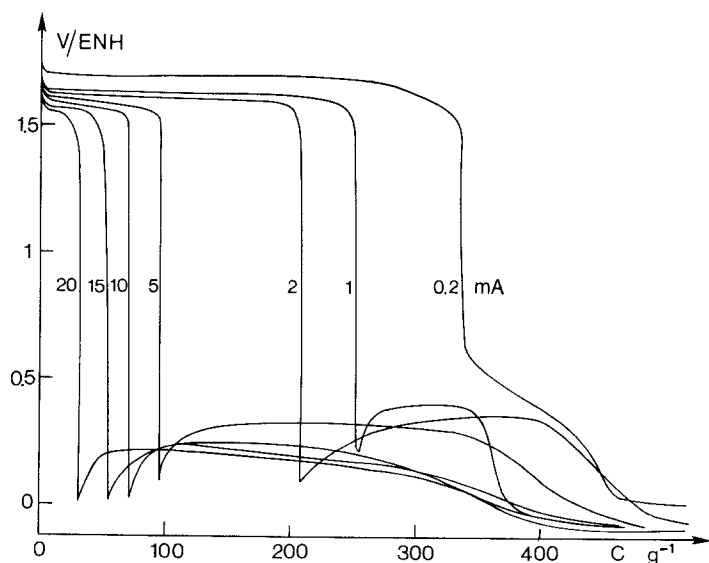
Fig. 9. Réduction aux intensités constantes: cas α - PbO_2 dopé au Sb.


 Fig. 10. Réduction aux intensités constantes: cas β - PbO_2 pur.

admises comme matières actives dans les plaques positives d'accumulateurs de plomb, les données proposées par différents auteurs concernant leur rôle dans les plaques positives, de leur potentiel d'équilibre en milieu H_2SO_4 concentré, sont divergentes [1, 2, 4-6].

En étudiant l'influence de la composition de plaques positives d'accumulateurs sur leur performance, les différents auteurs [1, 4, 5] ont conclu que la variété β - PbO_2 possède un potentiel d'équilibre plus élevé que celui obtenu sur α - PbO_2 dans des conditions expérimentales semblables et

que la réactivité de cette dernière est beaucoup plus faible que celle de β - PbO_2 . Si la faible réactivité de α - PbO_2 a été confirmée par Ruetschi et ses collaborateurs [6], leur avis est très divers quant au potentiel d'équilibre de ces variétés. Ces auteurs ont constaté que le potentiel d'équilibre de α - PbO_2 issu d'une oxydation anodique de plomb est plus grand que celui de β - PbO_2 obtenu dans des conditions semblables. De ces faits, il devient tout à fait logique de penser, selon ces auteurs [1, 4, 5], que le mélange de α - et β - PbO_2 possède une performance plus faible que celle obtenue sur β - PbO_2 .


 Fig. 11. Réduction aux intensités constantes: cas β - PbO_2 dopé au Sb.

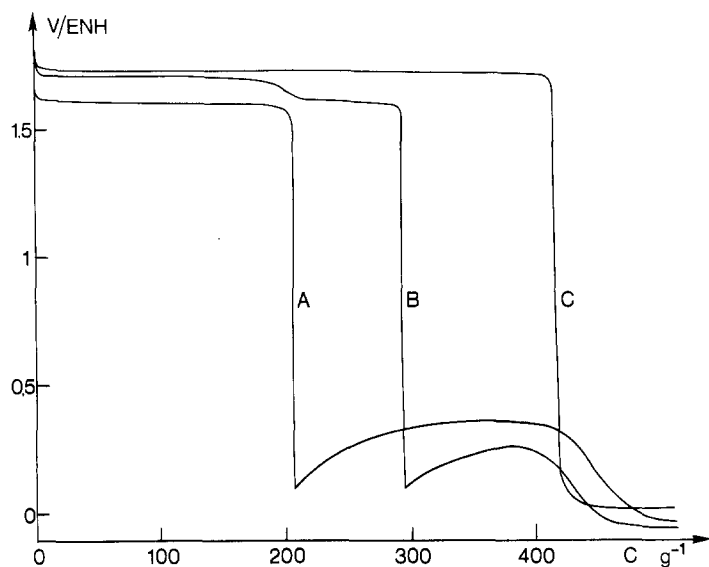


Fig. 12. Réduction de β - PbO_2 dopé au Sb avec une intensité de 2 mA. A, 1ère décharge; B, 2ème décharge; C, 3ème décharge.

