

Mise en évidence et localisation des protons dans les bioxydes de plomb $\text{PbO}_2\alpha$ et β chimiques et électrochimiques*

P. BOHER,† P. GARNIER, ET J. R. GAVARRI

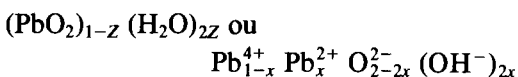
Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (ERA au CNRS No. 456), Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92290, Châtenay-Malabry, France

Received July 12, 1983; in revised form November 21, 1983

Chemical and electrochemical samples of lead dioxides $\text{PbO}_2\alpha$ (orthorhombic) and $\text{PbO}_2\beta$ (tetragonal) are studied by quasi-elastic neutron scattering and by X-ray diffraction between 77 and 550 K. The presence of OH^- -like proton species is established: the electrochemical species are characterized by two types of local proton motions ($\Delta E_{1/2} = 300 \mu\text{eV}$, $\Delta E_{1/2} = 40 \mu\text{eV}$). The thermal expansion of the chemical and electrochemical sample shows: (1) the loss of OH^- -like charged species after heating to 550 K, (2) an anisotropy of the $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ bonds in the $[\text{PbO}_6]$ octahedra chains which are oriented differently in the α and β structures. An interpretation of the role of protons is proposed.

Introduction

Les deux variétés allotropiques de bioxydes de plomb $\text{PbO}_2\alpha$ et $\text{PbO}_2\beta$ sont non stoechiométriques (1). L'absence de lacune de plomb est généralement admise (2, 3), et deux formules chimiques sont alors possibles pour chaque variété:



d'autres formulations intermédiaires n'étant pas exclues. La variété α , de structure orthorhombique, présente un écart à la stoechiométrie généralement supérieur à celui de la variété β de symétrie quadratique. Ces deux variétés peuvent être prépa-

rées, soit par voie chimique sèche ou humide, soit par voie électrochimique; cette dernière forme seule présenterait une activité électrochimique et une conductivité propres au fonctionnement des batteries industrielles.

La présence d'espèces protonées au sein du réseau est actuellement établie mais leur nature exacte et leur localisation restent inconnues. Les études de résonance magnétique (RMN) (4), sont favorables à l'existence:

(1) de deux configurations pour les atomes d'hydrogène présents dans des échantillons préparés par voie électrochimique;

(2) d'une seule configuration pour ceux préparés par voie chimique. Dans chaque cas, les espèces protonées correspondraient à des formes en mouvement, distinctes de molécules d'eau (4). Ces espèces conditionneraient la conductivité et donc l'activité électrochimique de ces matériaux.

* Cette étude a été réalisée avec le concours financier du Ministère de la Recherche et de l'Industrie et de la Compagnie Européenne des Accumulateurs.

† To whom correspondence is to be addressed.

Nous établissons ici la présence de ces espèces protonées par diffusion quasi-élastique de neutrons, et après avoir présenté nos résultats de dilatation thermique obtenus par diffraction de rayons X, nous présentons un modèle de localisation possible des protons qui pourrait permettre d'expliquer la différence d'activité entre les deux espèces chimiques et électrochimiques.

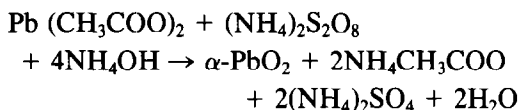
I. Préparation et Caractérisation des Échantillons

Trois échantillons polycristallins de bioxyde de plomb ont été étudiés par diffusion quasi-élastique de neutrons, et quatre par diffraction de rayons X.

I.1. Préparation des Échantillons

(1) Par Voie Chimique

(1.1.) PbO₂α est obtenu par l'oxydation d'une solution d'acétate de plomb par un excès de persulfate d'ammonium en présence d'acétate d'ammonium et d'ammoniaque (5, 6):



(1.2) PbO₂β est un produit "pour analyse" de la société FLUKA.

(2) Par Voie Électrochimique

(2.1.) Un mélange des deux variétés PbO₂ α + β a été obtenu par électrolyse d'une solution aqueuse de citrate de plomb 0.01 M et de KOH 1 M par la méthode de Nguyen Cong (7).

(2.2.) Un échantillon PbO₂β pur a été préparé par électrolyse d'une solution 0.5 M de nitrate de plomb dans HNO₃ (7). (Ce deuxième échantillon a été seulement étudié par diffraction de rayons X.)

