

ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASE DU SULFATE DIBASIQUE DE PLOMB $PbSO_4 \cdot 2PbO$: INFLUENCE DE LA VITESSE DE MONTEE EN TEMPERATURE ET DE L'HISTOIRE THERMIQUE

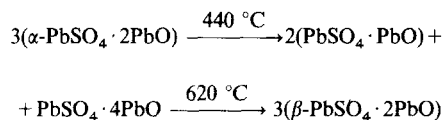
*P. Boher, P. Grégoire, P. Garnier et B. F. Mentzen**

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE DU SOLIDE (U. A. AU CNRS N° 453),
ECOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES, GRANDE VOIE DES VIGNES,
92295 CHATENAY-MALABRY CÉDEX

*LABORATOIRE DE PHYSICO-CHEMIE MINÉRALE I (LA 116 DU CNRS),
UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD, LYON I, 43 BD DU 11 NOVEMBRE 1918,
69622 VILLEURBANNE CÉDEX, FRANCE

(Reçu le 6 novembre, 1985)

Basic lead sulfate, $PbSO_4 \cdot 2PbO$, was studied by means of DTA, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. DTA runs at different heating rates showed that two kinds of thermal evolution are possible for $PbSO_4 \cdot 2PbO$. If $T < 40 \text{ deg h}^{-1}$, we have the "normal" process according to the following transitions:



If $T > 40 \text{ deg h}^{-1}$, the $\beta\text{-}PbSO_4 \cdot 2PbO$ phase appears at $440 \text{ }^\circ\text{C}$, but is unstable and breaks down into monobasic and tetrabasic lead sulfates. Reaction enthalpies were evaluated and correlated with the cell volume variations determined by X-ray diffraction. An interpretation of the existence of two types of process is proposed.

Le système $PbSO_4 \cdot PbO$ est caractérisé par trois composés définis qui interviennent directement dans le processus de formation des matières actives des accumulateurs au plomb ; les connaissances structurales et thermodynamiques de ces sulfates basiques sont ainsi d'un grand intérêt pour la compréhension du mécanisme de la formation et du cyclage de la matière de la plaque positive des accumulateurs.

Il existe quatre sulfates basiques de plomb :

— le sulfate monobasique $PbSO_4 \cdot PbO$ (S_1) de structure monoclinique $C2/m$ [1, 2],

— le sulfate dibasique $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ dont la structure à température ambiante (αS_2) est monoclinique avec le groupe spatial $P2_1/m$ [3],

— le sulfate tétrabasique $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$ (S_4) dont la maille est monoclinique [4, 5] avec le groupe spatial $P2_1/c$. Sa structure n'a pas encore été déterminée avec précision,

— le sulfate tribasique $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui n'existe que sous forme hydratée, et qui n'est pas stable à haute température ; il cristallise dans le système triclinique [6] mais sa structure n'est pas connue.

Le sulfate dibasique présente une transition de phase polymorphique vers 450° . La bibliographie montre des divergences sur l'évolution thermique de ce composé ; selon Lander [7], il se décompose par chauffage à 450° en sulfates monobasique et tétrabasique ; les études les plus récentes [8, 9] proposent le mécanisme suivant :

— par chauffage la phase αS_2 se transforme vers 450° en une phase β haute température



— la phase βS_2 , instable après sa formation, se décompose en sulfates monobasique et tétrabasique



— enfin ce mélange se recombine au-dessus de 630° pour redonner la phase βS_2



Dans une étude structurale récente nous avons montré que la phase βS_2 avait le groupe spatial de symétrie Cmcm [10, 11]. La comparaison des structures des phases αS_2 et βS_2 montre que la transition (1) correspond à une rotation des groupements SO_4 et des doubles chaînes $-\text{Pb}_3\text{O}_2-$ les uns par rapport aux autres ; ces rotations conduisent à un alignement des atomes lourds (Pb, S) comparable à celui qui est observé pour les atomes de plomb des monoxydes PbO .

Nous présentons ici une étude de l'évolution thermique de ce composé par analyse calorimétrique différentielle (A. C. D.) en fonction de la vitesse de montée en température et de l'histoire thermique des échantillons. Ces résultats vont être comparés à ceux obtenus par diffraction des rayons X (dilatation volumique) et par microscopie à balayage (morphologie) dans le but de préciser les mécanismes de transformation.