A partir de telles conclusions, il est exclu que la présence de α - PbO_2 dans les plaques positives d'accumulateurs soit souhaitable. Mais une telle conception ne pourrait jamais justifier l'avantage de l'utilisation de l'antimoine dans les plaques positives, car Burbank [2] a bien montré, lors de l'étude relative à la performance des plaques positives en présence de l'antimoine, que la présence de ce dernier fait accroître la proportion α - PbO_2 dans les plaques positives.

Nos résultats expérimentaux pourraient, à notre avis, atténuer cet état contradictoire de toutes ces affirmations. En effet, la Fig. 12 met clairement en évidence que le potentiel et la longueur du premier palier de réduction de la courbe de décharge, obtenue sur β - PbO_2 dopé à Sb, augmente progressivement au cours de la deuxième et la troisième décharges. L'accroissement de performance d'une telle électrode est de l'ordre de 50% pour la deuxième décharge, et de 100% pour la troisième décharge. En nous basant sur les résultats de l'analyse aux rayons-X, nous croyons attribuer cet accroissement de performance à la présence de α - PbO_2 (Fig. 1, courbe D).

D'autre part, il est à noter que:

(a) La majorité des résultats représentés dans la littérature, portent sur les produits issus d'un procédé industriel qui consiste à oxyder électrochimiquement une pâte comportant PbO et H_2SO_4 . Dans ces conditions, l'oxydation complète de PbO en PbO_2 semble peu probable. Autrement

dit la formation des oxydes inférieurs PbO_x devient possible. L'existence de ces derniers, du fait de leur passivation importante, peut diminuer considérablement la performance de α - PbO_2 .

(b) PbO cristallise dans une structure très proche de celle de α - PbO_2 ; ceci explique les difficultés lors de l'identification de ces composés par rayons-X. On peut alors se demander si les produits obtenus par certains auteurs sont réellement la variété α - PbO_2 exempte de toute trace d'oxydes inférieurs. Pour illustrer cette idée, nous reproduisons ici le diffractogramme de rayons-X d'un produit Ikari et ses collaborateurs [7] en utilisant l'oxydation anodique d'une solution $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1 M)/ NaOH (2.5 M) avec un courant d'oxydation variant entre 5 mA et 10 mA (Fig. 13).

Ce diffractogramme met clairement en évidence que le produit issu d'une telle préparation n'est pas la variété α - PbO_2 cristallographiquement pure. Alors que plusieurs auteurs [7, 8] en appliquant les mêmes conditions de préparation ont prétendu que leur produit est la variété α - PbO_2 parfaitement pure au point de vue cristallographique. D'ailleurs ce fait a été critiqué par Todd [9]. Selon cet auteur, l'obtention des variétés α - ou β - PbO_2 parfaitement pures à partir des solutions électrolytiques de nitrates ou d'acetate de plomb est impossible.

Pour notre part, l'expérience [3] a montré qu'il est possible d'obtenir les variétés α - et β - PbO_2 parfaitement pures au point de vue cristallographique.