I.2. Analyses Physicochimiques

Ces quatre échantillons ont été analysés

par thermogravimétrie (8), et la teneur en ions Pb⁴⁺ a été dosée par la méthode classique utilisant l'EDTA (9). Les deux formes PbO₂α et PbO₂β préparées par voie chimique, ont ainsi été comparées à la forme PbO₂β électrochimique et au mélange PbO₂ α + β contenant, du fait de sa préparation, pratiquement 50% de variété α et 50% de variété β.

En admettant l'absence de lacune de plomb (2, 3), et en excluant (grâce à un chauffage préalable à 150°C) la présence de molécules d'eau adsorbées (ce qui sera confirmé par la suite), chaque échantillon sera représenté par la formule Pb_{1-x}⁴⁺ Pb_x²⁺ O_{2-2x}²⁻ (OH⁻)_{2x} où seules des entités OH⁻ sont explicitées.

Des thermogrammes ont été enregistrés pour chaque échantillon (8) et sont représentés sur la Fig. 1; leur interprétation est réalisée en prenant comme composition de

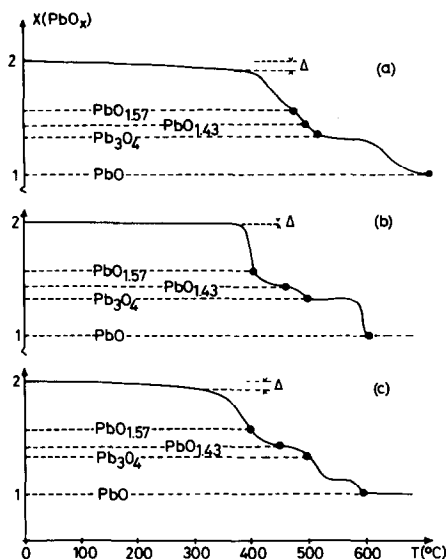


FIG. 1. Thermogravimétries des bioxydes étudiés: la position des composés de structure définie est indiquée mais ne correspond pas forcément à un palier sur chaque courbe. L'intervalle noté Δ correspond au départ des espèces protonées OH⁻ selon l'équation de II. (a) PbO₂α + β électrochimique; (b) PbO₂β chimique; (c) PbO₂α chimique.

TABLEAU I
CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET PHYSICOCHIMIQUES DES BIOXYDES ETUDIES

Echantillon (masse) ^a	Maille cristalline à 21°C	Formule chimique ^b	Surface spécifique (m ² /g)
PbO ₂ β chimique (0.734 g)	$a = 4.956 \text{ \AA}$ $c = 3.387 \text{ \AA}$ $V = 83.17 \text{ \AA}^3$	PbO _{1.98} (OH) _{0.05} (±0.005) (±0.01)	2.7
PbO ₂ β électrochimique	$a = 4.951 \text{ \AA}$ $c = 3.381 \text{ \AA}$ $V = 82.90 \text{ \AA}^3$	PbO _{1.92} (OH) _{0.08} (±0.005) (±0.01)	0.13
PbO ₂ α + β électrochimique (0.694 g)	Variété β $a = 4.957 \text{ \AA}$ $c = 3.380 \text{ \AA}$ $V = 83.09 \text{ \AA}^3$ Variété α $a = 4.991 \text{ \AA}$ $b = 5.939 \text{ \AA}$ $c = 5.447 \text{ \AA}$ $V = 161.49 \text{ \AA}^3$	PbO _{1.90} (OH) _{0.13} (±0.005) (±0.02)	0.4
PbO ₂ α chimique (0.752 g)	$a = 4.989 \text{ \AA}$ $b = 5.966 \text{ \AA}$ $c = 5.497 \text{ \AA}$ $V = 163.65 \text{ \AA}^3$	PbO _{1.89} (OH) _{0.14} (±0.005) (±0.02)	4

^a Les masses indiquées sont celles utilisées pour les thermogravimétries de la Fig. 1.

^b Les formules sont établies à partir de deux ensembles de dosages indépendants; la neutralité expérimentale n'est respectée que compte-tenu des erreurs de mesure et des décalages inévitables dus au modèle (groupement OH⁻) choisi.

référence celle de PbOβ parfaitement stoechiométrique. Le résultat des analyses (thermogravimétries et EDTA) est donné dans le Tableau I, ainsi que la surface spécifique de chaque échantillon (méthode BET (10)).

1.3. Données Structurales

Les structures des variétés α et β sont représentées sur la Fig. 2; rappelons que PbO₂α est orthorhombique de groupe spatial *Pbcm* avec quatre groupements PbO₂ par maille, alors que PbO₂β est quadratique de groupe spatial *P4₂/mmm* (structure rutile) avec deux groupements PbO₂ par maille (cf. Tableau I).

