

PLOMB ET BISMUTH, VOISINS MAIS PAS FRÈRES

EVA FOURNIAU, CÉLIAN TOFFIN

Le plomb est connu pour sa grande toxicité et son rôle clef dans les batteries électriques. Son voisin de droite dans le tableau périodique, le bismuth, est quant à lui méconnu. Cependant, il est l'objet de nombreuses recherches puisqu'il a des propriétés chimiques proches de celles du plomb, et le grand avantage de ne pas être aussi toxique. Dans cet article, nous explorons la production, la consommation, la toxicité ainsi que les usages dans des batteries de ces deux éléments.

1. INTRODUCTION

Bien que peu abondant dans la croûte terrestre (14 ppm,¹ le 36^e élément le plus abondant) le plomb est connu et utilisé depuis très longtemps : déjà utilisé à l'époque préhistorique, il serait le premier métal à avoir été fondu par l'homme autour de 7000 av. J.-C..² Cela pourrait notamment s'expliquer par son point de fusion bas.

Le bismuth, quant à lui, est encore moins abondant dans la croûte terrestre que le plomb (0.0085 ppm,³ le 70^e élément le plus abondant). Souvent confondu avec le plomb et l'étain, il a formellement été caractérisé comme un élément à part entière par le chimiste et pharmacien français Claude Geoffroy le Jeune en 1753.⁴

Le plomb, de symbole Pb, est de numéro atomique $Z = 82$. Le bismuth, de symbole Bi, se trouve juste à sa droite avec $Z = 83$ (Fig. 1).

Tableau Périodique des Éléments

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les éléments colorés par groupes. Le plomb (Pb, Z=82) et le bismuth (Bi, Z=83) sont mis en évidence en rouge. Le plomb se trouve dans le groupe 14, période 6, et le bismuth dans le groupe 15, période 6. Les éléments sont classés par numéro atomique croissant.

Fig. 1 En rouge, emplacement du plomb et du bismuth dans la classification périodique.

Le plomb dont le nom vient du latin *plumbum*⁵ occupait une place importante dans l'alchimie où il était consi-

déré comme le plus ancien des sept métaux planétaires, classification dans laquelle il était associé avec la planète Saturne.⁶

Le bismuth, dont l'étymologie originelle reste incertaine, vient de l'allemand *Wismut*.⁵ Il possède également un symbole alchimique bien que son importance en tant qu'élément alchimique était bien moindre que celle du plomb et encore partiellement inconnue.⁶

2. GÉNÉRALITÉS SUR LE BISMUTH ET LE PLOMB.

2.1. Quelques propriétés générales comparées

Le bismuth est un métal cassant, blanc et brillant, d'après une des premières descriptions qui en a été faite.⁷ Le plomb quant à lui est un métal gris très mou, malléable. Il a une dureté de 1.5 sur l'échelle de Mohs.⁸ Le bismuth est plus dur que le plomb, mais reste assez mou comparé aux autres métaux avec une dureté de 2.5.⁹ En comparaison, le titane a une dureté de 6.¹⁰

Le plomb a pour configuration électronique : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$. Le bismuth a un électron de plus, sa configuration électronique est donc : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$. Les degrés d'oxydation atteignables par le plomb sont : -I, -II, -IV, +I, +II, +III, +IV (-II et +I étant moins stables). Ceux du bismuth sont tous ceux entre -III et +V (-II, -I, +I et +II étant moins stables). On voit donc qu'ils ont des propriétés comparables. Les degrés d'oxydations possibles donnent notamment des propriétés d'oxydoréduction, ce qui est utilisé dans la mise en œuvre des batteries.

Le plomb est connu pour sa température de fusion basse, 327.50°C,⁸ ce qui lui a valu une utilisation en tant que fusible par exemple. Le bismuth a, quant à lui, une température de fusion encore plus basse : 271.3°C.⁹

2.2. Production et recyclage

En 2022, la production minière mondiale de bismuth était d'environ 20 kt (globalement stable depuis 4 ans), dont 80 % assurés par la Chine¹¹ ce qui lui vaut d'être classé comme matière première critique par de nombreux pays et organisations supranationales tels que l'Union Européenne, les États-Unis ou encore l'Australie.¹²⁻¹⁴ Dû à sa présence généralement très faible dans les roches, le bismuth est exploité comme co- ou sous-produit de l'extraction d'autres métaux tels que le tungstène ou le plomb, avec une seule mine en Chine l'exploitant comme minerai principal.¹¹

La tendance prévisionnelle table sur une augmentation de 4 à 5 % par an en demande, principalement dû à son développement dans l'industrie pharmaceutique.

Son taux de recyclage était quasiment nul en 2020 (< 1 %).¹²

En décembre 2019, son prix au kilogramme était de 5.51 USD, contre 22.49 USD en décembre 2014.¹⁵

Pour le plomb, sa production minière mondiale en 2022 s'élevait à 4 500 kt (en léger déclin depuis 2013¹⁶), dont 45 % assurés par la Chine.¹¹ Il n'est néanmoins pas considéré comme matière première critique.

Sa consommation mondiale en 2022 était d'environ 12 300 kt (assez stable depuis 2017)¹⁷ ce qui fait qu'environ les 2/3 du plomb consommé étaient issu du recyclage. En Europe en 2022, 75 % du plomb était recyclé.¹² L'industrie états-unienne des batteries plomb-acide annonce même un taux de recyclage de plus de 99 %.¹⁸

Le prix moyen au kilogramme en 2021 était de 2.2 USD, avec une baisse prévisionnelle de 10 % d'ici à 2024.¹⁹

2.3. Le plomb et le bismuth dans notre vie quotidienne

L'usage actuel principal du plomb est la fabrication de batteries plomb-acide, qui représente plus de 86 % de la consommation mondiale de plomb de 2019.²⁰ Il a néanmoins de nombreux autres usages tels que la confection de protections anti-radiations, d'alliages à bas points de fusion, anciennement de la plomberie (abandonné du fait de sa toxicité), des balles de chasses éponymes, de matériel de base pour les joints des vitraux (Fig. 2),²¹ anciennement de pigment blanc sous sa forme de dioxyde de plomb PbO_2 (là aussi remplacé du fait de sa toxicité) ou encore pour le verre flint sous sa forme de monoxyde de plomb PbO .¹

En ce qui concerne le bismuth, son usage est beaucoup plus restreint. Néanmoins, on peut autociter quelques exemples d'utilisation³ : dans des alliages à bas points de fusion utilisés par exemple comme fusibles électriques, sous sa forme oxydée Bi_2O_3 en tant que pigment jaune pour des usages cosmétiques et en peinture ou encore comme substituant moins toxique à Pb_3O_4 pour la confection de "Dragon's eggs" en pyrotechnie,²³ sous la forme d'oxychlorure de bismuth $BiOCl$ en tant que pigment "blanc perle", ou encore sous sa forme de sous-salicylate de bismuth comme anti-acide et antidiarrhéique commercialisé sous différents noms, par exemple le nom de marque Pepto-bismol®.²⁴



Fig. 2 Photo d'un vitrail de Chagal à la cathédrale de Metz.²²

3. UNE MOTIVATION AU REMPLACEMENT DU PLOMB : SA TOXICITÉ

Cette partie se base principalement sur l'étude de Kumar, *et al.* [25].