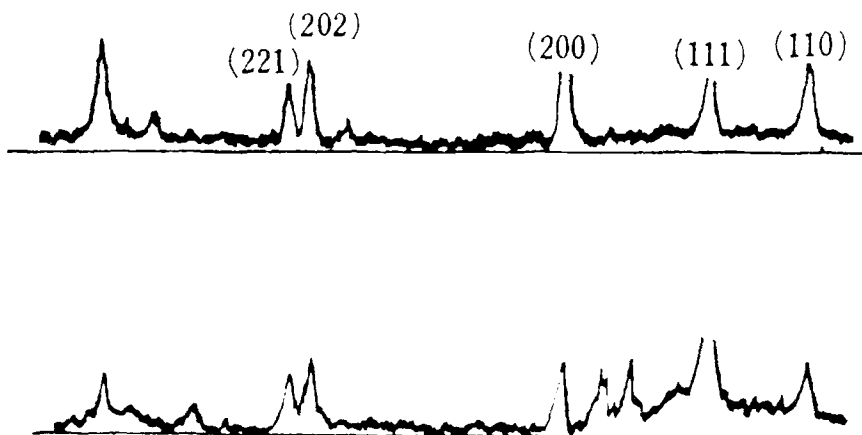


Fig. 13. Diffractogramme de α - PbO_2 donné par la Référence [7].

graphique. Les résultats expérimentaux obtenus sur ces produits révèlent qu'au cours de la réduction à courant constant, toutes les deux variétés de PbO_2 présentent un palier de réduction au potentiel élevé, qui correspond à la réaction donnant lieu au premier pic de la courbe $I-V$.

En nous basant sur les résultats de rayons-X et de microscope à balayage (Figs. 14a et b), nous attribuons cette réaction à celle de la formation de PbSO_4 à la surface du bioxyde de plomb. Puis, en fonction de la croissance progressive de la quantité de PbSO_4 formé, la diffusion des ions H^+ à travers