Méthodes expérimentales

Les trois sulfates basiques $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$, $\alpha\text{-PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ et $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$ ont été préparés à partir de mélanges de sulfate de plomb PbSO_4 et de monoxyde de plomb PbO commerciaux (Merck, pour analyses). Les mélanges homogénéisés sont chauffés à 700° dans l'air puis broyés et recuits.

L'étude calorimétrique a été effectuée à l'aide d'un calorimètre différentiel Setaram type DSC 111, utilisé dans le mode analyseur calorimétrique différentiel (A. C. D.) en programmant la température de chauffage et de refroidissement à vitesse constante.

L'échantillon est placé dans un creuset en platine, le chauffage s'effectuant sous air libre. Les échanges d'énergie thermique entre l'échantillon et la référence (Al_2O_3) d'une part, et l'enceinte thermorégulée du calorimètre d'autre part, se produisent au travers de deux capteurs de flux calorifique connectés en opposition ; on mesure donc directement la quantité :

$$(dQ/dt)_{\text{ech.}} - (dQ/dt)_{\text{ref.}}$$

Q étant la chaleur dégagée et t le temps. Du fait de la conductance élevée des capteurs, la température de l'échantillon suit fidèlement la température programmée du calorimètre à 10^{-2} deg près lorsqu'aucun phénomène thermique ne se produit et à 1° près dans le cas où un phénomène très énergétique se développe. Les températures associées aux phénomènes thermiques ont été prises conventionnellement au pied des pics. Tous les essais calorimétriques ont été effectués sur une même masse de produit ($2 \text{ mg} \pm 5,10^{-3}$).

La nature des phases observées par calorimétrie et leur coefficient de dilatation volumique ont été déterminés par diffraction très précise des rayons X in situ. Le goniomètre Microcontrolle [12] utilisé à une précision angulaire de 10^{-3} deg (2θ) qui donne une précision relative de l'ordre de $5,10^{-4}$ sur le volume. Ce goniomètre est équipé d'une anode tournante d'une puissance de 12 kW et d'un diffracto-four Rigaku dont la stabilité thermique est de $0,5^\circ$.

Etude calorimétrique

L'analyse calorimétrique des 3 sulfates basiques de plomb intervenant dans les transitions étudiées a été réalisée dans les mêmes conditions de sensibilité et de vitesse de montée en température (5° min^{-1}).

Les sulfates monobasique et tétrabasique ne présentent aucun phénomène thermique entre 20 et 900° ; des singularités ne sont observées que pour le sulfate

dibasique. La figure 1 représente la courbe obtenue, pour ce dernier, dans des conditions de sensibilité et de vitesse comparables à celles de Tridot [8] (5° min^{-1}).

On observe en montée de température un pic endothermique à 440° correspondant à la réaction (1) suivi d'un pic exothermique assez étalé attribuable à la réaction (2); enfin le pic endothermique situé à 630° doit être associé à la réaction (3). Le pic exothermique lors de la montée en température n'avait pas été observé par Tridot [8].

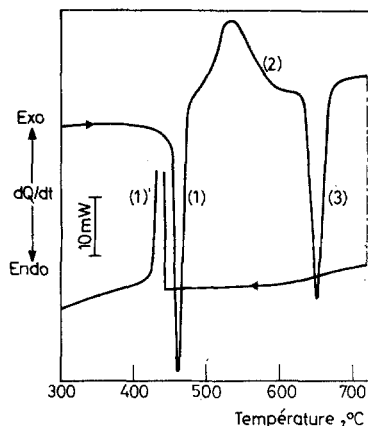


Fig. 1 Thermogramme caractéristique du sulfate dibasique de plomb $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ au chauffage et au refroidissement

En descente de température, à la même vitesse de 5 deg min^{-1} , nous observons un seul pic exothermique (1') correspondant au passage direct $\beta\text{S}_2 \rightarrow \alpha\text{S}_2$; les études par diffraction X in situ ont en effet montré que la phase βS_2 métastable, peut être observée dans l'intervalle $440\text{-}630^\circ$.