3.1. Toxicité pour l'humain

Le plomb, classé cancérogène probable, et considéré comme le second métal le plus toxique après l'arsenic, peut avoir de nombreuses conséquences sur l'humain. Il peut se trouver sous forme inorganique ou organique, toutes deux étant toxiques. Ainsi, l'empoisonnement au plomb serait à lui seul responsable de près de 0.85 % de l'Espérance de Vie Corrigée de l'Incapacité en 2019 (EVCI en français, DALYs en anglais : indicateur de l'impact des maladies ; correspond au nombre d'années en bonne santé perdues, soit dû à un décès prématuré (YLLs), soit dû à une invalidité (YLDs)).^{26,27}

De son côté, bien qu'appartenant également aux métaux lourds, le bismuth est considéré comme ayant une très faible toxicité, aussi nous nous concentrerons ici sur celle du plomb. Pour néanmoins brièvement comparer, une quantité ingérée considérée comme toxique pour un hu-

main de 70 kg est d'environ 1 mg pour le plomb, contre 15 g pour le bismuth.²⁸ Au contraire, le bismuth aurait un intérêt médical pour ses propriétés antibactériennes ainsi qu'anticancéreuses (dans des complexes).^{28,29}

3.1.1. Voies de contamination

Le plomb peut pénétrer l'organisme humain par différents moyens. Tout d'abord, il peut être présent dans l'air sous forme de poussières. L'essence plombée en fut une grande cause, mais est néanmoins aujourd'hui bannie pour l'automobile, bien qu'existant encore pour l'aviation. Les peintures au plomb ou encore un sol pollué en sont une autre source.

Cependant, le processus majoritaire d'absorption du plomb se fait à travers l'ingestion de terre contaminée ou encore par la consommation d'eau ou d'aliments contaminés, aussi bien les fruits et les légumes que le bétail. Dans le cas des enfants en bas âge, le plomb peut également transiter de la mère à l'enfant au travers de l'allaitement.

3.1.2. Effets sur l'organisme

Bien qu'il ait été observé que le plomb a une utilité physiologique lorsque présent sous forme de traces, notamment pour l'activité enzymatique cellulaire, de faibles concentrations en plomb dans l'organisme suffisent à provoquer de graves problèmes de santé.

Tout d'abord le plomb, une fois absorbé par l'intestin, va se lier à l'hémoglobine des globules rouges afin de venir s'accumuler dans les viscères (poumons, foie, reins, cerveau, etc) et dans les os. Ce processus peut entraîner une anémie.

La demi-vie du plomb est estimée à 40 jours dans les tissus mous, 35 jours dans le sang, et peut rester jusqu'à 30 ans dans les os. Cette demi-vie serait néanmoins beaucoup plus importante chez l'enfant. De plus, le taux d'absorption du plomb via de l'eau contaminée est aussi bien plus grand chez l'enfant : pouvant être proche de 50 %, contre 3 à 10 % chez l'adulte.

La majorité du plomb dans notre corps (80 à 95 % chez l'adulte et les trois quarts chez l'enfant) se trouve dans nos os et dans nos dents. Là, il prend la place du calcium, ce qui se traduit par une réduction de la densité minérale osseuse, qui peut amener à de graves conséquences en cas d'une forte contamination.

La majorité des morts imputables à un empoisonnement au plomb sont dues à des problèmes cardio-vasculaires, principalement des coronaropathies, AVC, et cardiopathies hypertensives.³⁰ Le plomb peut aussi provoquer des pathologies chroniques au foie, avoir de graves effets sur les reins mais aussi sur le système nerveux central, pouvant entre autres être à l'origine de dépressions, pertes d'appétit et de libido, pertes de mémoire, délires, voire mener au coma.

La toxicité du plomb ne se limite néanmoins pas à cela puisqu'il affecte la majorité de notre organisme : il réduit la synthèse protéique, peut causer des problèmes d'infertilité, mener à des fausses couches, des problèmes digestifs, une perte d'audition,...

Les enfants sont particulièrement sujets à l'empoisonne-

ment au plomb, qui peut provoquer chez eux des problèmes de développement cognitif, une puberté retardée, et une partie de symptômes communs avec les adultes tels qu'une perte d'appétit, une anémie, une perte d'audition, un changement comportemental, etc.

De plus, différents facteurs sont à prendre en compte : l'âge comme vu précédemment, la période de l'année (saisonnalité due aux conditions météorologiques mais aussi à l'industrie responsable de rejets), le taux de calcium et de fer dans notre organisme (des carences pouvant entraîner une absorption plus aisée du plomb) ou encore évidemment les doses ingérées et la durée d'exposition.

De même, certaines régions du monde sont plus touchées que d'autres, avec en tête l'Afghanistan, le Yémen, et le Soudan (Fig. 3).

3.1.3. Traitements possibles

On peut déjà signaler que certaines mesures ont permis une progression vers une pollution au plomb plus limitée, telles que l'interdiction des essences plombées, l'interdiction du plomb dans les bouteilles de vins ou encore pour souder les boîtes de conserves. Bien sûr le meilleur traitement reste la prévention de la pollution au plomb de l'environnement et donc de l'humain, ainsi que de meilleures protections pour ceux travaillant directement à son contact, tel que dans les usines de recyclage de batteries au plomb.

Cependant, dans le cas d'une intoxication aiguë au plomb, des traitements sont nécessaires. Un traitement possible contient des agents chélatants tels que du dimercaprol, de l'EDTA calcium sodium, et du succimer (DMSA). Leur efficacité reste cependant largement controversée.^{32,33} Le traitement le plus efficace reste l'identification et la neutralisation des sources d'intoxication au plomb.

3.2. Toxicité pour l'environnement

Concernant le bismuth, il est considéré comme très faiblement toxique par rapport au plomb. De plus, la consommation mondiale de bismuth étant plus de 600 fois inférieure à celle du plomb, les risques de contamination importante sont nettement plus faibles. Ainsi, on se concentrera sur le plomb pour cette partie.

