



HAL
open science

Etude des transformations des additifs au cobalt et de leur stabilisation par le bismuth lors du cyclage de l'électrode positive des accumulateurs Ni/Cd, Ni/MH et Ni/H₂

Valérie Pralong

► **To cite this version:**

Valérie Pralong. Etude des transformations des additifs au cobalt et de leur stabilisation par le bismuth lors du cyclage de l'électrode positive des accumulateurs Ni/Cd, Ni/MH et Ni/H₂. Matériaux. Université Picardie Jules verne, 2000. Français. NNT : . tel-03592228

HAL Id: tel-03592228

<https://normandie-univ.hal.science/tel-03592228>

Submitted on 1 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Picardie Jules Verne
U.F.R. de Sciences

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PICARDIE JULES VERNE

Discipline : Chimie du Solide, Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Valérie Pralong

Le 4 juillet 2000

Etude des transformations des additifs au cobalt et de leur stabilisation par le bismuth lors du cyclage de l'électrode positive des accumulateurs Ni/Cd, Ni/MH et Ni/H₂

Devant la commission d'examen formée de :

M. Y. Chabre	Chargé de Recherche au CNRS, Président
M. P. Barboux	Directeur de Recherche au CNRS, Rapporteur
M. C. Delmas	Directeur de Recherche au CNRS, Rapporteur
M. J. Scoyer	Principal Scientist, Union Miniere Belgium
M. T. Jamin	Ingénieur au CNES
Mme. A. Delahaye-Vidal	Chargée de Recherche au CNRS
M. J-M. Tarascon	Professeur

Université de Picardie Jules Verne
U.F.R. de Sciences

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PICARDIE JULES VERNE

Discipline : Chimie du Solide, Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Valérie Pralong

Le 4 juillet 2000

Etude des transformations des additifs au cobalt et de leur stabilisation par le bismuth lors du cyclage de l'électrode positive des accumulateurs Ni/Cd, Ni/MH et Ni/H₂

Devant la commission d'examen formée de :

M. Y. Chabre	Chargé de Recherche au CNRS, Président
M. P. Barboux	Directeur de Recherche au CNRS, Rapporteur
M. C. Delmas	Directeur de Recherche au CNRS, Rapporteur
M. J. Scoyer	Principal Scientist, Union Miniere Belgium
M. T. Jamin	Ingénieur au CNES
Mme. A. Delahaye-Vidal	Chargée de Recherche au CNRS
M. J-M. Tarascon	Professeur

A ma famille,

A mes amis,

A tous ceux qui me sont chers.

Avant-propos

Ce travail a fait l'objet d'un contrat CIFRE et a été effectué au laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides de l'Université de Picardie Jules Verne en collaboration avec UNION MINIERE et avec le soutien de l'Agence National de la Recherche et de la Technologie (ANRT).

Je suis profondément redevable à Monsieur Jean-Marie Tarascon, Professeur à l'Université de Picardie Jules Verne et Directeur du Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, pour m'avoir accueillie au laboratoire au sein duquel il sait faire régner un véritable dynamisme. Sa passion pour la recherche est contagieuse, son efficacité, sa constante disponibilité et ses précieux conseils sont pour moi autant de chances d'avoir pu travailler avec lui. Qu'il trouve ici le témoignage de mon immense reconnaissance et de mon profond respect.

La direction de cette thèse a été assumée par Madame Agnès Delahaye-Vidal, Chargée de Recherche au CNRS. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'elle m'a témoignée tout au long de ce travail et pour tous les enseignements aussi bien scientifiques qu'humains dont elle m'a fait profiter avec toujours une extraordinaire gentillesse et bienveillance. Je suis très heureuse de pouvoir ici lui exprimer ma très profonde reconnaissance et mon immense respect.

J'exprime également mes remerciements les plus vifs à Monsieur Yves Chabre, Chargé de Recherche au Laboratoire de Spectrométrie Physique à Saint-Martin-d'Hères pour avoir suivi avec intérêt ce travail et pour m'avoir appris l'électrochimie et transmis le sens du perfectionnisme avec une incroyable gentillesse et une grande patience. J'espère que l'avenir lui donnera raison et que les heures passées ensemble à parfaire l'exploitation des résultats ne seront pas vaines.

Je remercie Monsieur Claude Delmas, Directeur de Recherche à l'Institut de la Matière Condensée de Bordeaux et Monsieur Philippe Barboux, Directeur de Recherche au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'Ecole Polytechnique, qui me font

l'honneur d'examiner ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Monsieur Thierry Jamin, Ingénieur au CNES me fait l'honneur de participer à ce jury, qu'il en soit particulièrement remercié ainsi que pour ses nombreuses interventions pour "l'équipe nickel" et de son immense apport bibliographique sur le sujet.

Monsieur Jean Scoyer, « Principal Scientist » à UNION MINIERE m'a fait bénéficier de ses conseils avisés et de ses remarques pertinentes ainsi que de son expérience dans de nombreux domaines. Je le remercie chaleureusement pour les discussions très enrichissantes que nous avons eues.

Mademoiselle Albane Audemer, "Junior Project Leader" à UNION MINIERE a témoigné un vif intérêt pour ces travaux, qu'elle en soit remerciée.

L'étude en Microscopie Electronique a été en grande partie réalisée par Monsieur Bernard Beaudoin, Ingénieur de Recherche. Qu'il voit là l'expression de ma profonde gratitude pour ses conseils avisés, sa disponibilité et l'enseignement qu'il m'a prodigué sur son art pour dévoiler les secrets de la matière.

Je n'oublierais pas évidemment de remercier toute l'équipe du laboratoire. Chacun à sa manière a contribué à l'aboutissement de ce travail. Je tiens tout particulièrement à citer Jean-Bernard Leriche, Gérard Cottrelle, Michèle Nelson, Bernard Gérard, Annabelle Andreau, Nicolas Penin, Negar Naghavi, Emmanuel Baudrin, François Portemer, Aline Rougier, Dominique Larcher, Corinne Marcel et Rosa Palacin.

Je remercie enfin UNION MINIERE et l'ANRT pour le soutien financier qu'ils ont apporté.

Introduction Générale

Chapitre A Les accumulateurs alcalins

A.I Les accumulateurs Ni/Cd, Ni/MH et Ni/H₂ -----	4
1 Historique -----	4
2 Principe de base des batteries Ni/Cd, Ni/MH, Ni/H ₂ -----	7
A.II. Ni(OH)₂, matière active de l'électrode positive -----	8
A.III. Le cobalt, additif clef de l'électrode de nickel -----	10

Chapitre B Le système Co(OH)₂ /CoOOH/Co₃O₄

B.I Etude chimique des réactions redox dans le système Co(OH)₂/CoOOH/Co₃O₄	14
1. Choix du précurseur-----	14
2. Etude de la solubilité de Co(OH) ₂ -----	14
3. Etude de la réaction Co(OH) ₂ → CoOOH dans différents milieux -----	16
4. Formation de Co ₃ O ₄ en milieu aqueux -----	21
5. CoOOH → Co(OH) ₂ -----	24
6. Conclusion -----	24
B.II. Etude électrochimique -----	25
1. Première charge-----	25
2. Première décharge-----	27
3. Conclusion -----	30
B.III. Etude électrochimique des transformations Co(OH)₂ →CoOOH en mode PITT et GITT -----	31
1. Détermination du potentiel d'équilibre de la réaction Co(OH) ₂ → CoOOH-----	32
2. Détermination du potentiel d'équilibre de la réaction CoOOH → Co(OH) ₂ ----	32
3. Etude de l'oxydation en mode potentiodynamique intermittent -----	33
4. Conclusion-----	38
B.IV. Evolution des courbes de charge-décharge lors du cyclage de l'hydroxyde de cobalt -----	38
1. Tension de coupure de 0.8 V vs. Cd/Cd(OH) ₂ -----	38
2. Tension de coupure de 0.2 V vs. Cd/Cd(OH) ₂ -----	39
B.V. Conditions de cyclage particulières permettant la formation de Co₃O₄ ou de cobalt métallique -----	40
1. Formation de Co ₃ O ₄ -----	40
2. Formation de cobalt métallique-----	41

Chapitre C. Comportement électrochimique d'une électrode à hydroxyde de nickel contenant du cobalt

C.I. Synthèse des matériaux -----	44
C.II. Comportement d'une électrode au cours des premiers cycles -----	47
1. Cas d'une électrode composite contenant Ni(OH) ₂ (synthèse C.I.1) et Co(OH) ₂ (UM) -----	47
2. Cas d'une électrode type β-Ni _{1-x} Co _x (OH) ₂ -----	51
3. Conclusion -----	54
C.III. Vieillessement des électrodes contenant du cobalt post ajouté -----	55
1. Tension de coupure de 1 V -----	55
2. Conclusion -----	62
C.IV. Expertise d'échantillons commerciaux -----	63
1. Description des échantillons -----	63
2. Comportement électrochimique -----	63
C.V. Discussion sur le devenir du cobalt au sein de l'électrode à hydroxyde de nickel -----	65
Conclusion du chapitre C -----	67

D. Le bismuth

D.I. Effets du bismuth sur le système Co(OH)₂/CoOOH/Co₃O₄ -----	69
1. Etude chimique de l'effet du bismuth sur la transformation Co(OH) ₂ → Co ₃ O ₄ -----	70
2. Etude des transformations Co(OH) ₂ → Co ⁴⁺ _x Co ³⁺ _{1-x} OOH _{1-x} et CoOOH → Co(OH) ₂ en présence de bismuth -----	71
D.II. Influence de l'addition de bismuth sur le comportement électrochimique d'échantillons commerciaux -----	73
D.III. Effet du bismuth sur le comportement de l'hydroxyde de nickel -----	74
1. Action du bismuth sur la chargeabilité de l'hydroxyde de nickel -----	75
2. Autres effets du bismuth sur les phases Ni(OH) ₂ et NiOOH -----	76
D.IV. Etude fondamentale de l'effet spécifique du bismuth -----	77
1. Détermination du point de charge nulle à la surface des particules d'hydroxyde de cobalt -----	78

2. Etude par spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge-----	81
3. Etude par voltamétrie cyclique des complexes cobalt et cobalt-bismuth -----	83
Conclusion du Chapitre D-----	84

Conclusion générale

Annexes-----	89
Techniques expérimentales-----	89
Le cobalt-----	101
Le nickel-----	106
 Références Bibliographiques-----	 110

Chapitre A Les accumulateurs alcalins

Une recherche intense s'est développée ces dernières années dans le domaine des énergies "propres". Le cahier des charges des batteries est aujourd'hui très lourd: on demande en premier lieu à une batterie d'être bon marché, non toxique et sans danger; c'est la raison pour laquelle les batteries alcalines présentent de ce point de vue un avantage par rapport aux systèmes lithium. Au niveau des performances, la batterie doit fournir une énergie massique et volumique importante, une puissance disponible suffisante et, bien sûr, fonctionner longtemps avec une faible autodécharge et une longue durée de vie en cyclage. L'énergie spécifique (Wh/kg) détermine l'autonomie alors que la puissance spécifique (W/kg) détermine la capacité instantanée.

A.I Les accumulateurs Ni/Cd, Ni/MH et Ni/H₂

A.I.1 Historique

Les accumulateurs alcalins font partie des premiers accumulateurs "grand public" développés sur le marché. Ils ont été inventés par W. Jungner et T. A. Edison en 1901 [1]. Les batteries Ni/Cd type pochette (un mélange de Ni(OH)₂ et de graphite est placé dans une pochette d'acier nickelé perforé) ont été fabriquées en usine à partir de 1909 et furent les premières à être utilisées pour des applications industrielles. Plus tard, la conception type fritté (dépôt cathodique d'un hydroxyde de nickel sur un support fritté de nickel métallique), qui a permis d'augmenter la puissance et la densité d'énergie, a ouvert le marché des démarreurs d'avion et des applications de communication dans les années 50. Depuis, le développement des batteries étanches a permis d'étendre l'utilisation de ces batteries aux outils, aux jouets ou encore aux appareils électroniques « grand public ». Désormais, les supports allégés (une mousse ou un feutre de nickel métallique remplace les collecteurs de courant classiques type feuillard d'acier nickelé ou fritté) permettent aux constructeurs d'avoir beaucoup plus de liberté quant à la mise en forme de l'électrode positive, contribuant ainsi à une plus grande adaptabilité au marché.

Aujourd'hui, les batteries Ni/Cd constituent 20% du marché mondial des accumulateurs.

La technologie Ni/H₂ fut, quant à elle, développée à la fin des années 50 ; il s'agit d'un système hybride comprenant le meilleur de la technologie Ni/Cd et de celle des piles à combustible O₂/H₂. Ces accumulateurs présentaient ainsi un gain en énergie massique, une excellente cyclabilité et une très grande fiabilité. Cette technologie est spécifiquement développée dans le domaine aérospatial car une utilisation grand public reste utopique en raison de son coût de fabrication très élevé associé au support platiné de l'électrode négative.

Inventée dans les années 70, la technologie Nickel-Métal Hydrure a réellement pris son essor depuis 1990. Sa conception est intermédiaire entre celle des technologies Ni/Cd et Ni/H₂. Le fait de remplacer l'électrode négative de cadmium par un alliage binaire type AB₅ (A=La, B=Ni) ou type AB₂ (A=Mg, B=Ni) a permis de valoriser les accumulateurs alcalins du point de vue écologique (le cadmium étant considéré comme un élément extrêmement toxique). De plus, la venue sur le marché des supports allégés utilisés comme support de collecteur de courant pour l'électrode de nickel a permis d'améliorer le rapport matière active/collecteur, augmentant ainsi la densité d'énergie.

Les ventes de batteries Ni/MH ont augmenté de 33% entre 1997 et 1998. Aujourd'hui, les batteries Ni/MH sont principalement utilisées pour les téléphones cellulaires (83%) et les véhicules électriques et hybrides commercialisés fonctionnent avec ces types de batteries (106 Peugeot, Saxo Citroën, Clio Renault, Prius Toyota).

Néanmoins, face à l'hégémonie des nouvelles technologies à ion lithium, il nous a semblé intéressant de comparer les principaux types de batteries du point de vue des performances et de la fiabilité.

	Ni/Cd	Ni/MH	Li-ion	Lithium polymère
Commercialisation grand public	1956	1990	1992	1999
Tension	1.25	1.2	3.8	3.8
Densité d'énergie	56 Wh/kg	90 Wh/kg	120 Wh/kg	120 Wh/kg
Nombre de cycle	1000	500	500	1000
Effet mémoire	oui	non	non	non
Autodécharge (1 mois)	20%	30%	5%	5%
Écologique	non	oui	oui	oui
Prix moyen (\$ US)	1.1	1.13	7.5	7.5
Cellules (million)	1480	800	280	-

Source : AVICEN : E développement 1999 report [2]

Avantages et limitations des principales technologies [3] :

Ni/Cd étanche:

- ⊕ Pas de maintenance, bonnes performances à basse température et fort régime, longue durée de vie, recharge rapide, utilisation dans toutes les positions, faible prix et forte puissance
- ★ Mauvais rendement à haute température et en floating (charge prolongée sous très faible courant, permettent de compenser l'autodécharge lors du stockage).

Ni/MH :

- ⊕ Meilleure densité d'énergie volumique et massique que Ni/Cd, étanche, sans cadmium, donc écologique, recharge rapide, un fonctionnement sans maintenance, une grande sécurité et une parfaite résistance aux abus électriques.
- ★ Performances à fort régime modérées, autodécharge élevée.

Lithium-ion :

- ⊕ Forte densité d'énergie (50% > Ni/MH), faible autodécharge.
- ★ Coût élevé, faible performance pour des régimes élevés ou à basses températures.

Lithium-polymère :

⊕ Forte densité d'énergie (50% > Ni/MH), faible autodécharge, grande flexibilité de mise en forme, énergie massique et volumique 10 à 15% supérieure que la technologie Lithium-ion..

★ Coût élevé, faible performance pour des régimes élevés ou à basses températures.

Nous pouvons facilement comprendre pourquoi actuellement, les batteries Ni/MH sont les plus utilisées, que ce soit pour des applications domestiques ou pour des téléphones portables. De plus, les fabricants peuvent moduler sur mesure, face à la demande, les divers constituants de la matière active ainsi que la forme et la capacité de ces accumulateurs.

La technologie Ni/MH a encore de longues années prospères devant elle, son faible coût, sa fiabilité et ses performances sans cesse améliorées lui permettent de rester très largement en compétition avec les nouvelles technologies telles que celles à ions lithium.

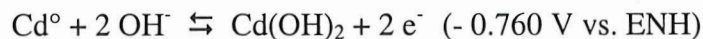
A.I.2 Principe de base des batteries Ni/Cd, Ni/MH, Ni/H₂

Le schéma du fonctionnement d'un accumulateur alcalin est présenté **Figure A.I.1.**

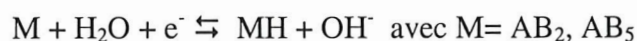
A l'électrode positive :



Alors qu'à l'électrode négative :



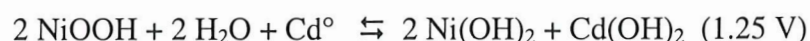
ou



ou



La réaction globale d'un accumulateur alcalin est donc :



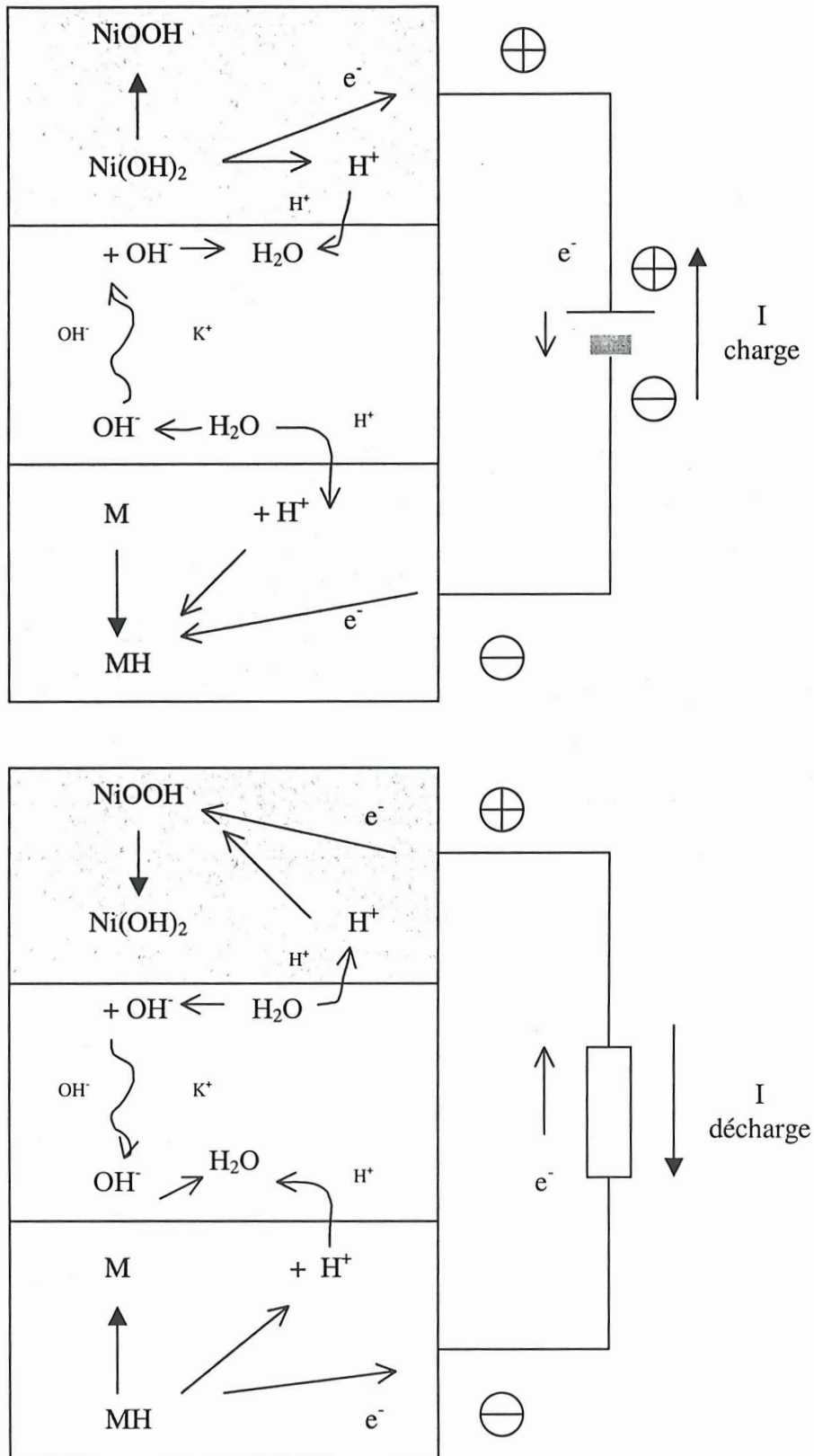
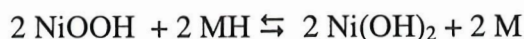
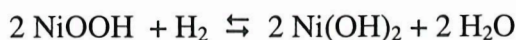


Figure A.I.1 : Représentation schématique du fonctionnement d'un accumulateur Ni/MH.

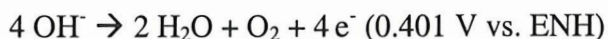
ou



ou



Au cours d'une surcharge, de l'oxygène peut être produit à l'électrode positive :



Rappelons que la cinétique lente de cette dernière réaction autorise le fonctionnement de l'électrode positive qui serait d'un point de vue thermodynamique impossible [4]. Néanmoins, en fin de charge, une partie de l'électrolyte peut être oxydée provoquant ainsi un dégagement d'oxygène et un assèchement du séparateur et finalement une dégradation des performances, en particulier dans le cas de l'accumulateur Ni/Cd. Nous verrons que certains additifs, notamment le cobalt, permettent de mieux séparer les deux réactions, améliorant ainsi la chargeabilité de l'électrode positive tout en évitant des modifications structurales de l'oxyhydroxyde de nickel en fin de charge.

A.II. Ni(OH)₂, matière active de l'électrode positive

Le schéma de Bode (**Fig. A.II.1**) [5] ci-dessous présente les phases couramment rencontrées à l'Electrode à Oxyhydroxyde de Nickel (NOE).

Tous les hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel possèdent une structure lamellaire comportant un empilement de feuillets type NiO₂. Ces feuillets sont formés d'octaèdres NiO₆ dont les arêtes sont communes. L'espace interfeuille est occupé par les protons qui seront réversiblement intercalés/desintercalés au cours du cyclage. Le couple utilisé en fonctionnement normal est le couple β-NiOOH/β-Ni(OH)₂ également noté β(III)/β(II). Dans certaines conditions, notamment de surcharge, les phases γ et α peuvent être mises en évidence ; elles se caractérisent par un espace interfeuille contenant, en plus des protons, des molécules d'eau et des espèces cationiques (K⁺) ou anioniques (CO₃⁻) et donc présentent une forte expansion du paramètre c [6, 7]. La phase γ a un degré d'oxydation moyen plus élevé que β(III) (3.3-3.7 contre 2.8-3.3), les répulsions électrostatiques des couches oxygénées des feuillets étant plus faciles à accommoder du fait de la grande distance interfeuille et de l'insertion d'ions alcalins.

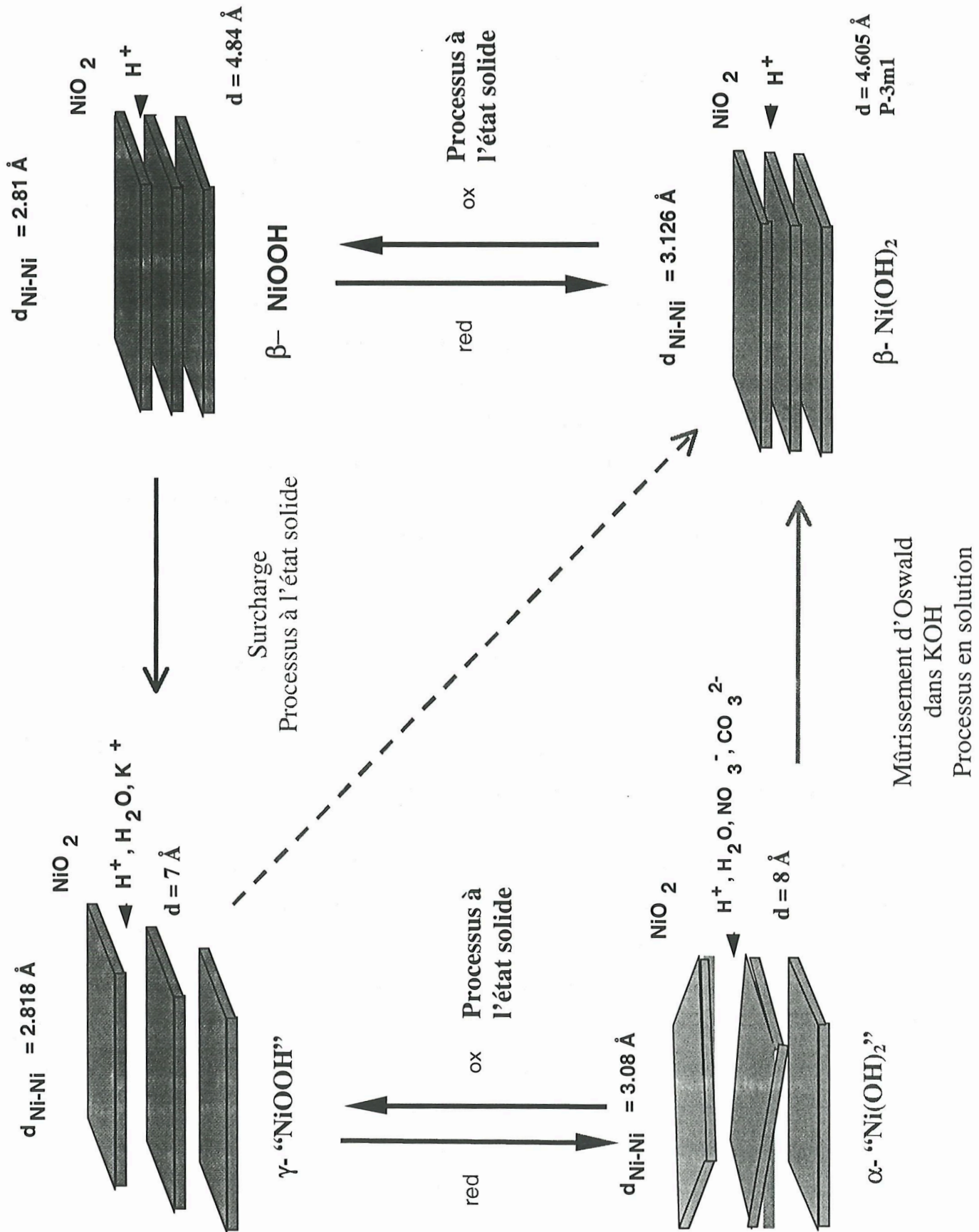


Figure A.II.1 : Schéma de Bode représentant les différentes phases pouvant intervenir au sein de l'électrode à hydroxyde de nickel.

L'hydroxyde de nickel $\beta(\text{II})$ cristallise dans le système hexagonal $P\bar{3}m1$ de type brucite. Le paramètre $c=4.605 \text{ \AA}$ correspond à la distance interfeuillelet et le paramètre $a=3.126 \text{ \AA}$ à la distance Ni-Ni dans les feuillelets [8]. La structure de la phase oxydée $\beta(\text{III})$ n'est pas résolue mais on considère généralement qu'elle dérive de celle de $\beta(\text{II})$ par la simple désinsertion d'un proton.

Depuis son invention, l'électrode à hydroxyde de nickel n'a cessé d'évoluer tant par sa mise en forme que par sa composition. La mise en forme technologique de l'électrode à hydroxyde de nickel développée au laboratoire ne sera pas discutée ici, mais en annexe. De la même manière, la description des nouveaux hydroxydes de nickel dits « haute densité » sera développée dans le Chapitre C.

Les chercheurs ont tenté d'améliorer les performances de l'électrode en ajoutant un ou plusieurs additifs tels que l'aluminium, le fer, le cadmium, le manganèse – la liste étant non-exhaustive– [9-17].

Beaucoup d'éléments du tableau périodique ont été testés et certains se sont révélés avoir quelques vertus vis à vis de l'électrode positive. Néanmoins, dans la plupart des cas, elles sont encore très discutées:

Le fer sous forme coprécipité permettrait de stabiliser le couple α/γ et de diminuer le potentiel de charge de l'électrode positive [13, 14]. Néanmoins, d'autres auteurs [15, 16] le considèrent comme un poison car il abaisserait le potentiel d'oxydation de l'électrolyte, rendant ainsi la chargeabilité de l'électrode plus difficile.

Le manganèse, sous forme coprécipitée également pourrait améliorer la chargeabilité ainsi que la stabilité de la phase α mais l'instabilité des hydroxydes substitués en milieu potassiques donnerait lieu à la formation d'interstratifiés [14].

Le cadmium tout comme le zinc coprécipité à l'hydroxyde de nickel éviteraient quant à eux la formation d'une phase type $\gamma\text{-NiOOH}$ permettant ainsi de s'affranchir du gonflement de l'électrode dû à une forte expansion du paramètre c . [10, 11, 17].

Certains de ces additifs tels que le zinc et surtout le cobalt se sont révélés réellement efficaces. Ce dernier élément fait désormais partie intégrante du système hydroxyde de nickel. C'est pourquoi nous présentons ci-dessous de façon détaillée l'étude bibliographique de cet élément.

A.III. Le cobalt, additif clef de l'électrode de nickel

Le cobalt est donc couramment ajouté à la matière active de l'électrode à hydroxyde de nickel, commune aux trois systèmes Ni/Cd, Ni/MH et Ni/H₂ pour optimiser les performances capacitatives. Cet élément sur lequel nous avons rassemblé quelques données générales en annexe est beaucoup plus cher que le nickel (CoO-Co₃O₄ : 4000FF/kg contre NiO : 1000FF/Kg, Prolabo). C'est la raison pour laquelle les industriels cherchent à minimiser les quantités introduites dans l'électrode en optimisant les protocoles d'ajout. Les modes d'addition sont donc très variés: le cobalt peut être coprécipité chimiquement ou électrochimiquement avec le nickel lors de la fabrication de la matière active ou simplement ajouté à l'hydroxyde de nickel sous la forme d'un métal, d'un sel, d'un oxyde, d'un hydroxyde de cobalt (cobalt post-rapporté) ou encore ajouté à la matière active par des méthodes de coating.

Le mode d'action de cet additif reste très mal connu même si la littérature abonde sur ses effets bénéfiques. Parmi les plus cités, on trouve:

- 1) une amélioration de la conductivité [7, 12, 15, 17-21];
- 2) une meilleure chargeabilité grâce à une augmentation du potentiel de dégagement de l'oxygène et/ou une diminution du potentiel de travail [15, 18, 22-25] ou encore par une amélioration de la conductivité protonique [7, 17];
- 3) une minimisation de la formation de la phase γ -NiOOH pendant la charge [26, 27];
- 4) une augmentation de la résistance mécanique de l'électrode à hydroxyde de nickel [15, 28-30].

La plupart des études se bornent à constater l'un ou l'autre de ces effets, sans en établir clairement les causes exactes. La confusion est entretenue par le fait que la distinction entre cobalt post-rapporté ou coprécipité n'est pas toujours faite rigoureusement et que le type structural de l'hydroxyde de nickel de départ (α ou β) n'est pas précisé.

Quelques études à caractère plus fondamental ont cependant permis de clarifier davantage la question.

Lorsque le cobalt est coprécipité sous forme d'un hydroxyde mixte Ni/Co de type β , de récents travaux [31] ont montré que l'on obtenait les meilleures capacités pour des teneurs en cobalt autour de 11% molaire. Au-delà, les méthodes classiques de coprécipitation entraînent des phénomènes de démixion [7] qui induisent des baisses de performance. Le mode d'action du cobalt dans les phases β -Ni²⁺_{0.89}Co³⁺_{0.11}(OH)_{2- ϵ} a pu être mieux compris grâce à la caractérisation des précurseurs et des phases cyclées électrochimiquement. Trois effets simultanés ont pu être identifiés. Tout d'abord, dans les états chargés, le cobalt trivalent substituant le nickel dans les feuillettes permet d'étendre le domaine de stabilité de la phase β (III) vers de plus hauts degrés d'oxydation par rapport à l'homologue non dopé au cobalt [31]. La phase Ni_{0.89}Co_{0.11}OOH contient donc des espèces Ni⁴⁺ en plus grand nombre, ce qui permet d'augmenter le nombre d'électrons échangeables lors de la décharge, tout en restant sur le couple β (II)/ β (III). La phase γ présente l'avantage d'être également plus oxydée mais sa présence au sein de l'électrode limite la durée de vie du fait d'un important gonflement. Par ailleurs, la présence de cobalt coprécipité contribue à l'amélioration de la chargeabilité de l'électrode en fonction du taux de cobalt de l'hydroxyde, ce qui augmente l'efficacité de l'oxydation de la matière active en fin de charge au détriment de la réaction parasite produisant l'oxygène. Enfin, comme le cobalt trivalent n'est pas réduit au cours de la décharge dans la gamme de potentiel de travail de l'électrode de nickel (>0.9 V), la conductivité dans les états déchargés est améliorée du fait du hopping entre les ions Co³⁺ et les ions Ni²⁺. Le degré d'oxydation moyen du nickel que l'on peut atteindre en fin de décharge est donc plus proche de 2 que pour les phases non dopées, car les zones chargées ne se trouvent plus isolées électriquement du collecteur par des phases très peu conductrices type β -Ni(OH)₂, ceci est d'ailleurs confirmé par les mesures de conductivités électriques faites sur des phases coprécipitées [31, 32].

Concernant l'enrobage au cobalt, on ne trouve aucune étude fondamentale, mais on peut supposer que le comportement est voisin d'une électrode pour laquelle on mélange intimement l'hydroxyde de nickel avec une phase cobaltée. Oshitani [17] a été le premier à montrer que les phases CoO ou Co(OH)₂ utilisées comme additifs de l'hydroxyde de nickel β -Ni(OH)₂ se transformaient au cours de la première charge de l'électrode de

nickel en une phase β -CoOOH, très conductrice. Selon Oshitani, la transformation CoO , $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-CoOOH}$ mettrait en jeu un complexe aqueux du cobalt comme espèce intermédiaire. Le passage en solution permettrait ainsi une bonne répartition de l'additif au sein de la matière active et améliorerait la conductivité de l'électrode notamment dans les états déchargés.

La transformation $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-CoOOH}$ a par ailleurs été étudiée à partir des années 60 par les équipes de Benson [20, 33] et Figlarz [34-37] en utilisant des méthodes d'oxydation chimique. Les auteurs ont montré que, sous oxygène et en milieu alcalin, l'hydroxyde de cobalt se transformait spontanément en $\beta\text{-CoOOH}$, avec des modifications très importantes de la morphologie, suggérant un mécanisme de dissolution/germination/croissance comme dans le cas de l'étude électrochimique menée par Oshitani. En revanche, en milieu aqueux, à 80°C sous 5 bars d'oxygène, une relation texturale entre la phase mère et le produit final a été mise en évidence, impliquant un mécanisme à l'état solide plutôt qu'un passage par la solution. Il semble donc que l'oxydation de Co(OH)_2 en CoOOH dépende fortement des conditions opératoires.

Gautier [12] s'est intéressé plus particulièrement aux phases pures type CoOOH . Il a montré que la phase très conductrice évoquée par Oshitani pouvait correspondre à une phase non stœchiométrique, notée β' - CoOOH contenant 10 à 25% de cobalt tétravalent. En revanche, la phase stœchiométrique $\beta\text{-CoOOH}$ de degré d'oxydation strictement égal à 3 serait pratiquement isolante. La phase β' - CoOOH a été obtenue dans des conditions spécifiques très différentes des conditions de charge d'une électrode contenant de l'hydroxyde de nickel mélangé à $\beta\text{-Co(OH)}_2$ ou CoO . En effet, le précurseur est un cobaltate de sodium $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$, préparé par voie céramique. Celui-ci, soumis à une hydrolyse oxydante, conduit à β' - CoOOH . Le problème reste de savoir si la ou les phases CoOOH formées in situ au cours de la charge de l'électrode de nickel peuvent être comparables à la phase β' - CoOOH isolée et caractérisée par Gautier et al.. La phase $\gamma\text{-CoOOH}$, isostructurale de $\gamma\text{-NiOOH}$ est très difficile à obtenir et ne semble pas pouvoir se former à partir de précurseurs type Co(OH)_2 ou CoO ; le seul moyen de l'obtenir, à notre connaissance, est d'utiliser le précurseur céramique $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$. Il y a donc peu de chances qu'elle apparaisse dans une électrode de nickel travaillant avec des additifs de ce type.

Par ailleurs, un certain nombre d'auteurs se sont intéressés à l'évolution de la répartition des phases type β -CoOOH au cours des cyclages prolongés de l'électrode de nickel [29, 38-40]. Il est clair que des phénomènes de dissolution-recristallisation se produisent dans certaines conditions, notamment lors de stockage à bas potentiel en présence d'hydrogène.

La réduction des phases CoOOH se produit dans certaines conditions en produisant l'ion dicobaltite soluble. Cette transformation a des conséquences néfastes sur le comportement électrochimique de l'électrode de nickel:

-le cobalt n'est plus réparti de manière homogène, et la conductivité dans certaines zones devient faible dans les états déchargés;

-à la recharge, il semble que l'ion dicobaltite conduise à la formation de la phase Co_3O_4 isolante. Sa stabilité est telle qu'une fois formée, aucun traitement chimique ou électrochimique ne permet de s'en débarrasser sans dégrader l'électrode de nickel.

L'ensemble de ces travaux constitue une base de connaissances très intéressante. Si l'on veut pouvoir utiliser dans des conditions optimales des additifs type $\text{Co}(\text{OH})_2$ ou CoO , il faut maintenant cerner plus finement les caractéristiques physico-chimiques de ces phases cobaltées et leur évolution lors du cyclage de l'électrode de nickel. Beaucoup de questions restent posées. A quel potentiel observe-t-on les transformations $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoOOH}$ et $\text{CoOOH} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2$? Quels sont les mécanismes de ces transformations? Peut-on faire varier les caractéristiques physico-chimiques de la phase CoOOH (stœchiométrie, texture, conductivité), selon les conditions opératoires utilisées comme le suggèrent les travaux antérieurs ? Quelles sont les meilleures conditions de cyclage pour obtenir les phases les plus conductrices? Comment maintenir la stabilité de ces phases en cyclage ? Dans quelles conditions apparaît la phase Co_3O_4 ? Se forme-t-elle à partir de l'ion dicobaltite ou peut-elle être aussi obtenue à partir de CoOOH ?

Pour répondre à l'ensemble de ces questions, l'approche que nous avons choisie a consisté à étudier dans un premier temps le système $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en réalisant les transformations par voie chimique. Le comportement des phases pures cobaltées en cellule électrochimique a ensuite été étudié et les résultats ont été comparés à ceux de l'étude chimique, les mécanismes ont été identifiés.

Chapitre B. Le système $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}/\text{Co}_3\text{O}_4$

B.I Etude chimique des réactions redox dans le système $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}/\text{Co}_3\text{O}_4$

Les techniques expérimentales de caractérisation de la matière sont développées en annexe.