Influence de la vitesse de montée en température sur les réactions (1), (2) et (3)

Les courbes d'A. C. D. obtenues à différentes vitesses de montée en température sont représentées sur la figure 2. Les positions des pics endothermiques (1) et (3) ne sont pas modifiées par la vitesse de chauffage \bar{T} .

Par contre quand \bar{T} croît, nous observons un étalement croissant du pic exothermique (2) ainsi qu'un déplacement de son maximum (repéré par la lettre A sur la figure 2) vers les températures élevées. Toutefois la durée de la réaction de décomposition (2), d'environ 30 min, est indépendante de \bar{T} .

Corrélativement, l'intensité du pic correspondant à la réaction (3) diminue de façon importante pour les vitesses les plus élevées (10 et 20 deg min^{-1}): en effet, si la vitesse de montée en température est élevée, la réaction (2) est incomplète et la réaction (3) ne concerne que la partie de l'échantillon qui a subi la réaction (2).

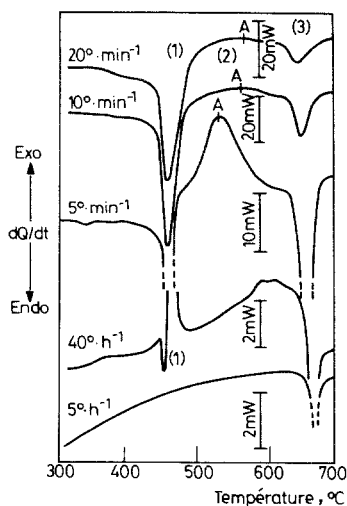


Fig. 2 Influence de la vitesse de chauffage sur le thermogramme de $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$. La lettre A indique le sommet du pic de décomposition exothermique $3\beta\text{S}_2 \rightarrow 2\text{S}_1 + \text{S}_4$

A l'inverse, pour des vitesses faibles (40 deg h^{-1}) la réaction (2) commence avant la fin de la réaction (1) (figure 2). Dans tous les cas la durée de la réaction (2) est d'environ 30 minutes.

Les enthalpies des réaction (1) et (3) ont été mesurées en utilisant des vitesses de montée en température qui permettent de séparer les pics ; ainsi, une vitesse \bar{T} élevée (20 deg min^{-1}) est favorable à la mesure de ΔH_1 alors que la mesure de ΔH_3 doit se faire avec une vitesse \bar{T} faible (40 deg min^{-1}). L'incertitude sur les mesures est liée essentiellement à la détermination de la ligne de base.

Les enthalpies associées aux réactions (1) et (3) sont égales à la précision des mesures près :

$$\Delta H_1 \sim \Delta H_3 = 12,3 \pm 0,3 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$$

Or la réaction (1) correspond à la réaction $\alpha\text{S}_2 \rightarrow \beta\text{S}_2$ et la réaction (3) à la recombinaison $2\text{S}_1 + \text{S}_4 \rightarrow 3\beta\text{S}_2$, il s'ensuit que l'enthalpie ΔH_4 associée à la transformation directe



doit être voisine de zéro (si on ne tient pas compte de l'effet dû à la variation de chaleur spécifique). L'expérience confirme ce résultat : en effet, pour une vitesse de chauffage très faible (5 deg h^{-1}), les réactions successives (1) puis (2) font place à la réaction (4) $3 \alpha\text{S}_2 \rightarrow 2\text{S}_1 + \text{S}_4$ et aucun signal n'est observé (figure 2). Cependant l'existence du pic exothermique (3) au chauffage montre bien que la transformation

(4) a bien eu lieu. Ces observations sont également confirmées par le fait que le signal exothermique (1') est bien observé au refroidissement ($\beta S_2 \rightarrow \alpha S_2$) si le chauffage a eu lieu jusqu'à 700° mais n'apparaît pas si le chauffage est arrêté vers 600° après la réaction (4).

Nous avons donc les enthalpies suivantes :

$$\Delta H_4 \sim 0$$

$$\Delta H_1 \sim -\Delta H_2 \sim \Delta H_3 = 12,3 \pm 0,3 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$$

D'autre part l'enthalpie $\Delta H'_1$ associée à la transformation $\beta S_2 \rightarrow \alpha S_2$ vaut $-14,5 \pm 0,5 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$. On remarque que $-\Delta H'_1 > \Delta H_1$; ce résultat peut s'expliquer par le fait que les chaleurs spécifiques des phases αS_2 et βS_2 sont différentes au voisinage de la transition [$Cp(\alpha) - Cp(\beta) \sim 50 \text{ J} \cdot \text{°}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$] et que la transition au refroidissement est décalée vers les basses températures.