II. Diffusion Quasi-élastique de Neutrons

A partir de mesures de diffusion quasi-élastique de neutrons réalisées à l'Institut Laue Langevin (11), nous avons caractérisé pour la première fois les mouvements de protons dans trois types d'échantillons

polycristallins: les deux variétés chimiques PbO₂α et PbO₂β et le mélange PbO₂ α + β des deux variétés électrochimiques.

Etant donné la teneur importante en hydrogène de ces échantillons et compte-tenu de la très grande section efficace de diffusion incohérente de l'hydrogène, les mouvements de protons et leur nature (rotation, mouvement localisé, translation . . .) peuvent être précisés.

Chaque pic de diffusion (enregistré à un

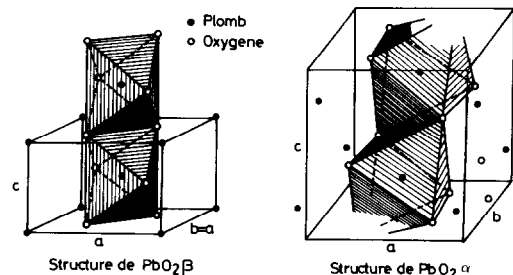


FIG. 2. Agencement des octaèdres [PbO₆] dans les structures des deux bioxydes α et β.

TABLEAU II
RESULTATS OBTENUS PAR DIFFUSION QUASI-ELASTIQUE DES NEUTRONS

Echantillon	Teneur en (OH) ⁻ par PbO _{2-x}	Conditions expérimentales			Signal quasi-élastique	
		λ(Å)	Résolution (μeV)	Temp. (K)	I _{QE} /I _{total}	Largeur à mi-hauteur (μeV)
PbO ₂ α + β électrochimique	0,13	5,14	130	50	20 à 30%	300 ± 100
				150	20 à 30%	
		10,05	20	150	20 à 30%	40 ± 20
				250	Pas de signal	
PbO ₂ α chimique	0,14	5,14	130	50	Faible	300 ± 100
				150	Faible	
		10,05	20	50	Incertain	
				150	Incertain	
PbO ₂ β chimique	0,05	5,14	130	50	Faible	Incertaine
		10,05	20	50	Pas de signal	
				150		

angle de diffusion 2θ caractérisé par Q (moyen) = $4\pi \sin \theta/\lambda$) est constitué de deux contributions; l'une due aux diffusions cohérentes des atomes de plomb (section efficace: 11,1 barns) et d'oxygène (4,23 barns) qui forment le réseau de base (la diffusion cohérente due aux hydrogène est faible: 1,76 barns), l'autre due à la diffusion incohérente de tous les atomes; cette dernière contribution se réduit en fait à une observation des mouvements des protons dans la structure; en effet la section efficace de diffusion incohérente des protons (81,5 barns) est beaucoup plus importante que celle des atomes d'oxygène (~0,0 barns) et des atomes de plomb (0,3 barns) qui par le fait de leur masse ont des mouvements difficiles. L'objet de cette étude étant de différencier les mouvements des protons, dans chaque échantillon et non de les localiser, nous nous sommes uniquement intéressés au pic quasi-élastique. Dans l'hypothèse de variété OH⁻ cette dernière contribution constitue 30% du pic élastique total pour les échantillons PbO₂α et PbO₂α + β et 16% dans le cas de PbO₂β chimique, compte-

tenu des compositions mesurées en I. Divers modèles théoriques permettent de décrire certains mouvements complexes de protons (12-14) notamment des mouvements du type saut suivi de mouvements localisés dûs au piégeage de l'hydrogène dans un site donné.

Le Tableau II rassemble les principales conditions expérimentales et observations issues d'une série de mesures réalisées sur le spectromètre IN5, dans un four fonctionnant jusqu'à 400°C. Les échantillons ont été préalablement soumis à un recuit de 24 hr, à 150°C, afin d'éliminer l'eau adsorbée résiduelle; le stockage et les transferts ont été réalisés sous atmosphère d'azote.

La Fig. 3 donne l'allure des signaux quasi-élastiques observés dans l'échantillon PbO₂α + β électrochimique pour deux valeurs de Q (Å⁻¹) extrêmes et pour les deux valeurs de résolution utilisées; les valeurs de Q sont situées dans les deux intervalles: 0,49 à 2 Å⁻¹ pour $\lambda = 5,14$ Å, et 0,25 à 1 Å⁻¹ pour $\lambda = 10,05$ Å (λ étant la longueur d'onde des neutrons incidents).

