

## Influence des impuretés sur la stabilité thermique et la structure des oxydes de plomb $Pb_3O_4$ et $PbO\alpha^*$

P. BOHER† ET P. GARNIER

*Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (U.A.A au CNRS No. 453),  
Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92290  
Châtenay-Malabry, France*

Received January 18, 1984; in revised form June 14, 1984

The influence of impurities on the stability of minium  $Pb_3O_4$  and lead monoxides  $PbO\alpha$  and  $PbO\beta$  is reported, by means of chemical analysis and X-ray diffraction. The  $\alpha$  phase which has a density lower than that of the  $\beta$  phase is thermally stabilized by the impurities. © 1984 Academic Press, Inc.

### Introduction

Le monoxyde  $PbO$  existe sous deux formes, la variété  $\alpha$  quadratique thermodynamiquement stable entre 489 et 491°C et la variété  $\beta$  orthorhombique stable au-dessus, mais qui peut être obtenue métastable à température ambiante. Cette métastabilité est détruite par action de plusieurs facteurs (contrainte extérieure, eau). L'action des impuretés n'a fait l'objet que de très peu d'études, or ces impuretés interviennent dans les oxydes de plomb ( $PbO_2$ ,  $PbO$ ) utilisés dans les accumulateurs.

### Caractéristiques des échantillons étudiés

Nous avons étudiés les produits de décomposition thermique de quatre bioxydes

\* Cette étude a été réalisée avec le concours financier de l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie (AFME) et de la Compagnie Européenne des Accumulateurs (CEAc).

† To whom correspondence is to be addressed.

$PbO_2\beta$  (cf. Tableau I): trois échantillons commerciaux et un échantillon électrochimique préparé par oxydation anodique d'une solution 0,5 M de nitrate de plomb dans  $HNO_3$  1 M (1). Un dosage, par spectrométrie de flamme, montre que les deux bioxydes Johnson Matthey et électrochimique présentent un taux d'impuretés (cathions) beaucoup plus faible que les deux autres (cf. Tableau I).

### *Influence des impuretés sur la phase $Pb_3O_4$*

La décomposition des cristaux de bioxyde (10  $\mu m$ ) en  $Pb_3O_4$  s'accompagne d'une désagrégation des cristaux (1  $\mu m$ ), la diffusion étant très faible aux températures considérées ( $T < 560^\circ C$ ).

Le réseau quadratique du minium  $Pb_3O_4$  présente une distorsion orthorhombique analogue à celle déjà mise en évidence pour les échantillons préparés par oxydation du monoxyde  $PbO$  (2). La distorsion  $\epsilon = 2(a -$

TABLEAU I  
 CARACTÉRISTIQUES DES BIOXYDES ET DES OXYDES OBTENUS PAR DÉCOMPOSITION  
 THERMIQUE

Echantillons	Impuretés (ppm)				Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Distorsion ε(%)		PbO obtenu par décomposition
	Mn	Cu	Fe	Zn	540°C	560°C	
PbO <sub>2</sub> β (J.M.)	n.d.	n.d.	<1	n.d.	0,55	0,30	β
PbO <sub>2</sub> β (E)	<1	<2	7	<1	0,60		β
PbO <sub>2</sub> β (F)	6	5	50	7	0,95	0,85	α + β
PbO <sub>2</sub> β (M)	2	<2	70	2	0,80	0,65	α + β
PbO α <sup>a</sup> (M)	32	5	90	7			
PbO β <sup>a</sup> (M)	4	<2	25	<1	0,15 <sup>b</sup>		

Note. J.M.: Johnson Matthey. E: Electrochimique. F: Fluka pour analyse. M: Merck pour analyse (n.d. signifie non détecté). La distorsion ε du réseau quadratique de Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est définie par  $\epsilon = 2(a - b)/a + b \times 100$ .

<sup>a</sup> Les échantillons PbOα et PbOβ analysés proviennent du mélange PbOα + PbOβ, obtenu par décomposition du bioxyde PbO<sub>2</sub>β(M), et enrichi soit en phase α, soit en phase β.

<sup>b</sup> Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtenu par oxydation de PbOβ.