Influence du cyclage sur les réactions (1), (2) et (3)

Des cyclages systématiques ont été effectués à des vitesses de chauffage de 20 deg min⁻¹ (figure 3) et 10 deg min⁻¹ (figure 4). Aucune évolution des pics correspondant aux réactions (1) et (1') n'est observée. Par contre la réaction (2) et par conséquent la réaction (3) qui en dépend se font de plus en plus difficilement au fur et à mesure du cyclage. A la vitesse de 20 deg min⁻¹ ces deux réactions sont même totalement absentes dès le second cycle (figure 3); à la vitesse de 10 deg min⁻¹ les signaux sont atténués en fonction du cyclage mais persistent (figure 4).

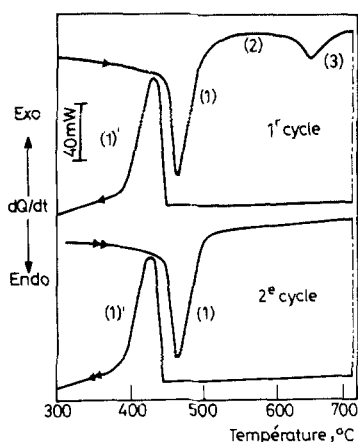


Fig. 3 Influence du cyclage sur le thermogramme de $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ enregistré à la vitesse de 20 deg min⁻¹

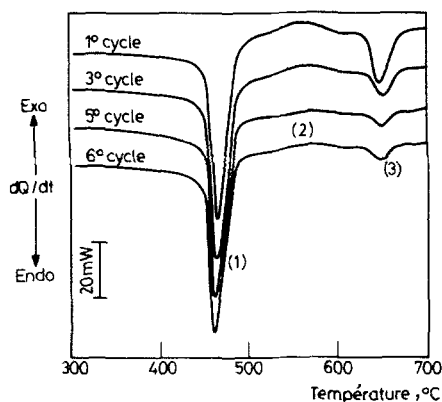


Fig. 4 Influence du cyclage sur le thermogramme de $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ enregistré à la vitesse de 10 deg min^{-1}

Par contre pour une vitesse de chauffage très faible (40 deg h^{-1}), le cyclage entraîne un comportement différent (figure 5). Lors du premier cycle l'intensité du pic (2) est plus importante que celle du pic (1) ; pour les cycles suivants, les intensités des pics (1) et (2) sont sensiblement comparables. L'évolution de l'intensité du pic (2) paraît corrélée au déplacement progressif dans le sens endothermique du thermogramme dans l'intervalle $510\text{-}630^\circ$. L'échantillon ne présentant pas d'évolution structurale dans cet intervalle de température, l'évolution lors du premier cycle pourrait s'expliquer par un phénomène de restauration de défauts, lors du cyclage à vitesse très faible.

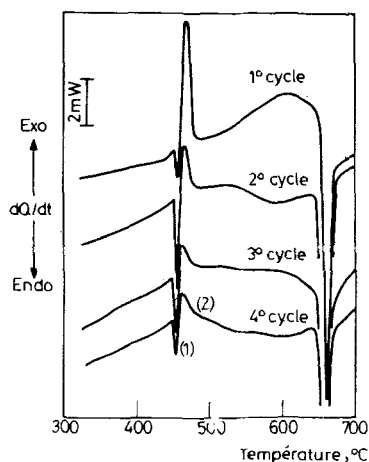


Fig. 5 Influence du cyclage sur le thermogramme de $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ enregistré à la vitesse de 40 deg h^{-1}

Etude cristallographique et morphologique des transitions

Nous avons récemment [13] publié une étude par diffraction des rayons X de la dilatation thermique anisotrope des sulfates basiques de plomb. Cette étude a montré que des éléments structuraux du sulfate monobasique et du sulfate tétrabasique préexistent dans le sulfate dibasique; ces résultats permettent de comprendre pourquoi les réactions de décomposition (2) et (4), et surtout celle de recombinaison (3), sont rapides. Nous donnons ici l'évolution de la dilatation thermique volumique, plus directement comparable aux grandeurs thermodynamiques macroscopiques.