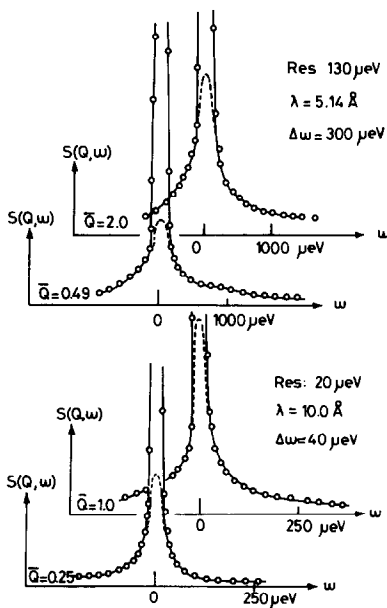


FIG. 3. Signaux quasi-élastiques observés pour l'échantillon $\text{PbO}_2\alpha + \beta$ électrochimique: à deux valeurs de Q extrêmes, et pour les deux résolutions utilisées 130 et 20 μeV .

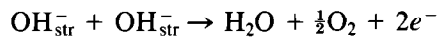
Diverses observations peuvent être faites:

(1) Dans les échantillons $\text{PbO}_2\alpha$ et $\text{PbO}_2\beta$ chimiques, un très faible signal quasi-élastique est observé lors de l'enregistrement à la résolution de 130 μeV ; à la résolution de 20 μeV le signal est quasiment inexistant.

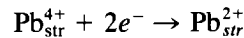
(2) Les signaux quasi-élastiques les plus intenses (à Q fixé) sont observés dans $\text{PbO}_2\alpha + \beta$ électrochimique aux deux résolutions utilisées (130 et 20 μeV). La surface estimée des pics quasi-élastiques, correspond environ à 30% du pic total; cette proportion $I_{\text{QE}}/I_{\text{total}}$ correspond bien à celle calculée dans l'hypothèse d'espèces OH^- à un seul proton (et non de molécules H_2O qui fourniraient une contribution au pic total double de celle réellement observée). Ces deux signaux peuvent être associés à deux types d'élargissements très différents, définissant deux types de mouvements d'énergie $\Delta E_1 = 300 \pm 100 \mu\text{eV}$ et $\Delta E_2 = 40 \pm 20 \mu\text{eV}$ (ces valeurs étant pratiquement indépendantes de Q). Il s'agit donc très

probablement de deux types de mouvements localisés de protons: rotation (ΔE_1) autour d'un atome d'oxygène, saut (ΔE_2) entre deux sites cristallographiques voisins; du fait de l'indépendance à l'égard de Q , un mouvement de diffusion translationnelle simple paraît exclu.

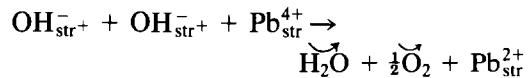
(3) Sur l'échantillon électrochimique la disparition du signal quasi-élastique a été constatée, à la résolution de 20 μeV , après chauffage pendant 6 hr à 250°C. Cette disparition confirme les études thermogravimétrique (15) (voir I): il y a départ des espèces protonées dès 180°C par la réaction (str = structural):



et les électrons libres vont former des ions Pb^{2+} de plus grand rayon ionique, par la réaction:



Le processus global est donc:



Ce processus a été expérimentalement vérifié; en effet un départ d'oxygène a été constaté en même temps que le départ d'eau (16).

Ces résultats expérimentaux peuvent être interprétés de la manière suivante: supposons que le proton H^+ soit caractérisé par un temps de résidence τ_0 sur un site O^{2-} (formant un groupement " OH^- ") et par un temps de saut τ_1 sur un site oxygène voisin (voir Fig. 4). Le saut τ_1 ou τ_1' peut être exécuté le long d'une arête d'octaèdre (PbO_6), entité de base des structures $\text{PbO}_2\alpha$ et $\text{PbO}_2\beta$ (voir Fig. 2). Remarquons que ce modèle postule l'existence de deux états OH^- et H^+ (saut) (avec $\tau_0 \sim 5 \times 10^{-11}$ sec et $\tau_1 \sim 3 \times 10^{-12}$ sec d'après nos valeurs ΔE expérimentales) ce qui s'accorde bien avec les résultats de RMN (4).