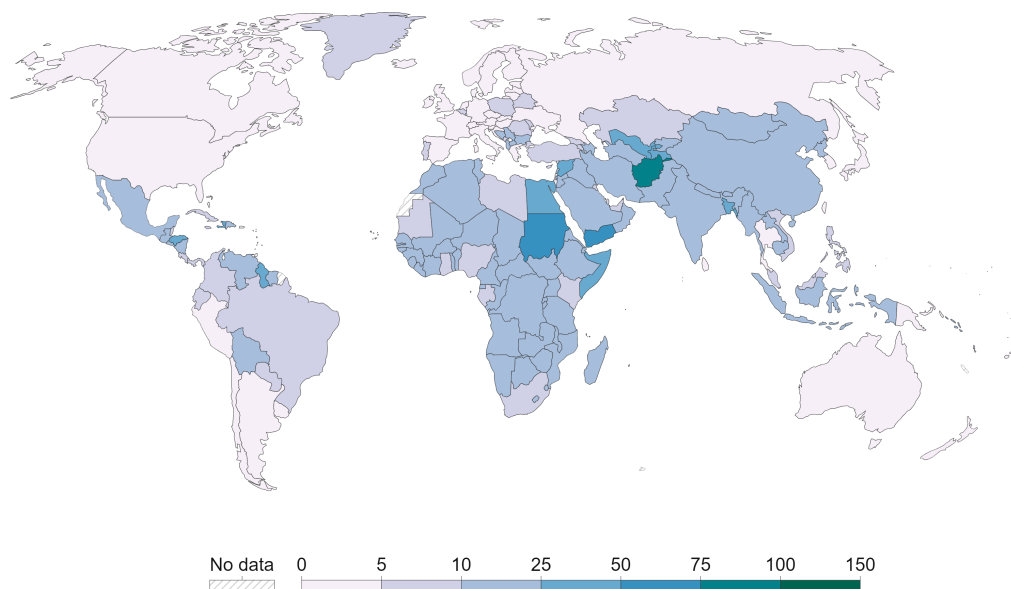
3.2.1. Sources de contamination

La contamination de l'environnement au plomb peut être d'origine naturelle (1200 t/an pour l'activité volcanique,³⁴ l'érosion géologique dont l'importance dépend de la région considérée et de ses roches,³⁵ etc). Néanmoins, la contamination anthropologique est de loin la plus importante. Celle-ci a lieu via la combustion du charbon, le mauvais recyclage des batteries au plomb, les déchets miniers, les anciens tuyaux au plomb, ou encore les émissions des industries métallurgiques.

En 2010, la contamination anthropologique au plomb est estimée à 3560 kt, pour une consommation légèrement en dessous de 10 000 kt. Cette contamination se fait principalement sous la forme de PbSO₄ (42,5 %), PbO₂ (12,6 %) et PbS (8,3 %). On peut néanmoins noter des améliorations au cours du temps puisqu'en 1930, sur 1 kg de plomb raffiné, 0,88 kg était finalement émis dans

Death rate from lead exposure, 2019

Death rates are measured as the number of deaths per 100,000 people.



Data source: IHME, Global Burden of Disease (2019)

OurWorldInData.org/lead-pollution | CC BY

Note: Death rates are age-standardize, which assumes a consistent age structure across countries and time.

Fig. 3 Nombre de morts prématurées dues à un empoisonnement au plomb, en 2019. Tiré de [31].

l'environnement, contre 0.37 kg en 2010, permettant ainsi aux émissions de plomb de rester globalement stables entre 1970 et 2010 alors même que la consommation a plus que doublé.³⁶

Les plantes absorbent le plomb sous forme dissoute dans le sol via leurs racines. De nombreux facteurs contrôlent la biodisponibilité des différentes espèces du plomb.

Un facteur très important est le pH du sol : plus le pH est acide, plus le plomb est facilement adsorbé (donc biodisponible). De même, le potentiel rédox du sol est inversement proportionnel à la solubilité du plomb. On peut encore citer la texture du sol, les minéraux qui le composent, ou encore la matière organique présente.

De plus, la concentration en plomb va dépendre de la nature de la plante. Ainsi, les céréales de culture vont avoir une concentration en plomb comprise entre 0.1 et 1 mg/kg, là où des fruits tels que les oranges, les citrons ou encore les raisins vont avoir des concentration entre 20 et 30 mg/kg. Une espèce se démarque : la betterave à sucre, avec une concentration mesurée allant jusqu'à 150 mg/kg.

3.2.2. Effets sur les plantes

Une fois le plomb absorbé par les racines de la plante, il peut se diffuser dans celle-ci via différents mécanismes, néanmoins 95 % du plomb absorbé va s'accumuler dans ses racines.

Le plomb va avoir de nombreux effets sur les plantes, qui dépendent entre autres du temps d'exposition, de la concentration en plomb, de la nature de la plante et de l'étape de développement à laquelle celle-ci se trouve.

On peut citer comme effets un stress oxydant responsable de la synthèse d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) pouvant mener à la peroxydation de lipides, des ruptures de membranes cellulaires, des dégâts aux protéines et à l'ADN ou encore une inhibition de la photosynthèse et de la production d'ATP.

Pour lutter contre, la plante va notamment pouvoir faire appel à des enzymes antioxydantes, des assimilations contrôlées d'autres métaux, ou encore de la complexation.

3.2.3. Traitements possibles

Les traitements de décontamination du plomb sont assez nombreux, aussi bien physiques que chimiques et biologiques, et peuvent donc couvrir une large gamme de situations.

Dans les traitements physiques on a par exemple la vitrification, un procédé au cours duquel on soumet le sol à des fortes températures afin de le transformer en une masse vitreuse dans laquelle le plomb est piégé. Ce procédé est coûteux (donc inapplicable à grande échelle) mais efficace sur le long terme. Il a par exemple été appliqué sur des déchets de céramiques riches en plomb, ainsi que pour des déchets miniers d'anciennes mines de mercure, d'argent et de plomb en Espagne.

On a également des traitements électrolytiques. Ils sont applicables sur des sols avec de faibles mouvements d'eau souterrains, et requièrent assez peu de temps et d'énergie. Les deux principales limites à ces techniques sont l'hétérogénéité du sol ainsi que la profondeur sur lequel le traitement est applicable.

Pour ce qui est des approches chimiques on a la stabilisation chimique. Ce processus vise à réduire la mobilité et la bioaccessibilité des métaux lourds grâce à de nombreux agents immobilisants (biochar de riz, biochar de blé, coquilles d'huîtres, oxydes de manganèse avec du calcaire, roches phosphatées, ...). Ce procédé est simple, rapide, peu cher. L'immobilisation du plomb se fait selon les cas par adsorption, précipitation, échanges d'ions, ainsi que complexation. Néanmoins, le plomb reste dans le sol et il faut donc s'assurer de la durabilité dans le temps du procédé employé.

Une autre technique est la solidification visant à encapsuler le plomb dans un matériau à haute intégrité structurale, par exemple des ciments d'aluminates de calcium. Cette technique est facile à mettre en œuvre, peu coûteuse, et résistante dans le temps.

Enfin, on peut également mettre en place un lavage du sol avec notamment des agents chélatants qui vont ainsi transférer le plomb du sol à la phase aqueuse de lavage. Ce procédé est rapide et a l'avantage d'enlever le plomb du sol de façon permanente. Une efficacité de 73 % a par exemple été atteinte avec de l'EDTA comme agent chélatant. Néanmoins, leur utilité pratique peut être questionnée au vu des changements de propriétés du sol que cela entraîne, avec également une perte de nutriments. En outre, se pose la question du coût des produits chimiques utilisés ainsi que de leur propre toxicité pour l'environnement, avec également la génération d'eaux de lavage contaminées.