Le volume du sulfate monobasique croît régulièrement avec la température (figure 6) avec un coefficient de dilatation moyen $\alpha_v = 70 \pm 5, 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$. Le volume du sulfate tétrabasique évolue aussi régulièrement jusqu'à 600° ($\alpha_v = 75 \pm 5, 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$) puis présente une croissance plus faible, sans modification structurale décelable.

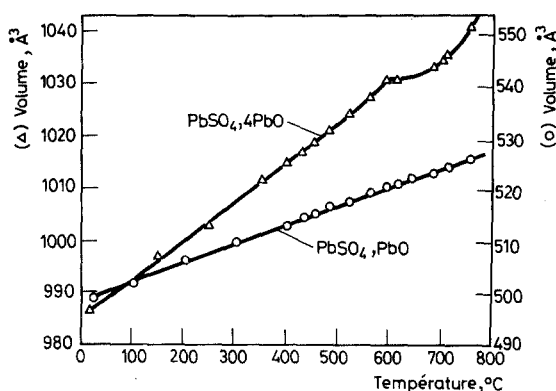


Fig. 6 Evolution, en fonction de la température, du volume des mailles cristallines des sulfates de plomb $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ et $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$

L'évolution du volume du sulfate dibasique est représentée sur la figure 7 pour les phases α et β . Nous avons également représenté sur cette figure le volume équivalent à un motif $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ calculé à partir des valeurs de la figure 6 par la formule $V_{\text{eq}} = (2V_1 + V_4)/3$ où V_1 et V_4 sont les volumes occupés par les motifs $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ et $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$ dans les sulfates monobasique et tétrabasique. Lors de la transformation $\alpha S_2 \rightarrow \beta S_2$ (1) le volume associé au motif élémentaire ($Z = 1$) augmente de $\delta V_1 = 2,8 \text{ \AA}^3$ soit 1,65%, en accord avec le fort effet thermique observé (figure 7).

La réaction (4) observée lors d'une vitesse de chauffage faible est accompagnée d'une augmentation de volume $\delta V_4 = 0,4 \text{ \AA}^3$ (soit 0,23%) faible par rapport à δV_1 .

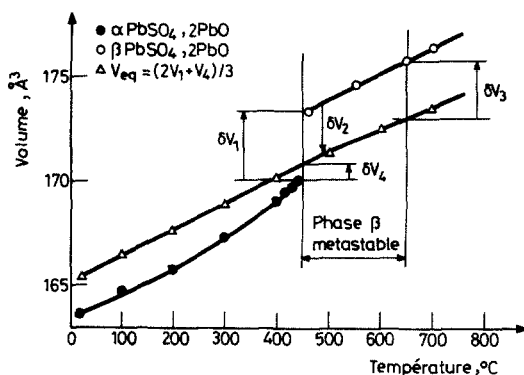
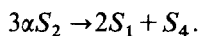


Fig. 7 Evolution, en fonction de la température du volume cristallin ($Z = 1$) des phases α et β du sulfate dibasique de plomb. Le volume équivalent V_{eq} correspondant au mélange $2S_1 + S_4$ est également représenté. Les accroissements de volume δV_1 , δV_2 , δV_3 et δV_4 correspondent aux quatre réactions

Enfin la recombinaison à 620° du mélange en phase βS_2 est associée à un accroissement du volume $\delta V_3 = 2,7 \text{ \AA}$.

Nous avons examiné par microscopie électronique à balayage la morphologie à température ambiante des cristaux obtenus après chauffage à 550° du sulfate dibasique, puis trempés.