B.I.1. Choix du précurseur

Pour toutes nos expériences, nous sommes partis d'un hydroxyde de cobalt de type $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ commercialisé par UNION MINIERE (UM) noté $\beta(\text{II})$. La forme β correspond à une structure lamellaire de type brucite; le groupe d'espace est $P\bar{3}m1$ et les paramètres de la maille hexagonale sont $a=4.6537 \text{ \AA}$ et $c=3.1828 \text{ \AA}$ [41]. D'un point de vue textural, l'hydroxyde $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ UM se présente sous la forme de larges plaquettes monocristallines ($400 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$) (Fig. B.I.1). Ces dimensions représentent un bon compromis pour une étude couplant caractérisations physico-chimiques et comportement électrochimique. Le diamètre des plaquettes est suffisamment grand pour réaliser facilement des études en microscopie électronique à transmission, et la surface spécifique ($16 \text{ m}^2/\text{g}$) est assez élevée pour effectuer les tests électrochimiques dans de bonnes conditions. Par ailleurs, il s'agit d'un échantillon « stabilisé » pour limiter les risques d'oxydation lors d'un stockage en atmosphère non contrôlée.

B.I.2. Etude de la solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_2$

Avant d'étudier les mécanismes des transformations redox dans le système $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}/\text{Co}_3\text{O}_4$, il nous a semblé nécessaire de mesurer la solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_2$, puisque certains mécanismes proposés dans la littérature font intervenir une dissolution de l'hydroxyde de cobalt (voir Chapitre A).

Solubilité dans la potasse sous argon

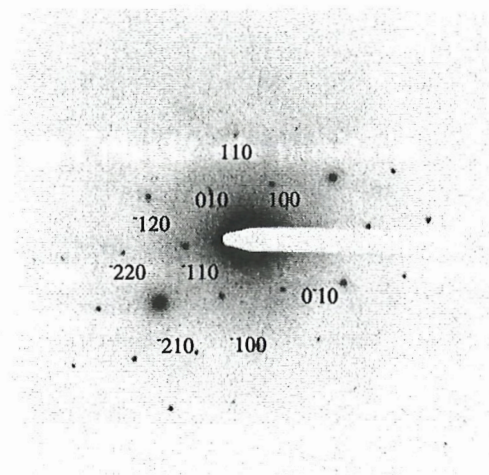
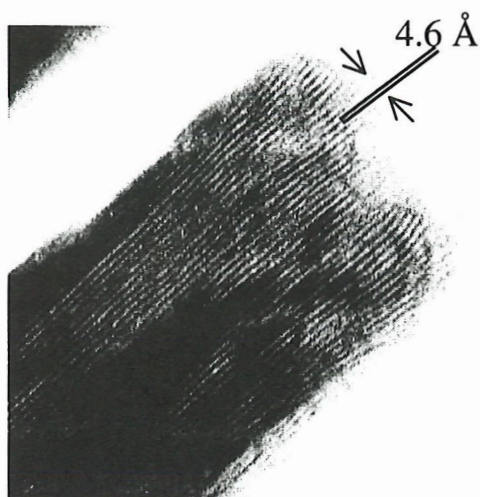
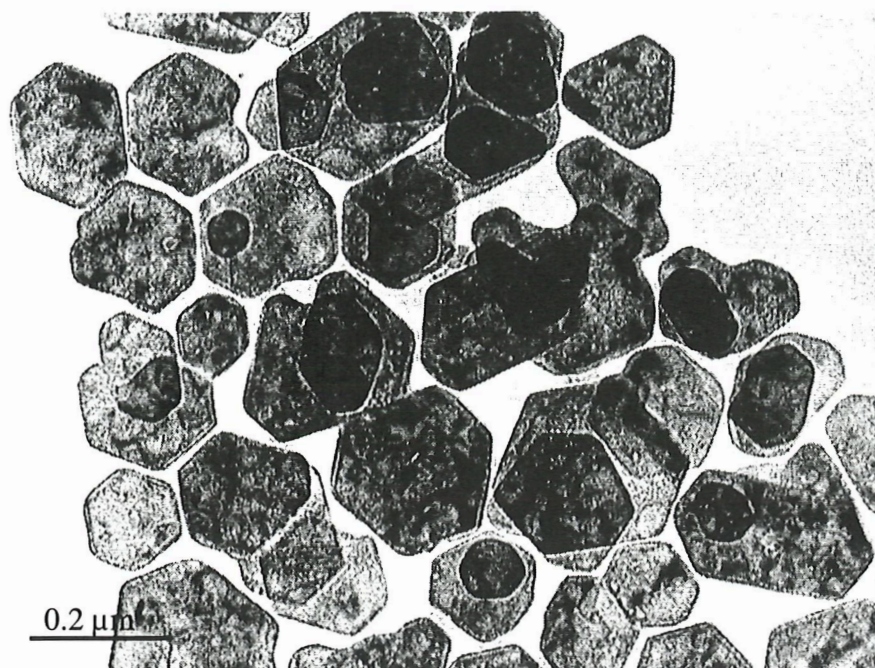


Figure B.I.1: Etude en Microscopie Electronique à Transmission de l'hydroxyde de cobalt commercial UM

- (a) Image en fond clair d'un ensemble de particules posées sur le plan (001) pour lesquelles nous pouvons observer les franges de Bragg.
- (b) Image en fond clair d'une particule isolée posée sur le plan (100).
- (c) Microdiffraction électronique d'une particule isolée posée sur (001). Les taches (hk0) sont ponctuelles et indiquent que la particule est monocristalline.

Le protocole expérimental utilisé est le suivant: 250 mg de Co(OH)_2 sont placés dans 250 mL de KOH 5 N sous 1 bar d'argon à température ambiante dans un autoclave. L'argon est préalablement désoxygéné par passage dans un tube contenant Cu_2O à 70°C. La mesure de solubilité est réalisée après une période de 12 heures nécessaire pour atteindre l'équilibre. La concentration du cobalt en solution est alors de 50 mg/L soit $5.4 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

La **Figure B.I.2** présente l'évolution du diagramme de diffraction des Rayons X (DRX) après 48h de traitement. Outre les raies caractéristiques de l'hydroxyde de cobalt, on observe un large fond continu entre 4 et 5 Å. Par ailleurs, l'étude en microscopie électronique à transmission (**Fig. B.I.3**) fait apparaître des plaquettes de Co(OH)_2 dont le contour n'est plus aussi bien défini que celui de l'hydroxyde de départ. On peut interpréter ces observations de la manière suivante. Des complexes hydroxo (Co(OH)_4^{2-}) de cobalt se trouvent présents en solution, du fait de la solubilité non négligeable de l'hydroxyde dans le milieu (50 mg/L) [42, 43]. En solution alcaline concentrée, l'espèce stable est Co^{3+} . Il se produit donc une oxydation spontanée lors de la mise à l'air de l'échantillon, comme l'indique d'ailleurs le changement de coloration de la suspension (du rose au beige). La nucléation de type hétérogène de la phase CoOOH pourrait alors avoir lieu sur les bords des particules Co(OH)_2 partiellement dissoutes. Les très petites cristallites de CoOOH ont une longueur de cohérence très faible, ce qui donne naissance à des raies très larges sur le diagramme DRX.

Solubilité dans l'eau sous atmosphère d'argon

Après un séjour d'une semaine dans l'eau sous argon, on ne retrouve pas de cobalt dans la solution surnageante lors du dosage par absorption atomique. Par ailleurs, on constate que la morphologie de l'hydroxyde n'est absolument pas modifiée par ce traitement, et que les diagrammes de diffraction X ne révèlent aucune augmentation du fond continu. L'hydroxyde de cobalt n'est donc pas soluble dans l'eau.

Sur la base de ces premières expériences, on peut donc d'ores et déjà supposer que la solubilité joue un grand rôle dans les mécanismes d'oxydation de l'hydroxyde de cobalt. Cette hypothèse, développée ci-après, se trouve confirmée par l'étude de la réaction d'oxydation dans différents milieux.

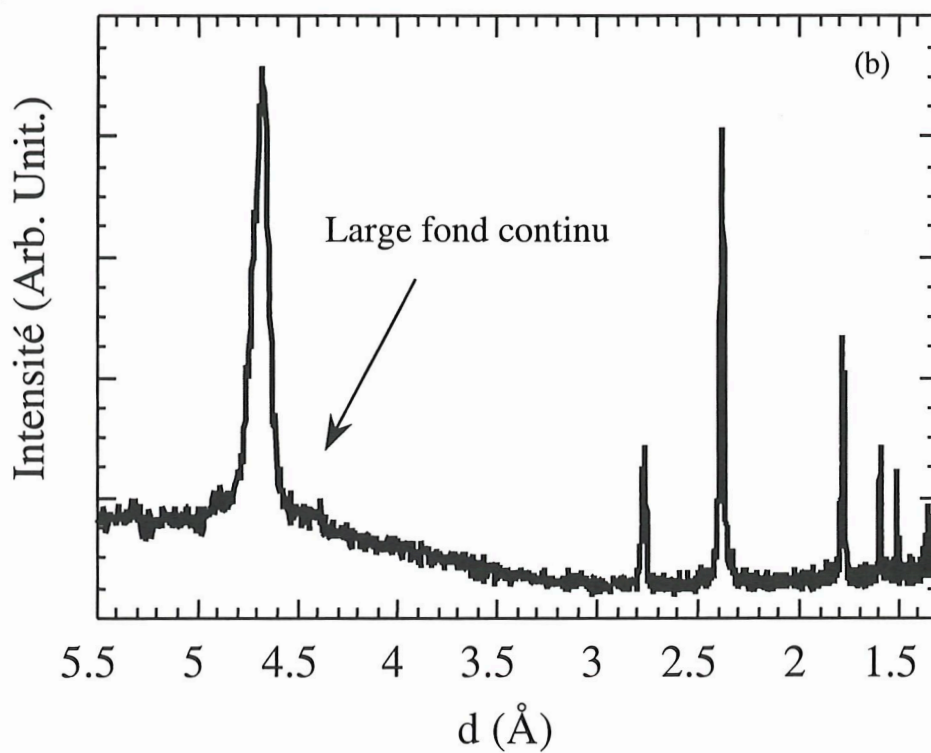
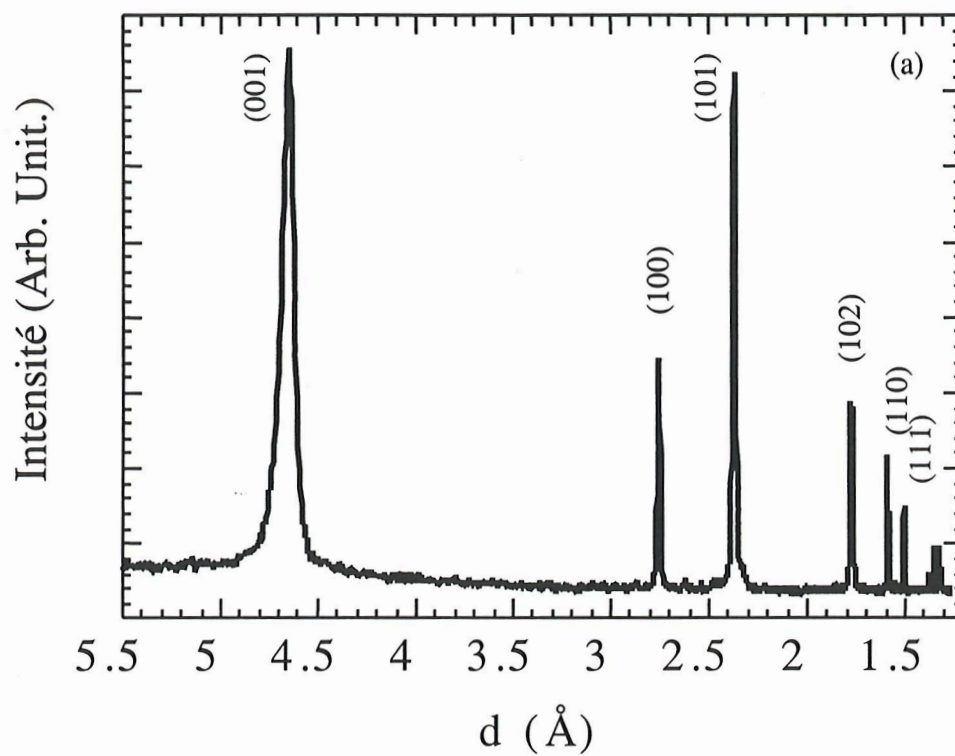


Figure B.I.2 : Diagrammes DRX

- (a) Précurseur $\text{Co}(\text{OH})_2$.
- (b) Phase $\text{Co}(\text{OH})_2$ obtenue après un traitement de 48 h dans KOH 5N sous argon à température ambiante. Nous pouvons observer l'augmentation du fond continu entre 4 et 5 Å.

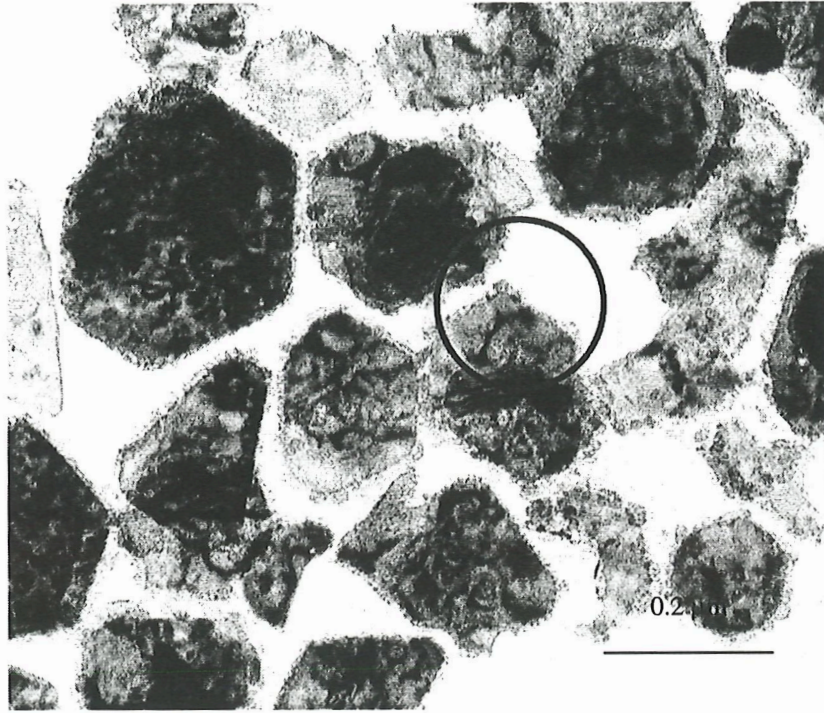


Figure B.I.3 : Cliché de Microscopie électronique à transmission de particules de Co(OH)_2 au cours de la réaction d'oxydation en CoOOH dans KOH 5 N en autoclave.

B.I.3. Etude de la réaction $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoOOH}$ dans différents milieux

B.I.3.a oxydation chimique de Co(OH)_2 par NaClO

Cette méthode d'oxydation consiste à faire réagir 1g du précurseur UM dans 200 mL de NaClO (13 % de chlore actif) avec 50 mL de KOH 5 N pendant 4 h à 55°C. Le diagramme de diffraction des rayons X montre que dans de telles conditions, l'oxyhydroxyde β - CoOOH est obtenu pur avec des raies de diffraction très larges, suggérant de faibles tailles de cristallites. La phase type β - CoOOH peut être indexée dans le système rhomboédrique R-3m avec les paramètres de maille suivants : $a = 2.857 \text{ \AA}$ et $c = 13.266 \text{ \AA}$ [23]. Les **Figures B.I.4.a et b.** présentent l'image en fond clair d'une particule isolée représentative de l'échantillon et la diffraction électronique (Selected Area Electron Diffraction, SAED) correspondante. Cette particule, posée sur le plan (001) a un diamètre moyen de 1000 \AA identique à celui des particules du précurseur β - Co(OH)_2 UM. La conservation de la forme des particules lors de la réaction (processus pseudomorphe) est le premier indice d'une réaction à l'état solide. Les clichés de diffractions électroniques effectués sur des particules isolées présentent des taches arquées, caractéristiques d'une texture mosaïque: chaque particule est constituée de plusieurs cristallites légèrement désorientées les uns par rapport aux autres. Ce type de texture indique que la réaction a lieu à l'état solide, en générant de fortes contraintes à l'intérieur de la particule. Celles-ci relaxent par la formation de dislocations qui se rassemblent pour former des joints de grains, d'où un assemblage mosaïque. L'hypothèse d'un mécanisme à l'état solide est par ailleurs confirmée par le fait qu'aucune espèce cobaltée n'est décelée par dosage en absorption atomique dans la solution surnageante, quel que soit le stade d'avancement de la réaction d'oxydation.

L'hypochlorite de sodium permet donc d'obtenir un oxyhydroxyde de cobalt de type β de texture mosaïque. Il est intéressant de noter que le degré d'oxydation moyen du cobalt dans ce matériau, mesuré par iodométrie (Cf. Annexe 1), est de 3.15. Ce résultat signifie que 22% des atomes de cobalt se trouvent à l'état tétravalent. La mesure de la conductivité par la méthode des quatre points confirme ce résultat. En effet, la

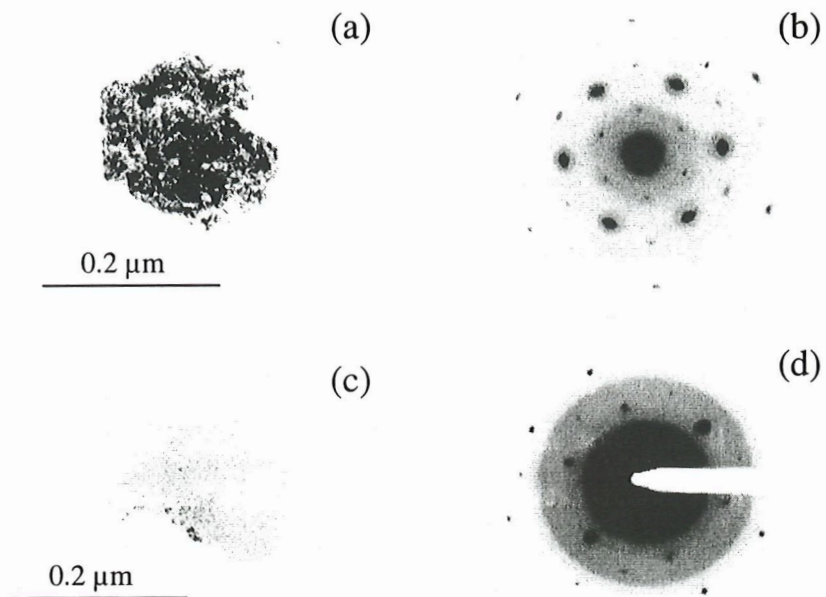


Figure B.I.4: Étude en Microscopie Électronique à Transmission des phases CoOOH préparées chimiquement

(a, b) Image en fond clair et diffraction électronique correspondante de CoOOH préparé par oxydation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ avec NaClO dans KOH 5 N sous air;

(c, d) Image en fond clair et diffraction électronique correspondante de CoOOH préparé à partir des complexes $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ dans KOH 5 N sous oxygène.

conductivité de cette phase est de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, valeur relativement élevée pour un oxyhydroxyde de cobalt. Butel et al. [12] avaient obtenu des valeurs de conductivité équivalentes pour des phases CoOOH préparées à partir de précurseur céramique $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$.

B.I.3.b Oxydation en solution

Pour vérifier le comportement du cobalt divalent en solution, il nous a semblé intéressant d'étudier la réaction d'oxydation $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, en partant d'un précurseur complètement soluble.

Une solution saturée, contenant le complexe Co(OH)_4^{2-} à une concentration de 150 mg/L, a été préparée selon le mode opératoire suivant: 1 gramme de monoxyde de cobalt est dissous dans une solution de potasse concentrée (8 N), le solide est séparé de la solution par centrifugation. La solution surnageante contenant le cobalt sous forme de complexe est ensuite placée dans un autoclave sous oxygène à température ambiante pendant 24 h. Le diagramme DRX du produit obtenu correspond au diagramme de $\beta\text{-CoOOH}$ comme dans le cas de l'oxydation par NaClO . L'étude par microscopie électronique (**Fig. B.I.4.c et d**) met en évidence le caractère monolithe du composé obtenu (chaque particule n'est composée que d'une seule cristallite). On note par ailleurs, qu'après 12 heures de réaction, il ne reste plus de cobalt en solution, la réaction de précipitation est complète. Il est donc possible de synthétiser un oxyhydroxyde de cobalt à partir d'un précurseur complètement soluble. Contrairement au cas précédent, la nucléation de $\beta\text{-CoOOH}$ se fait de manière homogène (en solution) produisant, après croissance, des particules bien cristallisées. Il est à noter que ce mode d'oxydation conduit à un matériau dont le degré d'oxydation moyen du cobalt est strictement égal à 3, la quantité d'espèces tétravalentes est donc négligeable dans ce cas ; la conductivité de cette phase est égale à $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, confirmant la faible teneur en ions Co^{4+} dans le matériau.

B.I.3.c. oxydation de Co(OH)_2 dans des conditions hydrothermales sous pression d'oxygène

Les expériences ont été menées à la fois dans l'eau puis dans la potasse 5 N, à température ambiante et à 50°C.

a) Dans l'eau sous pression d'oxygène (20 bars)

Le mode opératoire est le même que celui utilisé pour les mesures de solubilité du cobalt en présence d'argon, mais on applique une pression d'oxygène de 20 bars au lieu d'opérer sous atmosphère inerte. On note que, malgré la présence d'oxygène sous pression, la phase CoOOH ne se forme pas. L'hydroxyde de cobalt est récupéré intact après 48 heures de traitement. Ce résultat signifie que l'oxygène n'est pas un oxydant assez puissant pour permettre une oxydation à l'état solide du précurseur non soluble dans ce milieu.

b) en solution KOH 5N sous pression d'oxygène à température ambiante

La **Figure B.I.5** présente l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X au cours de la réaction. Pour le prélèvement intermédiaire nous nous trouvons en présence de deux phases, $\beta\text{-CoOOH}$ et $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ (Fig. B.I.5.a), montrant que la réaction est biphasique. Le suivi de la réaction par Microscopie Electronique à Transmission (MET) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (**Fig. B.I.6**) révèle un mécanisme complexe. Au début de la réaction (**Fig. B.I.6 et b**), les particules ont le même aspect que lors de l'étude de la solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_2$ dans KOH 5 N (**Fig. B.I.3**); le contour extérieur présente des irrégularités probablement causées par un processus de dissolution-re cristallisation. Les plaquettes d'hydroxyde sont partiellement dissoutes et des petites cristallites apparaissent sur les bords des plaquettes du fait de la nucléation de la phase CoOOH . Il est cependant impossible d'identifier formellement la phase CoOOH par diffraction électronique à ce stade de la réaction, en raison de la taille trop faible de ces domaines diffractants. Après plusieurs heures de traitement (**Fig. B.I.6.c et d**), les particules de $\text{Co}(\text{OH})_2$ complètement transformées en CoOOH conservent globalement une forme hexagonale, mais les contours sont très irréguliers, et la texture interne profondément affectée. On ne peut plus considérer que la réaction est pseudomorphe, mais il est clair qu'il existe un effet mémoire entre le précurseur $\text{Co}(\text{OH})_2$ et le produit de

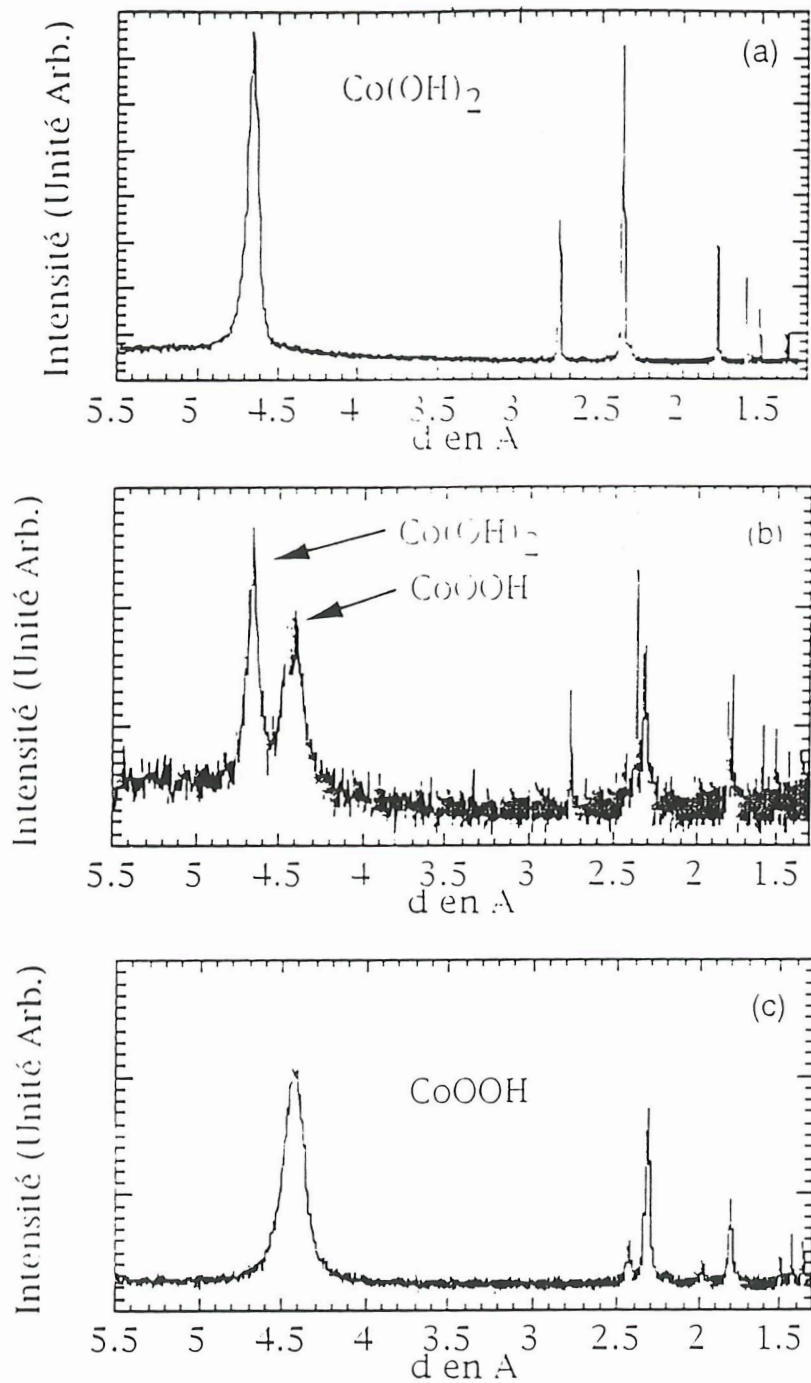


Figure B.I.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X au cours de l'oxydation de Co(OH)_2 en CoOOH dans des conditions hydrothermales (KOH 5N, 20 bars de pression d'oxygène)

- (a) Phase Co(OH)_2 de départ.
- (b) Mélange de phase Co(OH)_2 et CoOOH après 48 heures de traitement.
- (c) Phase CoOOH pure obtenue après 96 heures de traitement.

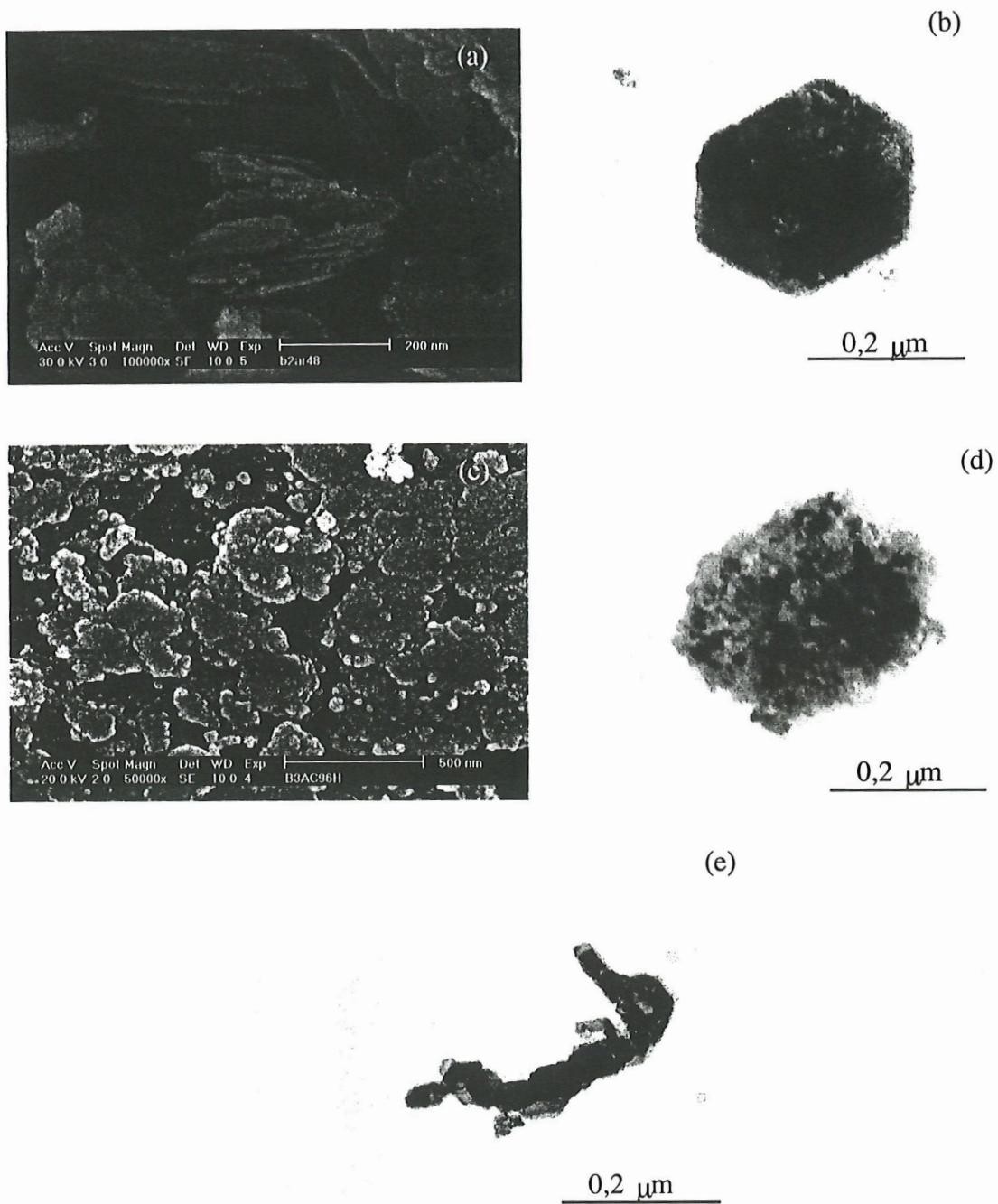


Figure B.I.6: Etude MEB et MET de la transformation de $\beta\text{-Co(OH)}_2$ en solution alcaline sous pression d'oxygène

(a,b) début de la réaction ;

(c,d) particules pendant l'oxydation dans un état avancé ;

(e) particules finales de $\beta\text{-CoOOH}$ après désagrégation.

la réaction CoOOH . On désigne généralement ce type de transformation par le terme “ métasomatique ”, par référence à des phénomènes géologiques [44]. Si l'on prolonge le traitement au-delà de 24h, on constate une désintégration des particules (**Fig. B.I.6.e**); seules les cristallites formées sur le bord externe des particules restent assemblées. Ces observations suggèrent une compétition entre le mécanisme via la solution (comme dans le cas d'un précurseur complètement soluble) et celui à l'état solide (comme avec NaClO). Le scénario le plus vraisemblable est le suivant : la réaction est initiée grâce à la solubilisation d'espèces cobaltées divalentes, qui sont oxydées en solution par l'oxygène beaucoup plus facilement qu'à l'état solide. La nucléation de la phase CoOOH s'effectue alors de manière hétérogène sur les bords des particules Co(OH)_2 résiduelles. Les cristallites de CoOOH ainsi formées vont croître et se souder entre elles pour former une couronne externe présentant une bonne cohésion. Un autre processus d'oxydation, à l'état solide, permet de transformer le cœur des particules Co(OH)_2 également en de nombreuses cristallites CoOOH , qui se dissocient les unes des autres lors du traitement prolongé. Pour confirmer ce scénario, des essais ont été réalisés à température plus élevée, pour favoriser la croissance des cristallites et faciliter les études texturales des particules par les techniques de diffraction électronique et fond noir.

dans KOH 5N sous pression d'oxygène à 50°C

La **Figure B.I.7** présente les images en fond clair et fond noir d'une particule en cours de réaction représentative de l'échantillon. La technique en fond noir consiste à centrer le diaphragme de contraste sur une tache de diffraction et permet ainsi de n'observer que les zones de la particule correspondant à l'incidence de Bragg choisie. On constate que les cristallites situées sur le bord de la particule sont illuminées de façon relativement homogène, indiquant leur caractère monolithe. En revanche, le cœur de la particule est constitué d'une multitude de spots dont la taille correspond à la taille moyenne des cristallites. Ces observations confirment le mécanisme proposé ci-dessus et dont les différentes étapes sont résumées sur la **Figure B.I.8**. En début de réaction, l'oxydation est initiée grâce à la solubilisation d'espèces cobaltées divalentes dans la potasse, ce qui donne lieu à la formation de particules à texture monolithe comme lorsque le précurseur est complètement soluble. La taille des domaines monolithes est beaucoup plus grande à 50°C qu'à température ambiante. L'étape de croissance des domaines monolithes est concomitante à la progression de la réaction d'oxydation au cœur de la

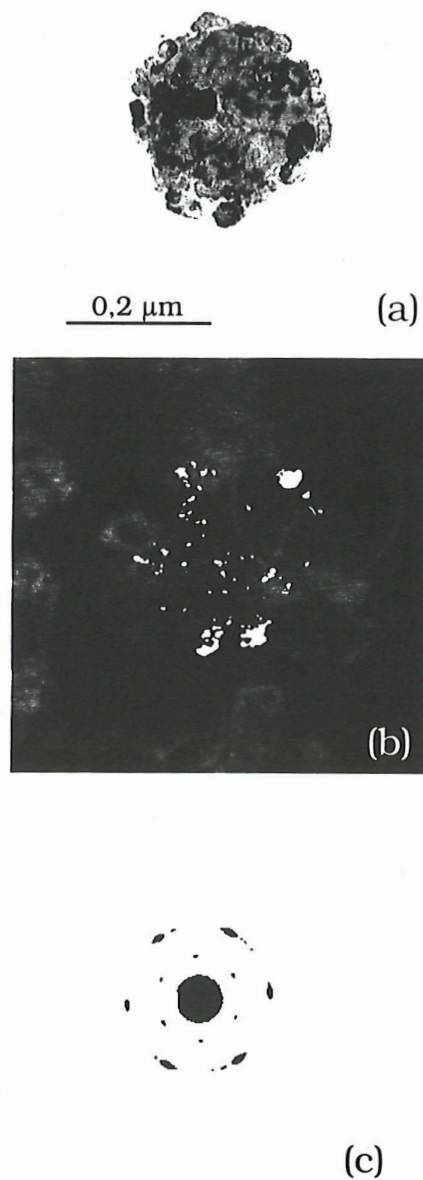


Figure B.I.7 : Mise en évidence du mécanisme mixte de l'oxydation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en CoOOH à 50°C dans KOH 5 N

- (a) Cliché en fond clair d'une particule représentative de l'ensemble de l'échantillon au cours de la réaction
- (b) Cliché en fond noir de cette même particule. Nous observons très nettement les larges domaines illuminés de façon homogène qui correspondent aux cristallites CoOOH monolithes sur le bord de la particule ainsi que la multitude de spots au cœur de la particule ; la taille des spots correspondant à la taille des cristallites.
- (c) Cliché de diffraction électronique de la particule avec la mise en évidence de taches arquées et ponctuelles.

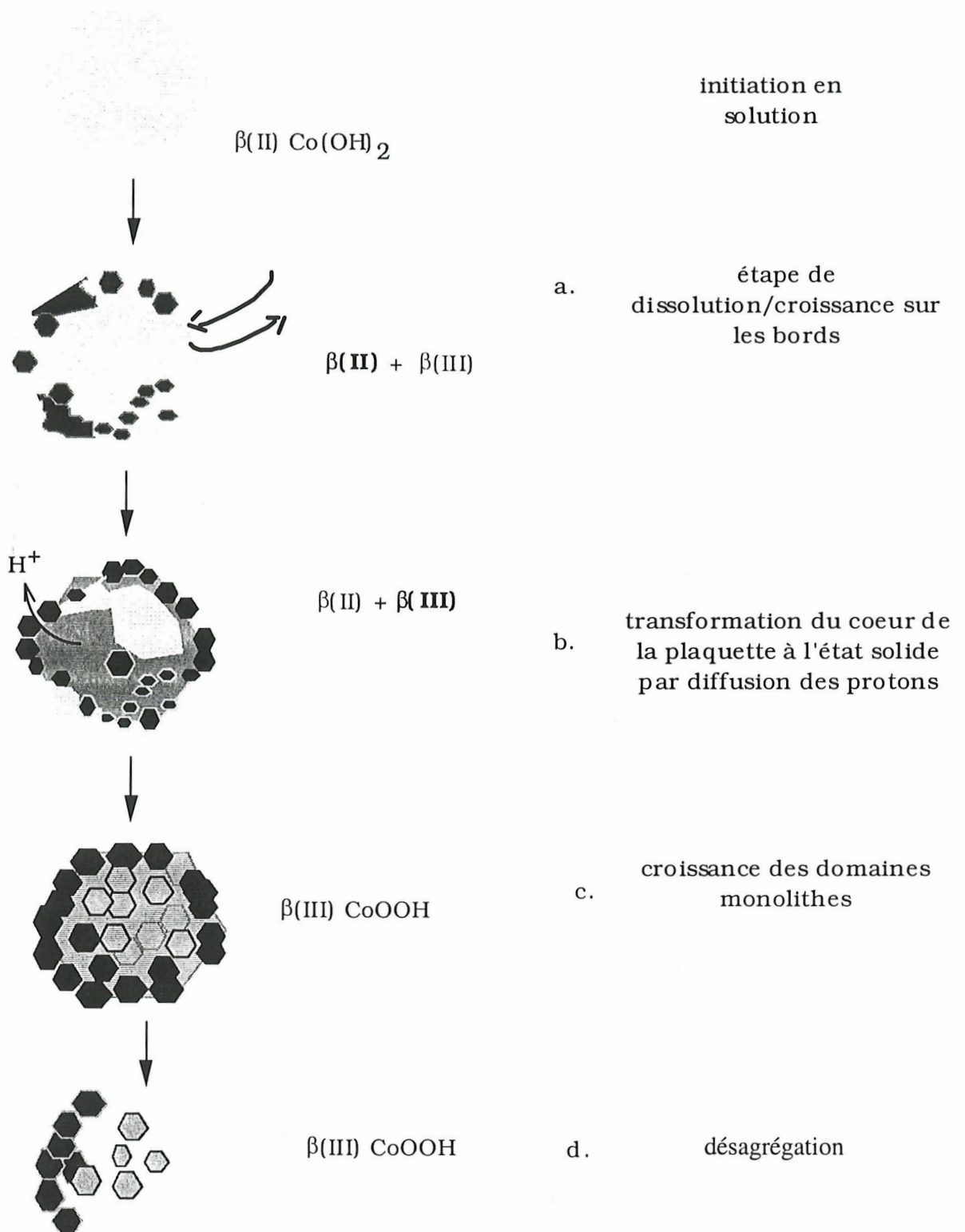


Figure B.I.8 : Schéma du mécanisme d'oxydation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en CoOOH dans des conditions hydrothermales (KOH 5 N et 20 bars de pression d'oxygène).

particule, qui a lieu à l'état solide, grâce à la diffusion des protons dans le matériau. Ce deuxième mécanisme conduit à une texture mosaïque comme dans le cas de l'oxydation avec NaClO . Les contraintes engendrées par le processus à l'état solide perturbent fortement la texture interne des plaquettes en modifiant la cohésion des cristallites entre elles lorsque l'on prolonge le traitement, en provoquant une désagrégation du cœur des plaquettes.