Une troisième voie est la voie biologique. Par exemple la phytoremédiation consiste à utiliser les propriétés hyper-accumulatrices de plomb afin de pouvoir l'extraire du sol. Cette méthode est *a priori* peu coûteuse, non invasive, et respectueuse de l'environnement. Le plomb peut ainsi être extrait de sols faiblement à moyennement contaminés, sur des profondeurs correspondant à celles des racines des plantes utilisées.

Selon le même principe, on peut également utiliser des bactéries. Des résultats de 99.5 % d'extraction du plomb ont par exemple été obtenus avec *Aspergillus niger* sur des sédiments contaminés, grâce à un processus de bio-lxiviation (oxydation d'éléments chimiques minéraux par des micro-organismes). On peut aussi mixer les deux dernières méthodes avec des bactéries rhizosphériques. Des modifications génétiques peuvent aussi être utilisées pour développer certains mécanismes métaboliques et augmenter l'expression de gènes et d'enzymes capables de biore-médiation.

Enfin, l'utilisation des nanotechnologies constitue une autre voie possible. En effet, de part leur grande surface libre, les nanoparticules peuvent être des candidates de choix pour adsorber d'importantes quantités de plomb. Couplées à des bioaccumulateurs pouvant absorber ces nanoparticules, cette méthode peut se révéler très efficace.^{37,38}

3.3. Propriété de dépollution du bismuth

En plus de ne pas être toxique, contrairement au plomb, le bismuth a des propriétés dépolluantes (Fig. 4).

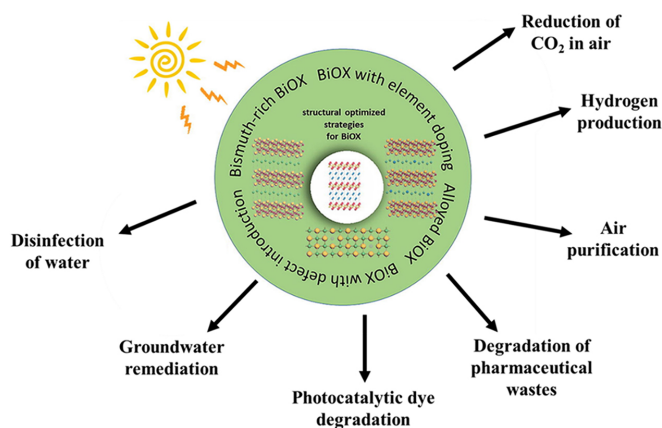


Fig. 4 Les différents usages de photocatalyseurs à base de bismuth pour de la dépollution. Tiré de [39].

Parmi les photocatalyseurs à base de bismuth, une famille a été particulièrement étudiée : les oxohalogénures de bismuth (BiOX avec X = Cl, I, Br). Ces composés sont des semi-conducteurs qui peuvent être mis sous la forme de nanomatériaux (aussi bien 1D que 2D et 3D).⁴⁰ Leurs propriétés photocatalytiques^{39,40} (Fig. 4) leur permettent par exemple de dégrader des polluants aquatiques, tels que des teintures produites par les industries textiles, en dioxyde de carbone et en eau à travers des réactions rédox. De même, ils peuvent réduire photocatalytiquement les NOx (pour NO et NO₂, polluants gazeux très courants). Ils peuvent également être utilisés pour de la désinfection de l'eau en générant *in situ* des espèces réactives de l'oxygène ERO qui vont pouvoir interagir avec les bactéries présentes dans l'eau et conduire à leur mort. Enfin, ils pourraient même être utilisés pour de la production d'hydrogène selon un mécanisme type électrolyse de l'eau. Des voies d'amélioration et de spécification de ces composés sont en outre l'objet de recherche.⁴⁰ Un des paramètres que ces recherches étudient est notamment la largeur de la bande interdite (band gap en anglais). Les procédés utilisés sont nombreux. On peut par exemple citer des BiOX enrichis en bismuth, tel Bi₂₄O₃₁Br₁₀ pour lequel la bande de conduction se trouve décalée vers de plus hautes énergies pour permettre le craquage de l'eau (séparation de l'eau en dioxygène et dihydrogène). On peut aussi introduire des défauts de surface contrôlés qui jouent également sur la séparation de charge et les sites actifs de catalyse, ou recourir à du dopage avec des éléments métalliques comme non métalliques, voire à des hétérojonctions (jonction entre deux semi-conducteurs différents).

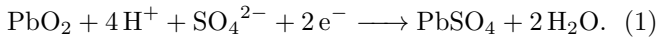
4. LES BATTERIES AU PLOMB ET AU BISMUTH

4.1. Les batteries au plomb

Gaston Planté est considéré comme l'inventeur des accumulateurs au plomb. En effet, c'est lui qui eu le premier l'idée de tirer partie de la réversibilité de la réaction entre le plomb et l'acide sulfurique pour fabriquer un accumulateur rechargeable, dès 1859. Son accumulateur fut utilisé dans les voitures et les trains, et pesait plus de 100 kg ! La batterie plomb-acide actuelle fonctionne toujours selon le même principe.⁴¹

4.1.1. Principe de fonctionnement

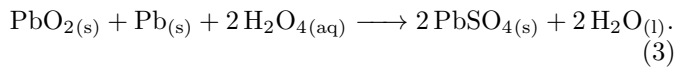
Le principe d'un accumulateur au plomb est de stocker de l'énergie chimique, puis de la transformer en énergie électrique (l'inverse pendant la recharge de la batterie). La batterie plomb-acide fonctionne grâce à une réaction d'oxydoréduction. Les batteries plomb-acide sont composées d'une électrode de plomb, d'une électrode d'oxyde de plomb (PbO_2) et d'acide sulfurique, qui est l'électrolyte. On se place dans la convention où le courant va de l'électrode positive à la négative. On a alors que l'électrode positive est celle de dioxyde de plomb. En décharge on a la demi-équation :



À l'électrode négative (celle en plomb) on a :



L'équation de décharge de la batterie, issue de [42], est alors :



On voit que l'eau intervient dans cette équation. Durant la charge de la batterie les couples du plomb sont en compétition avec les couples de l'eau. Il peut y avoir dégagement d'oxygène à l'électrode positive et d'hydrogène à l'électrode négative.⁴²

En pratique, une batterie est composée d'un contenant, de ses deux électrodes accrochées à un support conducteur et d'un électrolyte liquide, l'acide sulfurique ici. Ce dernier a une concentration de quelques moles par litres, qui peut varier selon les performances voulues pour la batterie.⁴³ Il y a aussi des séparateurs pour éviter que les électrodes se touchent, et des connexions électriques vers un circuit extérieur (Fig. 5).⁴⁴

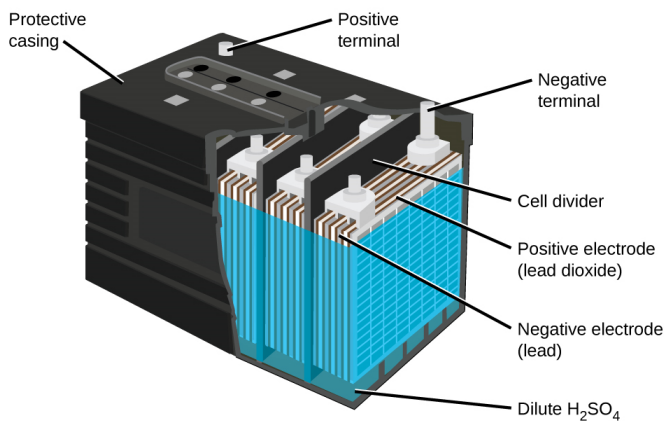


Fig. 5 Schéma d'une batterie plomb acide. Tiré de [45].