Les cristaux de la phase αS_2 de départ sont de forme irrégulière et ont une dimension moyenne de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ (figure 8a). Après chauffage et trempe les phases observées par diffraction des rayons X sont les sulfates dibasique et tétrabasique ; la forme générale des cristaux de αS_2 est conservée mais ceux-ci sont divisés en grains, la taille de ces grains dépendant de la vitesse de chauffage. Pour une vitesse de chauffage faible (5 deg h^{-1}) la taille des grains apparents est de l'ordre de $0,2 \mu\text{m}$ (figure 8b) et pour une vitesse rapide (10 deg min^{-1}) de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Cette différence de taille ne peut être attribuée directement à une différence de croissance cristalline due à la cinétique — car on s'attendrait à une taille plus élevée pour la vitesse la plus faible — mais traduit, et confirme, l'existence de deux processus de transformation suivant la vitesse de chauffage. En effet l'existence de domaines plus grands dans le processus rapide (réactions (1) puis (2)) doit être le résultat du passage intermédiaire par la phase βS_2 ; cette transformation qui ne nécessite que de légers déplacements atomiques [11] (transition structurale) engendre une division des cristaux moins importante que la décomposition directe $3\alpha S_2 \rightarrow 2S_1 + S_4$ (4) qui implique une séparation des phases. Le résolution ne permet pas de voir si la réaction $3\beta S_2 \rightarrow 2S_1 + S_4$ (2) provoque une nouvelle division des grains comme c'était le cas pour la réaction directe



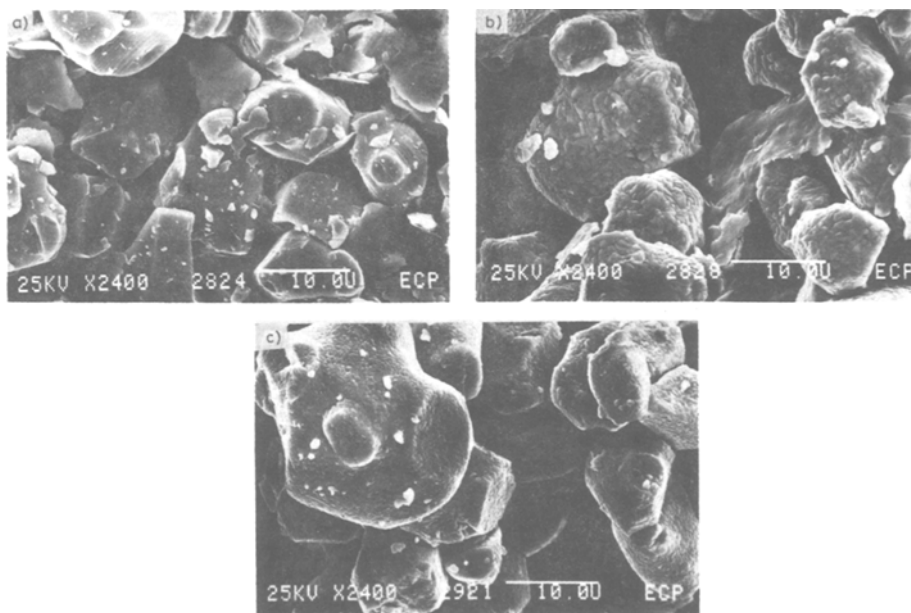
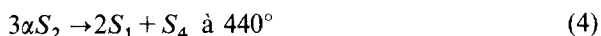


Fig. 8 Morphologie des cristaux déterminée par microscopie électronique à balayage sur des échantillons trempés (l'échelle indiquée est en μm). (a) $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ phase α ; (b) $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ chauffé à 550° à la vitesse de 10 deg min^{-1} ; (c) $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ chauffé à 550° à la vitesse de 5 deg h^{-1} .

Les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction des phases S_1 et S_4 , obtenus sur les produits trempés à température ambiante, indiquent des tailles moyennes de cristaux de l'ordre de 750 \AA pour le sulfate monobasique et 500 \AA pour le sulfate tétrabasique. Ainsi les grains observés par microscopie à balayage seraient constitués d'agrégats de cristaux de sulfates monobasique et tétrabasique intimement imbriqués. Ce résultat est cohérent avec le fait que la recombinaison $2S_1 + S_4 \rightarrow 3\beta S_2$ est très rapide.

Conclusions

L'étude calorimétrique montre que le processus normal d'évolution du sulfate dibasique, c'est à dire celui qui se rapproche le plus d'une évolution à l'équilibre, est le suivant :

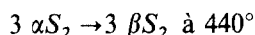


avec $\Delta H_4 \sim 0$ et $\delta V_4 = 0,4 \text{ \AA}^3$ par maille, puis



avec $\Delta H_3 \sim 12,3 \text{ kJ mole}^{-1}$ et $\delta V_3 = 2,7 \text{ \AA}^3$ par maille.