B.I.3.d. Discussion

La réaction d'oxydation, selon le type d'agent oxydant utilisé, peut donc avoir lieu selon deux mécanismes, la voie tout solide, le passage par la solution, entraînant la formation de $\beta\text{-CoOOH}$ avec respectivement une texture mosaïque, monolithe ou mixte. Il est donc possible de contrôler la texture en choisissant judicieusement les conditions expérimentales.

On peut maintenant se demander pourquoi le processus tout solide est favorisé avec NaClO tandis qu'un mécanisme mixte est observé avec l'oxygène dans KOH . L'hypochlorite est un oxydant fort (0.9 V vs ENH à pH 14), et la réaction d'oxydation associée est très rapide (4 heures), diminuant ainsi le temps de passage des particules de cobalt en solution. Avec l'oxygène, la réaction est plus lente (il faut 12 heures pour obtenir une réaction complète à la même température), il y a donc dans ce cas compétition entre le processus via la solution et celui à l'état solide. Il reste à savoir lesquels de ces mécanismes vont être favorisés lors de l'oxydation électrochimique de Co(OH)_2 . La cinétique jouant un rôle important, il sera intéressant de comparer la texture des matériaux obtenus pour différents régimes de charge.

Un autre point mérite d'être discuté. Il semble impossible d'oxyder le cobalt en Co^{4+} , lorsque la réaction d'oxydation se produit via la solution; on atteint dans ce cas un degré d'oxydation de 3, contre 3.15 lorsque le mécanisme impliqué est de type "tout solide". Les stabilités relatives des cations Co^{2+} - Co^{3+} - Co^{4+} dépendent étroitement des ligands qui leur sont associés. Par exemple, on sait que le potentiel redox du couple Co^{2+} - Co^{3+} est abaissé lorsque l'on passe du complexe aqueux au complexe ammoniacal: $E^\circ[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] = 1.83 \text{ V}$ et $E^\circ[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] = 0.108 \text{ V}$ [45]. Dans les phases solides type $\beta\text{-Co(OH)}_2$ et $\beta\text{-CoOOH}$, on peut considérer que les ligands sont O^{2-} et OH^- alors que dans la solution les molécules d'eau peuvent aussi intervenir. Il n'est donc pas surprenant

que les stabilités relatives des ions Co³⁺ et Co⁴⁺ soient modifiées selon le milieu, interdisant l'apparition d'espèces Co⁴⁺ lorsque l'oxydation se produit en solution (H₂O étant un ligand plus fort que O₂⁻).

B.I.4. Formation de Co₃O₄ en milieu aqueux

Des études fondamentales sur la formation de Co₃O₄ ont été menées dans les années 70 par Soubirous et al. [34]. Ces auteurs ont montré que la phase Co₃O₄ pouvait être formée par décomposition de l'hydroxyde ou l'oxyhydroxyde de cobalt à une température supérieure à 280°C. Le mécanisme impliquerait un processus de dissolution/germination/croissance lorsque la réaction est conduite à chaud dans l'eau. Ces conditions expérimentales étant relativement éloignées de celles de fonctionnement des accumulateurs alcalins, il nous a semblé utile de faire une étude systématique de la cinétique de formation de Co₃O₄ dans KOH 5 N en fonction de la température.

B.I.4.a. A partir de Co(OH)₂

Comme dans le cas de l'étude de la réaction d'oxydation, le précurseur est l'hydroxyde de cobalt. Le mode opératoire suivi est le suivant: environ 1 g de β-Co(OH)₂ est placé dans la solution de potasse 5 M (250 mL) sous agitation à diverses températures. Des prélèvements réguliers permettent de suivre les transformations par diffraction des rayons X et microscopie électronique. Le **tableau B.I.1** ci-dessous résume les résultats de cette étude cinétique.

Température	20°C	40°C	80°C	110°C
Temps d'apparition de la phase Co ₃ O ₄	> 2 mois	7 jours	36 h	9 h

Tableau B.I.1: Evolution des temps d'apparition de la phase Co_3O_4 en fonction de la température.

Il est difficile de détecter la présence de Co_3O_4 par DRX lorsque la phase est minoritaire dans le mélange. Les raies de diffraction X correspondantes sont trop proches de celles du précurseur pour pouvoir faire une interprétation claire des diagrammes. Les durées indiquées dans le tableau correspondent donc au temps de réaction nécessaire pour former au moins 10% de Co_3O_4 à partir du précurseur (visible par DRX). Malgré ces imprécisions, le **tableau B.I.1** montre le rôle fondamental joué par la température sur la cinétique de formation de la phase Co_3O_4 . De ces résultats, on peut conclure que si l'électrode de nickel subit une surchauffe pour une raison ou pour une autre, la phase Co_3O_4 peut apparaître au sein de l'électrode contenant un additif de type $\text{Co}(\text{OH})_2$. En revanche, à température ambiante, il est difficile de savoir s'il est possible de former Co_3O_4 ou non. Même après 2 mois de traitement, les raies de la phase Co_3O_4 ne se démarquent pas suffisamment de celles de $\text{Co}(\text{OH})_2$ pour conclure sans ambiguïté avec la seule technique de diffraction X. La microscopie électronique réalisée à partir de ce même prélèvement fait apparaître à côté des plaquettes hexagonales très largement majoritaires du précurseur, des polyèdres qui pourraient bien correspondre à Co_3O_4 (**Fig. B.I.9**). Malheureusement, l'épaisseur de ces particules est si faible qu'il est impossible d'obtenir des clichés de diffraction électronique exploitables qui pourraient confirmer cette hypothèse.

Par ailleurs, il est difficile d'établir clairement le mécanisme de formation de Co_3O_4 , notamment pour les températures inférieures ou égales à 80°C . Sur les **Figures B.I.10 et B.I.11** sont reportées l'évolution des diagrammes RX et des images de microscopie électronique à balayage, respectivement, de l'hydroxyde de cobalt commercial dans une solution de KOH 5 N à 80°C . Après 12h de traitement, la phase CoOOH est décelée à côté du précurseur $\text{Co}(\text{OH})_2$, puis apparaît la phase Co_3O_4 au bout de 36h. Le mélange est alors triphasique. Il est donc impossible de savoir si l'oxyde s'est formé directement à partir de $\text{Co}(\text{OH})_2$ ou par l'intermédiaire de CoOOH.

En revanche, à 110°C , l'oxyde peut se former directement à partir de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (**Fig. B.I.12**). Mais quelle que soit la température, l'étude en microscopie électronique montre que la phase Co_3O_4 se différencie nettement de ses précurseurs $\text{Co}(\text{OH})_2$ et CoOOH. Elle se présente sous la forme de gros polyèdres de 2 à 5 μm de diamètre,

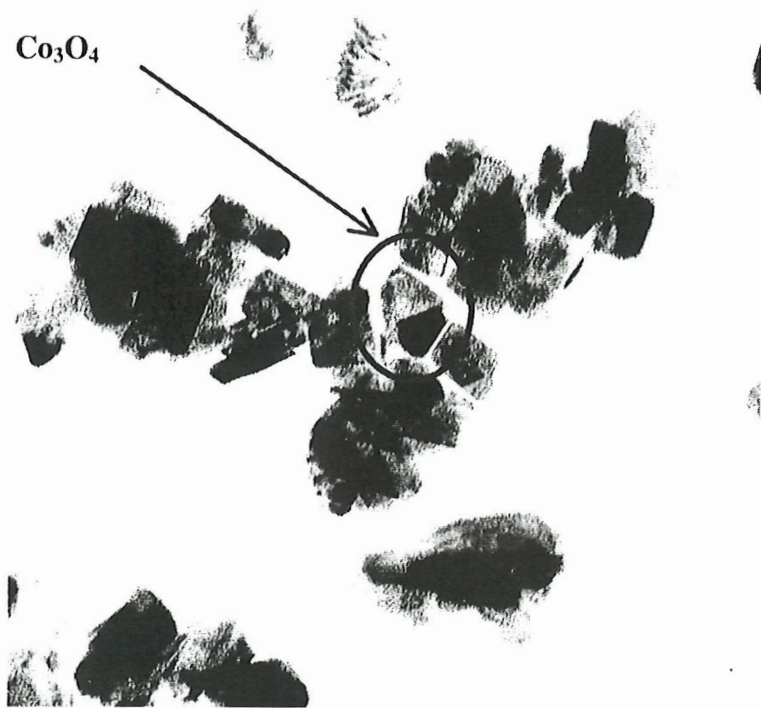


Figure B.I.9 : Cliché de Microscopie Electronique à Transmission d'un prélèvement au cours du vieillissement d'un hydroxyde de cobalt dans KOH 5 N à température ambiante sous air après 2 mois de traitement.

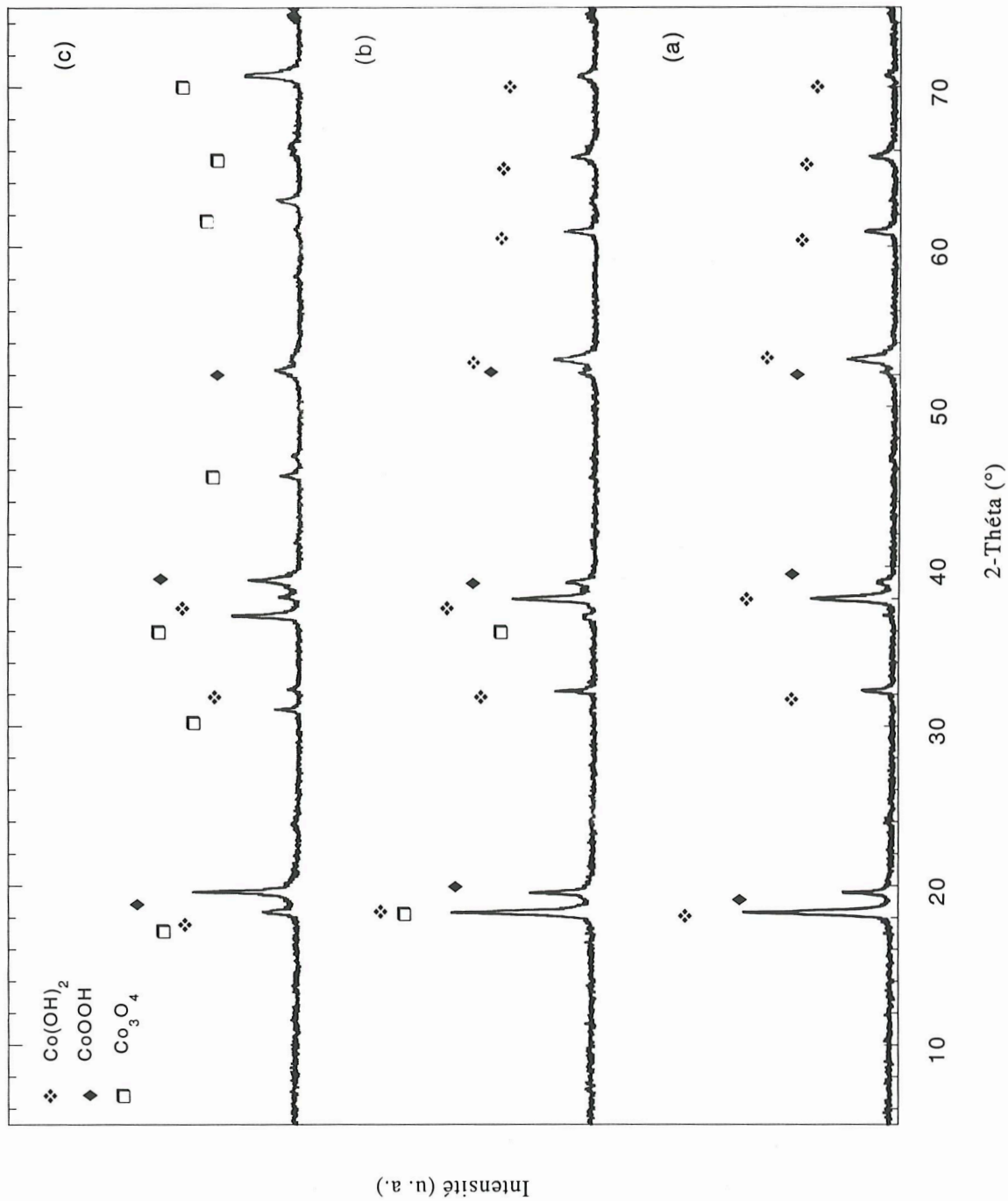
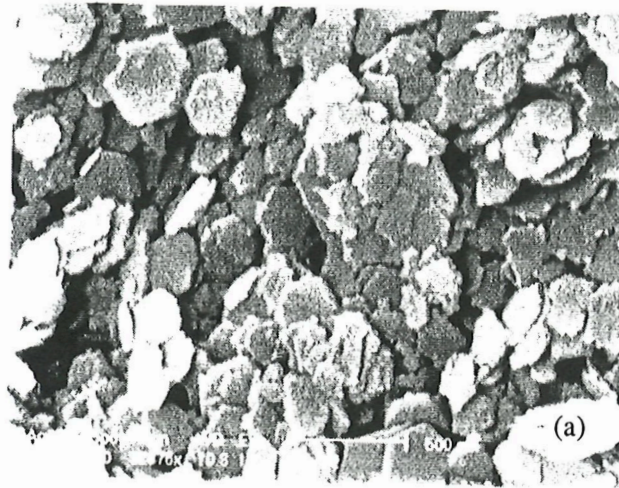
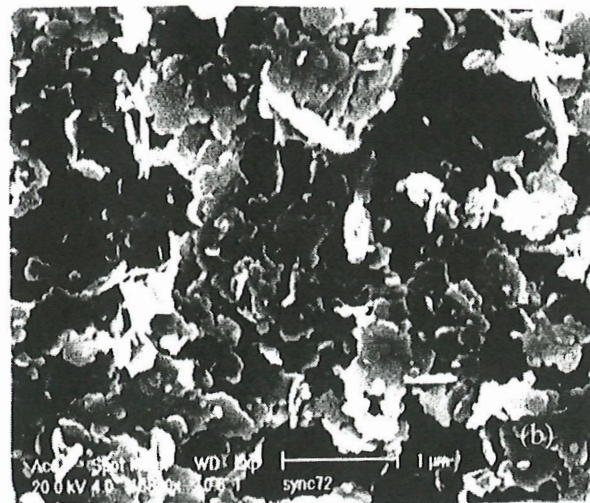


Figure B.I.10 : Evolution des diagrammes DRX au cours du traitement de l'hydroxyde de cobalt dans KOH 5 N à 80°C sous air après (a) 12 h, (b) 36 h, (c) 72 h de traitement.

$\text{Co(OH)}_2 + \text{CoOOH}$
12 h



CoOOH
36 h



Co_3O_4

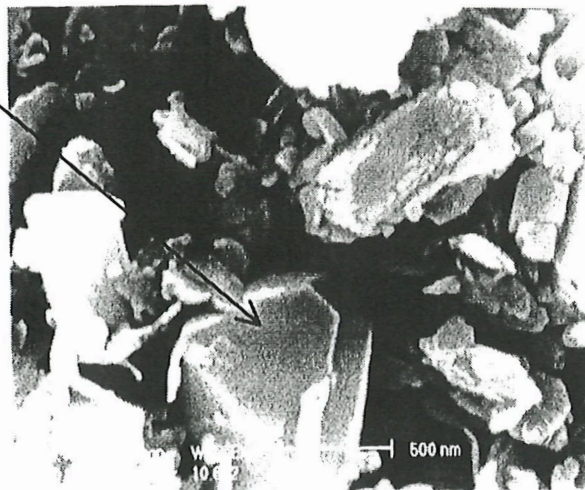


Figure B.I.11 : Evolutions des clichés de Microscopie Electronique à Balayage au cours du traitement de Co(OH)_2 dans KOH 5N à 80°C sous air après (a) 12 h, (b) 36 h et (c) 72 h de traitement.

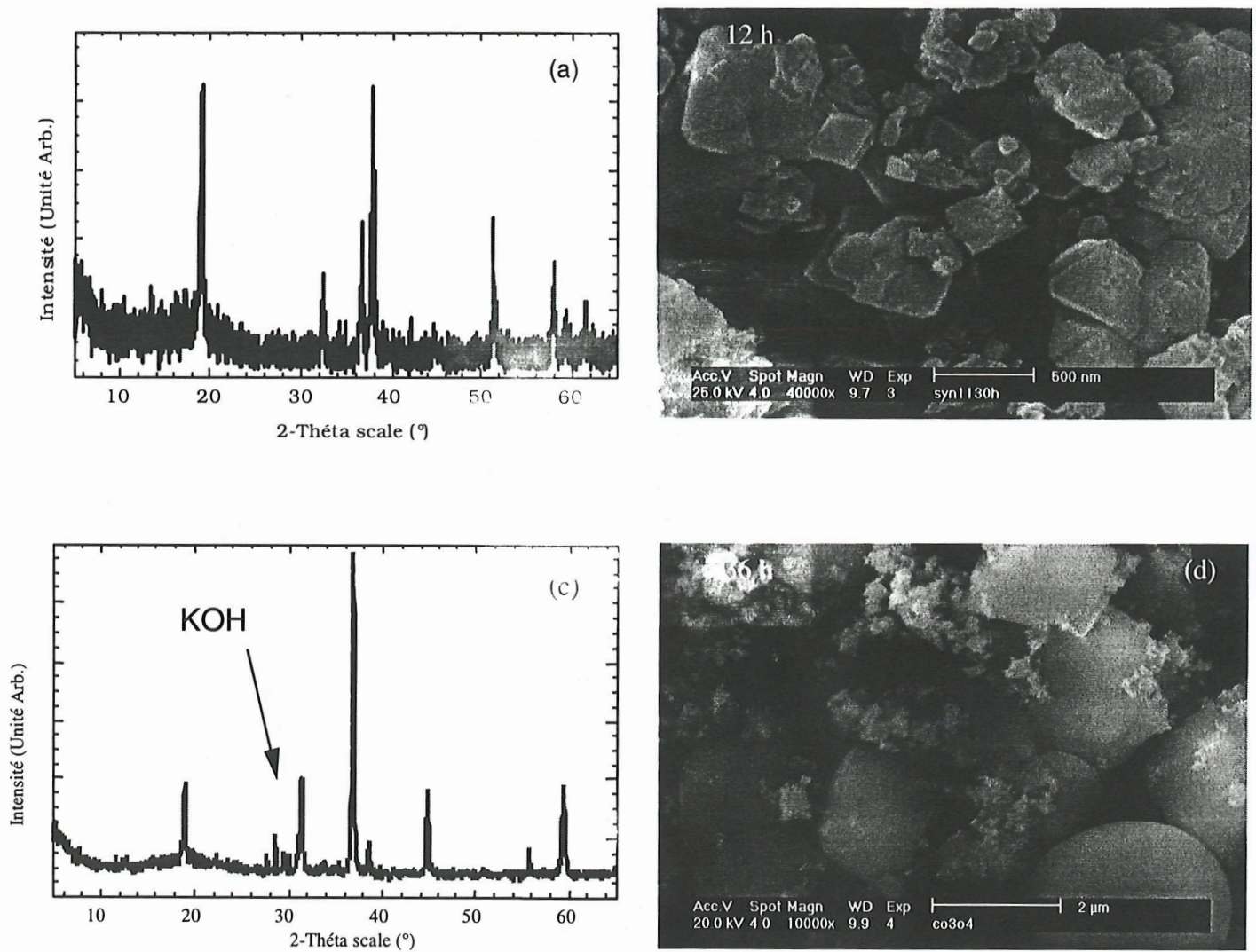
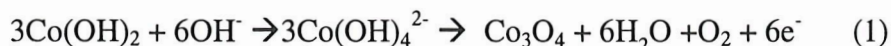


Figure B.I.12: Diagrammes DRX et clichés TEM au cours du traitement de $\text{Co}(\text{OH})_2$ dans KOH 5 N à température ambiante à 110°C après

(a, b) 12 heures

(c, d) 36 heures.

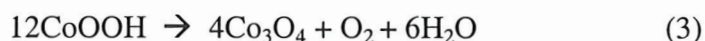
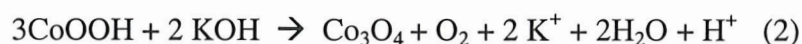
suggérant que la réaction $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ se produit via la solution selon la réaction (1).



Cette hypothèse est confirmée par le suivi de la concentration du cobalt en solution au cours du traitement à 110°C (**Fig. B.I.13**). L'allure de la courbe présentée est caractéristique d'un mécanisme de dissolution/germination/croissance. On observe un pic après 2h de traitement qui montre que l'on a atteint la concentration de sursaturation permettant la nucléation de l'oxyde. La concentration du cobalt en solution diminue ensuite continûment lors de la croissance des particules d'oxyde, conformément au modèle théorique de La Mer [45].

B.I.4.b. A partir de CoOOH

Pour mettre en évidence de façon définitive le rôle exact de la phase CoOOH dans le mécanisme de la formation de Co_3O_4 , nous avons dupliqué les expériences décrites ci-dessus en utilisant comme précurseur la phase CoOOH pure. L'oxyhydroxyde de cobalt choisi est obtenu par oxydation chimique de Co(OH)_2 par NaClO (13% Arcos). Les résultats montrent que la réaction $\text{CoOOH} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ est thermodynamiquement faisable à basse température (60°C) en milieu alcalin concentré (KOH 5 N) même si elle n'est pas totale. Néanmoins, deux réactions peuvent être proposées : la première (2) nécessite une réduction partielle de Co^{3+} par la solution alcaline accompagnée d'un dégagement d'oxygène lié à l'oxydation des groupements hydroxyles. Par contre, la seconde réaction (3) implique une décomposition directe de CoOOH en Co_3O_4 et O_2 .



Cette dernière hypothèse est mise en échec par le fait qu'un traitement à 55°C sous air de CoOOH ne permet pas la formation de Co_3O_4 après une durée de traitement de 2 mois. Finalement, la formation de Co_3O_4 à basse température ne semble possible qu'en milieu alcalin concentré.

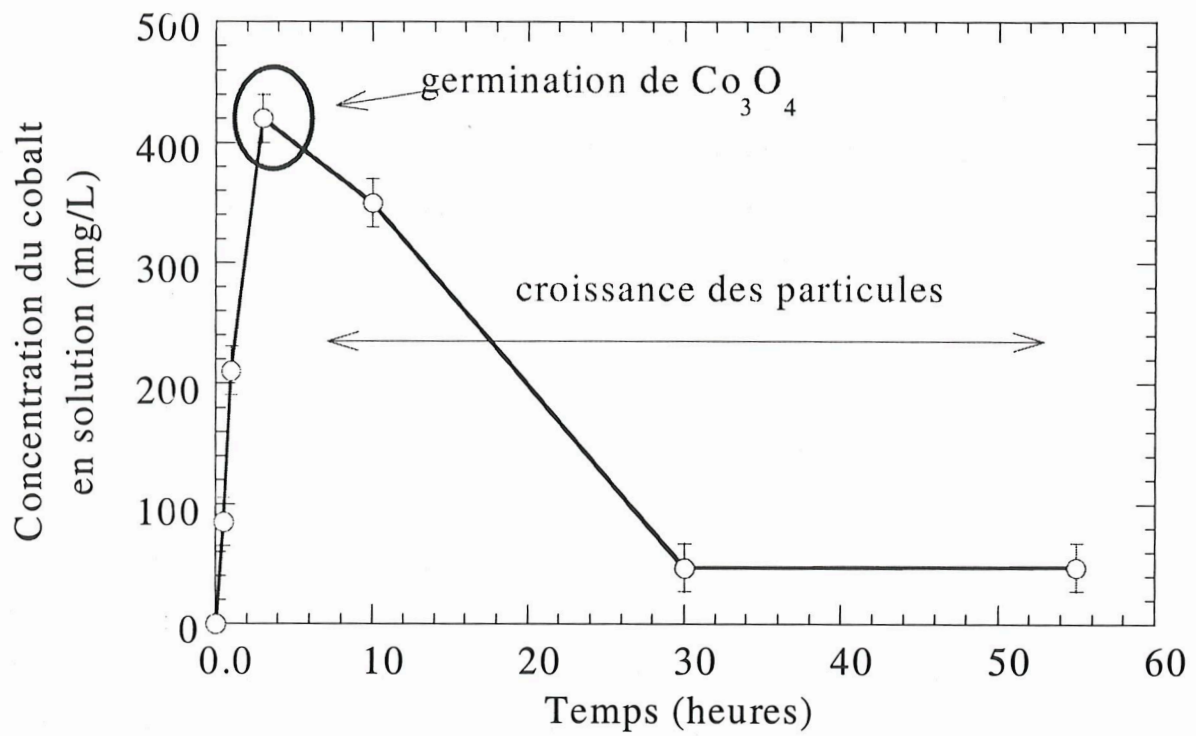


Figure B.I.13 : Evolution de la concentration du cobalt en solution au cours de la formation de Co_3O_4 dans KOH 5 N à 110°C .

B.I.4.c. Conclusion

En conclusion, il est possible d'obtenir la phase Co_3O_4 par traitement de Co(OH)_2 dans la potasse 5 N, la cinétique variant de quelques heures à plusieurs semaines dans le domaine de température exploré (20°C - 110°C). Il est donc possible de former l'oxyde Co_3O_4 à une température inférieure à 80°C contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature. Pour une température supérieure à 100°C , la phase Co_3O_4 est directement formée par un mécanisme via la solution, les ions dicobaltites solubles s'oxydant spontanément pour former la phase spinelle. De plus, la phase CoOOH peut elle-même évoluer vers Co_3O_4 et être le produit intermédiaire de la réaction $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$, notamment pour les plus faibles températures ($<100^\circ\text{C}$).

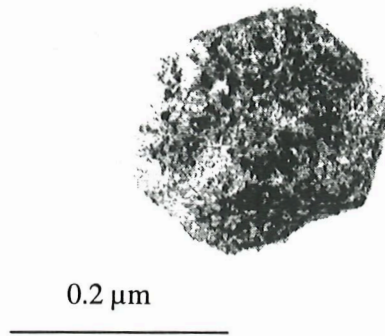
B.I.5. $\text{CoOOH} \rightarrow \text{Co(OH)}_2$

L'étude chimique de la réduction de l'oxyhydroxyde en hydroxyde n'a pas abouti. Le traitement de CoOOH par le borohydrure de sodium (-1.240 V vs. ENH) à 10°C montre que cette phase est parfaitement stable dans ce milieu, contrairement aux hydroxydes de nickel [46]. Des essais à l'autoclave sous atmosphère d'hydrogène (80 bars) et une température de 20°C dans KOH concentré (5 N) ont été entrepris à partir de la phase CoOOH mosaïque (**Fig. B.I.14**). La formation de l'hydroxyde de cobalt ou du cobalt métallique n'a pas eu lieu dans ces conditions. Après 7 jours de traitement, la phase recueillie reste la phase CoOOH . Aucune réduction à l'état solide n'a eu lieu. Nous pouvons cependant remarquer une modification de la texture de la matière sur le contour extérieur de la particule. Il est fort possible que l'on assiste à une réorganisation de la matière. Malheureusement, la cinétique du processus est si lente que nous n'avons pas pu poursuivre ces expériences.

B.I.6. Conclusion

&

(a)



(b)

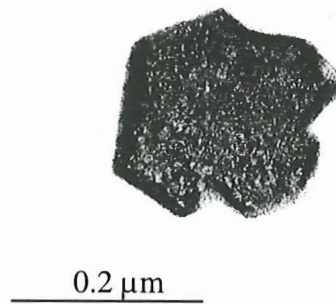


Figure B.I.14 : Cliché de particule représentative de l'ensemble de l'échantillon en Microscopie Electronique à Transmission de (a) la phase précurseur β -CoOOH de texture mosaïque et (b) phase CoOOH obtenue après traitement sous hydrogène 80 bars, température ambiante et dans KOH 5N après 7 jours de traitement.

L'étude du système $\text{Co(OH)}_2/\text{CoOOH}/\text{Co}_3\text{O}_4$ par la voie chimique a permis de démontrer qu'il était possible d'obtenir Co_3O_4 à partir de Co(OH)_2 ou de CoOOH à relativement basse température simplement par un stockage au contact de l'électrolyte (KOH 5 N).

Le mécanisme de la réaction $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoOOH}$ et les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyhydroxyde de cobalt semblent être gouvernées par la cinétique. Par voie chimique, il est donc possible de contrôler la texture du matériau et de faire varier le degré d'oxydation final en jouant sur le type d'agent oxydant. Par voie électrochimique, il devrait être possible de contrôler de la même manière la morphologie de CoOOH en jouant sur les conditions cinétiques, c'est-à-dire sur les régimes appliqués.

B.II. Etude électrochimique

B.II.1. Première charge, oxydation

La procédure utilisée pour la préparation des électrodes positives (Co(OH)_2 + carbone Super P) est décrite dans l'annexe. L'électrode positive contient en moyenne 24 mg de matière active, sur la base d'un électron échangé pour l'hydroxyde de cobalt UM à 288 mAh/g.

L'analyse par diffraction X montre clairement que l'on peut oxyder l'hydroxyde de cobalt en oxyhydroxyde CoOOH (**Fig. B.II.1**). Le diagramme obtenu en fin de charge pour un régime galvanostatique de C/10 (1 électron échangé en 10 h) est le même que celui de l'oxyhydroxyde préparé par oxydation en milieu alcalin sous pression d'oxygène. Le plateau observé à 0.86V en charge peut donc être attribué sans ambiguïté au couple redox $\text{Co(OH)}_2/\text{CoOOH}$.

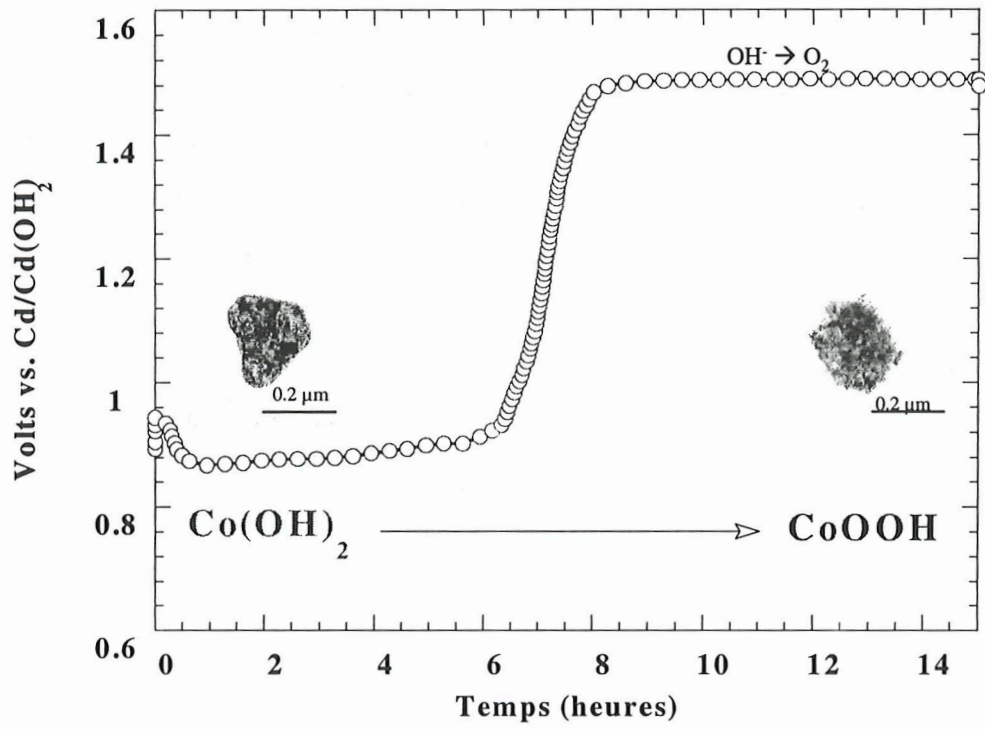


Figure B.II.1 : Evolution du potentiel au cours de la première charge d'une électrode à hydroxyde de cobalt pour un régime galvanostatique de C/10, dans KOH 5N, et clichés MET correspondant à la phase de départ et à la phase CoOOH obtenue en fin de charge.

La **Figure B.II.2** présente l'évolution du potentiel au cours d'une première charge pour différents régimes. Nous pouvons observer le quasi-plateau dont le potentiel varie de 0.85 à 0.95 V associé à une capacité variant de 0.8 à 1.1 électrons par atome de cobalt lorsque le régime de charge imposé augmente. L'augmentation du potentiel de demi-charge avec le régime est due à une plus forte polarisation. Par contre, nous verrons par la suite que l'augmentation significative de la capacité avec le régime se retrouve lors de la décharge et peut très bien s'expliquer sur la base de considérations texturales.

L'étude par diffraction des rayons X (**Fig. B.II.3**) indique que les phases obtenues en fin de charge correspondent aux phases type β -CoOOH qui peuvent être indexées dans le système rhomboédrique R-3m avec les paramètres de maille suivants : $a = 2.857 \text{ \AA}$ et $c = 13.266 \text{ \AA}$ [23]. La diminution de la largeur des raies de diffraction suggère une augmentation de la cristallinité avec un régime de charge lent; cet indice laisse présager des textures différentes et donc un mécanisme différent tout comme ce qui a été préalablement démontré au cours de l'étude chimique. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude en Microscopie Electronique à Transmission des phases CoOOH obtenues en fin de charge.

Lorsque le régime est rapide (C/2), la texture de l'oxyhydroxyde peut cette fois être comparée à celle de l'échantillon obtenu par oxydation chimique avec NaClO (**Fig. II.B.4 a-c**), suggérant que ce régime rapide ne permet pas la dissolution et se trouve associé à un mécanisme d'oxydation purement à l'état solide.

Au régime de C/10, la phase β -CoOOH récupérée en fin de charge après séparation du support mousse par traitement aux ultrasons se caractérise par des images en fond clair semblables à celles de l'hydroxyde préparé dans les conditions hydrothermales. Les deux oxyhydroxydes présentent exactement la même texture (**Fig. B.II.4 g-i**). Les plaquettes ne sont plus parfaitement hexagonales, les contours sont constitués de toutes petites cristallites que l'on parvient à peine à visualiser, tandis que la partie interne est mosaïque. Un régime de charge de C/10 semble donc correspondre à la même cinétique d'oxydation que l'oxygène sous 20 bars de pression, avec un mécanisme mixte état solide/passage en solution. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par les analyses de l'électrolyte effectuées en absorption atomique au cours de la charge, qui montrent que le cobalt en solution atteint un maximum de 12 mg/L à la mi-charge. Ce chiffre est à comparer à la valeur de 50 mg/L issue des mesures de solubilité: on peut

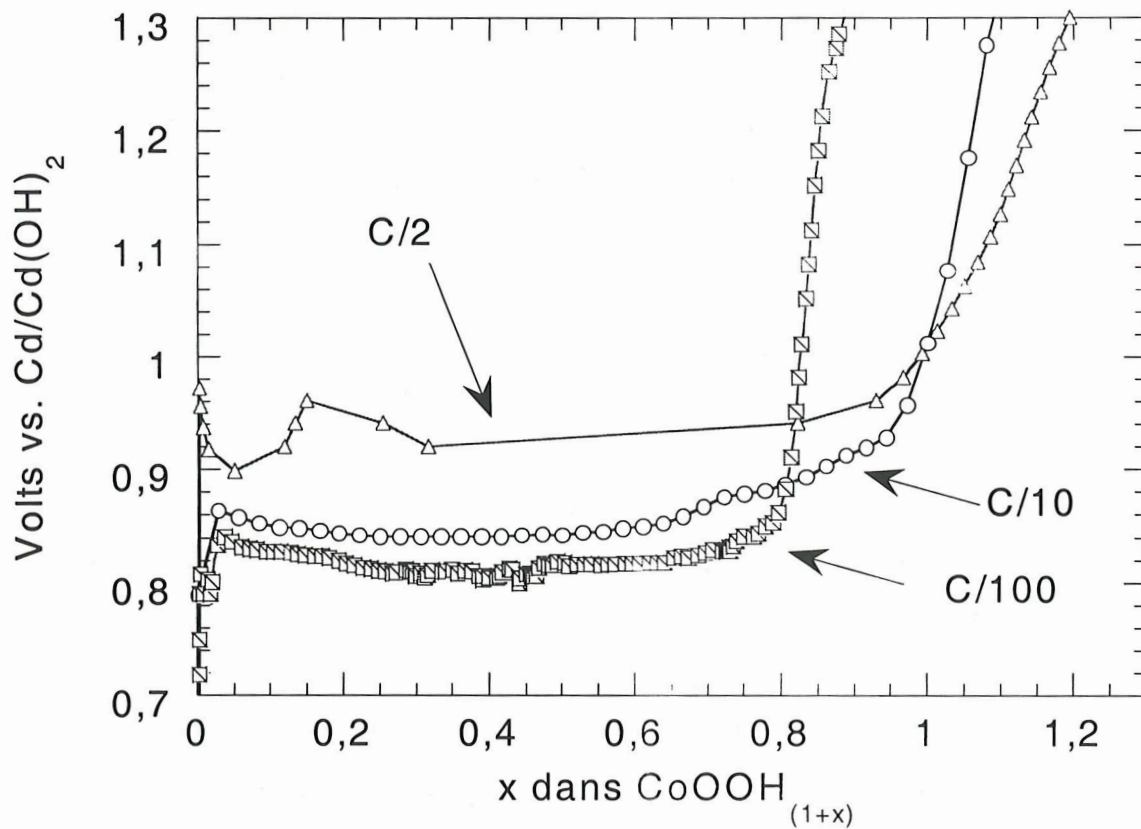


Figure B.II.2 : Evolution du potentiel en fonction la charge au cours de la première charge d'une électrode à hydroxyde de cobalt pour différents régimes (C/2, C/10, C/100) (masse de matière active : 24 mg, capacité théorique de 288 mAh/g)

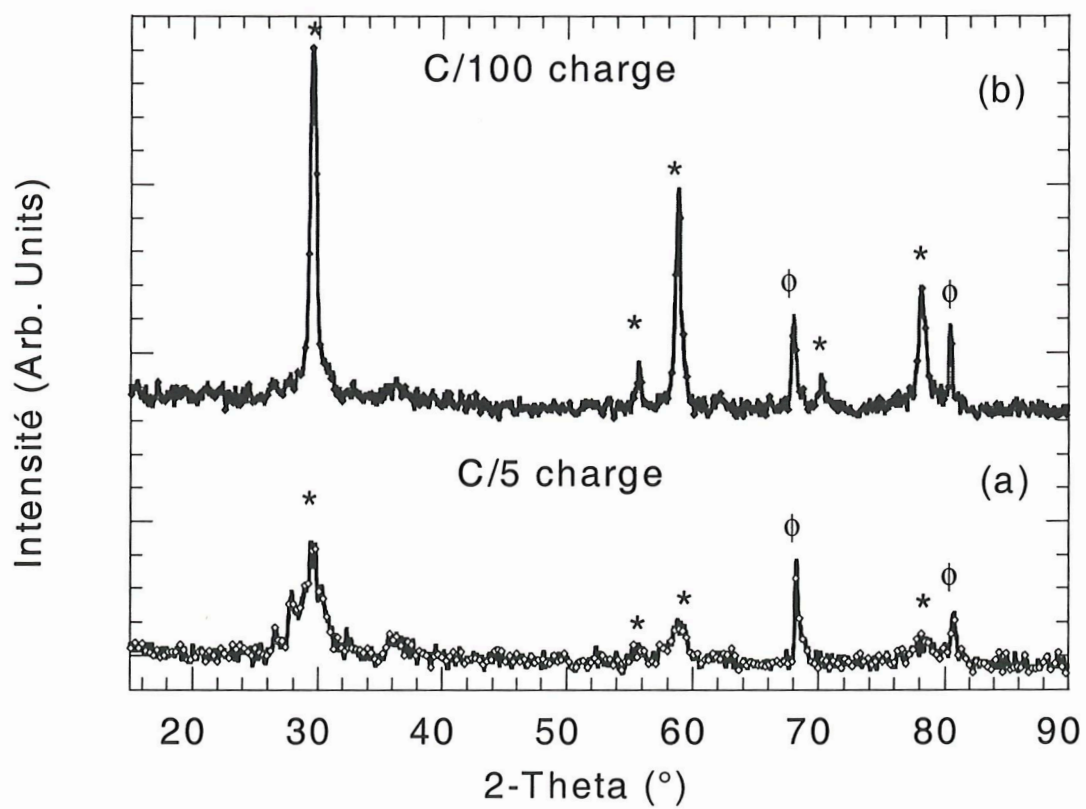


Figure B.II.3 : Diagramme DRX de la phase CoOOH obtenue en fin de charge pour un régime de

(a) C/5

(b) C/100

φ : mousse de Ni⁰ utilisée comme collecteur de courant.