Deux problèmes restent à résoudre: la localisation des protons dans chaque struc-

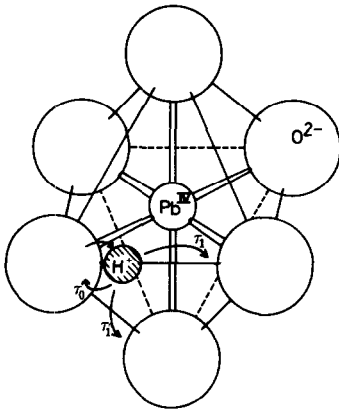


FIG. 4. Positionnement du proton sur l'arête d'un octaèdre [PbO₆]: les distances O-O varient de 2.53 à 3.38 Å.

ture α et β, et leur rôle exact dans chaque variété chimique et électrochimique.

III. Dilatation Thermique Comparée des Variétés PbO₂ Chimique et PbO₂ Electrochimique

Pour les trois échantillons polycristallins déjà étudiés par diffusion quasi-élastique de neutrons, PbO₂α et PbO₂β chimiques, et PbO₂α + β électrochimique, nous avons déterminé, à partir de l'enregistrement très précis de diagrammes de diffraction de rayons X, les paramètres cristallins des deux structures à diverses températures. L'appareillage utilisé est constitué d'une anode tournante Rigaku de 12 kW, d'un diffractomètre prototype Microcontrol, d'un cryostat Méric et d'un four Rigaku (17).

La dilatation thermique avait déjà été faite pour PbO₂α et PbO₂β chimiques (18) entre 100 et 295 K; nous l'avons reprise pour les trois échantillons précédents entre 77 et 570 K (aux températures supérieures, le bioxyde se décompose).

La précision instrumentale est de l'ordre de 0.005 Å sur les paramètres de maille. La dilatation volumique des deux PbO₂ est représentée sur la Fig. 5; l'évolution des para-

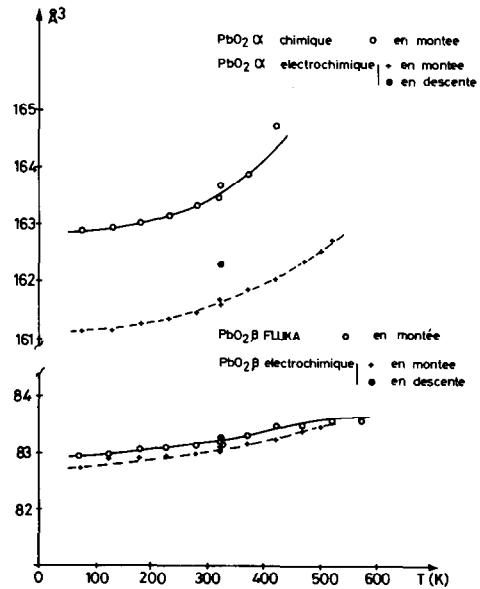


FIG. 5. Evolution du volume de maille des deux variétés de bioxydes α et β d'origine chimique et électrochimique en fonction de la température.

mètres est représentée sur la Fig. 6 pour PbO₂α et sur la Fig. 7 pour PbO₂β. Les paramètres obtenus après montée en tem-

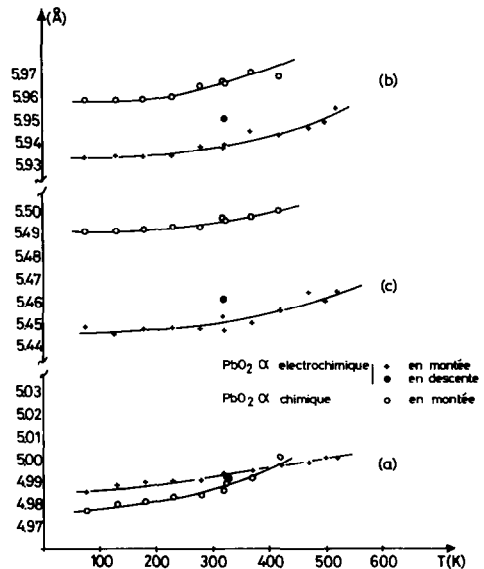


FIG. 6. Evolution des paramètres de PbO₂α chimique et électrochimique, en fonction de la température.