Il existe trois technologies principales pour les accumulateurs au plomb⁴² : ouvert, avec maintenance nécessaire pour ajuster le niveau d'électrolyte ; étanche avec évent pour limiter la montée en pression ; électrolyte gel pour améliorer la durée de vie. Le dernier système est cependant plus coûteux. On retrouve ces trois technologies organisées de deux façons différentes : empilement d'électrodes positives et négatives alternées et séparées par un isolant ; ou électrodes et séparateur isolant bobinés.

4.1.2. Performances

Un paramètre essentiel pour une batterie est sa tension, qui est donnée par : $V = V_{OC} + I \times R$, où V_{OC} est la tension à vide (*Open-Circuit voltage* en anglais), R est la résistance interne, et I le courant de charge ou décharge. Ce dernier est positif pendant la charge et négatif pendant la décharge. La résistance interne est variable et dépend de nombreux paramètres tels que la capacité, le courant, la température.⁴⁴

En général, un accumulateur au plomb a une tension à vide mesurée expérimentalement de 2.11 V par cellule. Cette valeur est différente de la valeur calculée (2.13 V), à cause d'effets relativistes tels que l'augmentation du pouvoir oxydant de $\beta\text{-PbO}_2(s)$ (une de ses structures cristallines), ou le couplage spin-orbite du plomb métallique.⁴⁶ Un accumulateur a également une densité massique d'énergie comprise entre 20 et 30 Wh/kg.⁴²

Un autre paramètre clef est la capacité de stockage (ce n'est pas la même chose que la capacité électrique). La capacité (de stockage donc) d'une batterie, c'est la quantité d'énergie qu'elle peut délivrer après une charge complète à un courant de décharge, une température et une tension d'arrêt donnés. On la mesure en ampère-heure ($\text{A} \cdot \text{h}$).⁴⁷

On définit une capacité comme C_{td} , où td est le temps durant lequel la batterie délivre de la puissance. On a ainsi qu'une batterie de capacité $C_{10} = 50 \text{ A} \cdot \text{h}$ peut délivrer $50/10 = 5 \text{ A}$ pendant 10 heures. On définit alors une capacité nominale de la batterie, qui selon les domaines peut être C_{10} , C_{20} , ...

La loi de Peukert ($C_{td} = I^k \times td$ où k est la constante de Peukert et td le temps de décharge) décrit qu'il n'y a pas de linéarité entre le temps de décharge et le courant de décharge (pour $C_{10} = 50 \text{ A} \cdot \text{h}$ on a 5 A délivrés pendant 10 h mais pas 2.5 A pendant 20 h). En effet, la capacité dépend du courant de décharge car celui-ci influence la vitesse de consommation de l'électrolyte et donc sa concentration. Or, si le courant est trop élevé, il peut arriver que la concentration diminue plus vite que le phénomène de diffusion des ions. Or, c'est la diffusion des ions qui permet l'apport d'acide sulfurique à l'électrode, ce qui est essentiel pour que la réaction ait lieu. On atteint alors le niveau de décharge plus vite qu'avec un courant plus faible.⁴⁸

La capacité permet de définir des grandeurs caractérisant l'état de charge de la batterie. Tout d'abord l'état de charge (*State Of Charge* en anglais) :

$$\text{SOC} = 1 - \frac{Q}{C} \quad (4)$$

où $Q = I \times t$ est la quantité de charge délivrée au temps t , et où C est la capacité de la batterie. C'est la part d'énergie restante de la batterie comparativement à son état complètement chargé. On peut aussi définir la profondeur de décharge (*Depth Of Discharge* en anglais) : $\text{DOD} = \frac{Q}{C}$. C'est cette fois-ci l'énergie perdue par la batterie comparativement à son état complètement chargé.⁴⁹

Les performances des accumulateurs au plomb sont assez mauvaises en comparaison des autres technologies

(lithium-ion par exemple). Cependant, ceux-ci présentent un bon rapport performance-prix, ce qui explique leur utilisation massive.⁵⁰

Les batteries au plomb sont connues pour avoir une durée de vie assez limitée. La fin de vie d'une batterie est caractérisée par une perte de capacité, et plus rarement par une perte de tension. La perte de capacité cause une incapacité de fournir l'énergie nécessaire à l'opération d'intérêt. La perte de tension cause une incapacité de fournir la puissance nécessaire à l'opération. Il existe plusieurs causes naturelles principales à ce vieillissement : la corrosion de l'électrode positive (transformation du plomb métallique Pb en oxyde de plomb PbO_x), la perte d'eau de l'électrolyte et la sulfatation. La première cause une diminution de la puissance et de la capacité de la batterie car elle réduit la surface disponible de l'électrode. La deuxième génère une diminution de la conductivité de l'électrolyte, ce qui cause une perte de puissance. De plus, comme l'électrolyte est un des réactifs, sa dégradation impacte inévitablement les performances de la batterie. Il faut noter que la corrosion met en jeu l'eau de l'électrolyte, elle participe donc à sa diminution, avec les phénomènes de diffusion. La sulfatation consiste en l'apparition de sulfate de plomb ($PbSO_4$) sur les électrodes. Ce phénomène apparaît à chaque décharge et disparaît à chaque recharge. Cependant, il arrive que le sulfate de plomb cristallise sous une forme qui ne peut plus être dissoute lors de la charge, ce qui cause une perte de capacité et de puissance puisque le sulfate de plomb recouvre l'électrode. De plus, même quand il est dissous lors de la charge, de l'énergie est "gâchée" dans ce processus. Il y a aussi des causes de vieillissement dues à une mauvaise utilisation de la batterie : la charger ou décharger au-delà d'un certain seuil (ce qui causerait la corrosion des électrodes) ou la soumettre à des températures trop hautes (à haute température, le fonctionnement de la batterie est meilleur mais son vieillissement est plus rapide).⁴⁷

4.1.3. Recyclage

Comme on l'a vu précédemment, le plomb est toxique pour l'environnement et la santé humaine. De plus les batteries au plomb contiennent de l'acide sulfurique, lui aussi toxique. Ainsi, il est primordial d'être en capacité de recycler ces composés dans les batteries plomb-acide. Les électrodes des vieilles batteries sont sulfatées, donc le plomb est en partie sous la forme $PbSO_4$, ce qui engendre des besoins spécifiques pour son recyclage.

Les deux méthodes de recyclage les plus utilisées sont la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie.