$b)/(a + b)$  (ou  $a$  et  $b$  sont les paramètres de maille orthorhombiques) se manifeste par un élargissement des pics de diffraction proportionnel à  $h^2 - k^2$ . Cette distorsion avait alors été corrélée à un défaut en oxygène par rapport à la formule Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ε variant de 0,1 à 1,55%.

Pour les échantillons obtenus par décomposition, la distorsion est beaucoup plus faible pour les échantillons issus des bioxydes très purs (cf. Tableau I). Elle n'évolue quasiment pas en fonction du temps, la diffusion étant trop faible pour modifier la répartition des impuretés qui doit être homogène dans les cristaux. Elle diminue légèrement quand la température croît mais reste supérieure à celle des échantillons obtenus par oxydation des monoxydes (cf. Tableau I).

Ces résultats confirment que la déformation du réseau quadratique de Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a lieu très facilement (impuretés, non-stoechiométrie, température (3)), le phénomène énergétique associé à cette déformation étant très faible comme l'ont montré des mesures calorimétriques (4).

#### *Influence des impuretés sur la stabilité et la structure des monoxydes PbO*

Au-dessus de 560°C Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se décompose en monoxyde PbOα lequel se transforme en PbOβ, mais cette dernière transformation dépend considérablement de la pureté du produit utilisé (Johnson Matthey et électrochimique d'une part, Merck et Fluka d'autre part). La Fig. 1 illustre ces observations dans le cas d'un échantillon présentant peu d'impuretés (électrochimique) et dans celui d'un échantillon à taux d'impureté élevé (Merck).

Dans le premier cas la transformation α → β est très rapide et nous observons une phase β pure au bout de quelques heures, la transformation étant légèrement plus rapide lorsque la température augmente. Dans le deuxième cas (Merck: taux d'impureté élevé) la transformation est beaucoup plus lente. A 610°C des traces de PbOα persistent même après un temps supérieur à 150 heures; ces traces sont détectables à la fois par diffraction X et microscopie optique. A 565°C seulement 20% du monoxyde se

transforme en phase  $\beta$  (phase théoriquement stable).

Dans le mélange  $\text{PbO}\alpha + \text{PbO}\beta$  obtenu à  $610^\circ\text{C}$  à partir du bioxyde Merck, les cristaux des deux phases présentent une granulométrie moyenne différente; ceci nous a permis d'obtenir par tamisage à sec, un échantillon enrichi en phase  $\alpha$  et une autre en phase  $\beta$ ; les analyses chimiques réalisées sur ces deux échantillons montrent (cf. Tableau I) que celui qui est enrichi en phase  $\alpha$  a un taux d'impuretés supérieur à celui du bioxyde  $\text{PbO}_2\beta$  Merck de départ, et celui enrichi en phase  $\beta$ , un taux d'impuretés inférieur; cela met en évidence sans ambiguïté, et pour la première fois, un regroupement d'impuretés stabilisant la phase  $\alpha$ , fait qui n'était que supposé à ce jour (5).

L'examen au microscope électronique à balayage indique en outre que la transformation  $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}\alpha$  s'effectue sans augmentation de la taille des cristaux, alors que le passage de la phase  $\text{PbO}\alpha$  à la phase  $\text{PbO}\beta$  s'accompagne d'une recristallisation très importante ( $1 \rightarrow 20 \mu\text{m}$ ).

Ces résultats peuvent s'expliquer de la façon suivante: la structure de  $\text{PbO}\alpha$  est moins compacte ( $39,3 \text{ \AA}^3$  par motif  $\text{PbO}$ ) que celle de  $\text{PbO}\beta$  ( $38,4 \text{ \AA}^3$ ), ainsi, à partir d'une certaine teneur en impuretés, la structure  $\alpha$  est la structure stable même à