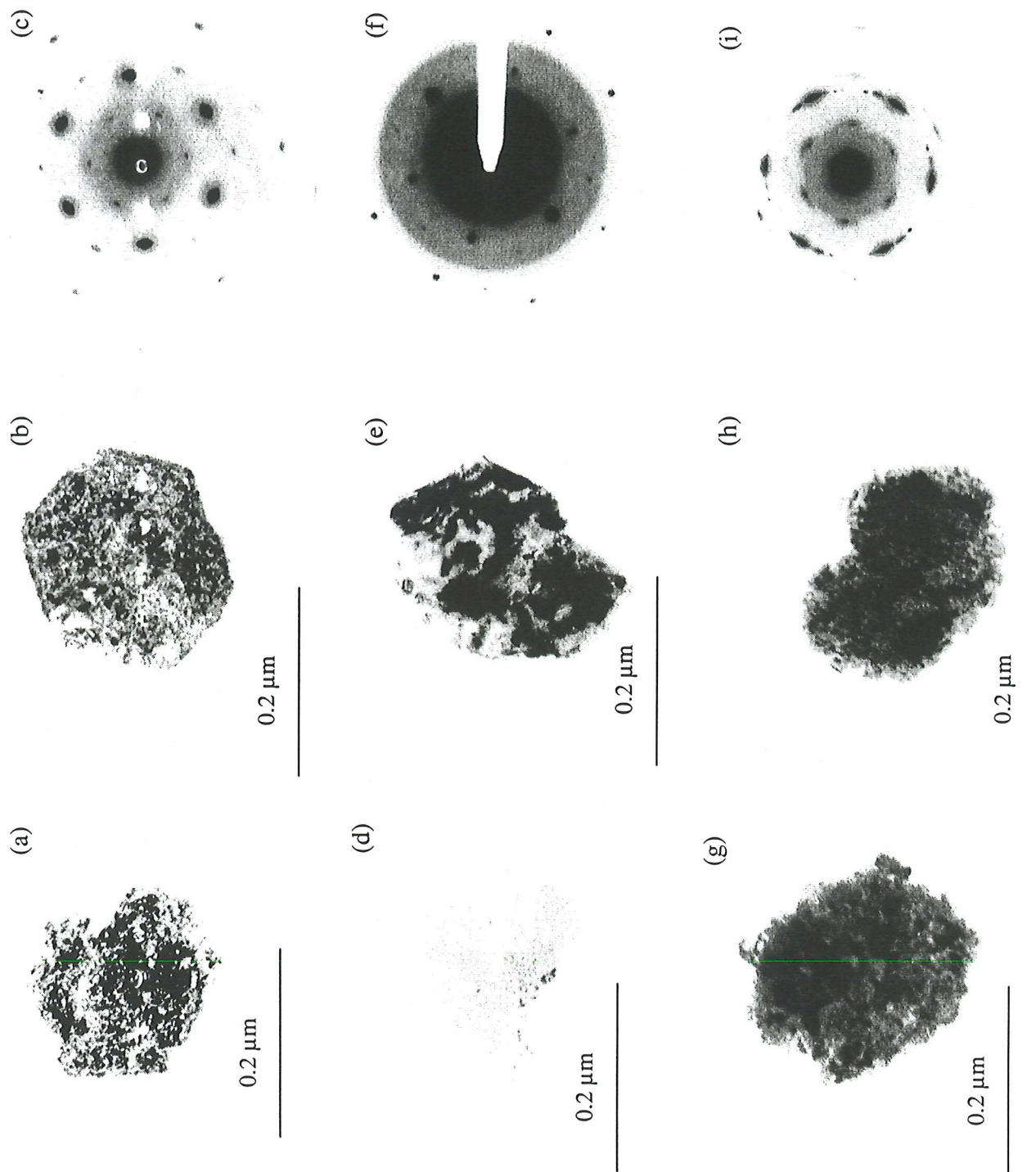


Figure B.II.4: Comparaison des clichés de Microscopie Electronique à Transmission de CoOOH préparé chimiquement et électrochimiquement et clichés de diffraction électronique correspondant:

β -CoOOH' mosaïque obtenu par NaClO; (b) par un régime de C/2 et (c) diffraction électronique correspondante

β -CoOOH monolithe obtenu par précipitation directe de $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ (d) un régime de C/100 et (e) diffraction électronique (f)

β -CoOOH mixte obtenue dans des conditions hydrothermales (g) un régime de C/10 (h) et cliché de diffraction électronique correspondante (i)

conclure que seule une partie du cobalt passe en solution, le reste étant oxydé à l'état solide.

Par contre, la phase CoOOH obtenue après une charge à un régime lent (C/100, **Fig. B.II.4.d-f**) présente une texture monolithe proche de celle obtenue chimiquement à partir de complexes en solution. L'aspect ponctuel des taches de diffraction électronique est cohérent avec la faible largeur des raies de diffraction des rayons X, caractéristique d'un composé de texture monolithique.

Les différents mécanismes pouvant avoir lieu au cours de l'oxydation de Co(OH)_2 en CoOOH démontrés par l'étude chimique semblent donc également exister dans la cellule électrochimique. Nous verrons en B.III comment ces mécanismes peuvent être confirmés par une étude en mode galvanostatique et potentiodynamique intermittent.

En résumé, nous avons démontré (**Fig. B.II.4**) aussi bien par la chimie des solides que par l'électrochimie que le processus de cette réaction était contrôlé par la cinétique et que l'on pouvait directement choisir la texture, la conductivité du matériau CoOOH en choisissant de façon judicieuse le régime appliqué ou les conditions expérimentales. Désormais, nous avons à notre disposition un panel d'échantillons qui va nous permettre de faire le lien entre les caractéristiques texturales et électrochimiques. La question reste de savoir comment évoluent ces phases au cours de la décharge.

B.II.2. Première décharge/réduction

B.II.2.a. Avec un potentiel de coupure de 0.8 V vs. Cd/Cd(OH)₂

Dans un premier temps, nous avons étudié la décharge en cellule trois électrodes des deux matériaux de structure β - CoOOH préparés par voie chimique et caractérisés par les textures et les degrés d'oxydation du cobalt listés dans le **Tableau B.II.1** suivant.

Préparation de CoOOH et texture	Degré d'oxydation moyen du cobalt	NEE entre 1.3 V et 0.9 V vs. Cd/Cd(OH) ₂
Solution –monolithe- CoOOH	3.0	0.0

NaClO - mosaïque - CoOOH'	3.15	0.07
------------------------------	------	------

Tableau B.II.1: relation entre le degré d'oxydation des phases préparées chimiquement et l'amplitude du palier redox entre 1.3 et 0.9 V.

Les capacités enregistrées entre 1.3 et 0.9 V (**Fig. B.II.5.a**) montrent qu'il existe une corrélation entre le degré d'oxydation moyen du cobalt dans la phase de départ (dox) et le Nombre total d'Electrons Echangés par atome de cobalt (NEE): on trouve $\text{NEE} \sim \text{dox} - 3$. Ce résultat, bien que basé sur seulement deux points expérimentaux, signifie que le phénomène redox impliqué dans ce domaine de potentiel correspond à la réduction du cobalt tétravalent en cobalt trivalent sans aucune modification de la structure du matériau, comme en témoignent les diagrammes DRX qui restent inchangés (**Fig B.II.6.a**). Il faut ici noter que la proportion en cobalt (IV) reste faible ; Amatucci et al. [47] avaient mis en évidence un déplacement des raies de diffraction X lors de la formation in situ de l'oxyde CoO_2 après délithiation de LiCoO_2 avec, par conséquent, des taux en cobalt (IV) nettement supérieurs. L'existence d'un domaine monophasé est corroborée par la variation continue de la courbe électrochimique. Gautier [12] avait déjà mis en évidence ce phénomène en réduisant électrochimiquement une phase de type $\gamma(\text{III})$ préparée à partir d'un précurseur céramique $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$. La phase γ présentait un degré d'oxydation élevé (3.4) et en décharge, se réduisait sur un pseudo-plateau situé aux environs de 0.0 V vs. Hg/HgO soit 1 V vs. Cd/Cd(OH)_2 ; la phase obtenue en fin de décharge était la phase β - CoOOH . Il semble donc que la réduction $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ait toujours lieu au voisinage de 1 V, que le type structural de la phase oxydée soit, β , γ ou corresponde au composé sodé $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$. Pour les réactions d'insertion, on sait que le potentiel dépend à la fois de la nature des sites d'insertion du cation (ici H^+ ou Na^+) dans la matrice hôte considérée (contribution ionique) et du niveau d'insertion des électrons dans la bande de Fermi de la structure du matériau (contribution électronique). Les phases β - CoOOH , γ - CoOOH et $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ ont toutes des structures lamellaires (feuillet MO_6) avec des empilements de type P3 (**Fig. B.II.7**), ce qui signifie que le cation inséré en position interlamellaire se trouve à priori dans des sites prismatiques. Cependant, les études structurales et infrarouges révèlent des différences d'un composé à l'autre. Dans la phase β - CoOOH , du fait de l'existence de ponts O-H-O parfaitement symétriques, le proton est situé non pas au centre du prisme mais au milieu des arêtes. Dans le cas des phases γ - CoOOH et

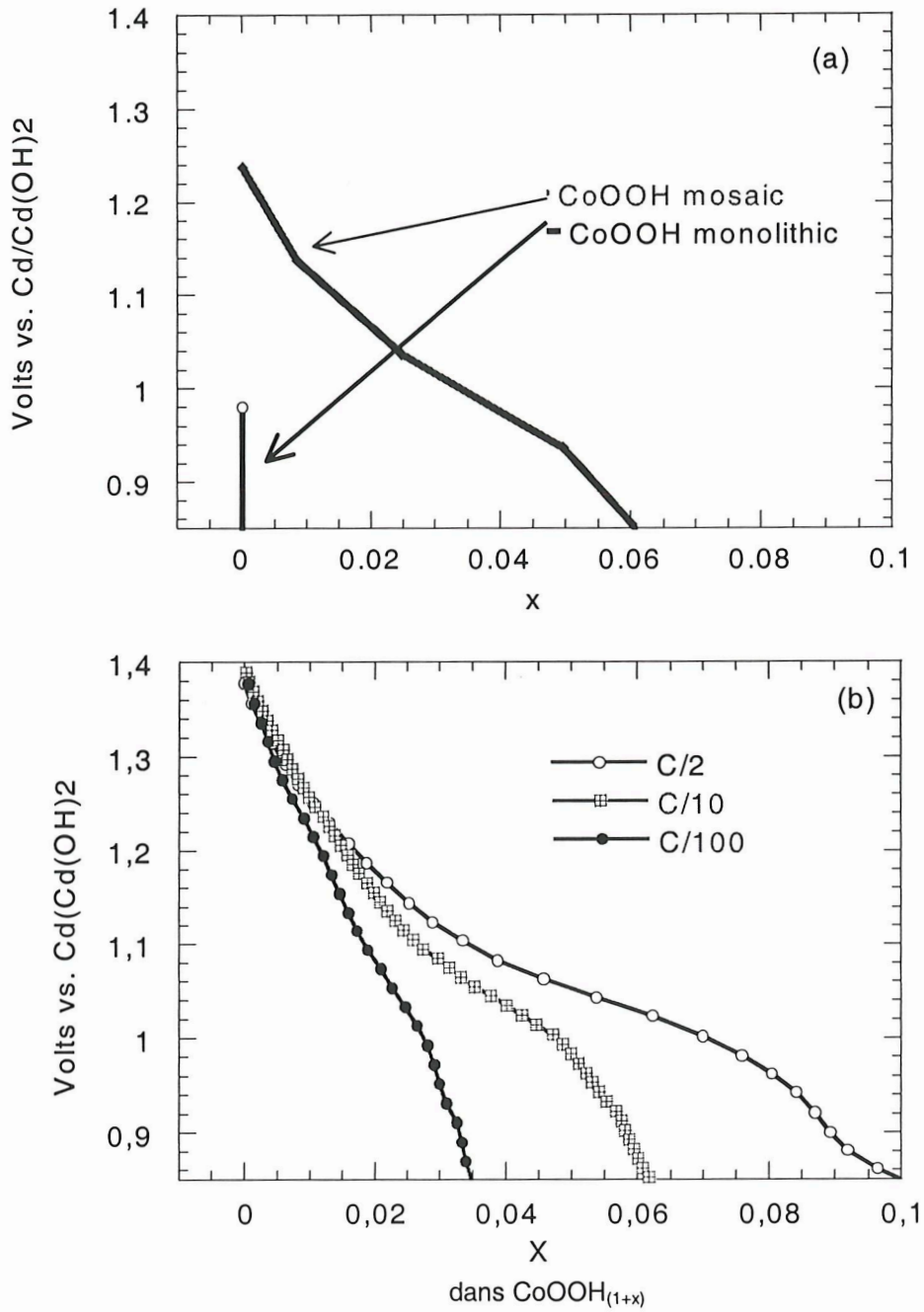


Figure B.II.5 : Evolution du potentiel au cours de la décharge d'une électrode à hydroxyde de cobalt

- (a) Décharge (C/10) des phases CoOOH préparées chimiquement
- (b) Décharge (C/10) des phases CoOOH préparées électrochimiquement par divers régimes de charge. (masse de matière active : 24 mg, fenêtre de potentiel : 0.85-1.4 V)

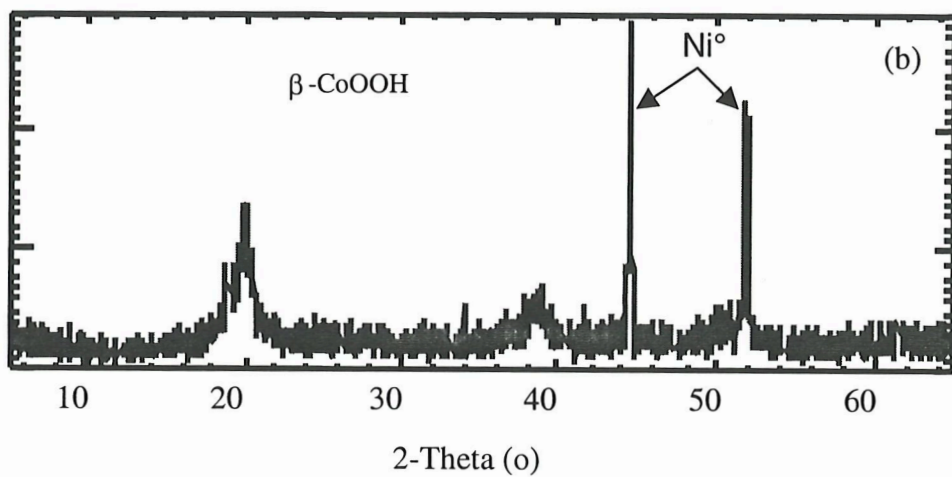
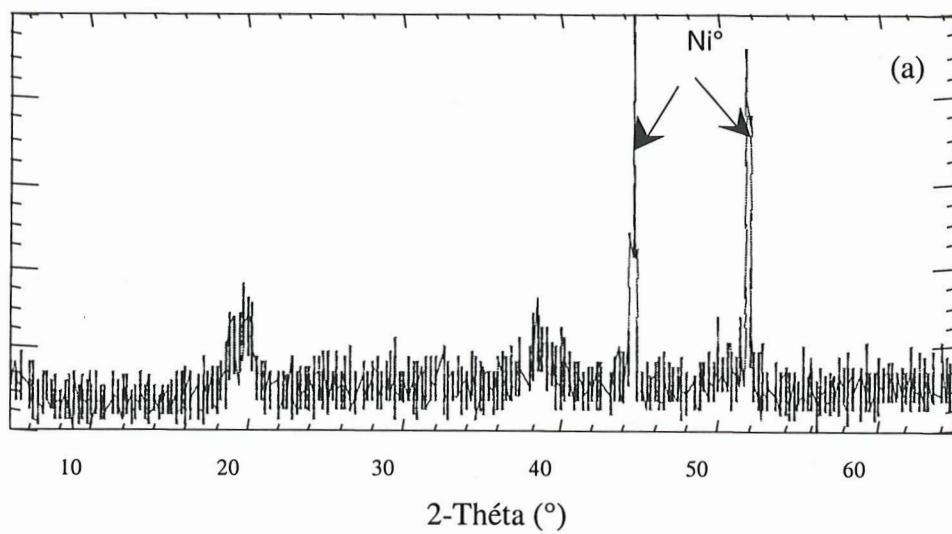


Figure B.II.6 : Diagrammes de diffraction des Rayons X

(a) en fin de charge : CoOOH

(b) après une décharge jusqu'à une tension de coupure de 0.8 V : CoOOH

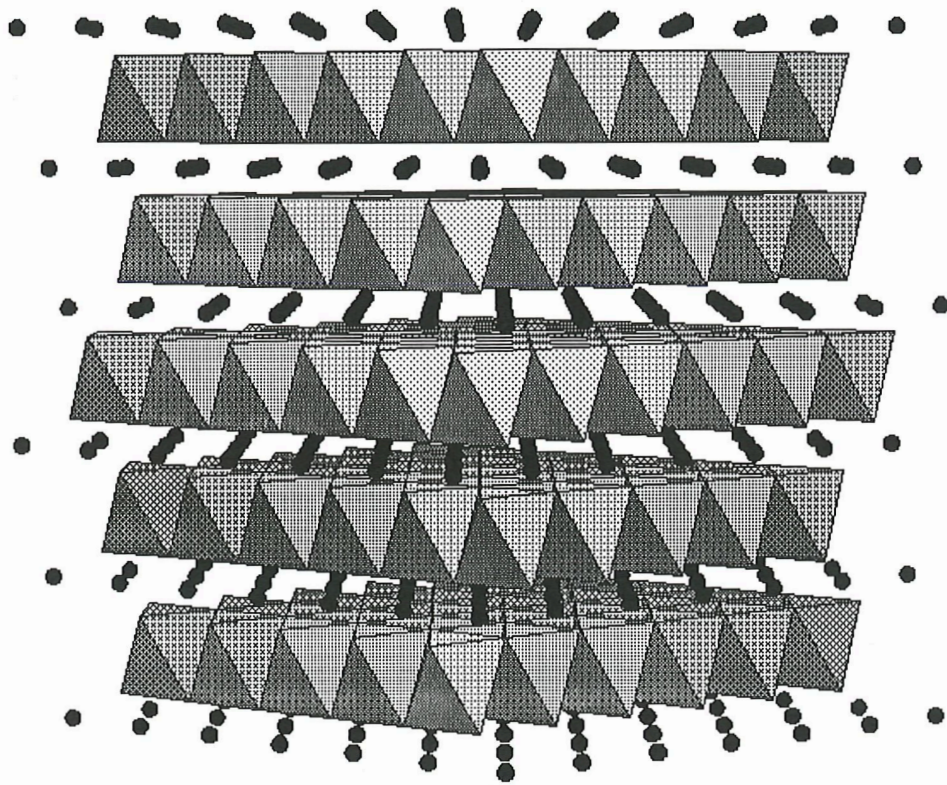


Figure B.II.7 : Schématisation des empilements type P3 caractéristiques des structures lamellaires type CoOOH , $\gamma\text{-NiOOH}$, LiCoO_2 (R-3m).

$\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, les cations insérés sont proches du centre du prisme mais du fait de la distance interfeuillelet différente (respectivement 5.48 Å et 6.85 Å) et de la nature différente du cation, l'interaction de l'espèce insérée avec la matrice hôte est variable. On s'attendrait donc à une modulation du potentiel, en raison d'une contribution ionique variable selon le précurseur. Le fait que les potentiels restent très voisins suggère que c'est la contribution électronique qui est dominante, les sites du cobalt tétravalent étant définis par les octaèdres MO_6 des feuillets de la même manière pour les trois phases, d'où un niveau de Fermi équivalent.

La réduction des ions Co^{4+} ayant été identifiée grâce à l'étude préliminaire des matériaux préparés par voie chimique, nous nous sommes intéressés aux courbes de décharge des phases oxydées électrochimiquement à différents régimes à partir du précurseur $\text{Co}(\text{OH})_2$. Nous avons vu précédemment qu'il était possible de faire varier le degré d'oxydation de l'oxyhydroxyde formé en jouant sur la cinétique de la réaction d'oxydation. Ainsi, en accélérant les régimes de charge, on doit favoriser la présence des ions Co^{4+} dans le matériau à l'état oxydé, à condition de s'affranchir du mieux possible de la réaction parasite du dégagement d'oxygène. Nous avons donc effectué une série de charges aux régimes C/2, C/10, C/100 en utilisant un potentiel de coupure de 1.4 V pour éviter l'oxydation de l'électrolyte (**Fig. B.II.5.b**). La récupération des phases en fin de charge ne permet malheureusement pas de mesurer le degré d'oxydation avec suffisamment de précision pour identifier et comparer le taux de cobalt tétravalent en fonction du régime de charge. En revanche, les courbes de décharges montrent clairement que plus le régime de charge est rapide, plus la capacité sur le plateau à 0.9 V est élevée, en bon accord avec le rôle joué par la cinétique, et un processus redox de type $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$.

En conclusion, nous avons mis en évidence la possibilité de former in situ un oxyhydroxyde de cobalt conducteur par la présence des ions Co^{4+} en imposant un régime rapide. Au cours de la décharge, la réduction des ions tétravalents a lieu dans un domaine de potentiel compris entre 1.3 et 0.9 V.

Qu'advient-il si l'on poursuit la décharge vers des potentiels encore plus faibles ?

B.II.2.b. Avec un potentiel de coupure de 0.2 V

La **Figure B.II.8.a** présente une courbe de décharge à un régime de $C/10$ d'une électrode d'hydroxyde de cobalt préalablement chargée pendant 15 heures à un régime de $C/10$ dans KOH 5 N. Nous observons aux environs de 0.65 V le début d'une réduction atteignant une capacité correspondante à un NEE par atome de cobalt de 1 lorsque le potentiel atteint 0.2 V.

L'interprétation de ce phénomène redox se produisant à 0.65 V ne pose aucun problème. L'étude DRX ex situ (**Fig. B.II.8.b**) montre le passage de la phase oxydée CoOOH à la phase réduite $\beta\text{-Co(OH)}_2$ entre 0.8 V et à 0.2 V. Cependant, ce phénomène redox n'apparaît sur la courbe de décharge que si la cellule est préparée avec du carbone SP comme additif conducteur. Lorsque l'on utilise le graphite dans les mêmes proportions, la conductivité au sein de l'électrode positive est très médiocre puisque tous les grains de matière active ne sont pas enrobés par le graphite. La réaction redox correspondant à la réduction $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ se trouve alors repoussée vers le mur de l'hydrogène (réduction de l'électrolyte).

Pour étudier le mécanisme de cette transformation, nous avons utilisé une cellule contenant un excès d'électrolyte, afin de suivre l'évolution des espèces en solution par absorption atomique (décrite en annexe). L'évolution du cobalt en solution au cours du cyclage électrochimique est représentée sur la **Figure B.II.9**. Le pic de solubilité observé en cours de décharge à partir d'un potentiel de 0.65 V laisse présager un mécanisme via la solution pour la réduction de CoOOH en Co(OH)_2 . Par ailleurs, l'étude en microscopie électronique à balayage d'une électrode déchargée (**Fig. B.II.10**) montre clairement la présence de plaquettes parfaitement hexagonales principalement sur le collecteur de courant. Ces observations suggèrent que le cobalt dissout sous forme du complexe Co(OH)_4^{2-} migre en solution vers le pôle positif de la cellule et reprécipite par conséquent au voisinage de la mousse de nickel sous forme Co(OH)_2 . La comparaison des images de microscopie électronique à balayage d'une électrode déchargée à un régime de $C/20$ et une autre à un régime de $C/2$ nous permet de constater que dans le cas d'un régime rapide, la croissance des particules d'hydroxyde de cobalt est défavorisée par rapport à la nucléation. On observe en effet une multitude de petites plaquettes de Co(OH)_2 (diamètre moyen 1000 Å). Par contre, pour un régime de décharge plus lent ($C/20$), les plaquettes deviennent beaucoup plus grosses (diamètre moyen 1 µm).

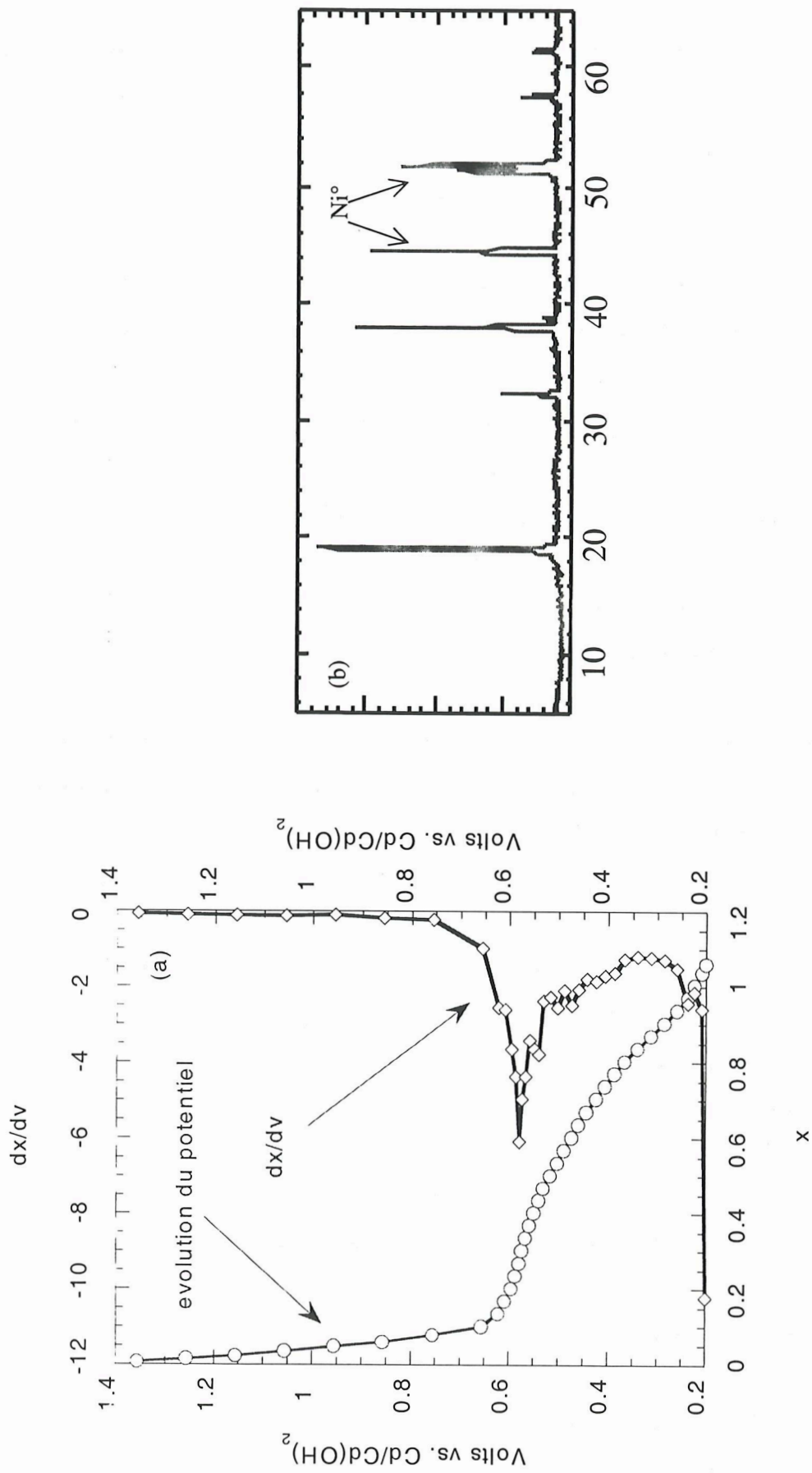


Figure B.II.8 : (a) Evolution du potentiel et capacité incrémentale dx/dv correspondante au cours de la décharge d'une électrode d'hydroxyde de cobalt préalablement chargée pendant 15h à un régime de C/10 dans KOH 5 N
 (b) Diagramme de diffraction des rayons X de la phase Co(OH)_2 obtenue en fin de décharge.

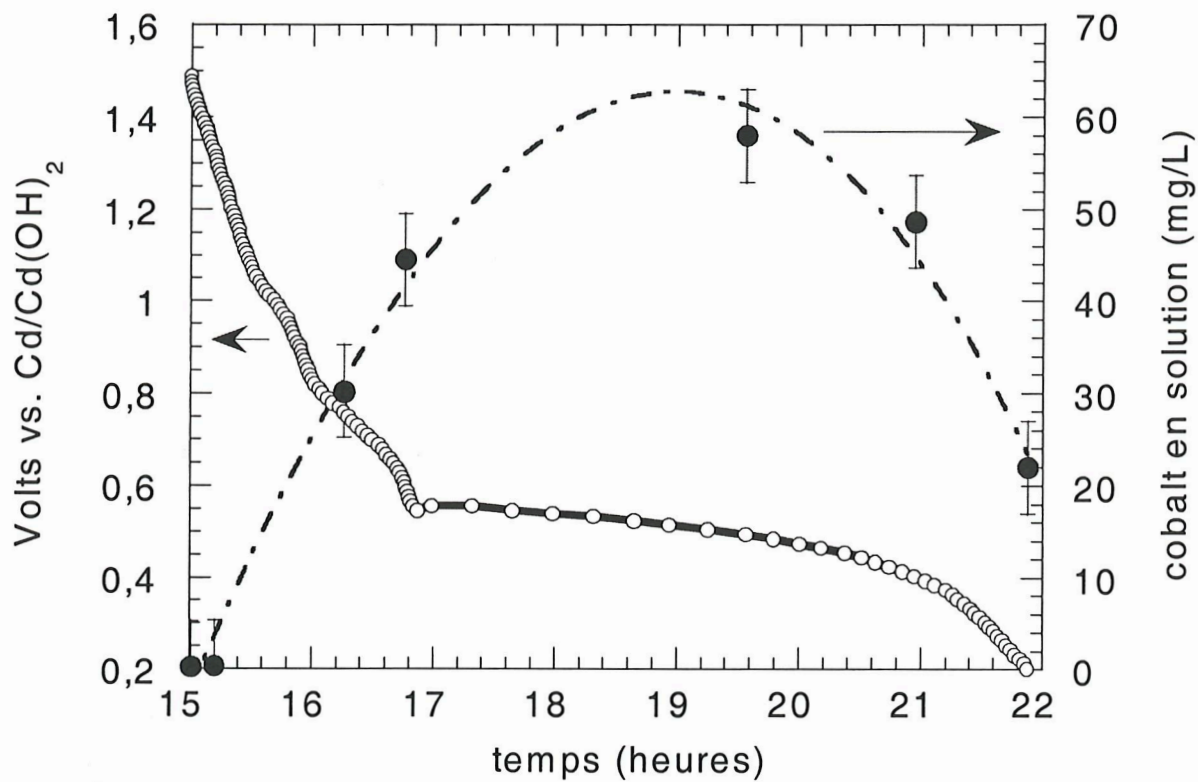


Figure B.II.9 : Evolution du potentiel et du cobalt en solution en fonction du temps a cours de la décharge à un régime galvanostatique de C/10 d'une électrode à hydroxyde de cobalt préalablement chargée pendant 15h à C/10 dans KOH 5N. (fenêtre de potentiel balayé : 1.5 à 0.2 V, 24 mg de matière active)

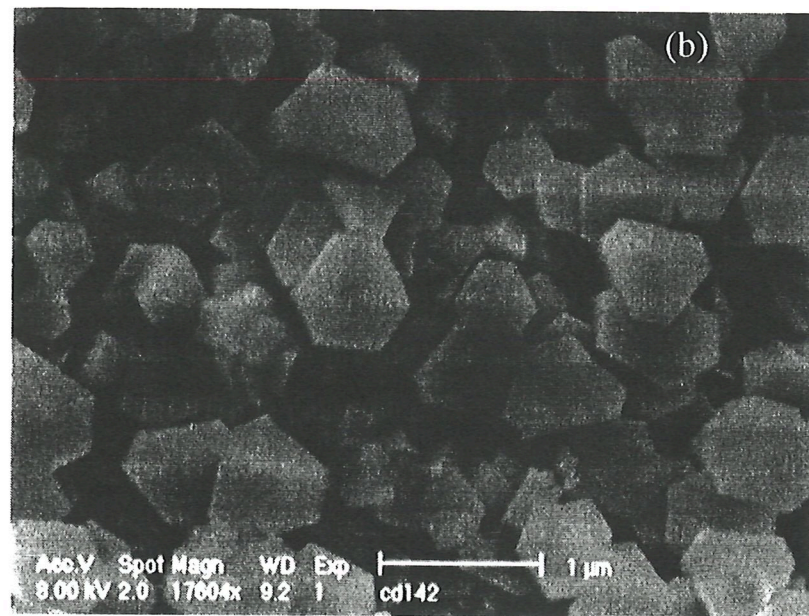
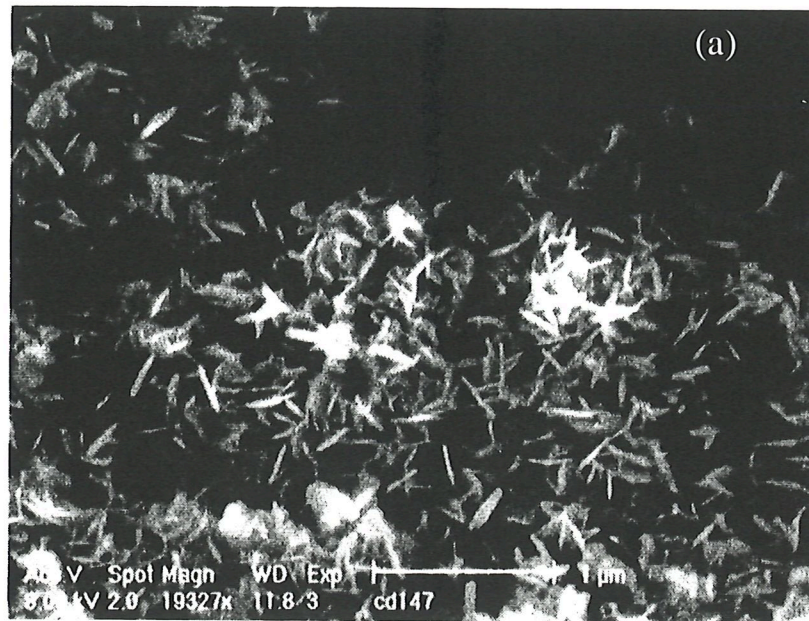


Figure B.II.10 : Cliché de Microscopie Electronique à Balayage d'une électrode en fin de décharge à 0.2 V. (a) après une décharge rapide à un régime galvanostatique de C/2 et (b) après une décharge à un régime galvanostatique de C/20. La charge appliquée avant la décharge est identique pour les deux cellules, équivalente à C/10, 10 h et les clichés sont pris sur le collecteur de courant, c'est-à-dire la mousse de nickel métallique.

B.II.3. Conclusion

En oxydant électrochimiquement un hydroxyde de cobalt, on peut former un oxyhydroxyde de cobalt de type structural β -CoOOH, dont la texture et le degré d'oxydation peuvent être modulés par le régime. Plus le régime est rapide, plus le processus d'oxydation à l'état solide est favorisé, ce qui permet de former davantage d'ions cobalt tétravalents dans le matériau, d'où une meilleure conductivité du matériau.

En décharge, deux niveaux de potentiel successifs ont été observés et identifiés.

- 1) 1 V : à la réduction du cobalt (IV) en cobalt (III);
- 2) 0.6 V : la réduction de β -CoOOH (Co^{3+}) en Co(OH)_2 (Co^{2+}).

Là encore, les régimes imposés ont beaucoup d'importance. Pour la transformation 2), plus le régime de décharge est lent, plus la taille des particules de l'hydroxyde est grande, ce qui est cohérent avec un phénomène de dissolution recristallisation.

Tant pour la charge que pour la décharge, par des cyclages galvanostatiques classiques, nous avons donc pu mettre en évidence un certain nombre de transformations. Afin de déterminer les potentiels d'équilibre et d'élucider plus finement les mécanismes, nous avons mis en œuvre des techniques en mode galvanostatique et potentiostatique intermittent (GITT et PITT).

B.III. Etude électrochimique des transformations $\text{Co(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{CoOOH}$ en mode PITT et GITT

L'étude de la réaction $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoOOH}$ par la chimie nous a permis de mettre en évidence certains mécanismes. Par l'étude de la texture des phases obtenues nous

avons pu établir une similitude entre les mécanismes démontrés par étude chimique et ceux pouvant se produire au sein de l'électrode. Nous avons donc cherché à confirmer par PITT les mécanismes d'oxydation de Co(OH)_2 .

Le principe et les avantages des techniques galvanostatique et potentiodynamique intermittentes sont décrites en annexe [48-54].

B.III.1. Détermination du potentiel d'équilibre de la réaction $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoOOH}$

La méthode la plus classique pour mesurer le potentiel d'équilibre d'une réaction électrochimique est le cyclage en mode galvanostatique intermittent. Cette technique consiste à alterner des périodes de courant imposé et des périodes de circuit-ouvert pendant lesquelles le potentiel sera mesuré. Nous avons donc appliqué des interruptions de courant au cours de la charge de l'électrode à hydroxyde de cobalt. La durée de ces interruptions est fixée par la variation du potentiel qui doit devenir inférieure à quelques mV par heure.

La **Figure B.III.1** présente l'évolution du potentiel au cours de l'oxydation de l'électrode. Les périodes de relaxation du courant (courant imposé nul) sont suffisamment longues pour stabiliser le système au potentiel d'équilibre.

Le potentiel d'équilibre de la réaction de Co(OH)_2 en CoOOH est de 0.72 V.