La pyrométallurgie consiste à soumettre la vieille batterie à de très hautes températures (1100°C–1300°C), afin de récupérer le plomb des électrodes et de le désulfurer. Deux techniques existent.⁵¹

La première s'opère en une étape, c'est la plus simple existante. La batterie est écrasée puis brûlée, puis les composants sont séparés. Les dérivés de plomb, sous forme de pâte, (PbO_2 , PbO , $PbSO_4$) sont ensuite traités pour en extraire le plomb métallique.⁵² On peut ajouter du plomb pur à la batterie lors du processus, afin d'augmenter la pureté du plomb extrait. Cependant cette technologie laisse

s'échapper des particules de plomb et de dioxyde de soufre, ce qui est dangereux pour l'environnement. De plus, elle ne permet pas de récupérer tout le plomb des électrodes, et une partie est perdue.⁵¹

La deuxième technologie⁵¹ a été proposée pour éviter la libération de dioxyde de soufre causée par la première méthode. Elle s'opère en deux étapes : d'abord la désulfuration, puis la récupération du plomb. Le sulfate de plomb est converti en carbonate de plomb (par exemple) grâce à un agent désulfurant, comme $NaCO_3$. Ensuite, on récupère le plomb de la même façon que pour la méthode en une étape.

Un des enjeux de développement de ces techniques est la réduction de la température de travail, et donc de l'énergie consommée. Cela est envisageable car la température de pyrolyse des pâtes de plomb créées par le processus peut être réduite par conversion chimique, en transformant le plomb métallique en carbonate de plomb par exemple. On arrive ainsi à passer d'une combustion à 800°C à seulement 357°C.⁵³

L'hydrométallurgie quant à elle consiste à électrolyser le plomb directement en phase solide, en utilisant de la soude comme électrolyte.⁵¹ Cette technique permet des conditions de travail moins drastiques que la pyrométallurgie. Cependant, elle libère également des dérivés de soufre.⁵¹

D'autres technologies plus récentes et plus complexes ont été développées, permettant d'avoir moins de rejets polluants et/ou un meilleur taux de plomb récupéré. C'est le cas par exemple de l'hydrométallurgie par réduction indirecte du plomb : le plomb est d'abord désulfuré puis électrolysé ; ou encore la combinaison de la pyrométallurgie et de l'hydrométallurgie.⁵¹

4.2. Le bismuth dans les batteries

Les batteries ayant un fort intérêt industriel (voitures électriques, transition énergétique, ...), de nombreuses recherches sont menées sur ce sujet et certaines incluent le bismuth. Ainsi, on présentera ici deux exemples possibles d'utilisation du bismuth dans les batteries.

4.2.1. Du bismuth dans des batteries au lithium

En 2021 les batteries lithium-ion occupaient près de 50 % des parts de marché du secteur des batteries, là où les batteries plomb-acide comptaient pour un peu moins de 40 % des parts de marché. De plus, les prévisions à court terme estiment une croissance bien plus rapide de la taille du marché des batteries lithium-ion que celle des batteries plomb-acide : multipliée par environ 5 pour les batteries au lithium d'ici à 2030 contre par environ 3 pour celles au plomb⁵⁴ (Fig. 6).

Ainsi, les batteries lithium-ion sont prédominantes sur le marché des batteries, et cela risque de continuer avec l'extension de celui-ci due au développement des véhicules électriques. Leur développement est donc un enjeu industriel majeur.

Actuellement l'électrolyte dans les batteries lithium-ion est communément composé de sels de sodium dissous

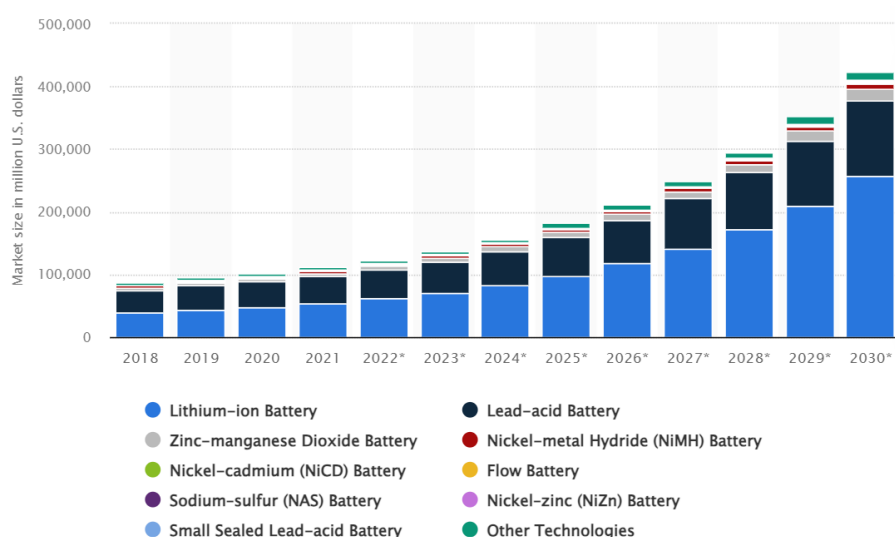


Fig. 6 Taille du marché mondial des batteries entre 2018 et 2021, avec des prévisions jusqu'à 2030, classé par technologies. Tiré de [54].

dans un solvant organique liquide.⁵⁵ Néanmoins, il existe des batteries à électrolyte solide et de nombreuses recherches ont lieu sur ces technologies. En effet, dans le cas des batteries lithium-ion, un tel électrolyte permettrait entre autre de réduire l'inflammabilité des batteries, augmenter leur tension, ou encore allonger leur durée de vie.⁵⁶

C'est dans ce contexte que des recherches ont par exemple été menées sur un tampon à base de bismuth dans une batterie lithium-ion à électrolyte solide (Fig. 7).

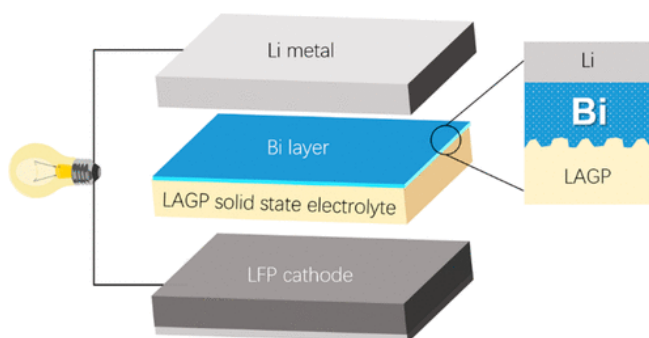


Fig. 7 Schéma de la batterie au lithium étudiée. Tiré de [57].

L'électrolyte solide étudié ici est LAGP pour $\text{Li}_{3/2}\text{Al}_{1/2}\text{Ge}_{3/2}\text{P}_3\text{O}_{12}$. Une couche mince d'environ 20 nm d'épaisseur de bismuth amorphe a été déposée sur l'électrode de lithium métallique et LAGP.