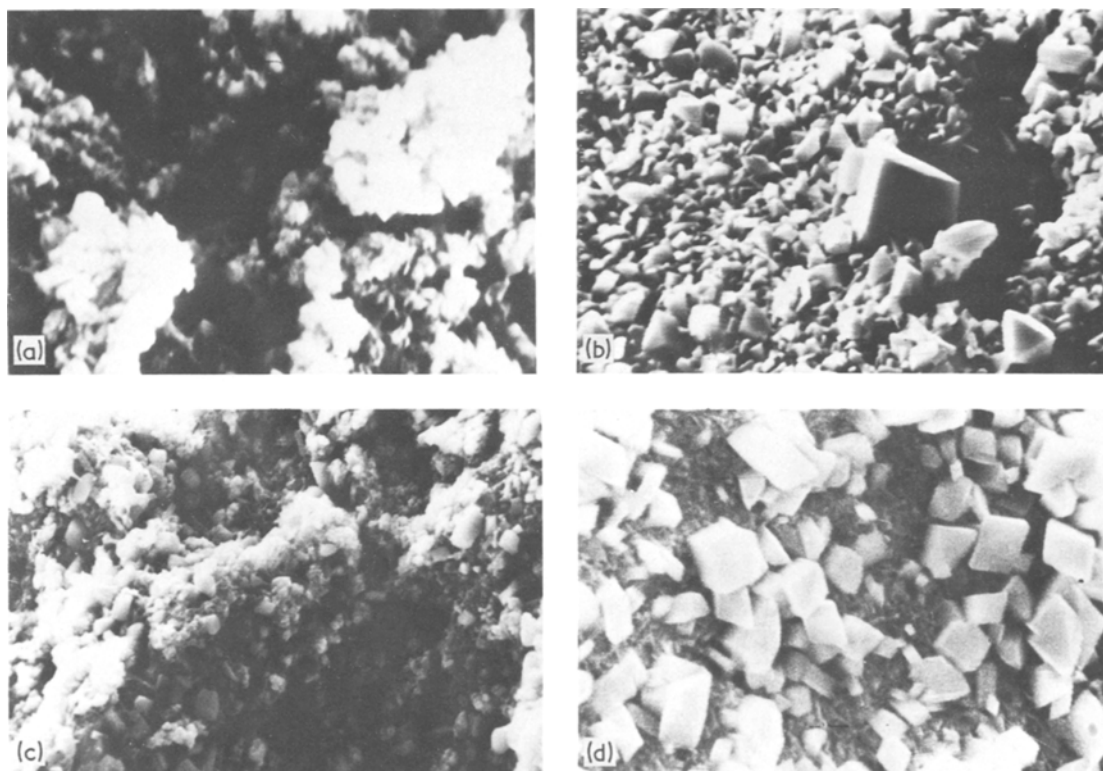


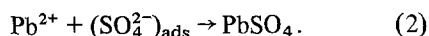
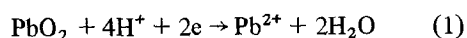
Fig. 14. Morphologie des variétés α - et β - PbO_2 dopées ou non dopées, après une décharge à 5 mA. (a) α - PbO_2 pur, (b) β - PbO_2 pur, (c) α - PbO_2 dopé au Sb, (d) β - PbO_2 dopé au Sb.

la couche de PbSO_4 devient difficile. Dès lors, la réaction à haut niveau de potentiel ne peut plus échanger à elle seule un nombre suffisant d'électrons pour satisfaire aux conditions imposées extérieurement au système (réduction à courant constant). La réaction thermodynamiquement et cinétiquement possible sera alors celle donnant lieu au second pic de la courbe $I-V$. C'est cette réaction qui imposera le potentiel réactionnel au système. Ceci explique l'existence du second palier ou pseudopalier de la courbe de réduction, dont la longueur et la position dépendent de la condition de décharge (courant imposé), de la structure et la morphologie des oxydes étudiés. Tant que le courant imposé est faible, les résultats de rayons-X obtenus sur les produits après la décharge révèlent l'existence de PbO . De ce fait, nous pouvons attribuer ce deuxième palier (ou pseudo-palier) à la réduction de PbO_2 en PbO . Puis, en fonction de la croissance progressive du courant imposé, on observe, pour ce second palier (ou pseudo-palier), une augmentation considérable dans le cas de $\beta\text{-PbO}_2$; alors que celui de $\alpha\text{-PbO}_2$ tend à disparaître. Ceci illustre bien que les mécanismes de formation de PbSO_4 à partir de $\alpha\text{-PbO}_2$ et $\beta\text{-PbO}_2$ ne sont pas les mêmes, ce que confirment nos résultats de microscope à balayage.

En effet, nous n'avons observé les cristaux de PbSO_4 que pour le cas de $\beta\text{-PbO}_2$; tel phénomène est concordant avec l'hypothèse proposée par Mark [10]. Selon cet auteur, PbSO_4 formés à la surface de $\beta\text{-PbO}_2$ présentent sous forme de cristaux, mais seulement sous forme d'un film lorsqu'il s'agit de la variété $\alpha\text{-PbO}_2$.

D'autre part il est bien connu que la surface spécifique de $\alpha\text{-PbO}_2$ est plus petite que celle de $\beta\text{-PbO}_2$ [4, 6], il est donc logique de penser que la quantité d'ions SO_4^{2-} adsorbés à la surface de $\beta\text{-PbO}_2$ est plus important, autrement dit la formation de PbSO_4 est favorable dans le cas de $\beta\text{-PbO}_2$.

Il découle de ces observations que le mécanisme de la réaction caractérisant le premier palier de réduction peut s'écrire:



Il est clair que la Réaction 1 détermine le nombre d'électrons échangés lors de la décharge, c'est à