B.III.2. Détermination du potentiel d'équilibre de la réaction $\text{CoOOH} \rightarrow \text{Co(OH)}_2$

Le chronoampérogramme obtenu en décharge met en évidence la réaction biphasique qui débute, d'après la courbe $i=f(t)$ au potentiel d'équilibre de 0.67 V (**Fig. B.III.2**). La mesure du potentiel d'équilibre est faite de la manière suivante : on joint les points expérimentaux de la réponse en courant obtenus en fin de palier que l'on extrapole à courant nul. Le potentiel d'équilibre de la réaction est le potentiel correspondant au courant nul extrapolé. La méthode n'est exacte que si le courant est constant sur la fin de chaque palier de potentiel, ce qui est la signature d'une cinétique de transformation

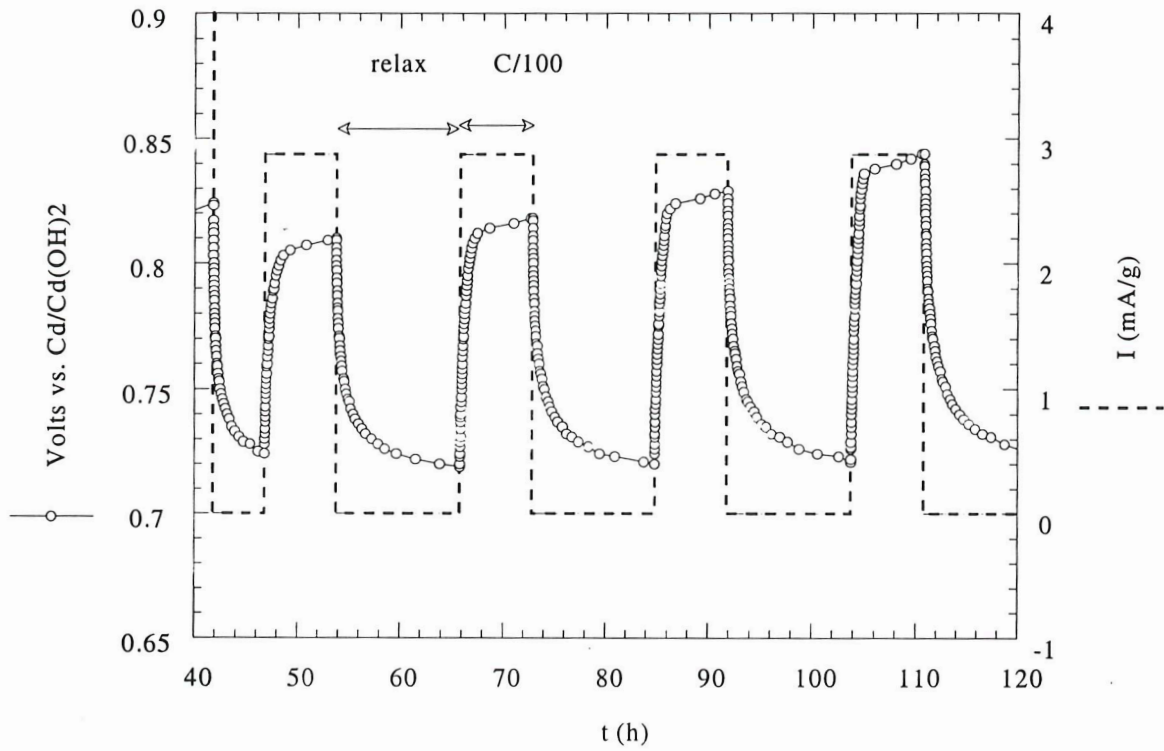


Figure B.III.1 : Evolution du potentiel au cours de l'oxydation de Co(OH)_2 en régime galvanostatique intermittent avec une limitation en temps (GITT), 6 h sous courant et 12 h en circuit ouvert.

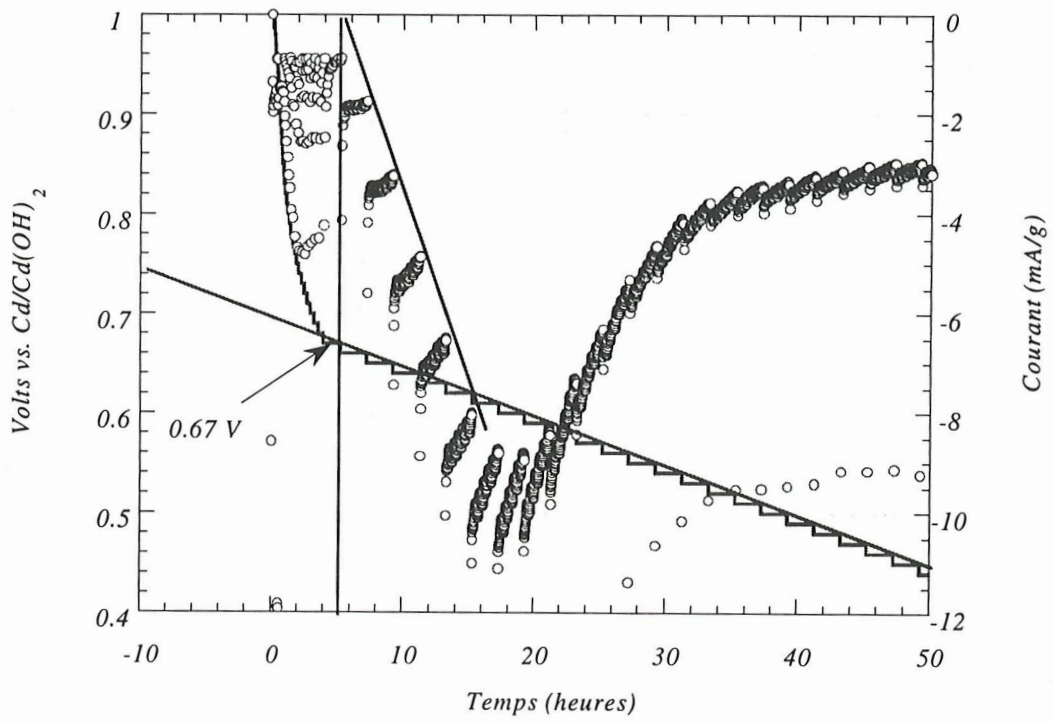


Figure B.III.2 : Evolution du chronoampérogramme au cours de la décharge d'un oxyhydroxyde de cobalt.

contrôlée par la surtension, donc par un terme de type mobilité de l'interface; on a le droit à ce moment de faire une extrapolation linéaire. Ce qui n'est pas le cas ici et 0.67 V est donc une valeur sous estimée.

B.III.3. Etude de l'oxydation en mode potentiodynamique intermittent

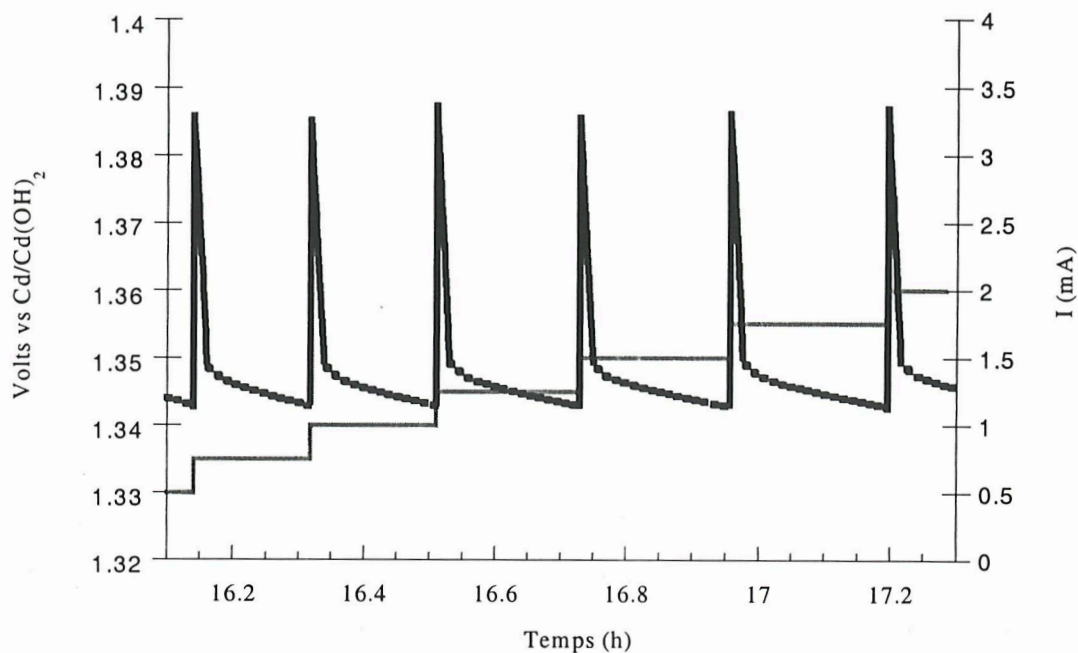
On applique au système des pas de potentiel limités à la fois en temps et en courant pour une plage de potentiel défini (PITT). Pour chaque saut de potentiel la réponse en courant est enregistrée jusqu'à ce que le courant atteigne une valeur limite définie proche de l'équilibre thermodynamique (c'est-à-dire I proche de 0, expérimentalement I_{limite} correspond à un courant pour un régime de C/300).

Les équations qui régissent les formes des chronoampérogrammes enregistrés sont données en annexe. Nous rappelons ici les différents cas de figures qui peuvent se présenter pour faciliter la compréhension des résultats qui vont suivre concernant la réaction $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoOOH}$.

Dans le cas d'une solution solide, nous pouvons expérimentalement retrouver l'équation de Nernst (1) suivante, avec x représentant la composition :

$$E = E^\circ - \frac{k \cdot T}{e} \cdot \ln \frac{x}{1-x} \quad (1)$$

L'évolution du courant en fonction du temps pour un potentiel donné suit les lois de diffusion de Fick avec aux temps courts une évolution de type équation de Cottrell $I = f(t)^{-1/2}$; ces équations sont détaillées en Annexe.



Chronoampérogramme obtenu au cours d'une réaction d'oxydation de type monophasique.

Cas des systèmes biphasiques

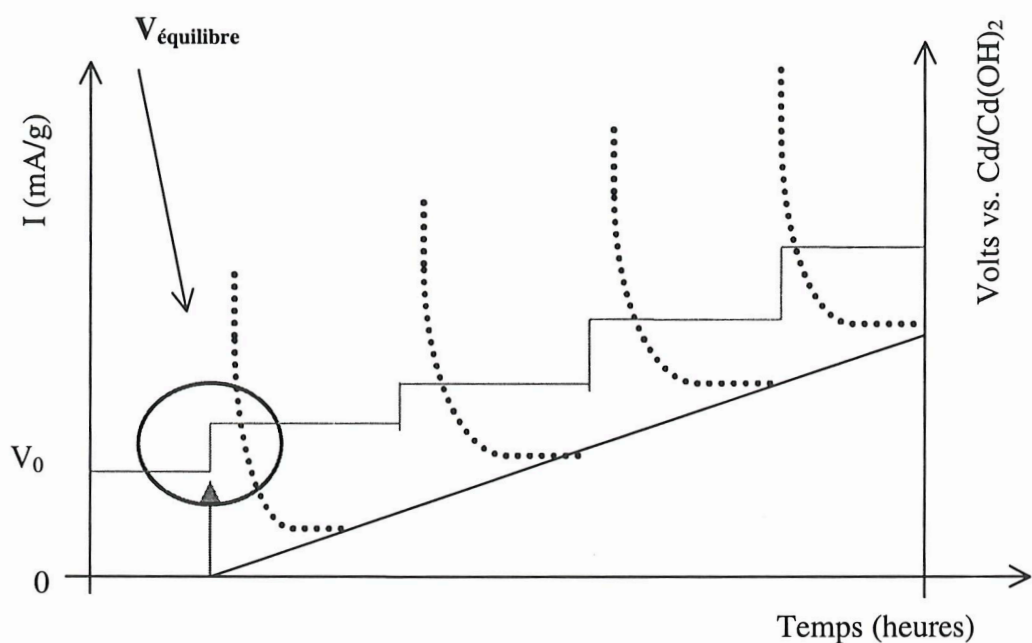
Dans ce cas où le courant est déterminé par la mobilité de l'interface, il est proportionnel à la surtension par rapport au potentiel d'équilibre :

$$I \propto \mu_i * S^{a\beta} * (E - E^0)$$

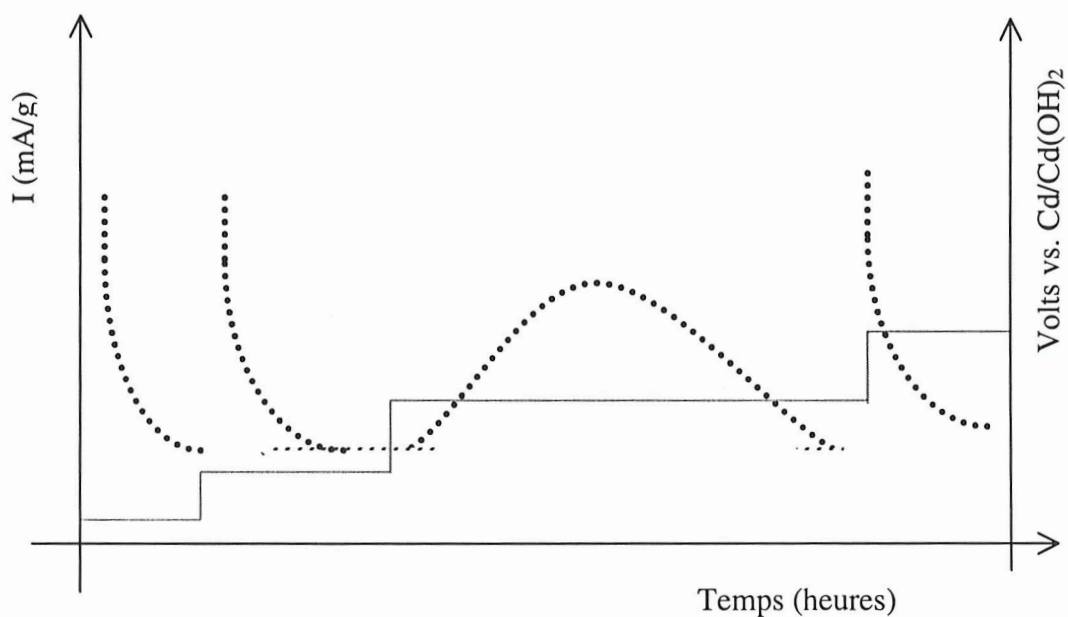
avec μ pouvant être la mobilité de l'interface, i. e. la mobilité du front de phase, S la surface de l'interface et $(E - E^0)$ la force motrice, la « driving force » de la réaction.

Nous pouvons alors envisager deux cas :

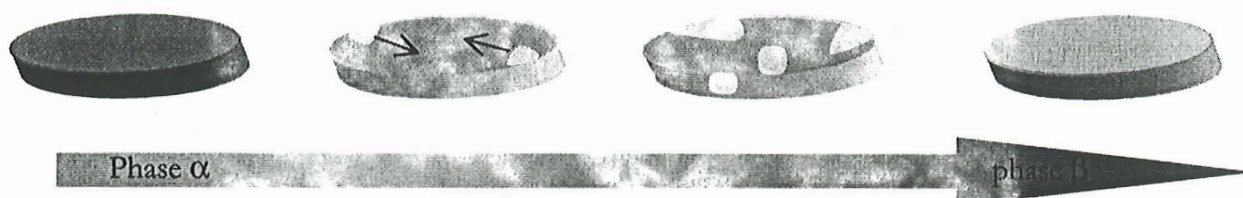
Lorsque la progression de la réaction est limitée par la mobilité de l'interface, si on limite les pas de potentiels en temps, après une rapide récupération du courant capacitif au saut de potentiel, le courant tend vers une valeur constante, proportionnelle à la surtension ; $I \propto \mu_i * (E - E^0)$. L'extrapolation du potentiel à courant nul permet d'approcher le potentiel d'équilibre de la réaction biphasique. On observe les courbes expérimentales suivantes :



2) Lorsque c'est la nucléation de la phase β sur la phase α , la surface, l'aire de l'interface ou plus exactement la mobilité de la phase $\alpha \rightarrow \beta$ qui limite la réaction, on observe expérimentalement une variation de la réponse en courant à partir du potentiel V , juste supérieur au potentiel V^0 d'équilibre thermodynamique de la réaction.



Cette variation du courant est caractéristique d'une nucléation de β à partir de α , que ce soit dans le solide ou en solution avec, par conséquent, une limitation de la progression par la surface de la phase β formée [54]. Le courant dépend de l'aire de cette surface, ainsi, le schéma suivant rend compte de l'évolution possible de la nucléation dans le solide :



De la même manière, nous pouvons modéliser la croissance des grains après une nucléation en solution [53].

L'allure de la courbe en forme de cloche du chronoampérogramme est donc assimilée à la vague de la réaction biphasique $\alpha \rightarrow \beta$ limitée par la progression du front de phase [51]. En effet, pour amorcer la réaction, il faut exercer une pression, une « driving force » en imposant une surtension par rapport au potentiel d'équilibre, c'est-à-dire un gradient de concentration. Lorsque la surface de l'interface phase oxydée/phase réduite augmente, le flux J augmente. (J =Densité de courant ($\text{mol.m}^{-2}/\text{s}$)). En seconde partie de réaction, la surface diminue entraînant une diminution du flux.

Cette allure de chronoampérogramme caractéristique d'une électrocristallisation en solution ou dans le solide a déjà été observée dans le cas du système LiCoO_2 au cours de la réduction [55].

Application à la réaction d'oxydation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en CoOOH

Le chronoampérogramme obtenu lors de l'oxydation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ présente quatre zones distinctes (**Fig. B.III.3**) lorsque le courant limite choisi correspond à un régime de $C/300$. Une première zone entre 0.7 et 0.83 V où aucune réaction électrochimique ne se produit puisque la réponse en courant s'annule immédiatement après l'accélération. La deuxième zone correspond à un long palier (0.82 V) où l'on observe un chronoampérogramme en forme de cloche qui révèle la progression d'un front de phase pour la réaction biphasique $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoOOH}$. En effet, lorsque le courant étant passé

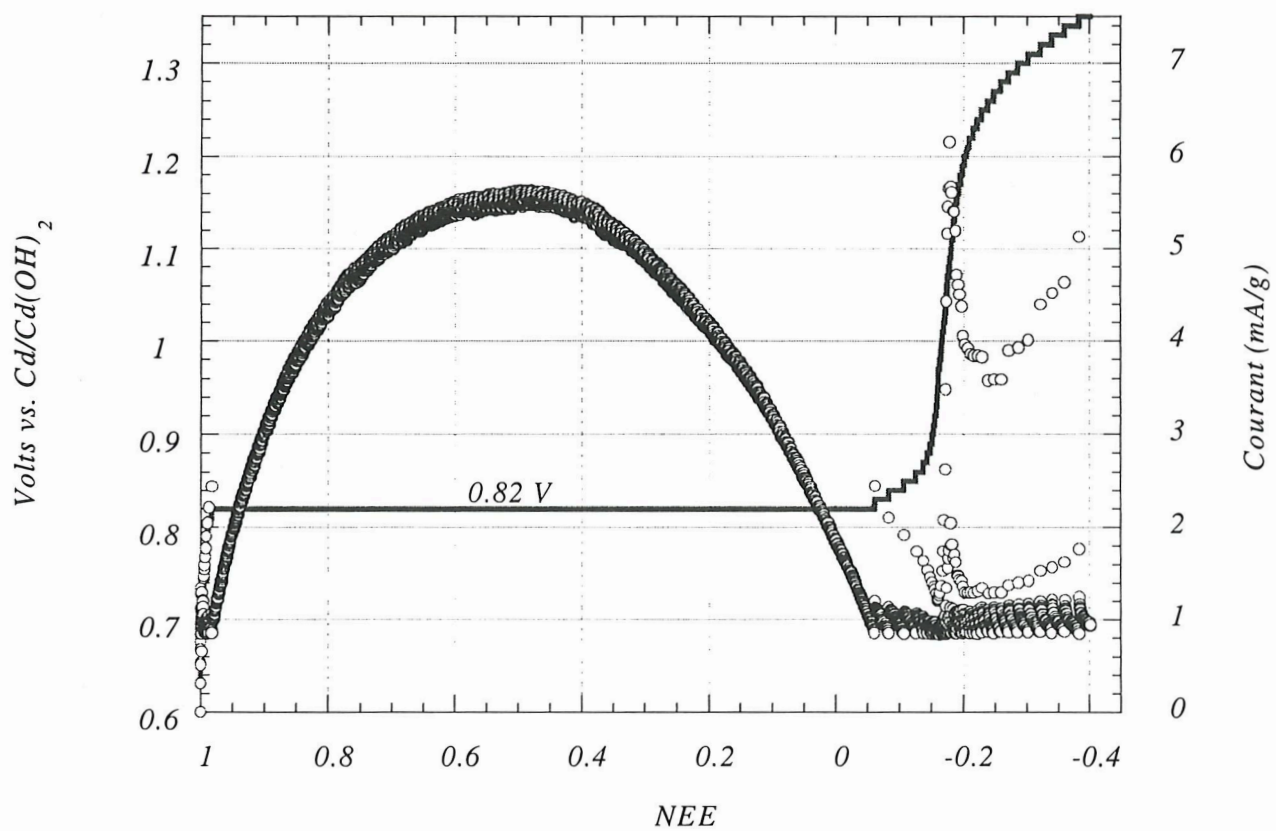
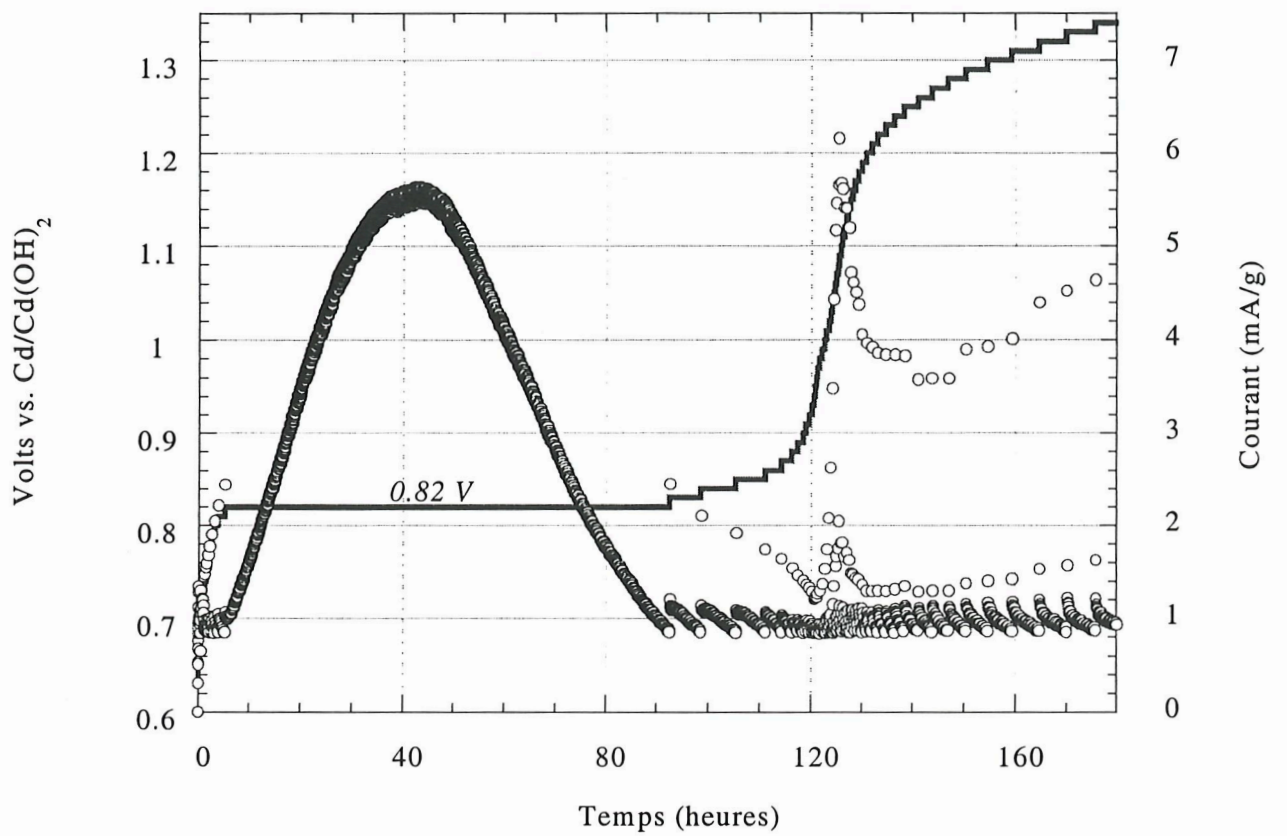


Figure B.III.3 : Chronoampérogrammes obtenus au cours de la première oxydation de Co(OH)_2 en CoOOH dans KOH 5 N pour un courant limite équivalent au régime de C/300 avec un saut de potentiel de 5 mV

par sa valeur maximale est revenu à sa valeur limite définie ($C/300$), un électron a été échangé. Une troisième zone entre 0.83 V et 1.22 V, où la réponse du système indique un processus monophasique. La phase CoOOH étant formée à ce stade, il est probable qu'il s'agit de l'oxydation dans de très faibles proportions du cobalt (III) en cobalt (IV). La dernière zone, attribuée à l'oxydation de l'électrolyte accompagnée du dégagement d'oxygène se produit au potentiel de 1.38 V vs. $\text{Cd}/\text{Cd(OH)}_2$ (non vue sur la **Figure B.III.3**).

Cette étude montre donc que la réaction qui nous intéresse se produit essentiellement sur un seul palier avec une allure générale du chronoampérogramme caractéristique d'une réaction biphasique avec une étape de nucléation. Cette information ne permet cependant pas de trancher entre ① une croissance des grains dans le cas d'une nucléation à partir de la solution ou ② une progression de l'aire de l'interface entre les deux phases dans le cas d'une réaction de nucléation en phase solide.

Pour tenter d'apporter une réponse à cette question, il nous a semblé intéressant de comparer le chronoampérogramme obtenu lors de l'oxydation d'une électrode d'hydroxyde de cobalt avec un courant limite équivalent pour différents régimes tout en conservant un pas de potentiel de 5 mV (**Fig. B.III.4**). Quel que soit le régime appliqué, la réponse en courant est la même, c'est-à-dire caractéristique d'une réaction biphasique.

Malheureusement, il nous a été impossible de distinguer entre une nucléation progressive ou instantanée d'après les équations établies par Sharifker et al. [53] dans le cas d'une électrocristallisation (Cf. Annexe). Les trois courbes présentées sont quasiment superposables quel que soit le régime appliqué, et ne nous permettent pas de distinguer entre l'hypothèse ① et ②. La réponse en courant $I=f(t)$ est probablement une distribution de fonctions liées à la distribution en taille des grains qui ne sont pas toujours homogènes. Il est, dans le cas d'une électrode composite, difficile d'exploiter la forme exacte de la réponse en courant.

Cependant, ces mesures nous permettent d'évaluer la valeur de la surtension nécessaire à l'amorce de la transformation $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoOOH}$, en fonction du régime de courant d'accélération imposé ($C/2$ - $C/500$). La **Figure B.III.5** reporte la dépendance du potentiel de palier sous débit en fonction du régime appliqué ainsi que le courant maximum obtenu en fonction du potentiel de la réaction pour un régime donné.

Nous observons dans les deux représentations des caractéristiques cinétiques du processus qu'il y a deux domaines bien distincts en dessus et en dessous d'un régime de

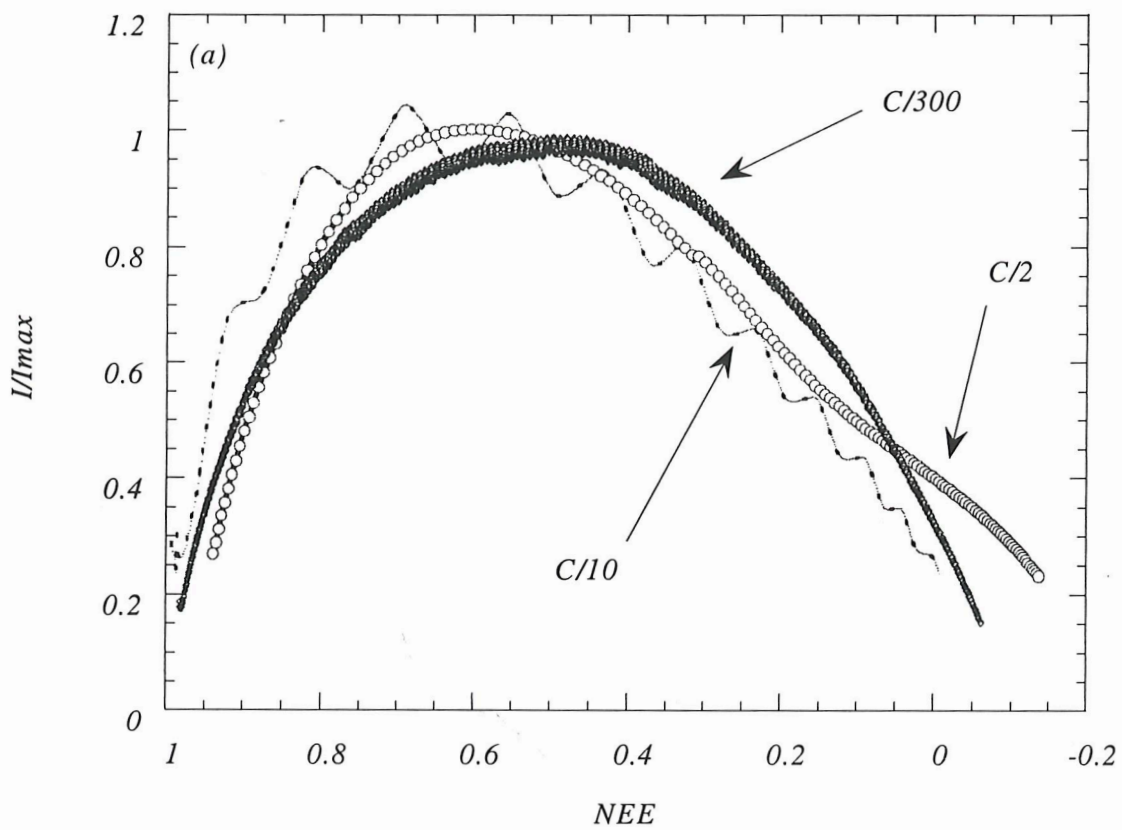


Figure B.III.4 : Etude de la réaction $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoOOH}$ en fonction du régime, allure de la réponse en courant normalisée à sa valeur maximum pour trois régimes. Les variations observées pour la réponse en courant lors du régime C/10 sont dues aux variations thermiques engendrées par la mise en marche de la climatisation.

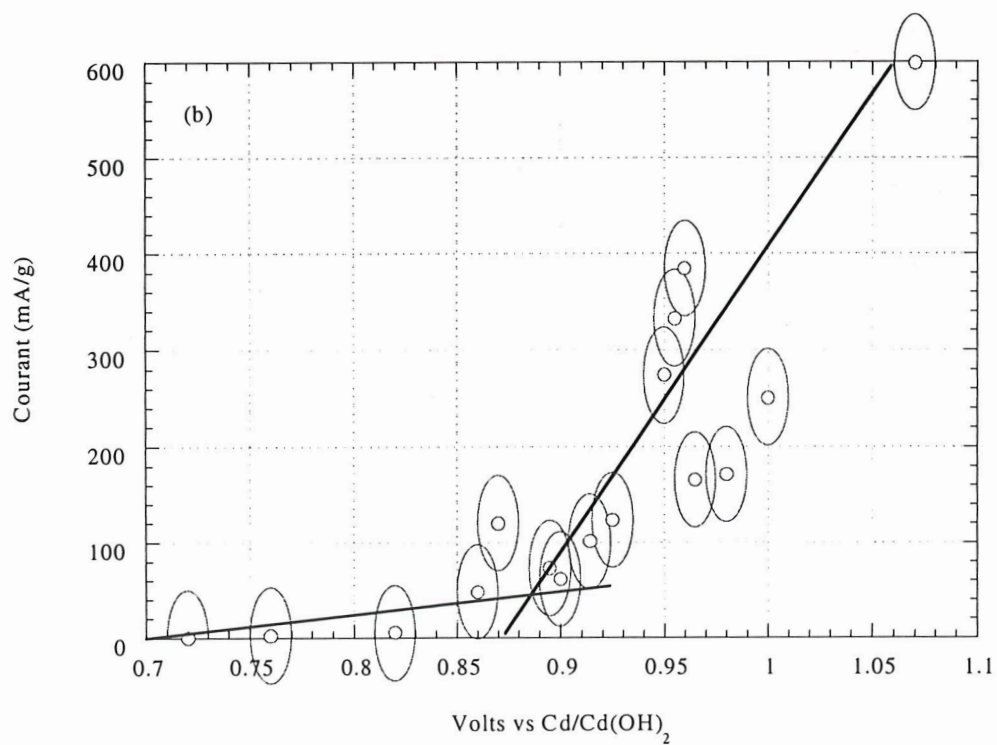
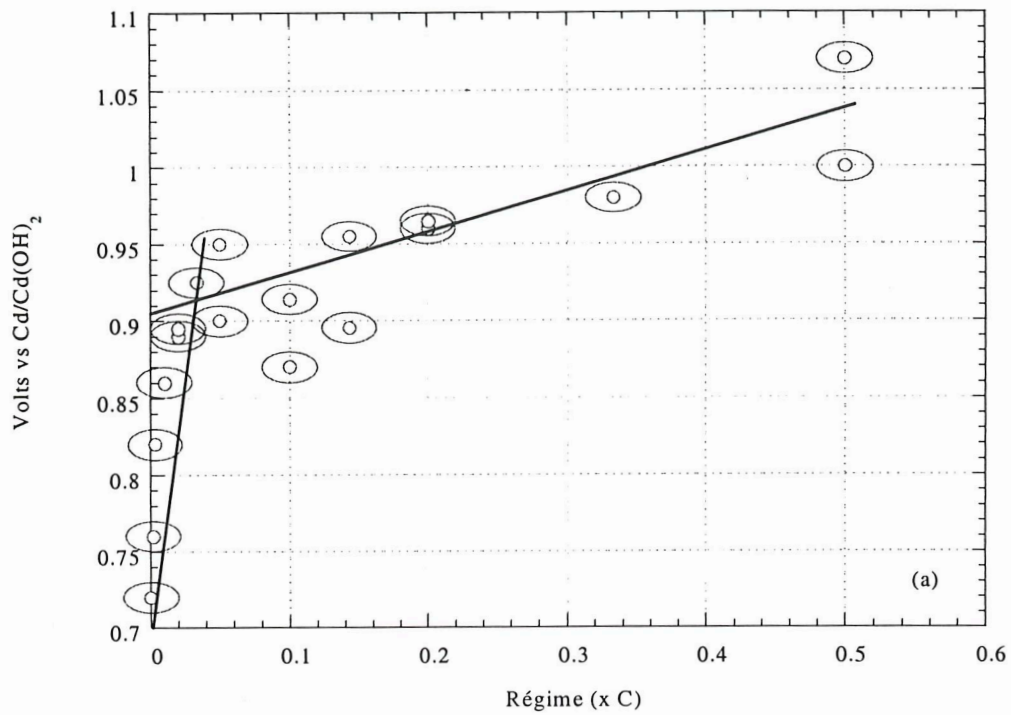


Figure B.III.5 : Exploitation de l'étude PITT de la réaction $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoOOH}$

- (a) Dépendance du potentiel pour lequel on observe le domaine biphasique en fonction du régime imposé par le courant limite.
- (b) Dépendance de la réponse en courant maximale pour le domaine biphasique en fonction du potentiel de la réaction.

l'ordre de C/50. Ceci nous conduit à dire que pour un régime imposé plus lent que C/50, c'est-à-dire 1 NEE en 2 jours, la transformation se fait par un processus de dissolution recristallisation. Tandis que pour un régime imposé plus fort que C/50, la transformation directe en phase solide prend le dessus, ce qui est corroboré par notre étude chimique précédente.

Dès lors, il est clair que deux types de mécanismes sont en compétition lors de la réaction d'oxydation $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoOOH}$. Le processus de réalisation de la transformation par chacun des mécanismes dépendra du régime imposé. Il faut ici noter que lors de l'étude par MET développée au chapitre B.II.1, nous avons observé une texture mixte pour un régime de C/10. En fait, le domaine de coexistence des deux mécanismes semble s'étaler pour une gamme de régime allant de C/10 à C/70.

En conclusion, ces résultats démontrent l'intérêt des mesures à la fois en PITT et chimique dans la détermination de mécanismes réactionnels aussi complexes.

B.III.4. Conclusion

Les études GITT et PITT ont permis non seulement de déterminer les valeurs des potentiels d'équilibre mais également de confirmer que deux mécanismes distincts étaient impliqués à la première charge selon que le régime était lent ou rapide. Il reste maintenant à étudier si ces phénomènes redox identifiés au premier cycle sont retrouvés au-delà du premier cycle.

B.IV. Evolution des courbes de charge-décharge lors du cyclage de l'hydroxyde de cobalt

Comme pour le premier cycle, deux seuils de coupure en décharge ont été testés, 0.8 et 0.2 V.

B.IV.1. Tension de coupure de 0.8 V vs. $\text{Cd}/\text{Cd(OH)}_2$

La **Figure B.IV.1** présente l'évolution du potentiel entre la fin de charge 1.4 V et la tension de coupure de 0.8 V pour une électrode à hydroxyde de cobalt (carbone SP) sur plusieurs cycles. Nous avons vu que dans cette gamme de potentiel, les phases en présence étaient des oxyhydroxydes de cobalt de type $\beta(\text{III})$. On constate une baisse significative entre le premier et le 27^{ème} cycle (-33%) de la capacité échangée entre 1.4 et 0.8 V, ce qui implique qu'au cours des premiers cycles la transition $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ est peu réversible. Pour expliquer ce comportement, on peut avancer l'hypothèse suivante: le cobalt (III) a une configuration électronique d^6 qui dans un environnement octaédrique s'échelonne en un niveau T_{2g} et un niveau E_g . Ce niveau T_{2g} serait complètement rempli dans le cas d'une configuration bas spin. Cette structure électronique conférerait donc à l'ion Co^{3+} un caractère fortement isolant. La réduction des ions Co^{4+} en Co^{3+} produirait donc un matériau CoOOH stœchiométrique, très stable, faiblement conducteur et donc difficilement réoxydable en cyclage.

En d'autres termes, la transformation $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ n'est pas ou peu réversible. D'un point de vue pratique, ce résultat indique qu'il vaut mieux éviter de décharger l'électrode de nickel au-delà d'un seuil de profondeur de décharge égal à 1 V lorsque l'additif est à base de cobalt. On risque sinon de réduire la conductivité au sein de la matière active en formant l'oxyhydroxyde de cobalt stœchiométrique CoOOH isolant.

B.IV.2. Tension de coupure de 0.2 V vs. $\text{Cd}/\text{Cd(OH)}_2$

Si on abaisse la tension de coupure de 0.8 V à 0.2 V, d'autres phénomènes apparaissent.

Sur la **Figure B.IV.2.a** est reportée l'évolution du nombre d'électrons échangés en cyclage pour un régime de C/5. En 15 cycles, la perte en capacité est drastique : on passe de 1 à 0.2 électrons échangés par atome de cobalt.