Cette couche mince a permis d'augmenter grandement les performances de la batterie, notamment en stabilisant l'interface LAGP/Li. Elle permet entre autres de nettement augmenter sa cyclabilité, d'éviter la réduction de Ge^{4+} en Ge^{2+} à cette même interface, ou encore d'augmenter la capacité initiale de charge et de décharge.

Pour quelques données plus quantitatives on peut par exemple citer une diminution de la résistance interne de la batterie de $1.25 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 80 h de cycles charge/décharge à $3663 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 300 h de cycles à la même densité surfacique de courant, une augmentation de la ca-

pacité de 40 Ah/g après 20 cycles à 140 mAh/g après 120 cycles, ou encore une préservation de la surface de l'électrode de lithium qui est autrement totalement fracturée après 80 h de cycles à 30°C et 0.1 mA/cm².⁵⁷

4.2.2. Batteries potassium-ion à anode de bismuth

Les batteries potassium-ion pourraient devenir une alternative aux batteries lithium-ion, notamment du fait d'une abondance crustale près de 900 fois plus élevée pour le potassium que pour le lithium.⁵⁸ Des recherches pour les cathodes de telles batteries ont par exemple présenté le bleu de Prusse comme prometteur. C'est dans ce contexte que d'autres recherches se sont penchées sur le bismuth comme matériau anodique.

Ainsi, il a par exemple été montré qu'un électrolyte d'une concentration de 5 mol/L augmentait les performances d'une telle batterie par rapport à une concentration de 1 ou 7 mol/L.

L'anode ici étudiée est un nanocomposite bismuth/carbone, et l'électrolyte est du bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de potassium (KTFSI) dans du di(2-méthoxyéthyl)éther (Diglyme).

Une concentration de 5 mol/L de cet électrolyte permettrait, entre autres, d'améliorer les performances de la batterie, par exemple en augmentant sa capacité spécifique, sa cyclabilité, tout en conservant les capacités de stockage en ions potassium K^+ de l'anode.⁵⁹

4.3. Conclusion

Finalement, au vu du quasi-monopole du couple de batteries lithium-ion et plomb-acide, il semble assez peu probable qu'une batterie au bismuth émerge et prenne une forte importance dans ce marché à court et moyen terme. Néanmoins, le bismuth pourrait par exemple être utilisé pour augmenter les performances des batteries lithium-ion, parallèlement au maintien de l'usage des batteries au plomb au moins à moyen terme.

5. CONCLUSION

Malgré leurs propriétés chimiques proches, nous avons vu que les effets sur la santé et l'environnement du bismuth et du plomb sont pratiquement opposés : le plomb est extrêmement toxique là où le bismuth ne l'est pas du tout, et peut même être utilisé pour de la dépollution. De plus, dans le domaine industriel des batteries, les technologies associées à ces deux éléments sont très différentes. Le bismuth restera probablement limité à une utilisation en amélioration de batteries basée sur d'autres technologies (telles que lithium-ion), tandis que le plomb promet de rester présent sur le marché au moins à moyen terme. Malgré tout, les technologies "dopées" au bismuth pourraient bien remplacer les technologies basées sur le plomb à long terme. Soulignons néanmoins qu'étant donné leurs abondances différentes, et le fait qu'ils soient sous-produits d'extraction l'un de l'autre, le bismuth ne prendra jamais une place aussi prépondérante que celle qu'a le plomb.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. Secordel Bruno, Mme. Albela Belen et M. Bonneviot Laurent pour leur suivi et leurs conseils. Merci également à AliENS pour leur super version d'overleaf sans limite de poids de compilation, sans laquelle rédiger cet article aurait été bien plus compliqué. Merci enfin à nos camarades Marian et Eliot, ainsi qu'à nos parents et à Basile Giguët pour leur relecture et leurs critiques.

RÉFÉRENCES

- (1) The Element Lead - Jefferson Lab Science Education, <https://web.archive.org/web/20220123023420/https://education.jlab.org/itselemental/ele082.html>.
- (2) RICH, V., *The International Lead Trade*; Woodhead Publishing : 2014.
- (3) The Element Bismuth - Jefferson Lab Science Education, <https://web.archive.org/web/20220128004157/https://education.jlab.org/itselemental/ele083.html>.
- (4) WEEKS, M. E. *J. Chem. Educ.* **1932**, 9 (1), 11.
- (5) REY, A., *Dictionnaire historique de la langue française*; Dictionnaires Le Robert : 2010.
- (6) The Element Lead - Periodic Table : Alchemy Royal Society of Chemistry, <https://www.rsc.org/periodic-table/alchemy/82/lead>.
- (7) FONTENELLE, B. d.; MAIRAN, J.-J. D. d.; GRANDJEAN DE FOUCHY, J. P.; CARITAT, J.-A.-N. d., *Sur le Bismuth*; ACADÉMIE DES SCIENCES, éd.; J. Boudot : 1753.
- (8) Plomb - L'élémentarium, <https://lelementarium.fr/element-fiche/plomb/>.
- (9) Bismuth - L'élémentarium, <https://lelementarium.fr/element-fiche/bismuth/>.
- (10) Titane - L'élémentarium, <https://lelementarium.fr/element-fiche/titane-2/>.
- (11) *Mineral Commodity Summaries 2024*; U.S. Geological Survey.
- (12) EUROPEAN COMMISSION - DIRECTORATE-GENERAL FOR INTERNAL MARKET, INDUSTRY, ENTREPRENEURSHIP AND SMEs; BLENGINI, G. A.; EL LATUNUSSA, C.; EYNARD, U.; TORRES DE MATOS, C.; WITTMER, D.; GEORGITZIKIS, K.; PAVEL, C.; CARRARA, S.; MANCINI, L.; UNGURU, M.; BLAGOEVA, D.; MATHIEUX, F.; PENNINGTON, D. *Study on the EU's list of critical raw materials (2020) - Final report*.
- (13) PETTY, T. R., *Final List of Critical Minerals 2018*; 97; Office of the Federal Register : 2018; t. 83, p. 23295-23296.
- (14) Australia's Critical Minerals List and Strategic Materials List - Critical Minerals Office, <https://www.industry.gov.au/publications/australias-critical-minerals-list-and-strategic-materials-list>.
- (15) *2019 Annual Report*; 5N Plus.
- (16) Mine production volume of lead worldwide from 2010 to 2023 - Statista Research Department, <https://www.statista.com/statistics/264871/production-of-lead-worldwide/>.
- (17) Consumption volume of refined lead worldwide from 2013 to 2023 - Statista Research Department, <https://www.statista.com/statistics/892288/global-lead-consumption/>.
- (18) VAULT CONSULTING FOR BATTERY COUNCIL INTERNATIONAL *National Recycling Rate Study*; Battery Council International, 2023.
- (19) Average prices for lead worldwide from 2014 to 2025 - Statista Research Department, <https://www.statista.com/statistics/675876/average-prices-lead-worldwide/>.
- (20) Distribution of lead consumption worldwide in 2019, by end-use - Statista Research Department, <https://www.statista.com/statistics/891778/distribution-of-global-lead-consumption-by-end-use/>.
- (21) GOSSELIN, B., *Filière française du vitrail et interdiction du plomb in JO Sénat du 27/10/2022 ; Question écrite n°01616 - 16e législature*; Direction de l'information légale et administrative.
- (22) ONNOLA Verrière de Marc Chagall de la cathédrale Saint-Étienne de Metz <https://flic.kr/p/KXFHqN>.
- (23) PERRINO, C.; TIWARI, S.; CATRAMBONE, M.; TORRE, S. D.; RANTICA, E.; CANEPARI, S. *Atmos. Pollut. Res* **2011**, 2 (4), 418-427.
- (24) Bismuth Subsalcylate - DrugBank online, <https://go.drugbank.com/drugs/DB01294>.
- (25) KUMAR, A.; M.M.S., C.-P.; CHATURVEDI, A. K.; SHABNAM, A. A.; SUBRAHMANYAM, G.; MONDAL, R.; GUPTA, D. K.; MALYAN, S. K.; KUMAR, S. S.; A. KHAN, S.; YADAV, K. K. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2020**, 17 (7), 2179.