Pour des vitesses de chauffage plus élevées, un processus « cinétique » apparaît, qui est le processus décrit par Tridot [8] :



avec $\Delta H_1 \sim 12,3 \text{ kJ mole}^{-1}$ et $\delta V_1 = 2,8 \text{ \AA}^3$ par maille, puis



avec $\Delta H_2 \sim -\Delta H_1$, suivi de la recombinaison



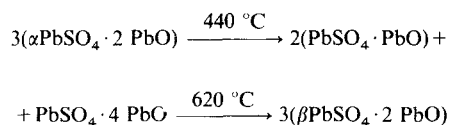
* * *

Nous remercions F. Chapuis et M. Andréani (Lab. Matériaux, E. C. F.) qui ont réalisés les clichés de microscopie.

Références

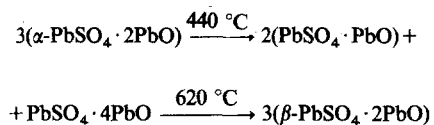
1. K. Sahl, Z. Kristallogr., 132 (1970) 99.
2. B. F. Mentzen, A. Latrach, J. Bouix et A. W. Hewat, Mat. Res. Bull., 19, 5 (1984) 549.
3. K. Sahl, Z. Kristallogr., 156 (1981) 209.
4. K. Sahl, Z. Kristallogr., 141 (1975) 145.
5. B. F. Mentzen, J. C. Viala, A. Sartre et J. Bouix, C. R. Acad. Sc. Paris, 293, tome III (1981) 1053.
6. H. J. Kuzel, N. Jahrb. Miner. Monatsh., 110 (1973).
7. J. J. Lander, J. Electrochem. Soc., 95 (1949) 174.
8. G. Tridot, J. C. Boivin et D. Thomas, J. Thermal Anal., 1 (1969) 35.
9. J. C. Boivin, D. Thomas et G. Tridot, C. R. Acad. Sc. Paris, 267, série C (1968) 532.
10. P. Boher, J. F. Berar, B. F. Mentzen et A. Latrach, C. R. Acad. Sc. Paris, 298, série II (1985) 635.
11. B. F. Mentzen, A. Latrach, J. Bouix, P. Boher et P. Garnier, Mat. Res. Bull., 19 (1984) 925.
12. J. F. Berar, G. Calvarin et D. Weigel, J. Appl. Cryst., 13 (1980) 201.
13. P. Boher, P. Garnier et B. F. Mentzen, J. Solid State Chem., 58 (1985) 267.

Zusammenfassung — Basisches Bleisulfat $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ wurde mittels DTA, Röntgendiffraktometrie und Scanningelektronenmikroskopie untersucht. DTA-Versuche mit unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten haben gezeigt, daß $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ auf zwei verschiedene Weisen thermisch gebildet werden kann. Bei $\bar{T} < 40^\circ \cdot \text{h}^{-1}$ verläuft der normale Prozeß entsprechend den Reaktionsgleichungen



Bei $\bar{T} > 40^\circ \text{ h}^{-1}$ tritt die $\beta\text{-PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ -Phase bei 440°C auf, ist jedoch instabil und zerfällt zu monobasischem und tetrabasischem Bleisulfat. Die Reaktionsenthalpien wurden bestimmt und mit den röntgendiffraktometrisch ermittelten Veränderungen des Elementarzellvolumens in Beziehung gesetzt. Die Existenz von zwei Typen des Prozesses wird interpretiert.

Резюме — С помощью ДТА, рентгено-структурного анализа и сканирующей электронной микроскопии изучено термическое поведение основного сульфата свинца $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$. ДТА исследования показали, что в зависимости от скорости нагрева, происходит два типа превращений. При скорости нагрева меньше $40^\circ/\text{мин.}$ происходит «нормальный» процесс превращения по схеме:



При скорости нагрева больше $40^\circ/\text{мин}$ при температуре 440°C образуется соединение $\beta\text{-PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$, которое, являясь неустойчивым, распадается на моно- и четырехосновный сульфат свинца. Вычисленные энтальпии реакций превращения коррелировались с изменением объема кристаллической ячейки, определенным с помощью рентгено-структурного анализа. Предложена интерпретация наличия двух типов процессов превращения.