Il est possible d'expliquer ceci de la manière suivante: nous avons vu que lors de la réduction: $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ à 0.67 V, le cobalt reprécipite préférentiellement au niveau du collecteur. Il y a donc délocalisation de la matière active mais aussi croissance des plaquettes d'hydroxyde de cobalt en cyclage en raison des processus répétés de

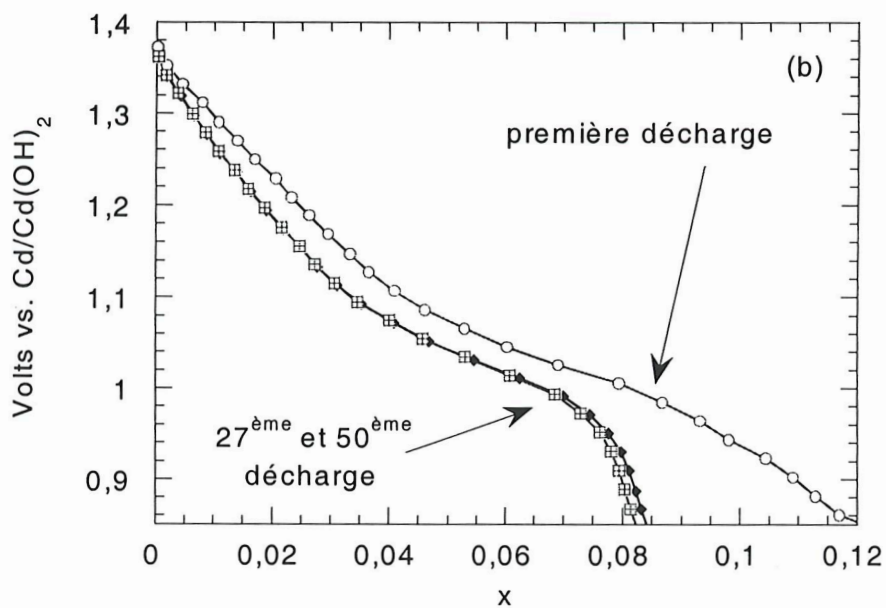
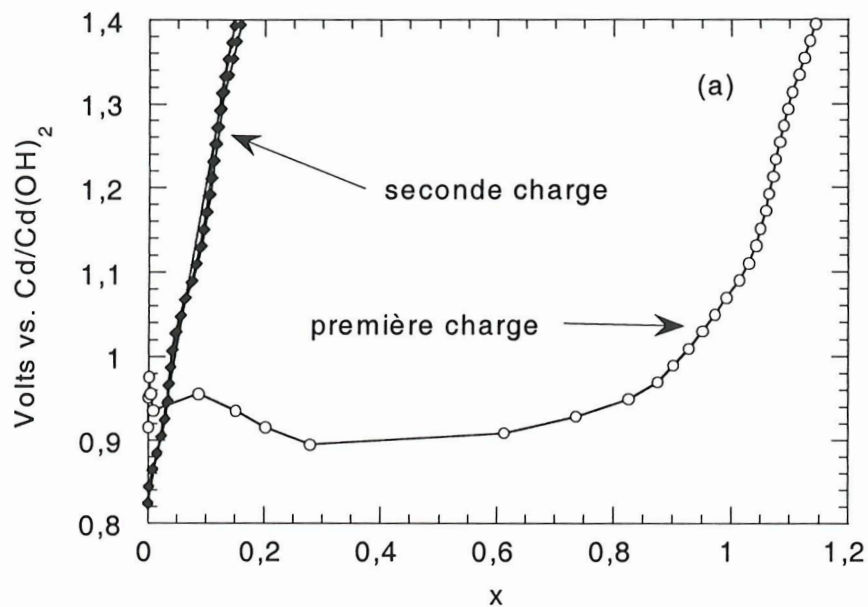


Figure B.IV.1 : Courbes potentiel en fonction de la capacité pour une électrode Co(OH)_2
 (a) la première et la seconde charge à un régime de $C/2$ avec une tension de coupure en fin de décharge de 0.8 V
 (b) la première, 27^{ème} et 50^{ème} décharges au régime de $C/2$

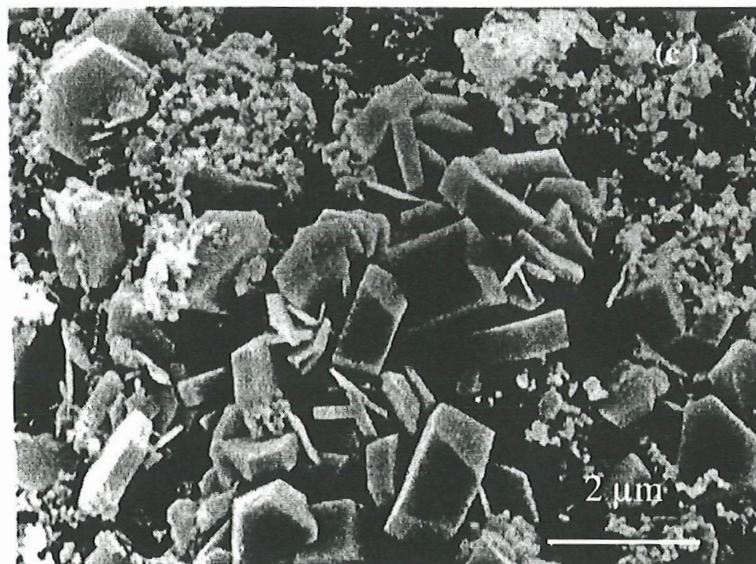
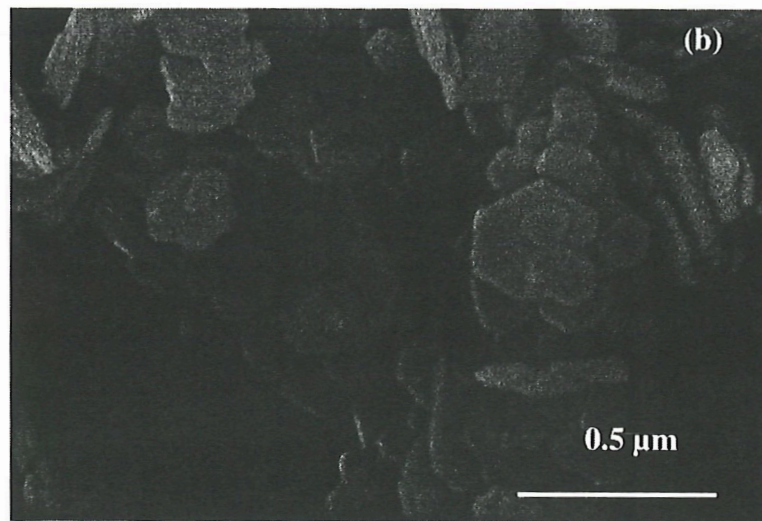
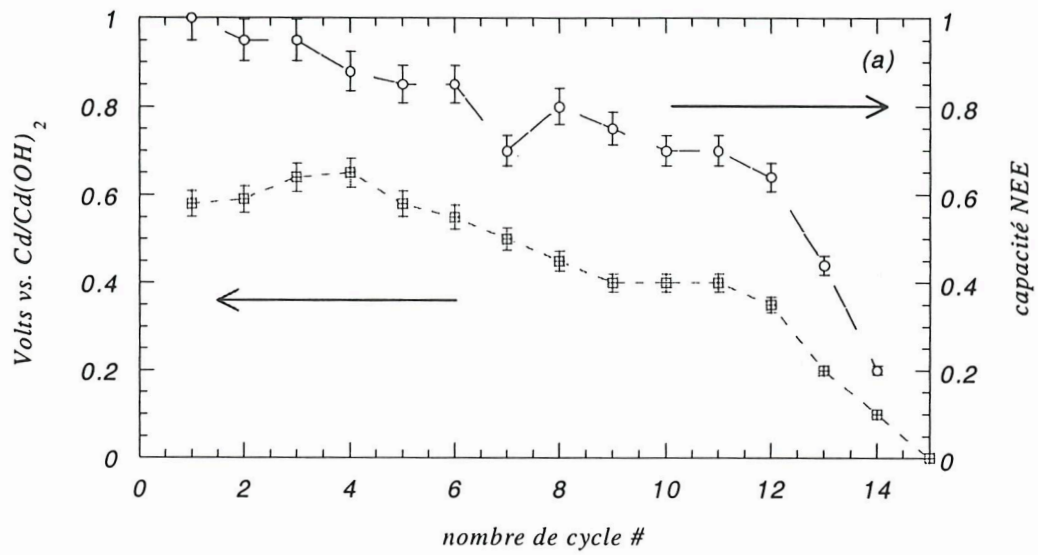


Figure B.IV.2 : (a) Evolution du potentiel et de la capacité en fonction du nombre de cycle au cours d'un cyclage jusqu'à 0.2 V

Etude en Microscopie Electronique à Balayage d'une électrode d'hydroxyde de cobalt

(b) particule de départ et (c) après 20 cycles.

dissolution-recristallisation (Fig. B.IV.2b et c). La réaction devient par conséquent de moins en moins aisée, d'où une plus forte polarisation au fur et à mesure du cyclage qui conduit à une baisse des rendements de charge-décharge.

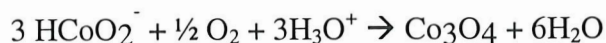
En conclusion, la stabilité des oxyhydroxydes de cobalt conducteurs formés en charge dépend du seuil de coupure appliqué au cours de la décharge. En deçà de 0.8 V, la phase devient stœchiométrique donc difficilement ré-oxydable. Une décharge en deçà de 0.67 V entraîne une délocalisation de la matière active vers le collecteur de courant du fait de la transformation de CoOOH en Co(OH)₂ qui passe en solution.

B.V. Conditions de cyclage particulières permettant la formation de Co₃O₄ ou de cobalt métallique

B.V.1. Formation de Co₃O₄

L'étude chimique du système Co(OH)₂/Co₃O₄/CoOOH a montré que la phase Co₃O₄ pouvait se former facilement si l'on privilégiait la dissolution du cobalt, en particulier en augmentant la température. Le problème est maintenant de savoir si de telles conditions peuvent être rencontrées lors du cyclage d'un accumulateur.

La littérature [38, 39] rapporte la présence de la phase Co₃O₄ au sein des électrodes à hydroxyde de nickel après de longues périodes de stockage ou de mise-sous-résistance. Selon les auteurs, le cobalt en solution pourrait se recombinaer à l'oxygène dégagé par l'oxydation de l'électrolyte pour former le spinelle Co₃O₄ selon la réaction suivante:



Au cours de l'étude du système Co(OH)₂/Co₃O₄ développée dans la partie B.I.4, nous avons vu que cette phase se formait via la solution d'autant plus facilement que la température était élevée. Une cellule électrochimique a donc été chargée très lentement

(C/700), afin de favoriser les phénomènes de dissolution et de croissance du matériau puis a été maintenue à potentiel constant (floating) pendant une centaine d'heures, au potentiel de dégagement de l'oxygène, ce qui s'accompagne généralement d'un échauffement de la cellule qui peut atteindre 70°C [56] (**Fig. B.V.1**). La **Figure B.V.1.b** présente le diagramme DRX de l'électrode après ce traitement. Les raies caractéristiques de la phase Co_3O_4 y sont. La formation du spinelle au sein des électrodes est possible dans ces conditions car le floating permet une dissolution dans l'électrolyte tout en élevant la température de la cellule, en raison du dégagement d'oxygène. Cette réaction s'accompagne de modifications texturales importantes et la taille des particules est beaucoup plus importante que celle du précurseur avant cyclage et rend difficile la réoxydation.

Il apparaît donc possible de former la phase spinelle Co_3O_4 au sein d'une électrode contenant l'hydroxyde de cobalt. Notons que cette phase est néfaste pour le fonctionnement de l'électrode de nickel. Elle est isolante et ne fournit aucune capacité, comme nous l'avons montré **Figure B.V.2**, vis à vis de l'insertion de protons.

B.V.2. Formation de cobalt métallique

Lorsqu'une électrode de ce type est laissée en circuit ouvert après avoir été déchargée profondément jusqu'à 0.2 V , le potentiel de la cellule diminue jusqu'à atteindre le potentiel naturel du nickel métallique utilisé comme collecteur de courant, soit 0.0 V . A ce potentiel, la réduction de l'électrolyte se produit et nous pouvons observer le dégagement d'hydrogène. La **Figure B.V.3** présente le diagramme de diffraction des rayons X d'une électrode de cobalt après une décharge profonde jusqu'à 0.2 V suivie d'un circuit ouvert de 15 jours (potentiel final = 0.05 V). Contrairement aux résultats décrits dans la littérature, trois phases sont observées : Co(OH)_2 (la matière active), Ni^0 (le collecteur de courant) et Co^0 . En revanche, il n'y a aucune trace de la phase Co_3O_4 initialement attendue. Le cobalt métallique présente deux variétés polymorphiques, l'une hexagonale et l'autre cubique. Malheureusement, les raies de diffraction du cobalt

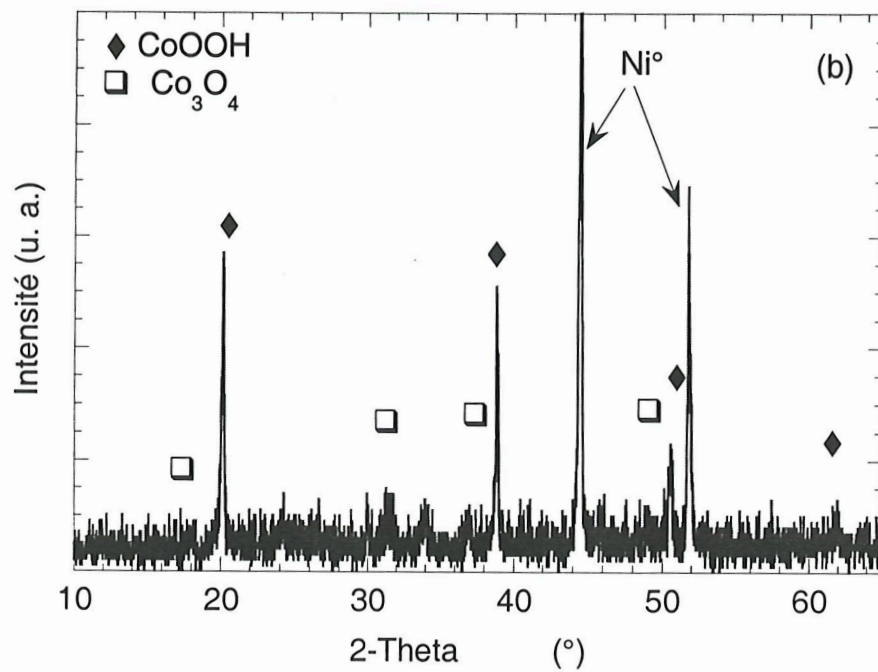
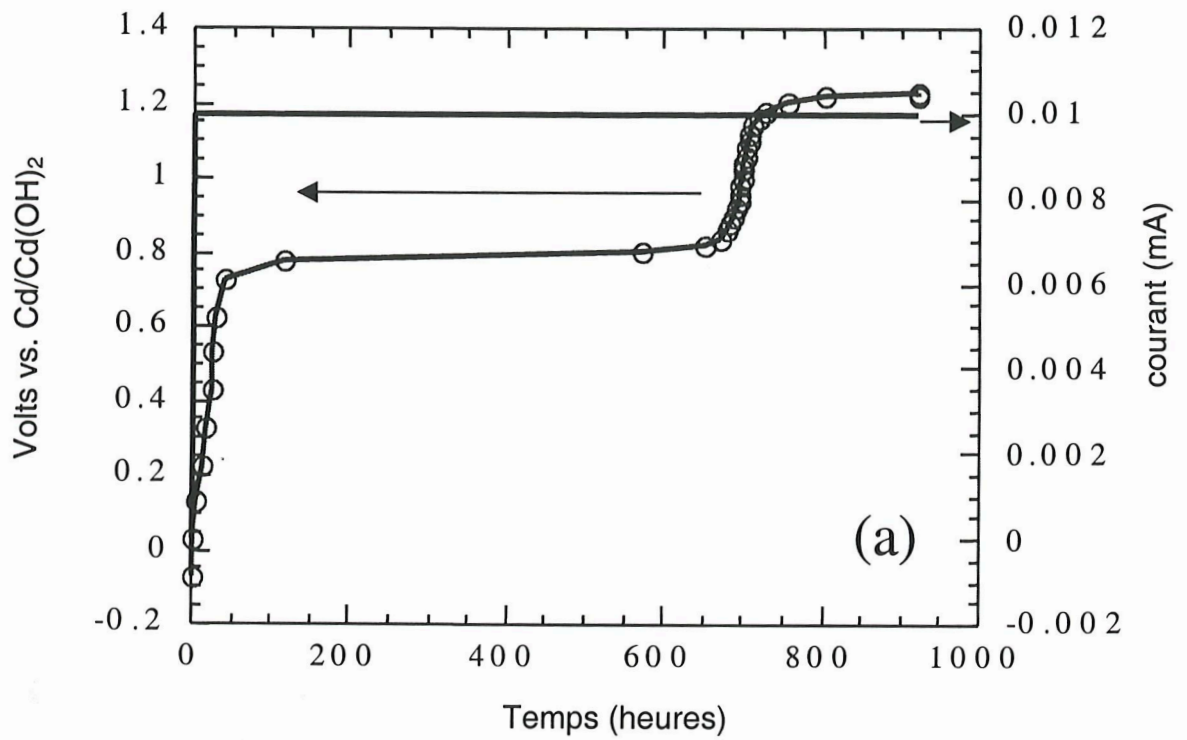


Figure B.V.1 : (a) Evolution du potentiel en fonction du temps d'une électrode chargée à un régime de C/700 pendant 1000 heures pour simuler une période de floating
 (b) Diagramme DRX en fin de réaction à l'état chargé. On peut observer la présence des raies caractéristique de l'oxyhydroxyde de cobalt CoOOH et de l'oxyde Co_3O_4 .

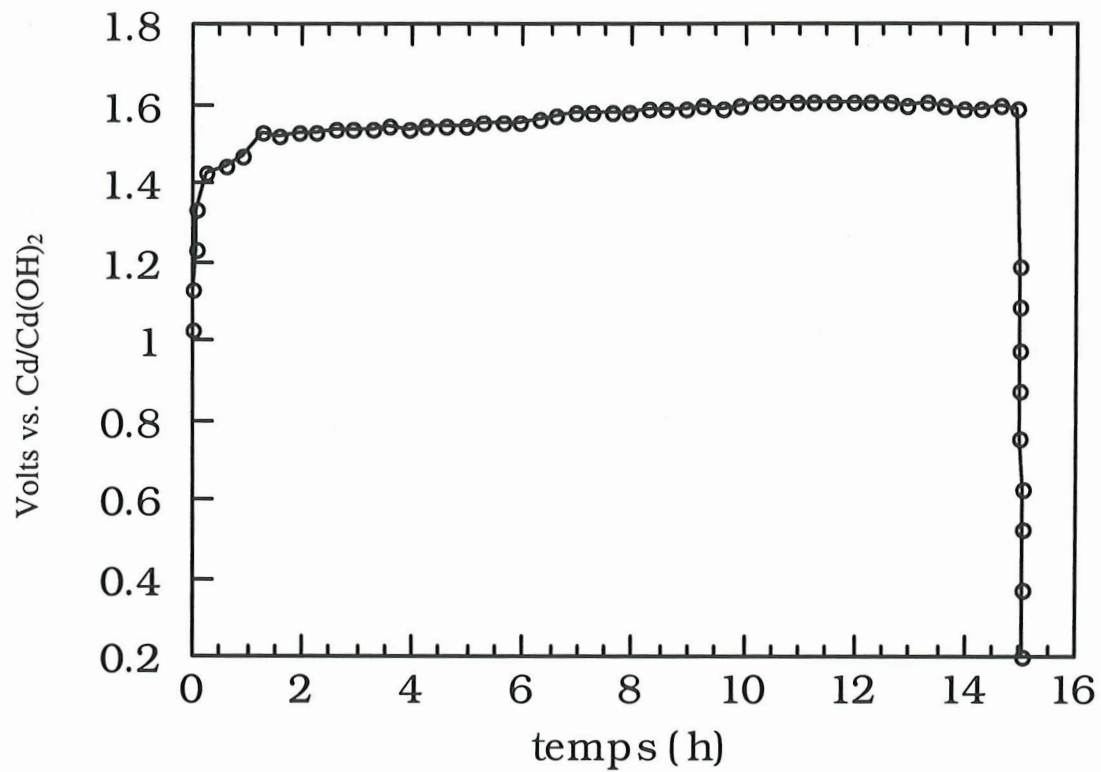


Figure B.V.2 : Evolution du potentiel en fonction du temps d'une électrode contenant comme matière active la phase Co_3O_4 . Cette phase ne présente aucune activité électrochimique dans la gamme de potentiel explorée.

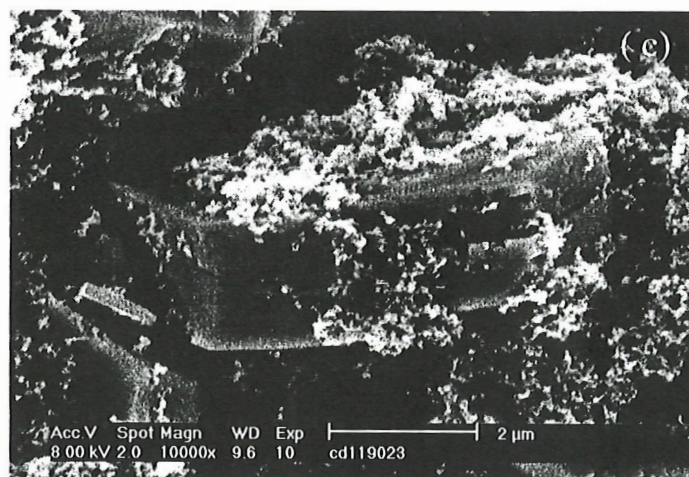
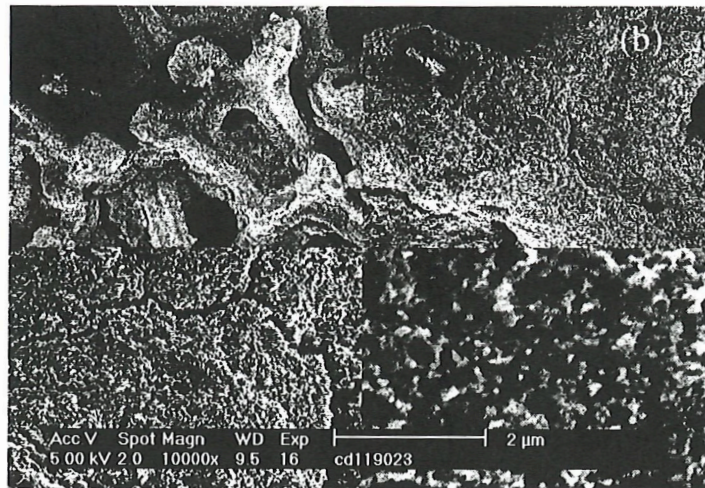
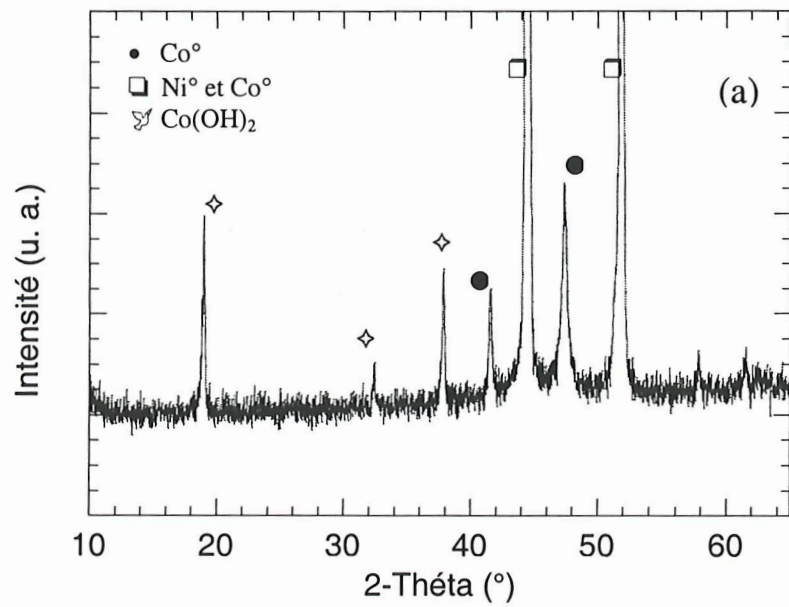


Figure B.V.3 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X d'une électrode après 15 jours de circuit-ouvert dans un état profondément déchargé (0.2 V)
 (b et c) Clichés de Microscopie Electronique à Balayage de cette même électrode. Le zoom permet de mettre en évidence la dissolution partielle des particules de Co(OH)_2 .

métallique de structure cubique sont confondues à celles du nickel métallique et ne peuvent donc être mises en évidence. Nous avons donc eu recours à une étude en microscopie électronique à balayage (**Fig. B.V.3.b et c**) qui a confirmé la présence de cobalt métallique. En effet, le cobalt métallique est facilement reconnaissable grâce à une morphologie spécifique. Il se présente sous forme de nodules sphériques déjà identifiés par Soubirous et al. [34]. De plus, nos clichés révèlent que les particules résiduelles de Co(OH)_2 ont été partiellement dissoutes, suggérant une transformation $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{Co}^0$ via la solution. Afin de mettre en évidence la signature électrochimique du cobalt métallique, nous avons enregistré la réponse en potentiel au cours d'une décharge profonde d'une électrode d'hydroxyde de cobalt et de la recharge suivante. La **Figure B.V.4.a** montre un plateau en décharge situé à 0 V qui peut correspondre à la réaction $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ mais aussi au dégagement d'hydrogène. Plus intéressant, un plateau apparaît à la recharge à 0.18 V suggérant la réoxydation du cobalt métallique en cobalt (II).

Pour confirmer l'origine de ce plateau, nous avons préparé une électrode à partir de cobalt métallique. Le cobalt métallique utilisé a été préparé par la méthode polyol [57] classique qui consiste à réduire un sel ou un hydroxyde métallique par l'éthylène glycol à 180°C. L'évolution du potentiel au cours de la charge galvanostatique correspondant à un régime de C/50 est reportée **Figure B.V.4.b**. Deux signatures électrochimiques sont mises en évidence, la première à 0.18 V et la seconde au voisinage de 0.9 V. Ce résultat montre clairement que le plateau à 0.18 V est caractéristique de la présence de cobalt métal à l'électrode.

On peut donc conclure qu'une décharge profonde ($V < 0.2$ V) suivie d'une longue période de circuit-ouvert conduit à la formation de cobalt métallique à partir des additifs cobaltés, avec une fois encore une délocalisation du cobalt en raison d'un mécanisme de dissolution-recristallisation.

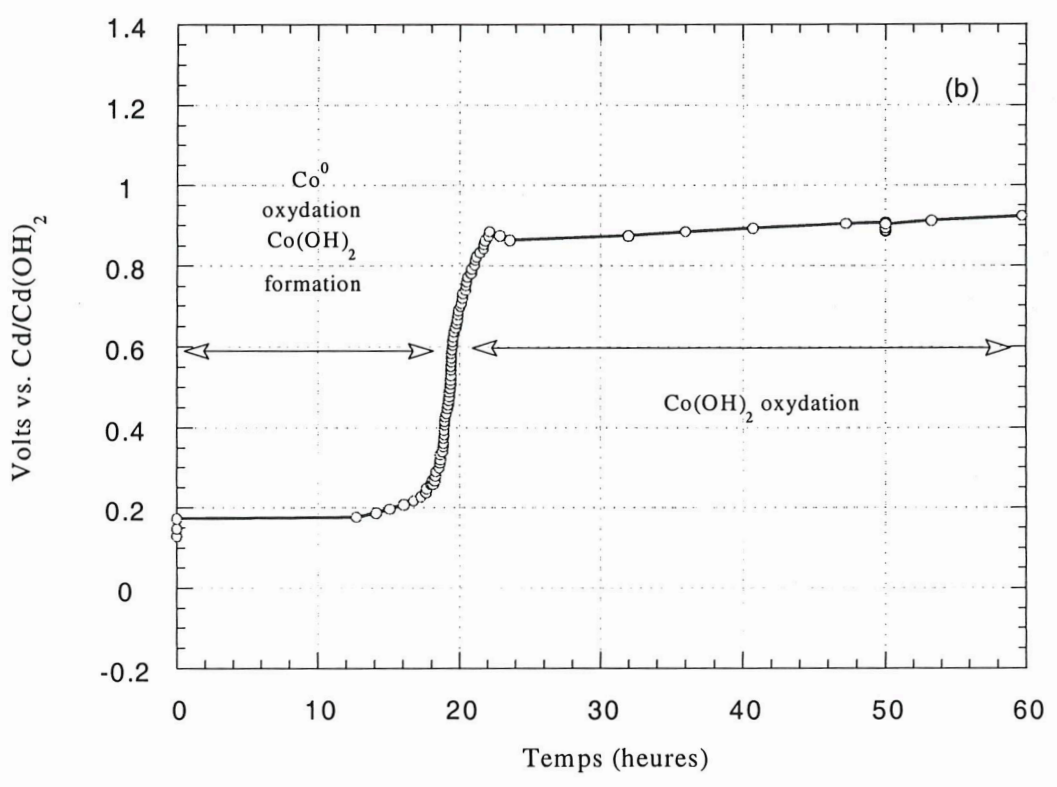
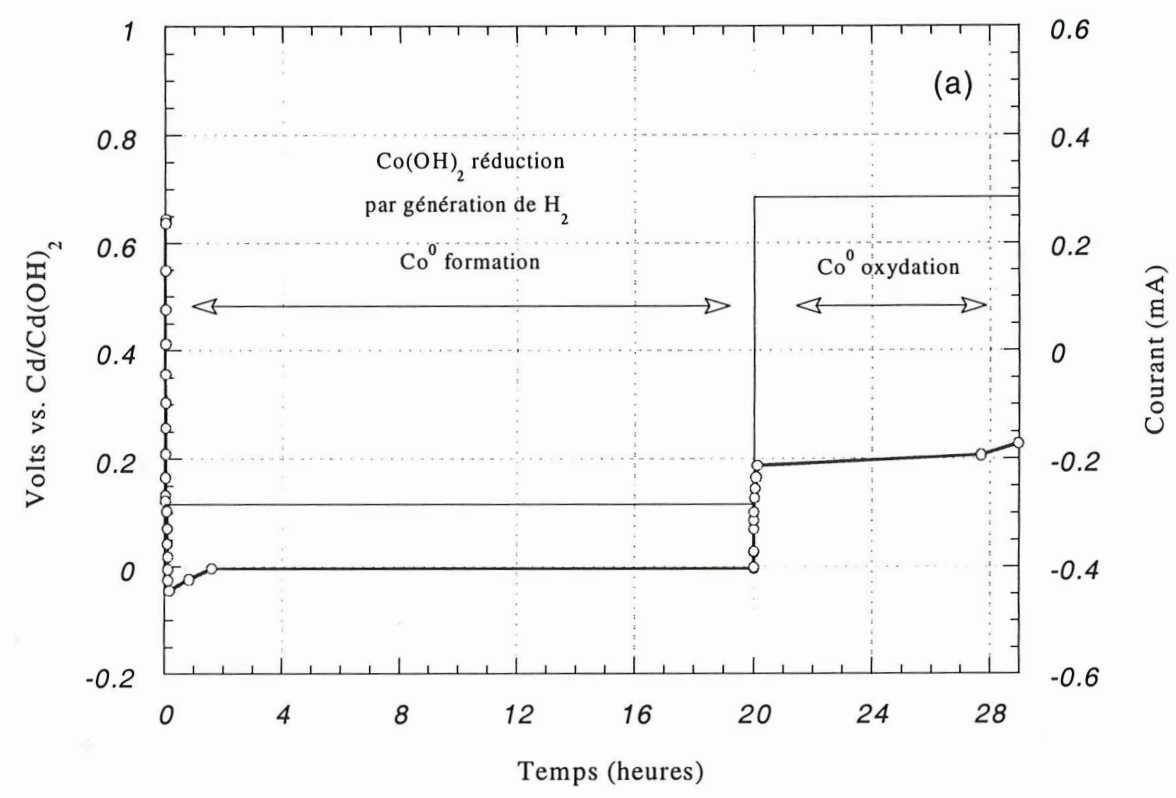


Figure B.V.4 : (a) Réduction de Co^{2+} en Co^0 en compétition avec la formation d'hydrogène liée à la réduction de l'électrolyte. La charge suivante met en évidence la réoxydation de Co^0 en Co^{2+} à un potentiel de 0.18 V.

(b) Oxydation du cobalt métallique préparé par le procédé polyol.

Conclusion du chapitre B

L'étude du système $\text{Co(OH)}_2 / \text{CoOOH} / \text{Co}_3\text{O}_4$ permet d'établir un certain nombre de conditions pour au mieux utiliser l'hydroxyde de cobalt en tant qu'additif de l'électrode de nickel.

Le schéma B.VI.1 présente les phases cobaltées qui peuvent se former en milieu alcalin concentré.

Les mécanismes qui ont été établis d'abord par des études chimiques, puis par des études électrochimiques, montrent qu'à la première charge, on a intérêt à utiliser des régimes assez rapides (supérieurs à C/5) pour permettre d'oxyder à l'état solide la phase Co(OH)_2 en une phase de type structural β - CoOOH comportant des espèces cobalt tétravalentes qui lui confèrent une bonne conductivité. A des régimes plus lents, une partie de l'hydroxyde de départ se dissout et s'oxyde à partir de la solution, ce qui aboutit également à une phase type β - CoOOH mais stœchiométrique sans Co^{4+} .

L'étude de la décharge et de l'évolution en cyclage a également montré qu'il est déconseillé de décharger l'électrode en dessous de 1 V car on risque de réduire le cobalt tétravalent en cobalt trivalent de manière irréversible, et ainsi de nuire à la conductivité dans les états déchargés. Si l'on descend encore plus bas en potentiel (0.6 V), les conséquences sont encore plus graves. La réduction du cobalt trivalent en cobalt divalent se produit via la solution et l'on observe des phénomènes de migration importants vers le collecteur de courant. Les régimes lents sont là encore très néfastes car ils favorisent les phénomènes de dissolution et la formation de grosses particules qu'il sera ensuite très difficile de réoxyder. De la même façon, une décharge encore plus poussée conduit à la formation de cobalt métallique.

Enfin, nous avons vu que l'hydroxyde de cobalt pouvait se transformer, dans des conditions non exotiques (simple floating), en une phase Co_3O_4 inactive électrochimiquement, non-conductrice, et donc néfaste pour l'effet recherché.

Il reste maintenant à vérifier le comportement du cobalt en milieu alcalin lorsqu'il est "post-ajouté" à l'hydroxyde de nickel. En effet, le comportement du cobalt lors du cyclage électrochimique peut éventuellement être modifié par la solubilité du nickel.

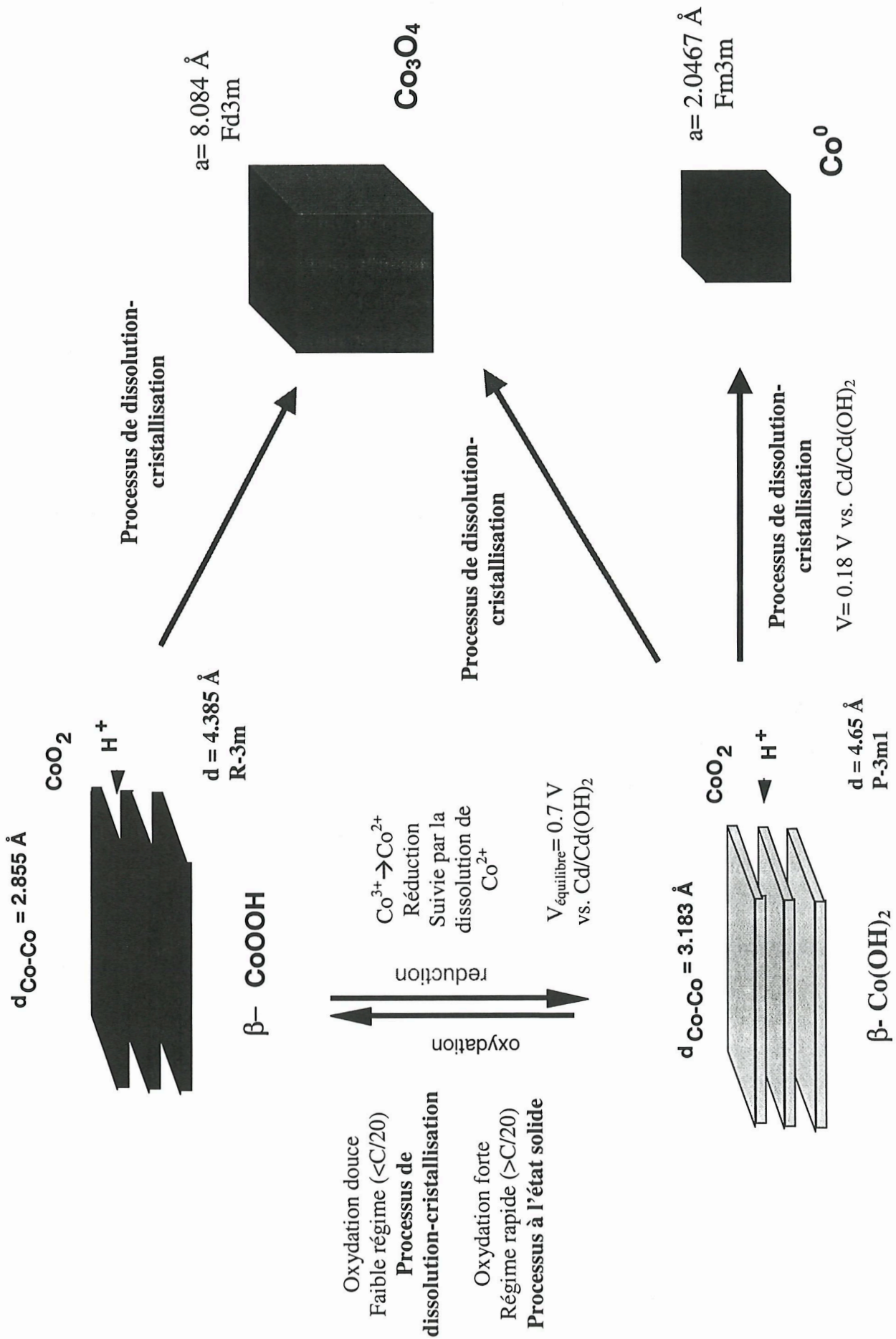


Figure B.VI.1 : Schéma des différentes phases cobaltées pouvant être obtenues en milieu alcalin concentré.

Chapitre C. Comportement électrochimique d'une électrode à hydroxyde de nickel contenant du cobalt

Les comportements électrochimiques et physico-chimiques de l'hydroxyde de cobalt ont été décrits en détail dans le chapitre précédent. D'après cette étude préliminaire, il paraît évident qu'une décharge profonde est néfaste pour la conservation de la répartition du cobalt.

Néanmoins, a-t-on le même comportement lorsque le cobalt est ajouté à l'hydroxyde de nickel ?

Pour répondre à cette question, nous avons entrepris une étude électrochimique au cours des premiers cycles d'électrode de nickel contenant de l'hydroxyde de cobalt post-ajouté intimement mélangé à la matière active pour former une électrode composite. Puis nous avons comparé le comportement électrochimique d'une telle électrode à celui obtenu pour des matériaux coprécipités nickel/cobalt.

Ensuite, le devenir du cobalt post-ajouté en long cyclage avec une limitation en potentiel a été étudié en détail.