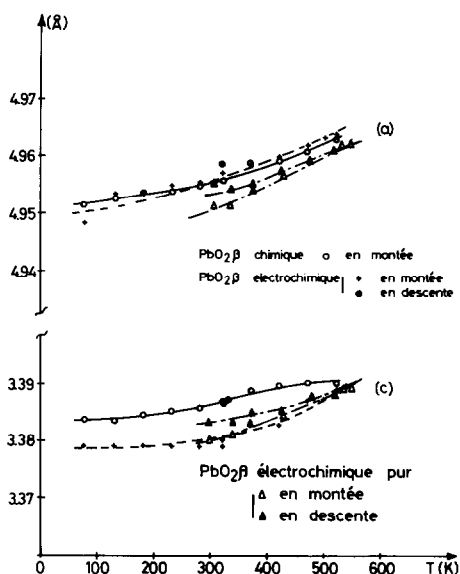


FIG. 7. Evolution des paramètres de $PbO_2\beta$ chimique et électrochimique, en fonction de la température.

pérature jusqu'à 250°C puis retour à température ambiante sont supérieurs aux valeurs initiales (cf. Figs. 5-7).

Ces résultats ont été confirmés à partir d'un échantillon $PbO_2\beta$ électrochimique pur; la mesure des paramètres a et c a été effectuée en montée puis en descente en température et les résultats sont reportés sur la Fig. 7; l'ensemble de ces observations confirme le départ d'espèces protonées chargées qui se manifeste par une augmentation de certains paramètres cristallins.

Cet effet, déjà observé en 1964 (19) pour $PbO_2\beta$, n'avait pas été corrélié avec la présence des espèces protonées dans le bioxyde de départ, présence qui, à l'époque, était pratiquement inconnue.

Ces résultats appellent plusieurs commentaires:

(1) Sur les courbes de dilatation volumique des deux PbO_2 , il apparaît que la maille de la variété électrochimique est toujours plus petite que celle de la variété chimique.

(2) Après montée en température jusqu'à

200°C environ les paramètres des deux variétés électrochimiques à l'ambiante se rapprochent sensiblement de ceux des variétés chimiques; la distorsion structurale induite par les protons dans les espèces électrochimiques serait donc plus importante que dans les espèces chimiques. De plus, cela confirme d'une deuxième manière la présence d'espèces chargées de type OH^- dont le départ est directement associé à l'apparition d'ions Pb^{2+} de plus grands rayons ioniques; la présence en insertion de molécules d'eau ne pourrait qu'augmenter le volume de la maille (leur départ correspondrait donc à une diminution des paramètres de maille).

(a) Localisation des Protons dans β - PbO_2

Les courbes de la Fig. 7 montrent l'évolution distincte des deux paramètres a et c .

—Le paramètre a est peu affecté par la présence et la répartition des espèces protonées.

—Le paramètre c est plus faible dans la variété électrochimique, mais cette différence s'atténue après chauffage à 200°C et retour à l'ambiante.

Un ion H^+ dans la structure idéale se localisera sur un site où il lui sera possible de stabiliser les liaisons voisines; dans $PbO_2\beta$ ce sont les liaisons par une arête commune entre octaèdres $[PbO_6]$ voisins, qui sont les moins stables; nous placerons donc le proton sur cette arête commune (voir Fig. 8), ce qui créera une liaison de type $O-H\cdots O$, qui a tendance à réduire la distance $O-O$ dans le plan (**a**, **b**). En outre, les protons H^+ ainsi placés jouent un rôle d'écran entre Pb^{4+} dans ces colonnes, et tendent à diminuer le paramètre c . Le départ de OH^- s'accompagne, pour rééquilibrer les charges, d'apparition d'ions Pb^{2+} ; les distances $Pb^{2+}-O$ sont plus grandes (2.21 à 2.40 Å) que les distance $Pb^{4+}-O$ (2.14 à 2.18 Å); ce départ a pour conséquence une augmentation du volume de la maille.

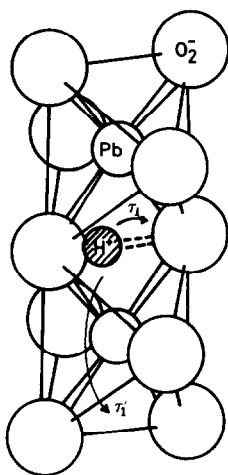


FIG. 8. Position du proton sur l'arête commune à deux octaèdres.

(b) *Localisation des Protons dans PbO₂α*

L'examen des courbes de la Fig. 6 montre que:

—Le paramètre a n'est pratiquement pas affecté par la présence et la répartition des espèces protonées

—Le paramètre c est au contraire, le plus affecté par la présence et la répartition de ces espèces (1% de différence).

—Le paramètre b a une évolution intermédiaire entre les deux précédents (0,5% de différence). Cette analyse est confirmée par la valeur des paramètres à température ambiante après montée en température à 200°C.