dire qu'elle conditionne la longueur du premier palier de réaction. Or, cette Réaction 1 est limitée par la deuxième; il en résulte que le premier palier a été gouverné par la qualité et la quantité de PbSO_4 formés. Dans le cas de PbO_2 , le PbSO_4 formé se présente sous formes de cristaux bien localisés qui conduisent probablement à la modification de pH local en favorisant la réduction de $\beta\text{-PbO}_2$ en PbO (deuxième palier) au détriment de la première réaction. Ceci explique facilement la diminution du premier palier, en fonction de l'intensité de réduction d'une part, et l'augmentation du second palier d'autre part. Pour le cas $\alpha\text{-PbO}_2$, il est probable que le film PbSO_4 formé joue le rôle d'une membrane dotée d'une 'perméabilité sélective', c'est à dire que le transfert des cations, tels que ceux de H^+ , à travers la membrane est notablement plus élevé que celui des anions (SO_4^{2-}). Dans de telles conditions, on peut alors concevoir que l'essentiel de la réaction de réduction de $\alpha\text{-PbO}_2$ se déroule au potentiel élevé et constant (premier palier), et que d'autre part, la formation de PbO est moins favorable (pseudo-palier). Ceci explique que le nombre total d'électrons échangés (la somme des deux paliers de réduction exprimés en C g^{-1}) obtenus avec $\beta\text{-PbO}_2$ soit plus grand que celui obtenu avec $\alpha\text{-PbO}_2$. Il en résulte que la performance de $\alpha\text{-PbO}_2$ (en C g^{-1}), à haut potentiel, est plus intéressante que celle de $\beta\text{-PbO}_2$ (premier palier).

4.1. Influence de l'antimoine

L'antimoine est actuellement nécessaire pour les grilles positives d'accumulateurs. On peut dire que si sa présence joue un rôle important sur la durée de vie des plaques positives, les processus de son action, par contre, demeurent ambigus.

Selon certains auteurs tels que Simon et ses collaborateurs [11], le rôle de l'antimoine est celui qui favorise l'adhérence de la matière active. Pour les autres [2], sa présence augmente la quantité de $\alpha\text{-PbO}_2$ au cours de la recharge. Ces explications, à notre avis, sont trop simplifiées et ne peuvent pas expliquer d'une manière satisfaisante nos résultats expérimentaux qui montrent bien que le rôle de l'antimoine, introduit sous forme Sb_2O_3 lors de la préparation [12], est en fait très complexe. Sa présence provoque une diminution de la cristallinité des variétés α - et $\beta\text{-PbO}_2$ en augmentant

leur performance électrochimique au cours de la décharge. D'autre part, cette présence est également le responsable de la modification morphologique, de l'existence de α -PbO₂ à l'intérieur de β -PbO₂ dopée (Fig. 1, courbe D).

On se demande si la baisse de la cristallinité ainsi que la modification morphologique ne représentent pas simplement un désordre extrême d'un état cristallin de ces variétés (leur surface devient irrégulière et les cristaux ont tendance à former des agrégats ressemblant au réseau cérébral: Figs. 2c et d), qui résulte de l'accroissement de quantité d'hydrogène et/ou d'eau dans leur réseau cristallin de ces dioxydes.

Ces entités chimiques apparaîtraient nécessaires pour la réactivité électrochimique comme l'un de nous [13] (J. Brenet) l'a déjà démontré depuis longtemps pour le cas γ -MnO₂. D'après cette hypothèse [13], bien que le mécanisme de l'action de ces entités chimiques, jusqu'à présent, n'avait pas été élucidé complètement, il devient logique de concevoir que la performance de la variété α -PbO₂ (dopée ou non dopée), au haut potentiel, est supérieure à celle de β -PbO₂ (dopée ou non dopée). De ce fait, il est probable que les dioxydes de plomb peuvent *exister sous une forme inactive* au point de vue électrochimique, tout en présentant apparemment la même structure et la même composition chimique que la forme active. La différence entre ces deux formes provient sans doute de la teneur en hydrogène et/ou en eau. Ceci expliquerait peut-être la perte de capacité des plaques positives après un certain nombre de cycles, et interprète au moins partiellement la divergence entre nos résultats expérimentaux et ceux présentés dans la littérature.

5. Conclusion

Les variétés α - et β -PbO₂ préparées par la méthode exposée dans ce travail sont rigoureusement pures du point de vue cristallographique. Quelle que soit l'intensité de réduction imposée, l'essentiel de la réaction de réduction de α -PbO₂ se déroule toujours à potentiel élevé et constant. Pour le cas de β -PbO₂, une telle réduction ne serait possible que dans la mesure où l'intensité imposée est faible. Pour des intensités plus importantes, la réduction de β -PbO₂ se fait au potentiel beaucoup plus cathodique que celui observé avec α -PbO₂.