haute température (cette hypothèse est à relier au fait que la structure  $\alpha$  moins compacte, admette un excédent en oxygène par rapport à la stoechiométrie (6), alors que la phase  $\beta$  ne présente aucun écart à la stoechiométrie). Dans le cas du monoxyde  $\text{PbO}\alpha$  à faible teneur en impuretés, la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  est rapide et totale; si le monoxyde  $\text{PbO}\alpha$  a une teneur en impuretés trop importante la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  n'a pas lieu immédiatement, elle ne se produit que si la diffusion des impuretés est possible, c'est à dire à température assez élevée: ainsi, pour les échantillons issus du bioxyde Merck, à  $565^\circ\text{C}$   $\text{PbO}\alpha$  reste stable à 80%, alors qu'à  $610^\circ\text{C}$  la diffusion des impuretés a lieu, celles-ci se regroupent en zones qui conservent la structure  $\alpha$  alors que les zones "purifiées" se transforment en phase  $\beta$  (ce fait est confirmé par l'existence de domaines rouges au sein des monocristaux jaunes de  $\text{PbO}\beta$ ).

Le double hypothèse de la distorsion de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  par les impuretés et le regroupement à haute température de celles-ci dans des zones stabilisées en  $\text{PbO}\alpha$  est confirmée par le résultat suivant:

La réoxydation du monoxyde "purifié," lors de la transformation lente  $\text{PbO}\alpha \rightarrow \text{PbO}\beta$ , conduit pour une même température, à un minium  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  moins distordu que celui obtenu par décomposition (0,58% au lieu de 1,10% à  $450^\circ\text{C}$  et 0,15% au lieu de 0,80% à  $540^\circ\text{C}$ ).

## Conclusion

Ces résultats montrent le rôle important des impuretés sur la stabilité des monoxydes  $\text{PbO}\alpha$  et  $\beta$ . L'explication complète de cette influence nécessite une étude spécifique pour différents dopants. La nature du dopant joue en effet un rôle essentiel comme l'ont montré des dopages que nous avons réalisés avec du titane ou de l'antimoine. Dans le cas d'un échantillon de  $\text{PbO}$  dopé à 8% de titane (sous forme de  $\text{TiO}_2$ )

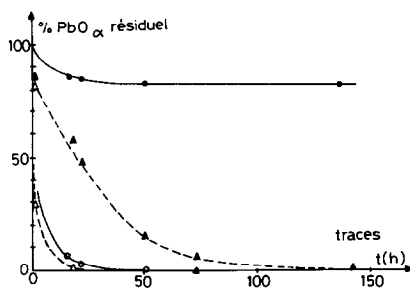


FIG. 1. Cinétique de la transformation  $\text{PbO}\alpha \rightarrow \text{PbO}\beta$ : les courbes représentent le pourcentage de  $\text{PbO}\alpha$  résiduel pour deux températures ( $565^\circ\text{C}$  ( $\circ$ ) et  $610^\circ\text{C}$  ( $\Delta$ )) et deux échantillons (Merck à taux d'impuretés élevé (noir) et électrochimique à taux d'impuretés faible (blanc)).

les premières études structurales montrent que le titane se place en substitution du plomb, l'oxygène supplémentaire occupant probablement la place de la paire non liée de l'atome de plomb. L'introduction d'antimoine sous forme de  $Sb_2O_3$  conduit à des résultats très différents, l'ion  $Sb^{3+}$  possédant comme l'ion  $Pb^{2+}$  une paire d'électrons non liés. Une étude structurale en cours sur ces échantillons dopés sera publiée prochainement.

La modification structurale de  $PbO$  par dopage à l'antimoine présente en effet une importance capitale: la modification de la structure du  $PbO$  ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) de la couche de corrosion des accumulateurs, en fonction

de la teneur en antimoine provenant de la grille, peut nuire considérablement aux propriétés électriques de cette couche, la phase  $\beta$  étant moins conductrice que la phase  $\alpha$ .

### Références

1. N. G. CONG, A. EJJENNE, J. BRENET, ET P. FABER, *J. Appl. Electrochem.* **11**, 373 (1981).
2. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **26**, 357 (1978).
3. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **16**, 55 (1976).
4. P. GARNIER, J. F. BERAR, ET G. CALVARIN, *Mater. Res. Bull.* **14**, 1275 (1979).
5. P. GARNIER, Thèse d'Etat, Paris VI (1978).
6. T. KATZ, Thèse, Paris (1949).