Pour la même raison que précédemment, nous placerons les protons H⁺ sur les arêtes communes à des octaèdres voisins; la situation est simplement plus compliquée par le fait qu'il existe deux types d'arêtes communes qui ne sont pas équivalentes par symétrie, mais elles sont sensiblement dans le plan (**a**, **b**) et presque parallèles à l'axe **a** qui est le moins perturbé (cf. Fig. 9); nos résultats de dilatation thermique sont donc dans ce cas encore, parfaitement expliqués.

Nous avons donc introduit ces espèces

protonées sous la forme de groupements O—H...O, où les deux oxygènes considérés forment une arête commune à deux octaèdres [PbO₆] dans la structure idéale, le proton étant préférentiellement lié à un des oxygènes, mais susceptible de sauter facilement sur l'oxygène voisin. Il nous reste à expliquer pourquoi, l'influence de ces groupements sur la distorsion du réseau, est plus sensible dans la variété électrochimique, que dans la variété chimique.

IV. Conclusion

Remarquons d'abord que tous nos PbO₂ à la précision de mesure près (Tableau I) peuvent être écrits sous la forme PbO₂(H) _{x} ou, pour respecter la neutralité électrique Pb_{1- $x/2$} ⁴⁺ Pb _{$x/2$} ²⁺ O₂²⁻ (H⁺) _{x} , le proton H⁺ étant "associé" à un atome d'oxygène d'une arête commune à deux octaèdres [PbO₆] pour former un groupement O—H...O.

Nous considérons donc que, après formation tous les bioxydes contiennent une certaine quantité de protons susceptibles de former des groupements OH⁻ dès que le bioxyde est mis en solution (par exemple, lors d'un dosage chimique). Il est probable que ces protons viennent directement de la solution, pour le processus chimique, et de l'électrolyte, pour le processus électrochimique. Il est en effet bien connu que la basicité du milieu joue un rôle déterminant pour l'obtention, soit de la phase α , soit de la phase β , ceci aussi bien pour les processus chimiques (7), que pour les processus électrochimiques (voir nos propres processus de fabrication) en particulier dans les batteries industrielles (20).

La phase α apparaît préférentiellement en milieu basique (riche en OH⁻), et contient en général, une quantité plus grande d'espèces protonées, que la variété β qui apparaît en milieu acide; remarquons à ce stade que les ions H₃O⁺ peuvent difficilement être admis au sein du réseau du fait de leur taille.

La cinétique du processus de formation de PbO_2 doit alors jouer un rôle déterminant dans la répartition des protons dans la structure obtenue. Un processus électrochimique lent par nature serait favorable à une distribution homogène des protons dans la structure, alors qu'un processus chimique de précipitation en phase aqueuse, très rapide, serait favorable au contraire à une "agglomération" des protons dans des zones distordues très localisées. Ces zones devraient d'ailleurs être plus importantes au coeur des cristallites; en effet un processus de précipitation en phase aqueuse admet généralement deux phases successives de cinétique très différente; la première phase est une phase de croissance lente, où après initialisation du processus de croissance cristalline (généralement autour d'une impureté), celui-ci se poursuit lentement à cause de l'effet antagoniste dû à l'énergie de surface (pendant cette phase, les groupements OH^- ont tout le temps de s'introduire dans la structure, et de produire des zones très distordues), ensuite après passage par une valeur critique de l'énergie de surface la croissance cristalline s'accélère très rapidement, et les groupements OH^- présents dans la solution n'ont plus le temps de s'introduire en quantité notable dans la structure. Ces zones distordues ont déjà été observées en microscopie électronique à transmission dans $\text{PbO}_2\alpha$ chimique (21).

Ce modèle permet d'interpréter nos résultats de dilatation thermique:

— Dans la variété électrochimique, la contraction du réseau due aux protons est observable par diffraction X; l'ensemble du réseau est en effet distordu de façon constante par la répartition uniforme des protons dans la structure (leur concentration n'est pas négligeable: le calcul montre par exemple que, d'après nos résultats de dosage, une arête commune sur quatre doit être occupée dans la variété $\text{PbO}_2\alpha$).

— Par contre le regroupement des pro-

tons en zones dans la variété chimique ne se traduit pas par une variation des paramètres, mais simplement par un effet de "mauvaise cristallisation," dû à la superposition de l'effet de zones très distordues et de zones presque parfaites. La cristallisation est en effet meilleure pour la variété électrochimique de $\text{PbO}_2\alpha$ que pour la variété chimique: cela se traduit sur les diagrammes de diffraction X par un élargissement de pics de la variété chimique (par exemple, la largeur à mi-hauteur en $^\circ\theta$ du pic (111) vaut $0,225^\circ\theta$ pour l'échantillon chimique et $0,142^\circ\theta$ pour l'échantillon électrochimique).