Finalement, nous avons complété ces analyses par l'étude d'échantillons commerciaux contenant à la fois du cobalt post-ajouté et du cobalt coprécipité.

C.I. Synthèse des matériaux

L'hydroxyde de cobalt utilisé est toujours l'hydroxyde de cobalt UM commercial décrit précédemment. L'expertise du laboratoire dans la préparation d'hydroxyde de nickel à morphologie contrôlée nous a permis de synthétiser des hydroxydes de nickel de type β -Ni(OH)₂ présentant une morphologie similaire à celle de Co(OH)₂ UM, permettant ainsi d'obtenir facilement un mélange intime. Par ailleurs, des phases type

$\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ pour $0 < x < 0.4$ ont été synthétisées avec un contrôle du taux de cobalt, de son degré d'oxydation et des anions carbonates insérés.

C.I.1. Préparation de matériaux composites $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$

La synthèse de l'hydroxyde de nickel de type β s'opère en deux temps.

C.I.1.a Synthèse de l'hydroxyde de nickel α turbostratique, précurseur de β $\text{Ni}(\text{OH})_2$

La synthèse de la phase précurseur de type α est faite grâce à la méthode mise au point par Le Bihan [58]. On ajoute à une solution molaire de NH_3 (28% Aldrich high purity) une solution molaire de nitrate de nickel (Prolabo, Normapur 98%); le mélange est placé sous agitation et sous air pendant 4 h à température ambiante. La phase solide est récupérée par centrifugation, lavée à l'eau bi-permutée jusqu'à neutralisation des eaux de rinçage puis séchée. Le diagramme DRX obtenu est celui de l'hydroxyde de nickel turbostratique (**Fig. C.I.1**), avec des bandes hk dissymétriques caractéristiques de la désorganisation des feuillets le long de l'axe c. Genin et al. [6] ont montré que cette phase était déficitaire en ions hydroxyles, et contenait des anions interlamellaires (nitrates et carbonates) pour assurer l'électroneutralité. Pour ce type d'hydroxyde, on peut donc retenir une formulation de type $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}(\text{NO}_3)_y(\text{CO}_3)_z \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Les études thermiques et les analyses chimiques [6] ont montré que l'on obtient en moyenne les valeurs suivantes : $x=0.53$, $y=0.19$, $z=0.17$ et $n=2$.

C.I.1.b Synthèse de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ avec un diamètre de particules de 1500 Å

Le Bihan et al. [58] ont montré que la phase α pouvait se transformer en milieu aqueux en hydroxyde de nickel cristallisé de structure type β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Dix grammes de phase alpha (II) ont donc été placés dans un volume de 5 litres d'eau dans un autoclave et chauffés à 110°C; la pression atteinte est de 1.2 bars environ au-dessus de la pression atmosphérique. Après 6 h de traitement, un hydroxyde de nickel de type β (II) parfaitement cristallisé est récupéré (**Fig. C.I.2**).

L'épaisseur moyenne des particules $\text{Ni}(\text{OH})_2$ calculée à partir de la largeur des pics de DRX par la formule de Debye-Scherrer (Cf. Annexe), est de l'ordre de 500 Å. Le cliché MET d'une particule représentative de l'échantillon (**Fig. C.I.3**) montre qu'il s'agit de plaquettes hexagonales monolithes de 1500 Å de diamètre et de 500 Å

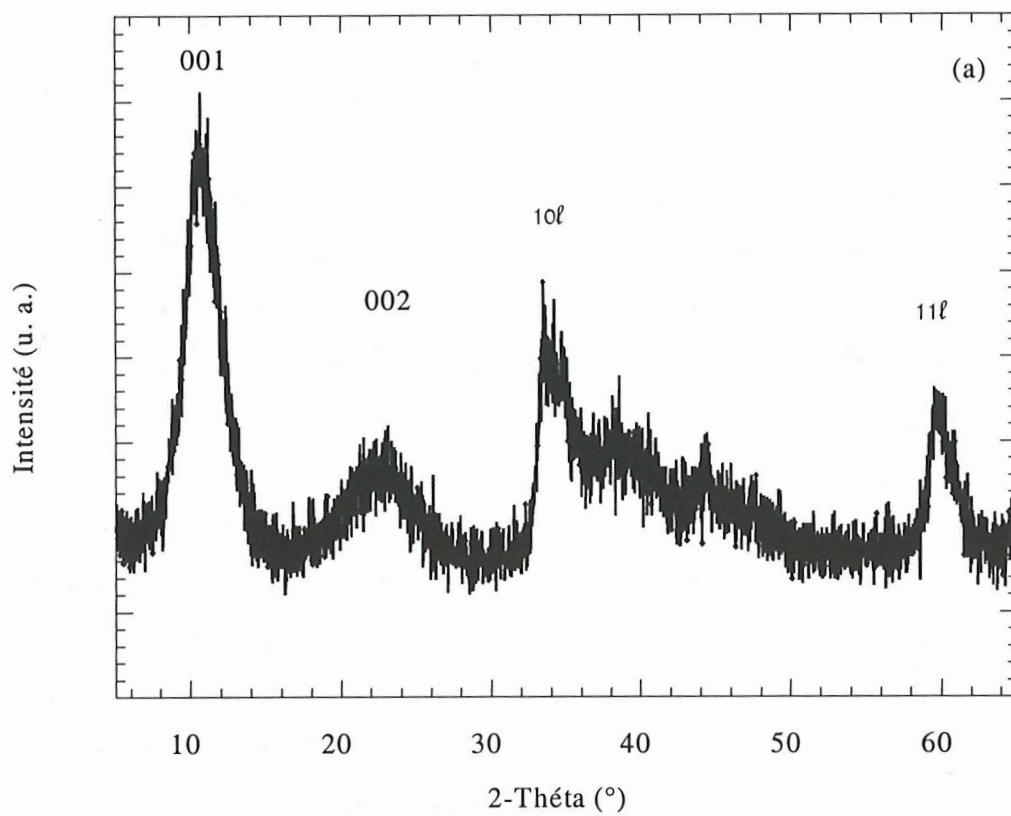


Figure C.I.1 : Diagramme DRX de l'hydroxyde de nickel α turbostratique sur diffractomètre Philips ($K_{Cu, \alpha 1} = 1.5418 \text{ \AA}$).

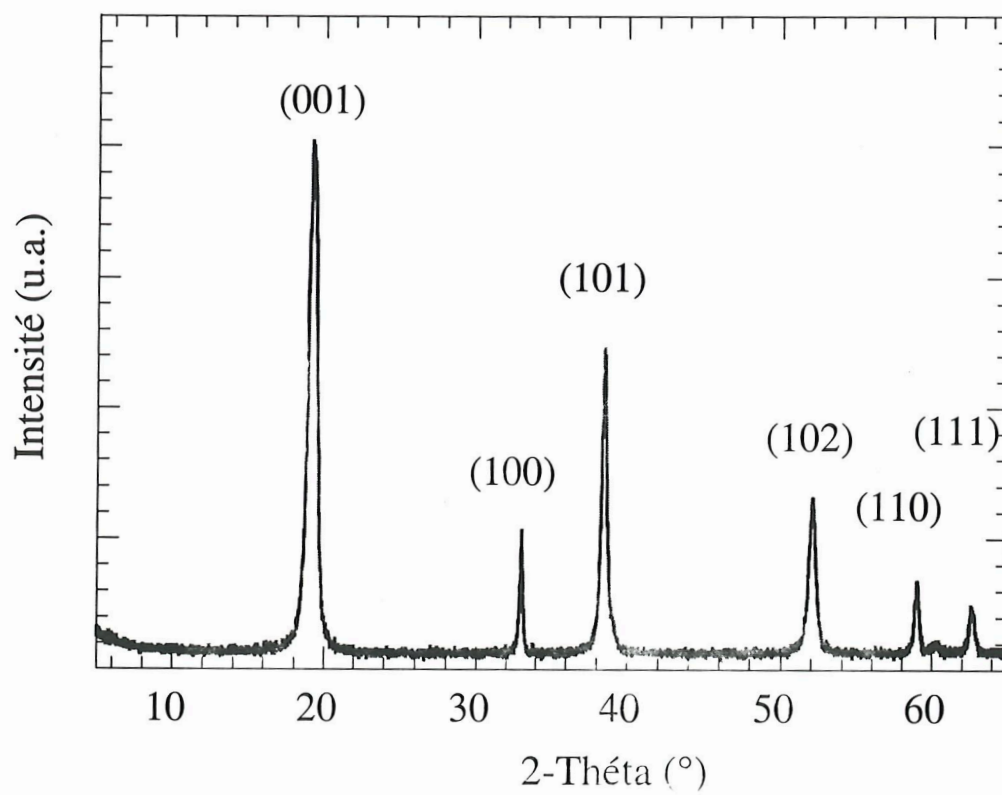


Figure C.I.2 : Diagramme de diffraction des rayons X de la phase β -Ni(OH)₂

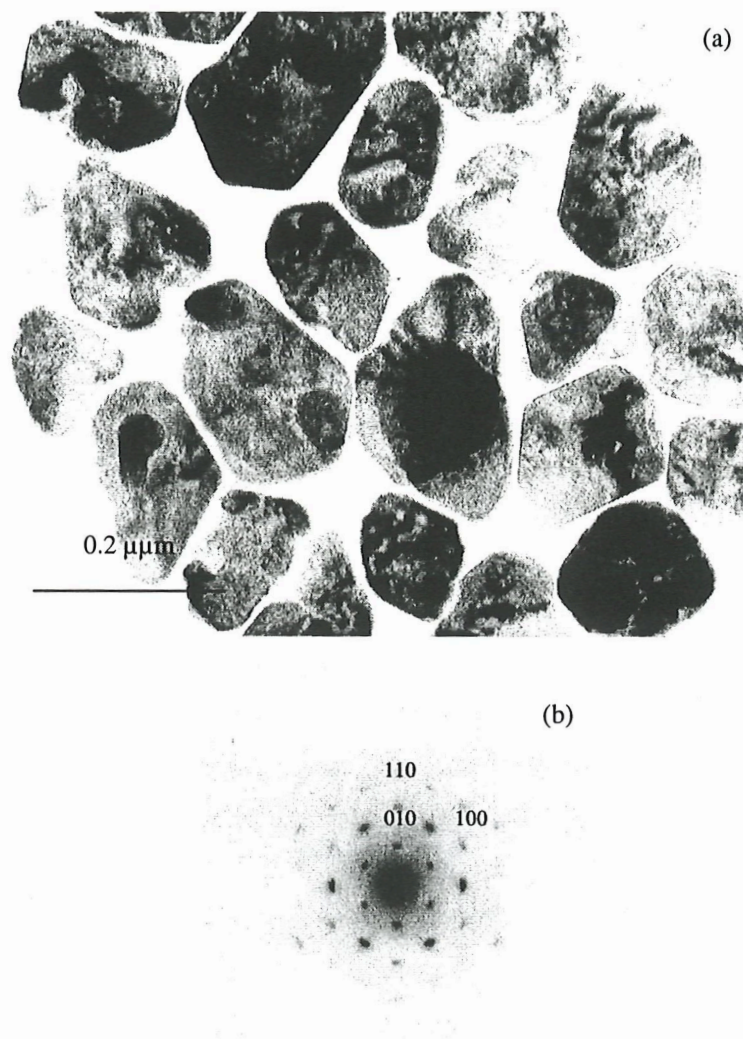


Figure C.I.3: Cliché MET de l'hydroxyde de nickel

- (a) Image en fond clair d'un ensemble de particules posées sur le plan (001) pour lesquelles nous pouvons observer les franges de Bragg.
 - (b) Microdiffraction électronique d'une particule isolée représentative posée sur (001). Les taches (hk0) sont ponctuelles et indiquent que la particule est monocristalline.
- Ses caractéristiques texturales sont comparables à celles de l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ UM (Cf. Fig B.I.1).

d'épaisseur. Les caractéristiques texturales de cet échantillon sont donc proches de celles de Co(OH)_2 UM (cf. **Fig B.1.1**). Le mélange intime de ces deux phases a été réalisé par simple broyage au mortier puis des électrodes composites contenant 0, 10 et 25 % en masse de Co(OH)_2 ont été préparées selon le protocole expérimental défini en annexe.

C.I.2. Préparation de matériaux co-précipités $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$

Synthèse des phases co-précipitées type $\text{Ni}_{1-x}^{2+}\text{Co}_x^{2+}(\text{OH})_2$

Les précipitations classiques d'hydroxyde mixte nickel-cobalt (**Fig. C.I.4**) [31] de type β sont suivies d'une étape de mûrissement dans le bain qui favorise l'oxydation de Co^{2+} en Co^{3+} en solution. Pour ce type d'échantillon, la raie 001 présente une dissymétrie attribuée à la présence d'ions carbonates insérés entre les feuillets pour stabiliser l'excès de charges positives engendré par la substitution des ions nickel divalents par des ions cobalt au degré d'oxydation 3 dans les feuillets. A cette «anomalie» structurale, s'ajoute des risques de démixtion du cobalt qui peut se produire au cours de l'étape de mûrissement, comme l'a montré Gauthier sur des phases mixtes Ni/Co non pas de type β mais de type α [12]. Nous avons donc choisi d'utiliser une autre méthode décrite dans un brevet [60], qui utilise l'ammoniaque afin d'une part de complexer les ions en solution pour contrôler l'étape de croissance et d'autre part de stabiliser le degré d'oxydation (II). Nous avons ainsi préparé à partir de nitrates de cobalt et de nickel en solution dans un mélange $\text{NaOH-NH}_4\text{OH}$ des phases mixtes type β - $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$). Le taux de cobalt et son homogénéité ont été contrôlés par Analyse X par MEB et MET. La **Figure C.I.5** présente les diagrammes DRX des phases co-précipitées obtenues. On note l'absence de dissymétrie au niveau de la raie (001) contrairement aux phases préparées par la méthode classique, suggérant l'absence de cobalts trivalents.

La taille des particules, déterminée grâce à la formule de Debye-Scherrer, est de $500 \times 50 \text{ \AA}$. Le degré d'oxydation dosé par iodométrie de ces phases est de 2.02 ± 0.05 , ce qui confirme la présence des ions cobalt au degré d'oxydation de II.

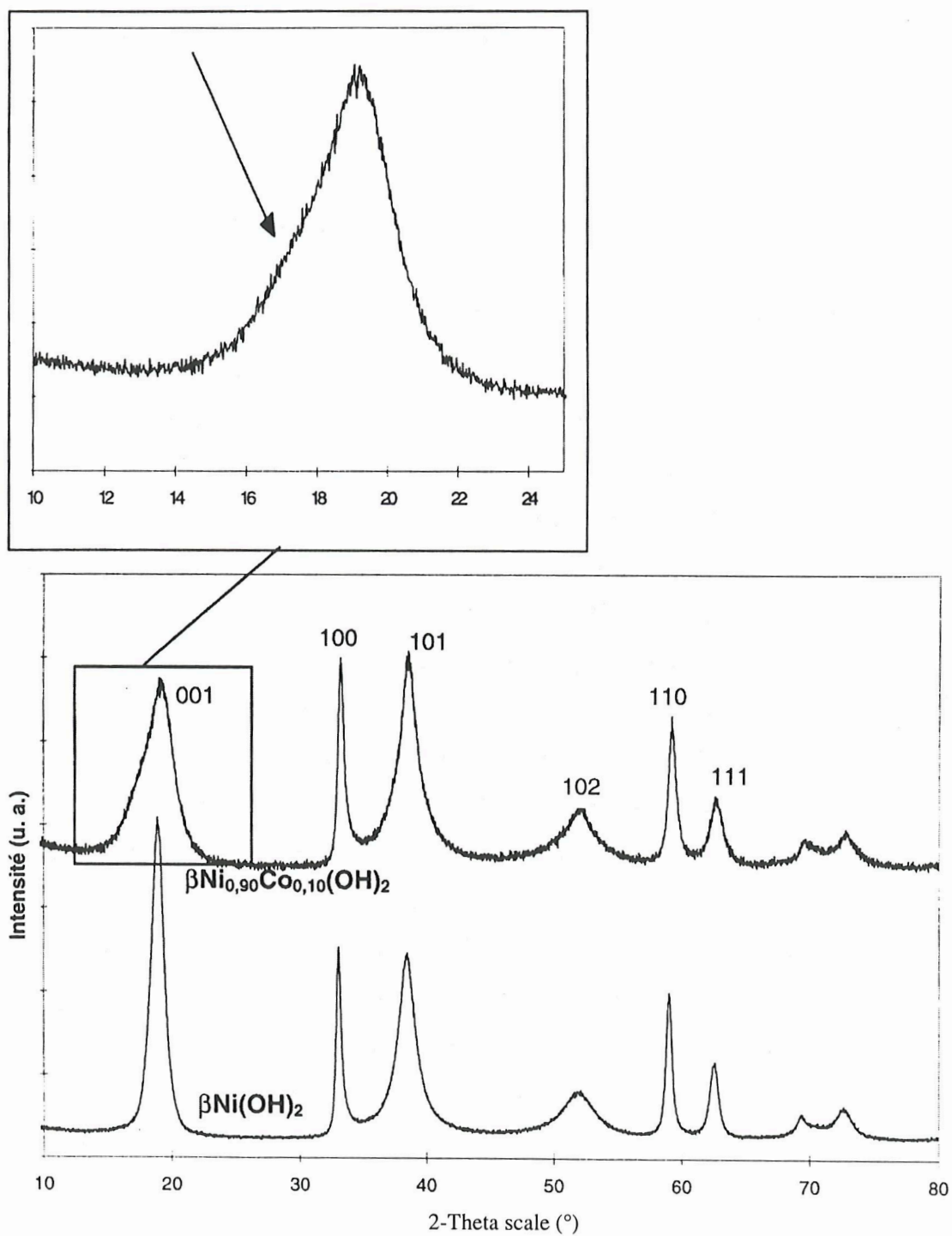


Figure C.I.4 : Diagramme DRX de phases type $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ obtenue par une méthode de précipitation classique avec une étape de mûrissement d'Oswald.

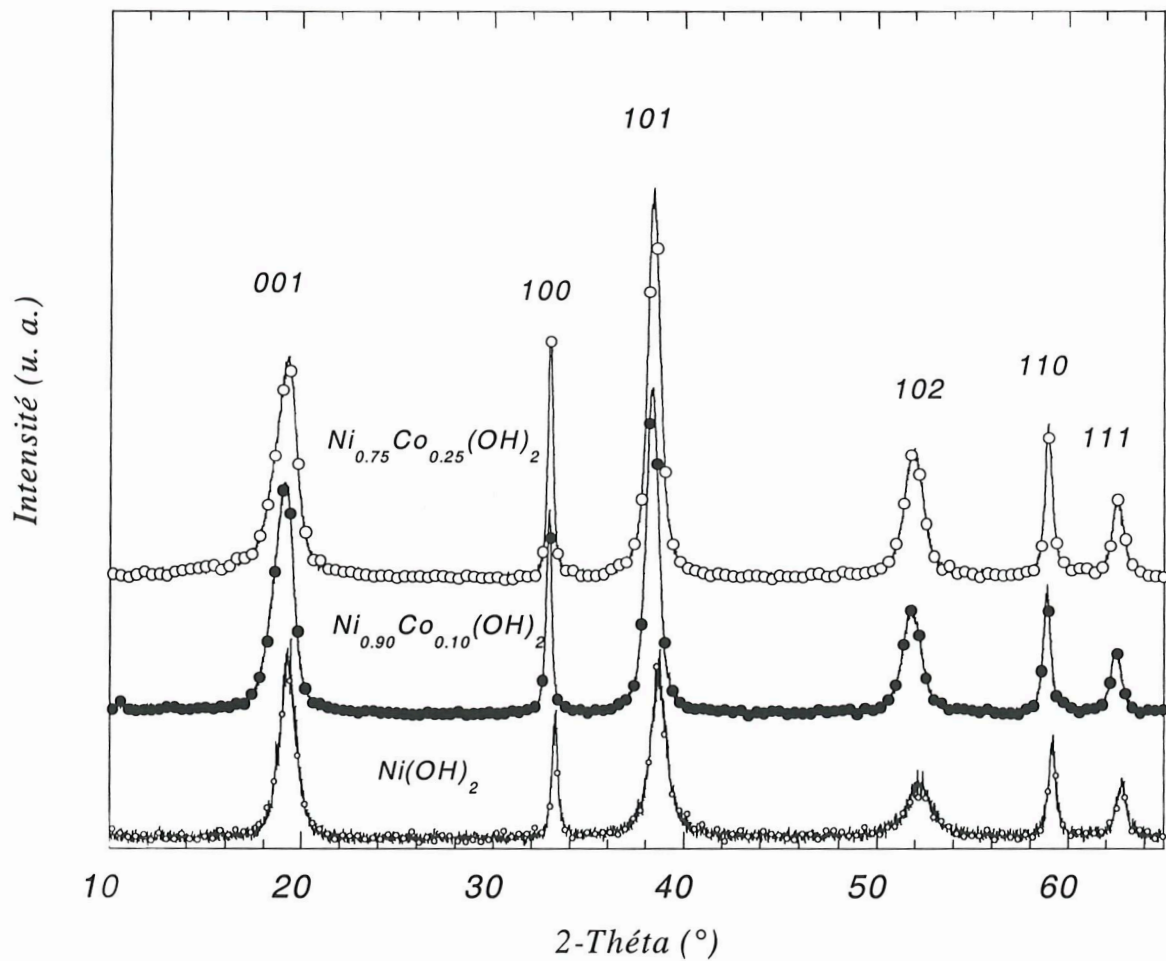


Figure C.I.5 : Diagrammes DRX des phases coprécipitées $Ni_{1-x}Co_x(OH)_2$.

C.I.3. Conclusion

Ces différentes synthèses ont permis d'obtenir tout un panel d'hydroxydes de nickel et de cobalt parfaitement caractérisés. Nous avons entrepris l'étude électrochimique de ces échantillons afin de déterminer le devenir du cobalt lorsqu'il est ajouté au nickel.

C.II. Comportement d'une électrode au cours des premiers cycles

C.II.1. Cas d'une électrode composite contenant $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (synthèse C.I.1) et $\text{Co}(\text{OH})_2$ (UM)

C.II.1.a. Première charge

La **Figure C.II.1** présente l'évolution du potentiel en fonction de la capacité au cours de la première charge à un régime de C/10 pour trois électrodes contenant 0, 10 et 25 wt.% d'hydroxyde de cobalt post-ajouté. Un premier plateau est observé à 0.85 V pour les électrodes avec du cobalt. Précédemment, nous avons montré que l'hydroxyde de cobalt s'oxydait en oxyhydroxyde au potentiel d'équilibre de 0.70-0.72 V et au potentiel de 0.87 V pour un régime galvanostatique de C/10. Ce plateau correspond à la signature électrochimique de la réaction $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoOOH}$, et l'on vérifie bien que sa capacité correspond en longueur au pourcentage de cobalt ajouté. Le courant imposé en régime galvanostatique a été calculé par rapport à la masse totale de matière active (nickel + cobalt) pour définir un régime de C/10. Or le potentiel d'oxydation de l'hydroxyde de cobalt est inférieur à celui du nickel, par conséquent, tout le courant imposé en début de charge va servir à oxyder l'hydroxyde de cobalt. Dès lors, il est clair que le régime imposé aux particules de cobalt est un régime rapide, i. e. $\frac{2 \cdot C}{5}$ pour 25 wt.% de $\text{Co}(\text{OH})_2$ ajouté. Selon les résultats de la partie B, de telles conditions vont être favorables à la formation de l'oxyhydroxyde de cobalt non stœchiométrique et

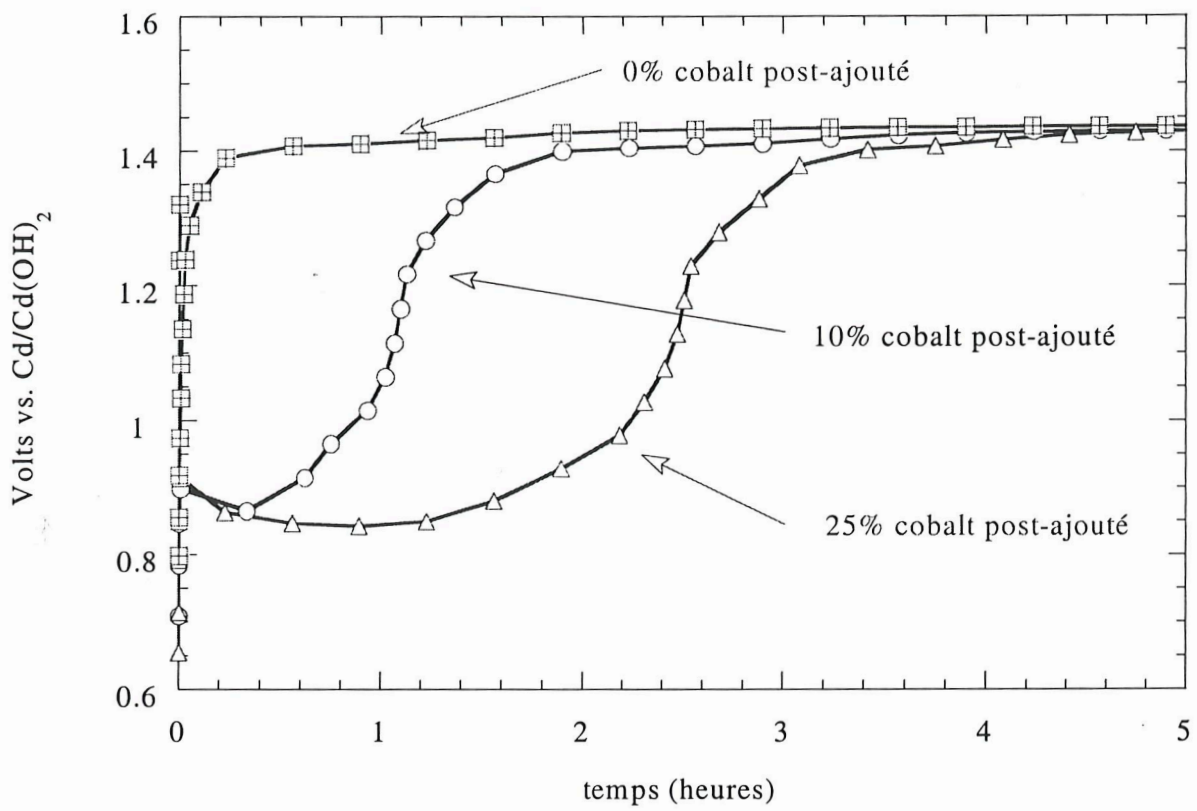


Figure C.II.1 : Courbes potentiel en fonction du temps du début de la première charge pour un régime galvanostatique de C/10 dans KOH 5 N d'électrodes composites Ni(OH)₂/Co(OH)₂ contenant 0, 10 et 25% de Co(OH)₂ post-ajouté.

conducteur. Par ailleurs, on note que l'évolution du potentiel aboutit en fin de charge au dégagement d'oxygène lié à l'oxydation de l'électrolyte KOH à un potentiel de 1.44 V.

L'utilisation de la Technique de Titration Potentiodynamique Intermittent (PITT) nous avait permis de confirmer de façon élégante les mécanismes liés à l'oxydation de l'hydroxyde de cobalt en oxyhydroxyde. Aussi, dans le but de mieux caractériser d'un point de vue électrochimique cette électrode composite Ni(OH)₂-Co(OH)₂, nous avons entrepris une étude du même genre dans des conditions expérimentales similaires mais avec un courant minimum équivalent à un régime de C/5 au lieu de C/300.

La comparaison des chronoampérogrammes obtenus pour une électrode à hydroxyde de nickel sans et avec hydroxyde de cobalt (25 wt.%) ne laisse aucun doute quant à l'attribution de la signature électrochimique située à 0.95 V (**Fig. C.II.2.a et b**). En effet, l'électrode ne contenant que de l'hydroxyde de nickel présente un chronoampérogramme classique si on se réfère à la littérature [61]. Nous observons en effet lors de la première charge trois domaines : le premier, entre 0.75 et 1.38 V, ne présente aucune signature électrochimique, après chaque pas de potentiel, le courant revient rapidement au courant limite. Entre 1.38 et 1.43 V, la réponse en courant de l'électrode est caractéristique d'une insertion en solution solide (type monophasique) puisque la décroissance en courant se fait de façon constante vers le courant limite de fin de palier. Dans ces conditions expérimentales, il est très difficile de mettre en évidence le domaine biphasique décrit de façon théorique par Barnard et al. [62]. Le dégagement d'oxygène associé à l'oxydation de l'électrolyte a lieu à un potentiel de 1.44 V et se caractérise par une importante fluctuation du courant causée par les bulles de O₂ dégagées.

Par contre, le chronoampérogramme obtenu pour l'électrode composite met en évidence une signature à 0.95 V en forme de cloche caractéristique d'une transformation de phase (cf. B.III). L'évolution du potentiel en fonction de la capacité permet d'attribuer cette signature exclusivement à l'hydroxyde de cobalt puisqu'elle correspond à environ 19% de la capacité totale, une valeur comparable à la teneur en cobalt de l'électrode composite (25%) (**Fig. C.II.3**). Le régime appliqué au cours de cette expérience est de C/5 par rapport à la masse totale. Les résultats ainsi que la connaissance du système Co(OH)₂/CoOOH décrit précédemment nous mènent à la

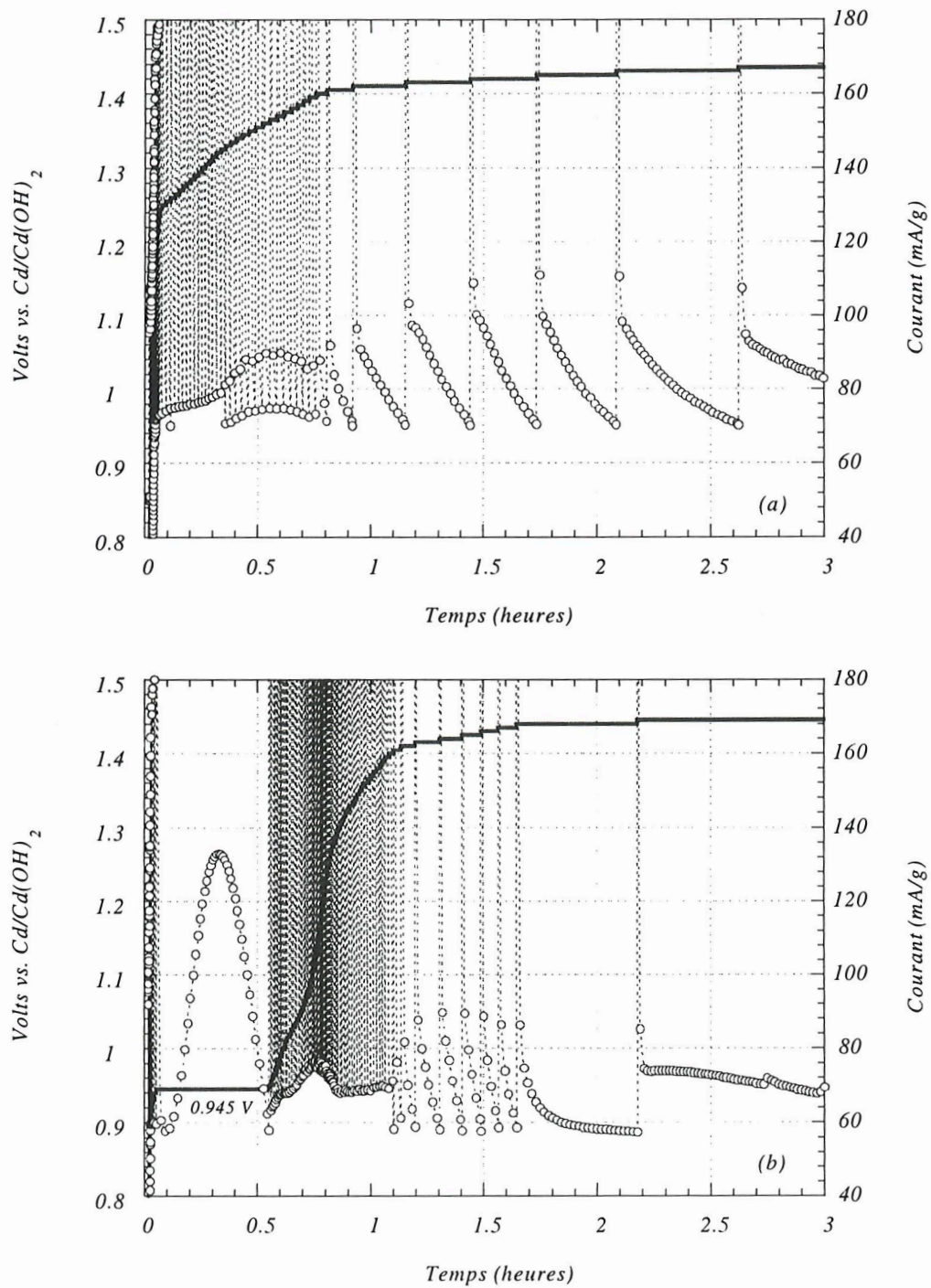


Figure C.II.2 : Comparaison des chronoampérogrammes d'électrodes composites Ni(OH)₂/Co(OH)₂ (a) 0% de cobalt et (b) 25% de cobalt ajouté.

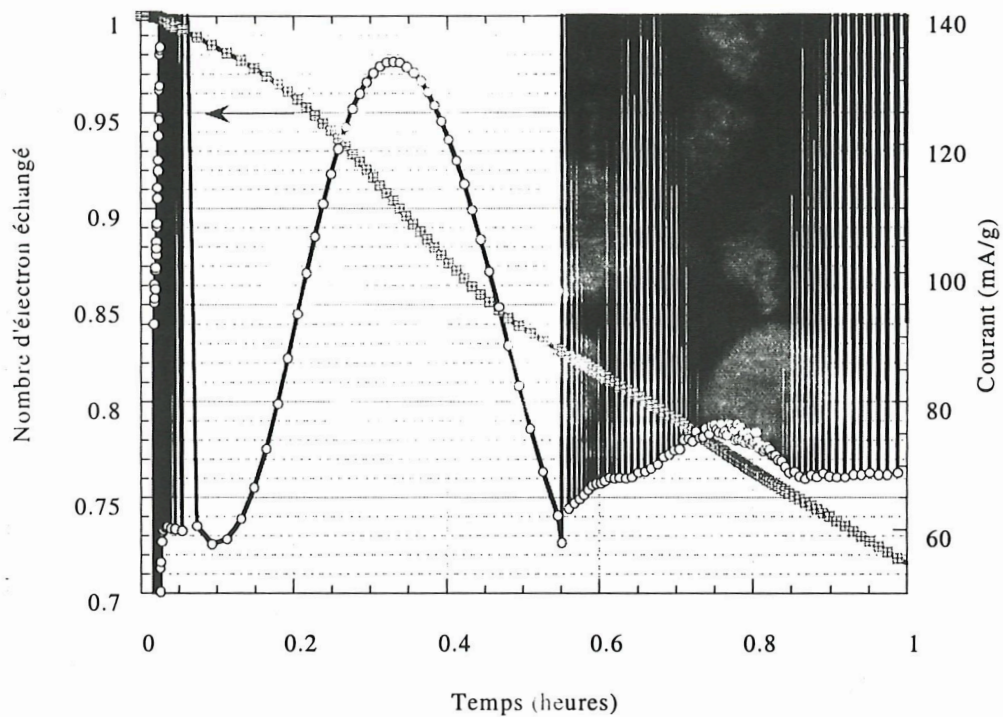


Figure C.II.3 : Evolution du courant et de la capacité en fonction du temps au cours de la première charge d'une électrode composite Ni(OH)_2 - Co(OH)_2 (25% en masse) ; zoom de la Figure C.II.2.b.

conclusion suivante: le régime choisi ici n'autorise pas une dissolution des espèces cobalt, l'oxydation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en CoOOH a lieu selon un processus biphasique où la progression de la réaction est limitée par la progression du front de phase au sein des particules.

Au-delà de 0.95 V, on note une faible signature probablement due à l'oxydation de Co^{3+} en Co^{4+} ; puis c'est l'hydroxyde de nickel qui est oxydé selon un processus majoritairement monophasique.

C.II.1.b. Première décharge

La courbe reportée sur la **Figure C.II.4** est représentative des résultats obtenus sur les électrodes composites au cours d'une décharge galvanostatique à C/10. Plusieurs phénomènes sont à noter: tout d'abord une augmentation de capacité d'environ 20% lorsque le cobalt est présent, ce qui était attendu compte tenu des propriétés conductrices de l'oxyhydroxyde de cobalt formé à la première charge.

Par ailleurs, l'évolution du potentiel en décharge de l'électrode composite nickel-cobalt ne présente pas de signature à 0.8 V, contrairement à l'électrode ne contenant que le nickel. On retrouve ici l'un des effets connus du cobalt: il limite les phénomènes de transfert de capacité de 1.25 V vers 0.8 V, classiquement désignés sous le terme de « second plateau » [61, 63, 64]. Par ailleurs, nous observons un troisième phénomène redox à environ 0.6 V que nous attribuons à la réduction de l'oxyhydroxyde de cobalt en hydroxyde de cobalt, d'après les résultats décrits dans le chapitre B. Malheureusement, il est extrêmement difficile de mettre en évidence la phase $\text{Co}(\text{OH})_2$ obtenue en fin de décharge car les raies de diffraction sont masquées par celles de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Nous avons mis en évidence la ségrégation de la phase cobaltée sur le collecteur de courant par MEB lors de l'étude de la décharge profonde d'une électrode d'hydroxyde de cobalt. Ainsi, nous avons entrepris le même type d'étude pour une électrode composite contenant 25 wt.% de cobalt en comparant les clichés avant cyclage (**Fig.C.II.5**) et après un cycle avec une décharge profonde (**Fig. C.II.6 et 7**). Avant cyclage, nous pouvons observer l'absence de cobalt sur le collecteur de courant Ni^0 . De plus, la répartition en cobalt sur toute l'électrode semble relativement

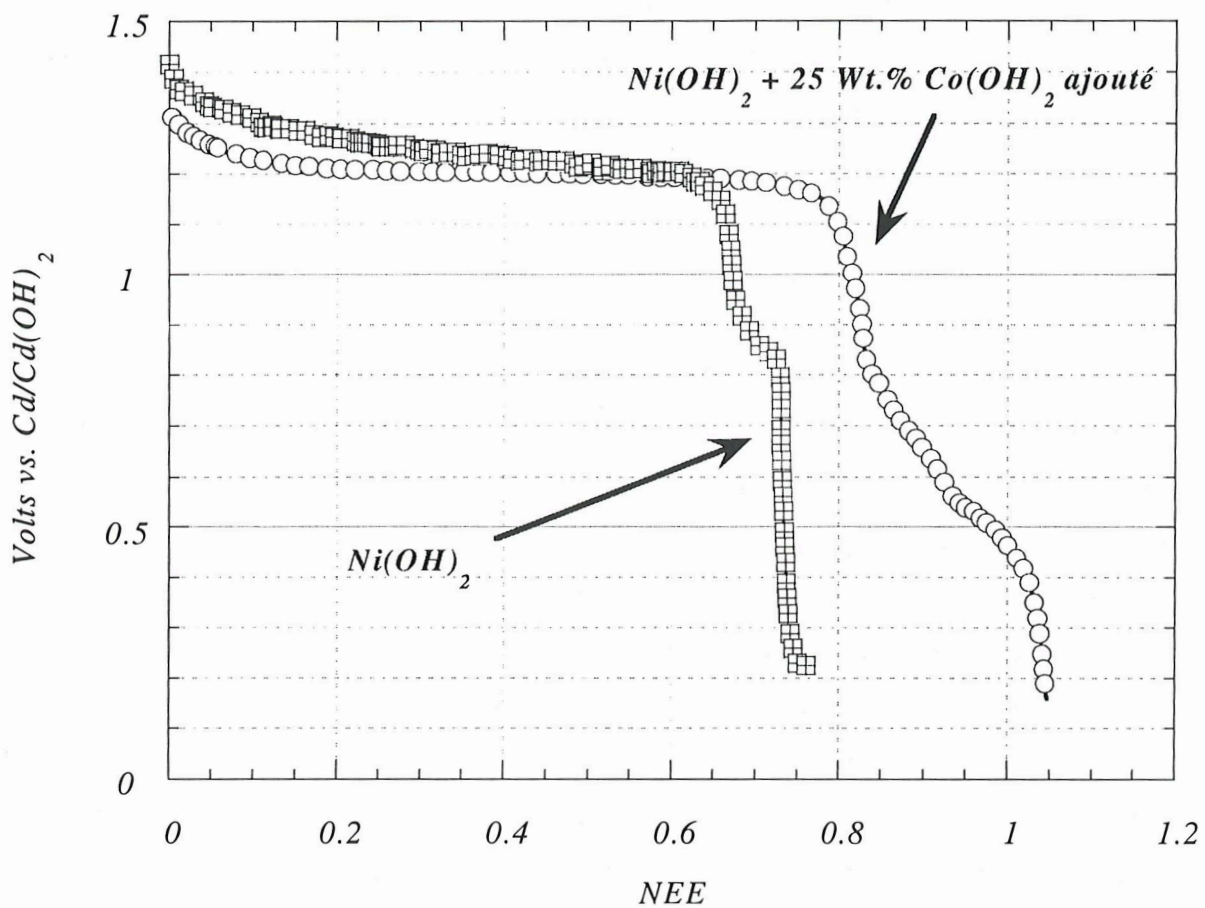


Figure C.II.4 : Comparaison des courbes potentiel en fonction de la capacité au cours de la première décharge avec ou sans 25 % en masse d'hydroxyde de cobalt post-ajouté.