La performance de α -PbO₂ est plus importante que celle de β -PbO₂ dans des conditions expérimentales semblables. L'introduction de l'antimoine, même à très faible concentration, lors de la préparation de ces variétés, conduit à l'augmentation considérable de la performance de ces variétés.

Le rôle de l'antimoine peut être envisagé à partir des possibilités de création de molécules H₂O ou de groupes OH dans le réseau. On peut aussi penser à l'introduction dans le réseau d'ions Sb⁵⁺ et Sb³⁺ qui se substitueraient à des ions Pb⁴⁺ et Pb³⁺ dont l'existence a été envisagée par Hampson et ses collaborateurs [14] et par Brenet [15]. En particulier, dans le cas où Sb⁵⁺ se substituerait dans le réseau à Pb⁴⁺, il en résulterait la formation de Pb³⁺ pour assurer la neutralité électrique des cristaux. L'introduction de Sb³⁺ pourrait s'envisager à la place des Pb³⁺ pouvant exister dans un PbO₂ actif [15] et faciliterait ainsi la fixation de groupes OH. Ces hypothèses seraient à confirmer ou infirmer, en particulier par des études très fines des variations de conductibilité des oxydes, de la nature de ces conductibilités, donc de l'état plus ou moins semi-conducteur des divers bioxydes de plomb. Ces conceptions pourraient se rattacher à des vues plus générales de la réactivité électrochimique d'oxydes métalliques imprimées par l'un de nous à diverses reprises (J.B.) et qui permettent de mieux relier cette réactivité à des propriétés physico-chimiques de tels composés, comme Brenet l'a bien établi depuis longtemps pour les bioxydes de manganèse.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce travail pourraient à notre avis conduire à des conceptions différentes pour la préparation des plaques positives d'accumulateurs. Il reste évidemment à envisager un mode de préparation qui serait mieux codifié que celui appliqué encore dans l'industrie. Cela permettrait aussi de mieux préciser comment pourraient être introduites des proportions variables, mais prédéterminées de α - et β -PbO₂, et les conditions de dopage par Sb ou mieux par tout autre cation pouvant jouer un rôle semblable à celui de Sb.

References

- [1] V. H. Dodson, *J. Electrochem. Soc.* **108** (1961) 406.
- [2] J. Burbank, *ibid* **112** (1964) 1112.
- [3] H. Nguyen Cong, J. Brenet and P. Faber, *C.R.*

- Acad. Sci., Paris, Série C* **205** (1979) 205.
- [4] H. Bode and E. Voss, *Z. Electrochem.* **60** (1956) 1053.
- [5] E. Voss and J. Freundlich, 'Batteries', (edited by D. H. Collins) Pergamon Press, Oxford, London, New York (1963) p. 73.
- [6] P. Ruetschi and B. D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.* **105** (1958) 369.
- [7] S. Ikari and S. Yoshizawa, *Z. Electrochem. Soc. Japan* (Overseas edition) **28** (1960) 50.
- [8] M. Fleischmann and M. Liler, *Trans. Farad. Soc.* **54** (1960) 1370.
- [9] G. Todd, 'Power Sources', (edited by D. H. Collins) Pergamon Press, New York (1966) p. 177.
- [10] H. B. Mark, *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962) 638.
- [11] A. C. Simon, S. M. Caulder and E. J. Ritchie, *ibid* **117** (1970) 1264.
- [12] A. Ejjenne, H. Nguyen Cong, J. Brenet and P. Faber, *C.R. Acad. Sci., Paris, Série C* (1979) 395.
- [13] J. Brenet and A. M. Briot, *ibid* **232** (1951) 1300.
- [14] N. A. Hampson, P. C. Jones and R. F. Phillips, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 1325.
- [15] J. Brenet, *EUICHEM Conference on Solid State Chemistry and Electrochemistry, Rosenheim, Bavaria, FRG, May* (1979).