Ce modèle explique également pourquoi un seul signal de diffusion quasiélastique, de faible amplitude est observé pour les variétés chimiques: l'existence de zones bien définies où sont agglomérés les protons, limite probablement la probabilité de saut d'un proton d'une arête commune sur une arête voisine, et peut éventuellement la rendre quasiment nulle. Ainsi, le signal quasiélastique dépend non seulement de la quantité de proton, mais également de leur répartition.

Enfin, si l'on suppose, comme c'est probable, que la présence des protons favorise une meilleure conductivité du matériau, le bioxyde de source électrochimique avec ses protons bien répartis doit être plus apte

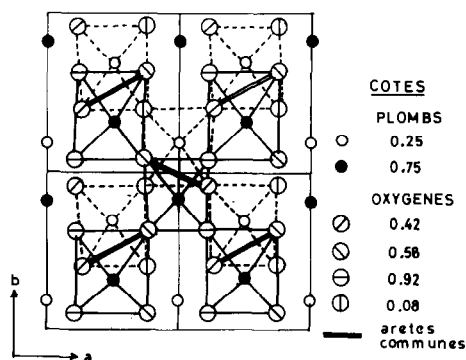


FIG. 9. $\text{PbO}_2\alpha$: Projection de la structure.

à jouer un rôle actif dans un processus de type électrique.

Cette première interprétation a le mérite d'apporter une grande cohérence à l'ensemble des observations faites sur les bioxydes de plomb, et sur leur rôle dans les batteries. Des expériences complémentaires de diffusion quasi-élastique de neutrons sont prévues afin de préciser les divers types de sauts possibles.

Remerciements

Nous tenons à remercier Louis Abello qui a réalisé les enregistrements thermogravimétriques à l'Université Paris XIII ainsi que José Dianoux qui a contribué à la réalisation des expériences de diffusion quasi-élastique de neutrons à l'Institut Laue Langevin.

Références

1. R. WEISS, thèse, Nancy, France (1959).
2. W. FISCHER AND H. RICKERT, *Bir. Bunsenges. Phys. Chem.* **77**, 975 (1973).
3. J. P. POHL AND W. SCHENDLER, *J. Power Sources* **6**, 245 (1981).
4. S. M. CAULDER, J. S. MURDAY, AND A. C. SIMON, *J. Electrochem. Soc.* **11**, 1515 (1973).
5. R. T. ANGSTADT, C. J. VENUTO, AND P. RÜETSCHI, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 177 (1962).
6. D. FOUQUE, thèse, Lyon, France (1967).
7. H. NGUYEN CONG, A. EJENNE, J. BRENET, P. FABER, *J. Appl. Electrochem.* **11**, 373 (1981).
8. Expérience réalisée au CSP Université Paris Nord en collaboration avec L. ABELLO (Lab. Chimie Physique du Solide, 93430 Villetaneuse).
9. T. KATZ, *Ann. Chim.* **5**, 12 (1950).
10. Expérience réalisée en collaboration avec la CEAC.
11. Rapport ILL N° 706158 (156X, 38042 Grenoble Cedex).
12. D. RICHTER, K. W. KEHR, AND T. SPRINGER, "Proceedings, Conference on Neutron Scattering, Gatlinburg, Tennessee" (CONF. 760601-P1), pp. 568-574 (1976).
13. K. W. KEHR AND D. RICHTER, *Solid State Commun.* **20**, 477 (1976).
14. K. SKÖLD, "Quasi Elastic Neutron Scattering Studies of Metal hydrides, Hydrogen in Metals I," Vol. 28, Ch. 10, pp. 267-287, Springer-Verlag, New York/Berlin (1978).
15. S. M. CAULDER AND A. C. SIMON, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1547 (1974).
16. J. A. DUISMANN AND W. F. GIAUQUE, *J. Phys. Chem.* **72**, 562 (1968).
17. J. F. BERAR, G. CALVARIN, AND D. WEIGEL, *J. Appl. Crystallogr.* **13**, 201 (1980).
18. P. GARNIER, G. CALVARIN, AND D. WEIGEL, *J. Chim. Phys.* **11**, 1711 (1972).
19. K. V. KRISHNARAO AND S. V. NAGENDERAIDU, *Curr. Sci.* **23**, 709 (1964).
20. D. PAVLOV AND G. PAPAPOV, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2104 (1980).
21. P. T. MOSELEY, J. L. HUTCHINSON, AND M. BOURKE, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 876 (1982).