- (26) Disability-adjusted life years (DALYs) - World Health Organization, <https://web.archive.org/web/20240729044954/https://www.who.int/data/gho/indicator-metadata-registry/imr-details/156>.
- (27) *The public health impact of chemicals: knowns and unknowns - data addendum for 2019* ; World Health Organization, 2021.
- (28) YANG, N. ; SUN, H. *Encyclopedia of Environmental Health* **2011** , 414-420.
- (29) KOWALIK, M. ; MASTERNAK, J. ; BARSZCZ, B. *Curr. Med. Chem.* **2019**, *26* (4) , 729-759.
- (30) XU, T. ; LIN, K. ; CAO, M. ; MIAO, X. ; GUO, H. ; RUI, D. ; HU, Y. ; YAN, Y. *BMC Public Health* **2023**, *23* (1) , 1121.
- (31) Death rate from lead exposure - IHME, Global Burden of Disease, 2019, <https://ourworldindata.org/grapher/death-rate-lead-exposure>.
- (32) GRACIA, R. C. ; SNODGRASS, W. R. *Am. J. Health-Syst. Pharm.* **2007**, *64* (1) , 45-53.
- (33) MCKAY, C. A. *J. Med. Toxicol.* **2013**, *9* (4) , 339-343.
- (34) PATTERSON, C. C. ; SETTLE, D. M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51* (3) , 675-681.
- (35) WU, W. ; QU, S. ; NEL, W. ; JI, J. *Chemosphere* **2021**, *262* , 127897.
- (36) LIANG, J. ; MAO, J. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22* (9) , 7129-7138.
- (37) PRAKASH, P. ; SMITHA, C. *Pollutants* **2023**, *3* (3) , 360-380.
- (38) HIDANGMAYUM, A. ; DEBNATH, A. ; GURU, A. ; SINGH, B. N. ; UPADHYAY, S. K. ; DWIVEDI, P. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2023**, *20* (10) , 11693-11718.
- (39) NAGENDRAN, S. ; SIVASUBRAMANIAN, P. ; CHANG, J.-H. ; SHEN, S.-Y. ; NAYAK, A. K. ; KUMAR, M. in *Bismuth-Based Materials for Environmental Remediation* ; IOP Publishing : 2022.
- (40) WANG, Z. ; CHEN, M. ; HUANG, D. ; ZENG, G. ; XU, P. ; ZHOU, C. ; LAI, C. ; WANG, H. ; CHENG, M. ; WANG, W. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *374* , 1025-1045.
- (41) PIRE, B. Gaston Planté (1834-1889) Encyclopædia Universalis France, <https://www.universalis.fr/encyclopedie/gaston-plante/>.
- (42) MARTINET, S. *Techniques de l'ingénieur Innovations technologiques* **2012**, base documentaire : TIP958WEB. (ref. article : in203) .
- (43) RUETSCHI, P. *Journal of Power Sources* **1977**, *2* (1) , 3-120.
- (44) ACHAIBOU, N. ; HADDADI, M. ; MALEK, A. *Journal of Power Sources* **2008**, *185* (2) , 1484-1491.
- (45) FLOWERS, P. ; ROBINSON, W. R. ; LANGLEY, R. ; THEOPOLD, K. , *Chemistry* ; OpenStax : 2015 ; chap. 17.5.
- (46) AHUJA, R. ; BLOMQVIST, A. ; LARSSON, P. ; PYYKKÖ, P. ; ZALESKI-EJGIERD, P. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *106* (1) , 018301.
- (47) PICCIANO, N. Battery aging and characterization of nickel metal hydride and lead-acid batteries, thèse de doct., The Ohio State University, 2007, <https://kb.osu.edu/server/api/core/bitstreams/982a61b6-34b9-593f-8499-375926e5be25/content>.
- (48) ARRIGONI, A. , *Installations photovoltaïques autonomes* ; Aldeau : 2015 ; chap. Capacité des batteries acide-plomb.
- (49) ACHAIBOU, N. ; HADDADI, M. ; MALEK, A. *Energy Procedia* **2012**, *18* , 538-544.
- (50) COUPAN, F. Stockage pour les énergies renouvelables : évaluation et modélisation de la batterie plomb-acide, thèse de doct., Université de Guyane, 2017, <https://theses.hal.science/tel-01567049v1>.
- (51) LI, M. ; LIU, J. ; HAN, W. *Waste Management & Research* **2016**, *34* (4) , 298-306.
- (52) GOMES, L. ; PONTE, M. ; BRUM, I. ; PONTE, H. ; FORTERSKI, E. **2022** , sous la dir. d'EVEN3, XXII CONEMI.
- (53) ZHU, X. ; YANG, J. ; GAO, L. ; LIU, J. ; YANG, D. ; SUN, X. ; ZHANG, W. ; WANG, Q. ; LI, L. ; HE, D. ; KUMAR, R. V. *Hydrometallurgy* **2013**, *134-135* , 47-53.
- (54) Size of the global battery market from 2018 to 2021, with a forecast through 2030, by technology - Statista Research Department, <https://www.statista.com/statistics/1339880/global-battery-market-size-by-technology/>.
- (55) LI, Q. ; CHEN, J. ; FAN, L. ; KONG, X. ; LU, Y. *Green Energy & Environment* **2016**, *1* (1) , 18-42.
- (56) PING, W. ; YANG, C. ; BAO, Y. ; WANG, C. ; XIE, H. ; HITZ, E. ; CHENG, J. ; LI, T. ; HU, L. *Energy Storage Materials* **2019**, *21* , 246-252.
- (57) HU, F. ; LI, Y. ; WEI, Y. ; YANG, J. ; HU, P. ; RAO, Z. ; CHEN, X. ; YUAN, L. ; LI, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (11) , 12793-12800.
- (58) SHA, M. ; LIU, L. ; ZHAO, H. ; LEI, Y. *Energy & Environmental Materials* **2020**, *3* (1) , 56-66.
- (59) ZHANG, R. ; BAO, J. ; WANG, Y. ; SUN, C.-F. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (29) , 6193-6198.