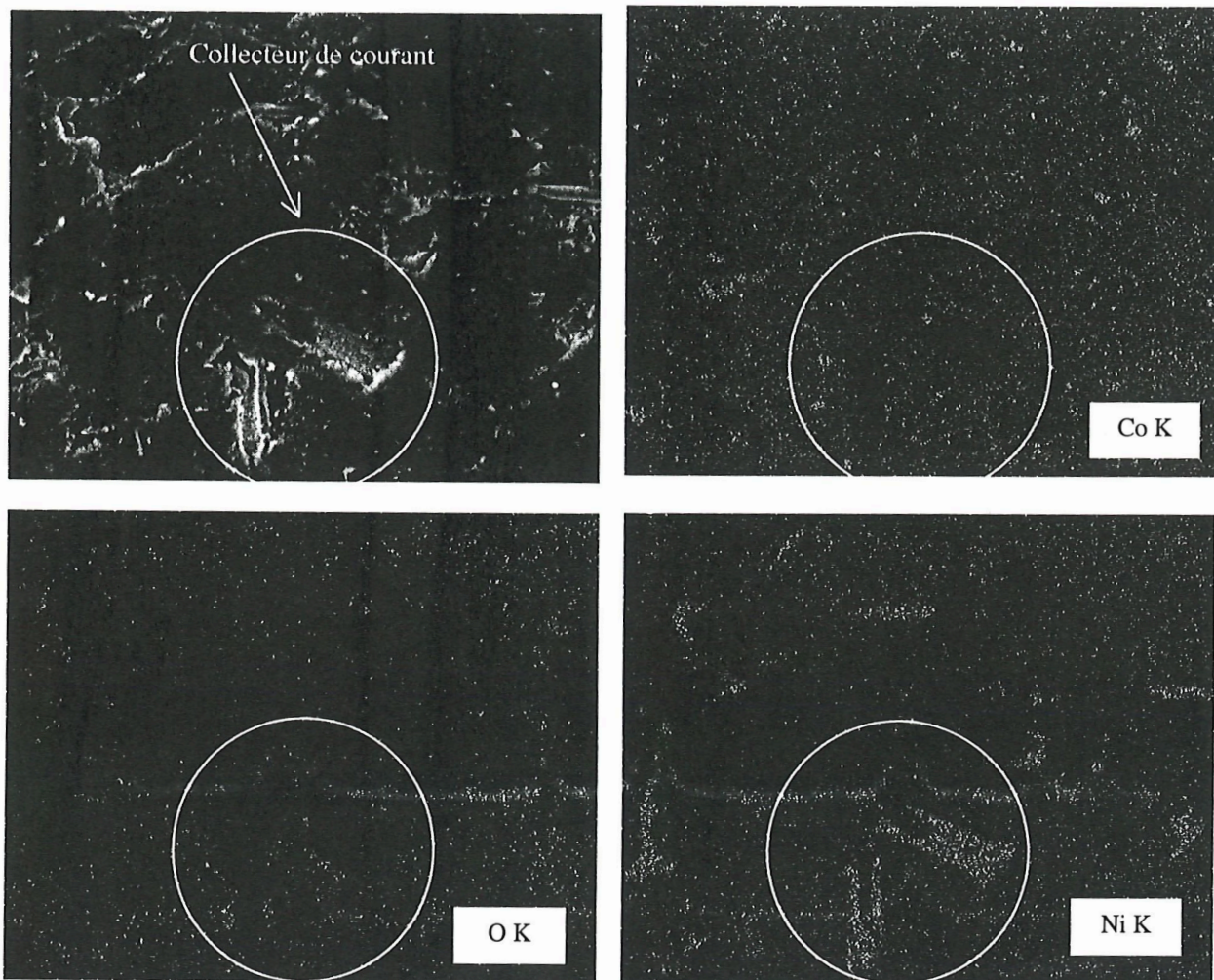


Figure C.II.5 : Cartographie d'une électrode composite $\text{Ni(OH)}_2 + 25\%$ en masse Co(OH)_2 UM avant cyclage électrochimique. Le cobalt est réparti de façon quasi-homogène au sein de la matière active de l'électrode ; il n'y a pas de cobalt sur le collecteur de courant.

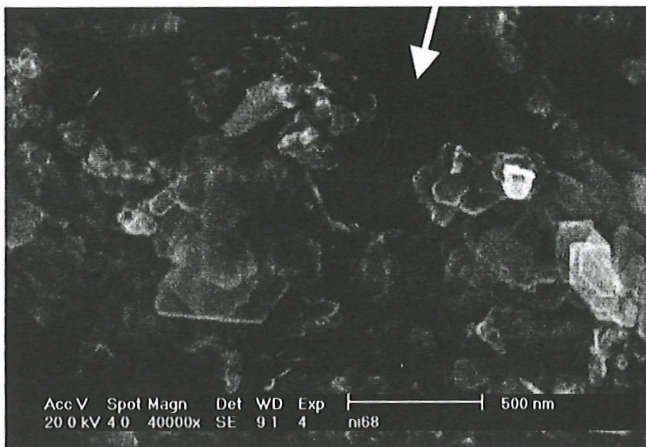
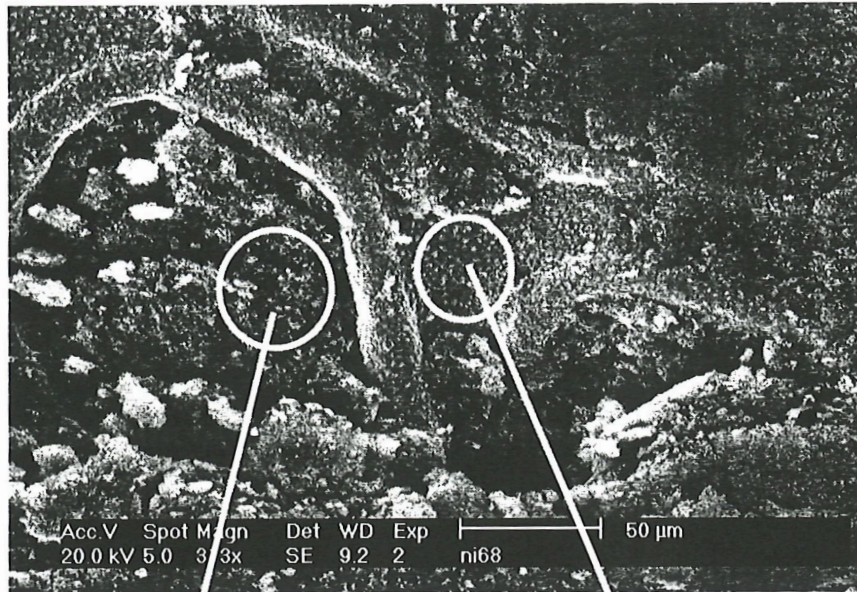


Figure C.II.6 : Clichés MEB d'une électrode composite $\text{Ni}(\text{OH})_2 + x\% \text{Co}(\text{OH})_2$ avec $x=0.25$ après une décharge profonde jusqu'à 0.2 V vs. $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2$ à un régime de C/50.

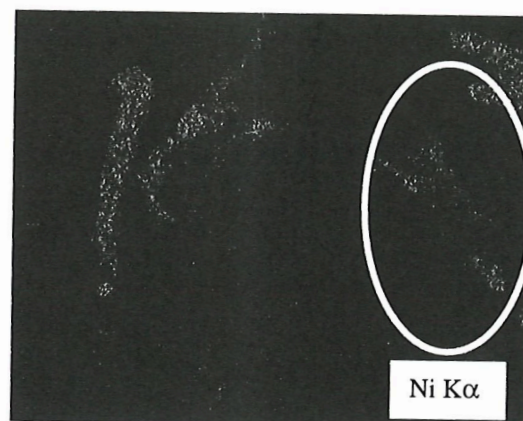
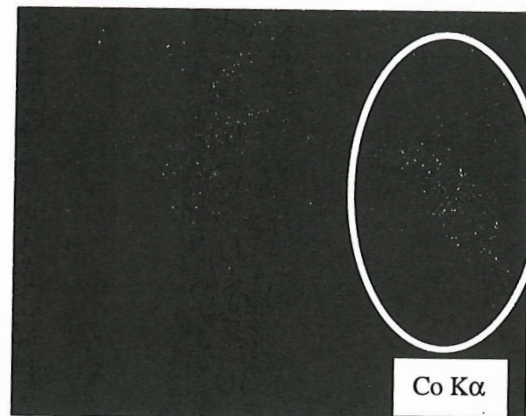
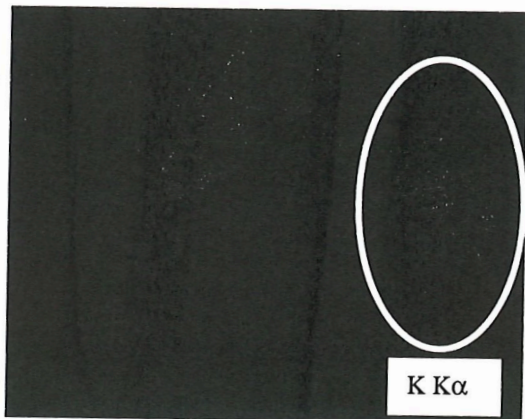
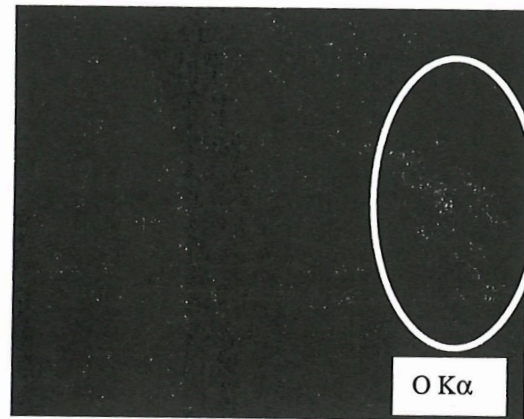
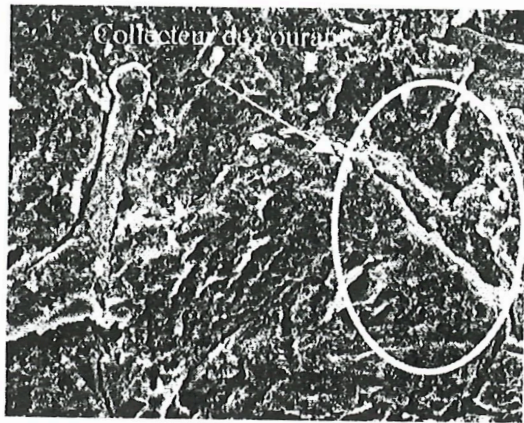


Figure C.II.7 : Cartographie d'une électrode composite nickel-cobalt après une décharge profonde au régime de C/50 jusqu'à 0.2 V
On retrouve du cobalt sur le collecteur de courant.

homogène, comme déduits des dosages effectués à différents endroits de l'électrode qui indiquent tous un taux de 25% en masse de cobalt.

Après un cycle à un régime de C/50, choisi suffisamment lent pour favoriser les transformations de phases via la solution, on retrouve la matière active de départ constituée de particules de 1000 Å de diamètre (Fig. C.II.6 cliché de gauche) ; par contre, sur le collecteur de courant, nous observons des particules dont la taille approche 5000 Å. Les résultats de l'analyse X (Fig. C.II.7) confirment que les particules observées sur le collecteur de courant sont des particules de cobalt et très probablement des particules d'hydroxyde de cobalt, compte-tenu de leur morphologie de type plaquette. Nous avons également noté que du potassium se trouve localisé au même endroit que le cobalt, suggérant que le phénomène de migration du cobalt vers le collecteur de courant s'accompagne de la formation de carbonates de potassium.

Pour définitivement confirmer la formation de Co(OH)_2 en décharge profonde, nous avons entrepris un cyclage en mode potentiodynamique avec un courant limite (PITT) des électrodes composites. Ceci a été fait en variant les tensions de coupure de fin de décharge précédant chaque recharge (limitée à 1.45 V), avec toujours un courant limite choisi équivalent à un régime de C/5. La **Figure C.II.8** présente un exemple des chronoampérogrammes obtenus ; la tension de coupure en fin de 1^{ère} décharge est de 0.5 V. Par contre, la tension de coupure en fin de 2^{ème} décharge est de 0.2 V, pour justement se placer dans la gamme de potentiel dans laquelle la réduction a lieu pour le régime appliqué (entre 0.5 et 0.2 V à C/5). Entre chaque cycle, nous imposons au système une période de relaxation afin qu'il revienne à l'équilibre thermodynamique. Si l'on effectue un zoom de chaque recharge (**Fig. C.II.9**), nous avons la preuve que la phase formée en fin de décharge profonde est effectivement de l'hydroxyde de cobalt. En effet, après la 1^{ère} décharge jusqu'à 0.5 V, aucune signature électrochimique d'une transformation $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoOOH}$ n'est observable lors de la recharge. Par contre, la charge qui suit la décharge profonde à 0.2 V met en évidence une signature électrochimique à 1 V qui est attribuable à la réaction $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoOOH}$. De plus, il faut noter que la quantité d'électricité accumulée sur le plateau attribué au cobalt (20%) est en accord avec le pourcentage de cobalt ajouté (25%).

Finalement, la décharge profonde d'un accumulateur peut lui être fatale, le rôle bénéfique du cobalt étant annihilé par la migration vers le collecteur de courant lors de

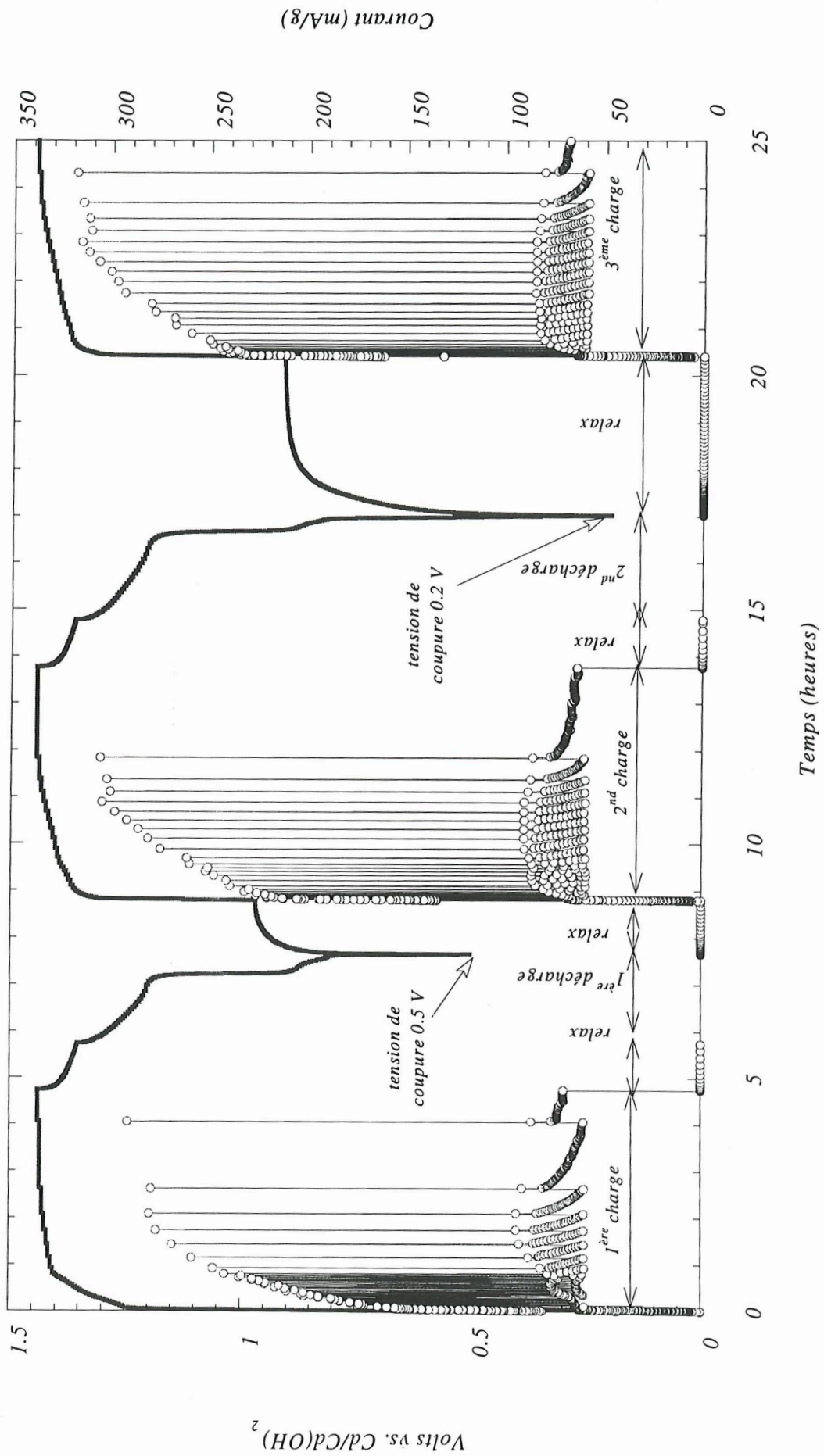


Figure C.II.8 : Courbe de cyclage en mode potentiodynamique avec accélération de courant pour une électrode d'hydroxyde de nickel. Le courant limite est choisi équivalent au régime de C/5, l'électrolyte utilisé

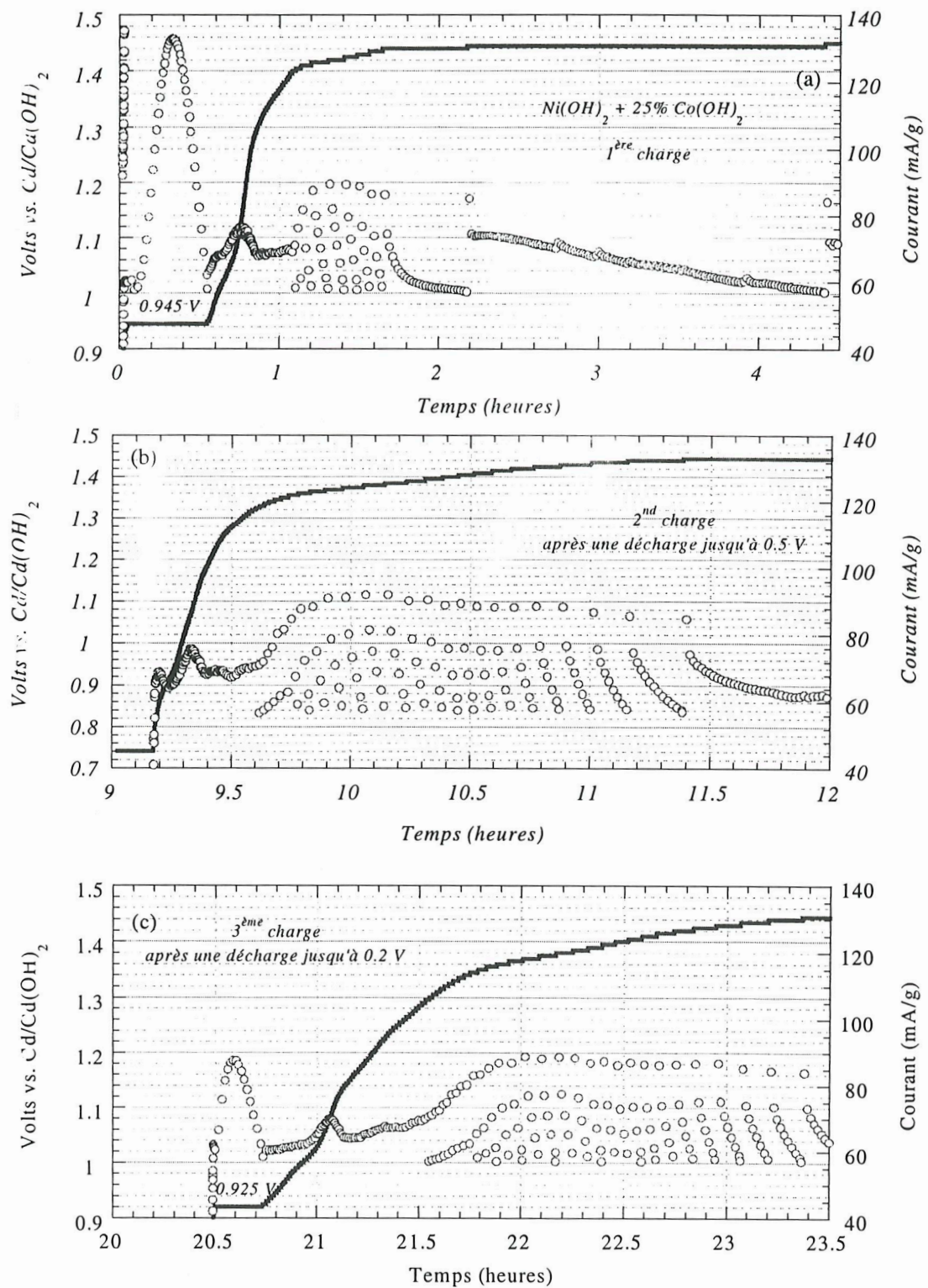


Figure C.II.9 : Chronoampérommes des trois charges d'une même électrode composite à 25% en cobalt avec des tensions de coupure différentes en fin de décharge.

la réduction $\text{CoOOH} \rightarrow \text{Co(OH)}_2$, comme cela avait déjà été observé dans le cas d'électrodes positives ne contenant que du cobalt (**Fig. C.II.10**).

L'hydroxyde de cobalt post-ajouté dans les électrodes positives commerciales correspond à la moitié du cobalt total ; le reste du cobalt ajouté se trouve sous la forme de coprécipité $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$. C'est pourquoi nous avons cherché à étudier le comportement d'une telle électrode à base de coprécipité.

C.II.2 Cas d'une électrode type $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$

Afin de pouvoir comparer la signature électrochimique du cobalt lorsqu'il est post-ajouté ou coprécipité à l'hydroxyde de nickel, nous avons étudié la première charge en mode PITT des hydroxydes mixtes nickel-cobalt, décrits en C.I.4, exactement dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment (cellule de type Swagelok, masse de matière active totale de 24 mg environ, régime imposé de C/5, électrolyte utilisé : KOH 5 N). Rappelons que ces matériaux coprécipités $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ contiennent des ions cobalt au degré d'oxydation 2.

La **Figure C.II.11** présente les évolutions du potentiel et du courant dans de telles conditions, en fonction du NEE pour la 1^{ère} charge de deux électrodes d'hydroxyde de nickel contenant 0 et 25 % en masse de cobalt coprécipité.

L'évolution du courant en fonction du temps pour l'électrode de référence Ni(OH)_2 a déjà été décrite au paragraphe précédent. L'oxydation de l'hydroxyde de nickel se fait en solution solide et dans ces conditions expérimentales de cyclage rapide (C/5), il est très difficile de mettre en évidence le domaine biphasique décrit par Barnard et al. qui devrait se trouver entre $x=0.25$ et 0.8 .

En comparaison, la courbe potentiodynamique correspondant à la première charge d'une électrode de type $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}(\text{OH})_2$ ne présente absolument pas les mêmes caractéristiques que celle d'une électrode de type Ni(OH)_2 . Nous observons pour $0.95 < \text{NEE} < 0.36$ et au potentiel de 1.395 V (**Fig. C.II.12**) une belle courbe en forme de cloche caractéristique d'une transition biphasique avec une limitation de la progression de la réaction par une limitation de l'aire de l'interface entre la phase réduite et oxydée. Contrairement aux cas précédents (hydroxyde de cobalt pur et cobalt post-ajouté) où la capacité délivrée le long de ce niveau de potentiel correspondait approximativement à la quantité de cobalt présente dans l'électrode, la capacité obtenue

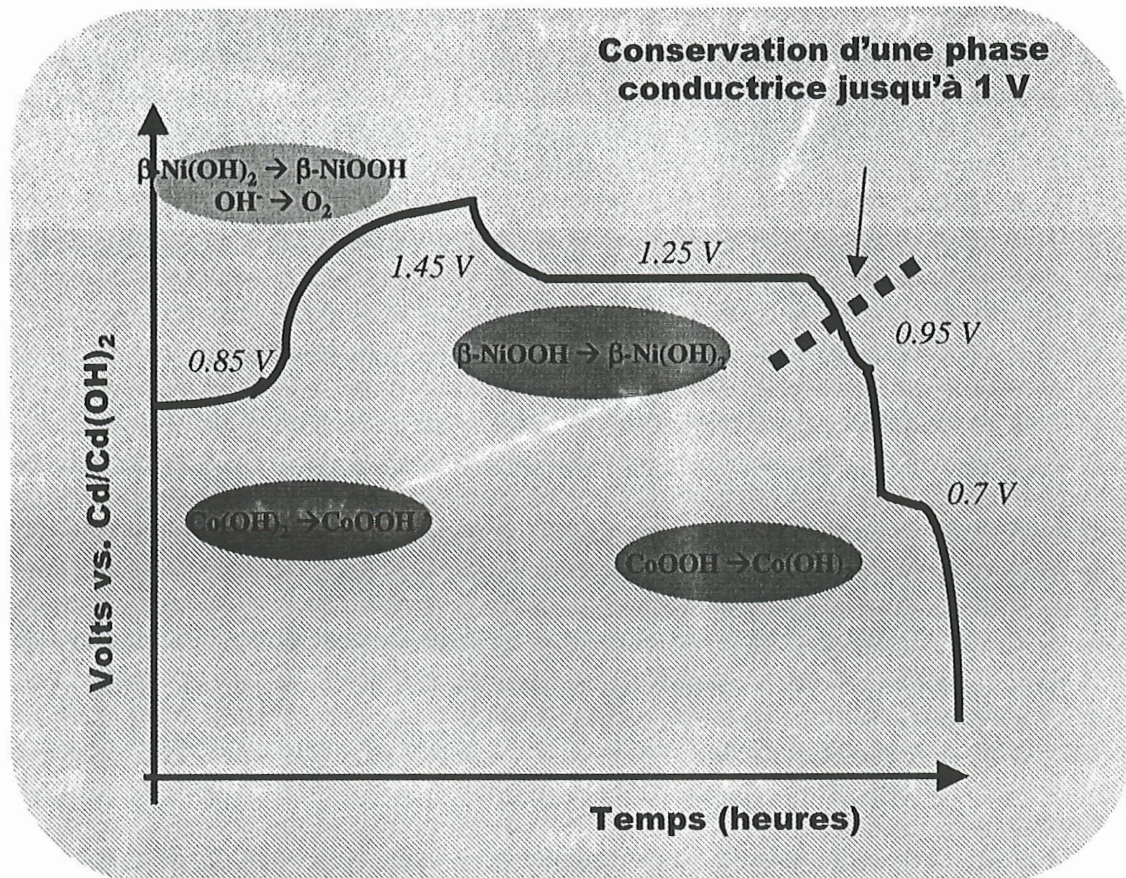


Figure C.II.10: Représentation schématique d'un premier cycle d'une électrode d'hydroxyde de nickel contenant de l'hydroxyde de cobalt post-ajouté.

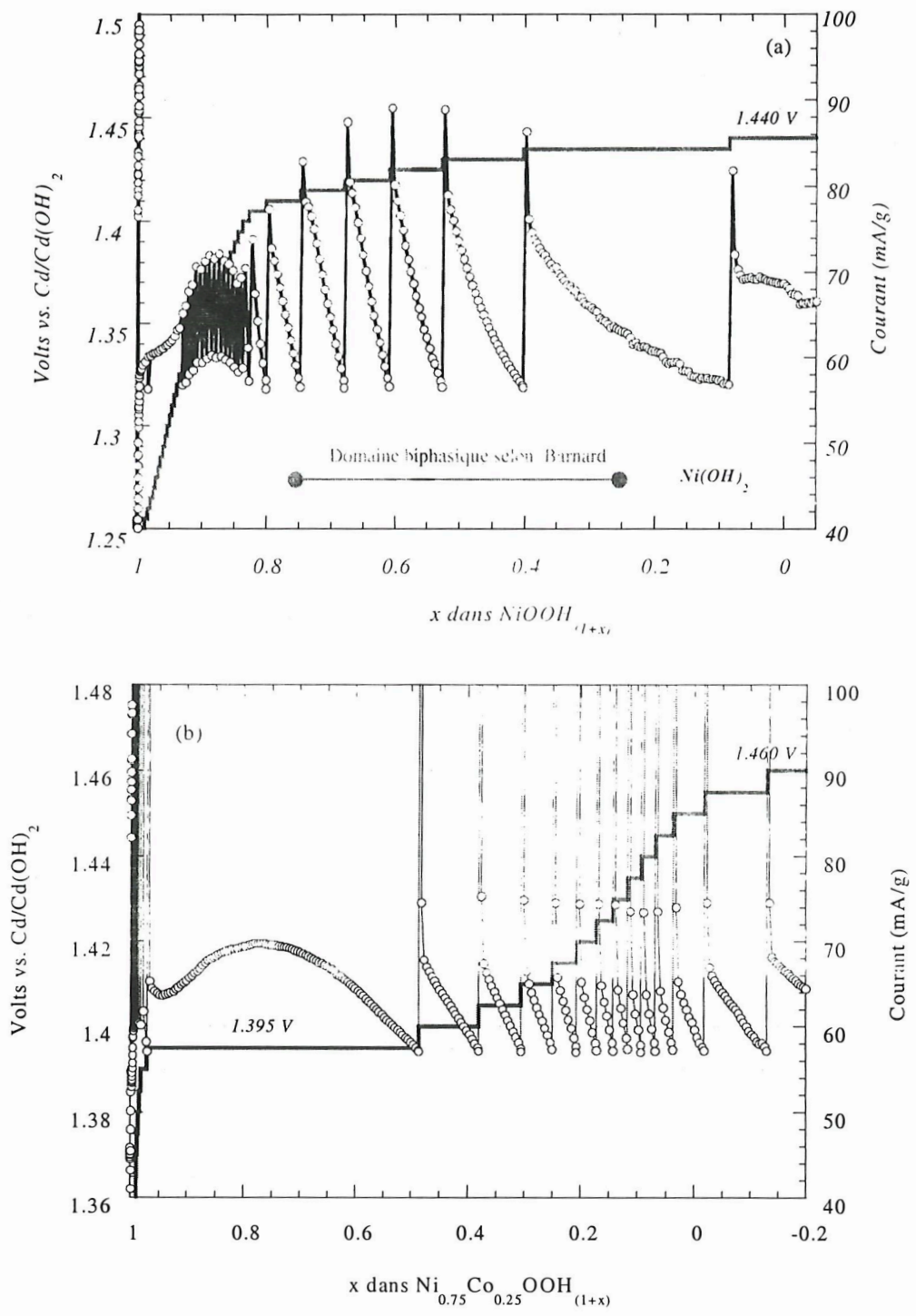


Figure C.II.11 : Comparaison des chronoampérogrammes obtenus au cours de la première charge potentiodynamique (saut de 5 mV, courant minimum correspondant au régime C/5) pour (a) un hydroxyde de nickel pur et (b) un hydroxyde coprécipité nickel-cobalt (25%).

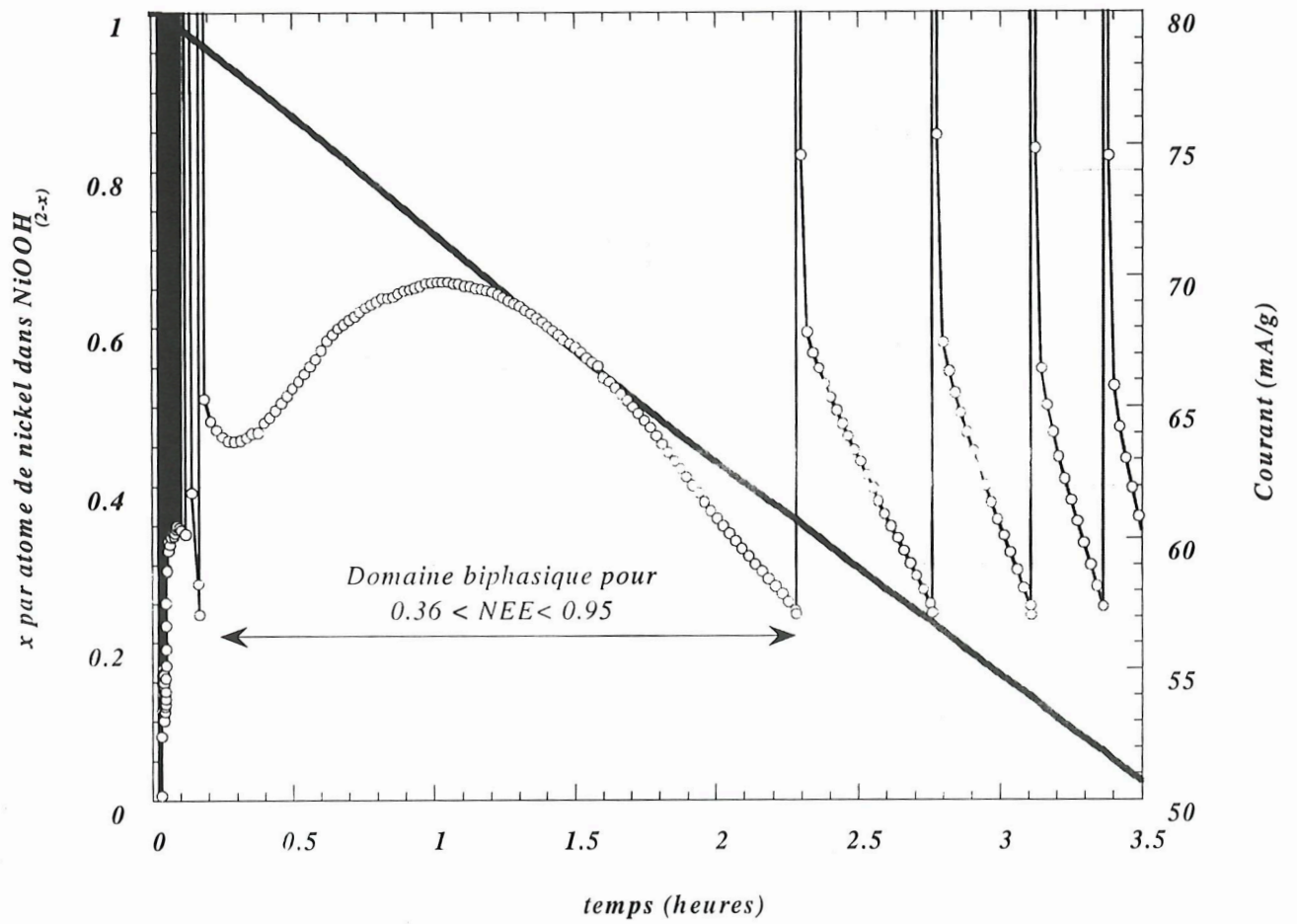


Figure C.II.12 : Mise en évidence du domaine biphasique au cours de l'oxydation de l'hydroxyde de nickel contenant 25 Wt.% en cobalt coprécipité.

ici au niveau de cette signature approche 50% de la capacité totale, soit largement plus de ce que peuvent fournir les 25% d'ions cobalt présents. La comparaison des chronoampérogrammes obtenus pour la première charge d'électrodes d'hydroxyde de nickel coprécipité avec un taux croissant de cobalt coprécipité (**Fig. C.II.13**) montre que plus le taux de cobalt augmente au sein de l'hydroxyde de nickel, plus le domaine biphasique est observable. La présence des ions cobalt II dans les feuillettes type $Ni_{1-x}Co_x(OH)_2$ semble donc entraîner l'apparition d'un domaine biphasique lors de l'oxydation du nickel divalent en nickel trivalent.

La question qui se pose maintenant est de déterminer le rôle exact de la présence de cobalt coprécipité sur cette signature électrochimique ? Est-ce que la présence du cobalt au degré d'oxydation 2 dans les feuillettes de nickel est une condition nécessaire pour observer le domaine biphasique (hypothèse 1) ? Est-ce que le cobalt abaisse le potentiel d'oxydation de l'hydroxyde de nickel permettant ainsi de le mettre en évidence dans les conditions expérimentales choisies (hypothèse 2) ? Ou est-ce que la présence de cobalt augmente la cinétique, permettant ainsi de s'approcher à C/5 de l'équilibre thermodynamique et par conséquent une meilleure observation du domaine biphasique (hypothèse 3) ?

Dans le but de démontrer la nécessité de la présence d'ions Co^{2+} pour observer le domaine biphasique de l'oxydation de l'hydroxyde, nous avons effectué trois cycles sur chaque électrode en choisissant judicieusement la tension de coupure en fin de décharge (**Fig. C.II.14**) tout comme lors de l'étude d'une électrode composite.

Pour le premier cycle, nous avons choisi une tension de coupure en fin de décharge de 0.5 V. Par contre, au cycle suivant, nous déchargeons jusqu'à une tension de coupure de 0.2 V. Le courant limite choisi pour cette expérience reste un courant équivalent à un régime de C/5 et l'électrolyte utilisé est toujours KOH 5 N.

Sur la **Figure C.II.15** sont reportés les trois chronoampérogrammes obtenus lors de la première, seconde et troisième charge de ce cyclage pour une électrode d'hydroxyde de nickel contenant 25% en masse de cobalt coprécipité. Le chronoampérogramme obtenu lors de la première charge a été décrit précédemment. Le domaine biphasique apparaît à partir de la tension appliquée de 1.395 V. Par contre, lors de la recharge suivante, après une décharge jusqu'à 0.5 V, nous n'observons plus la signature électrochimique caractéristique de la réaction biphasique. Dans cette fenêtre

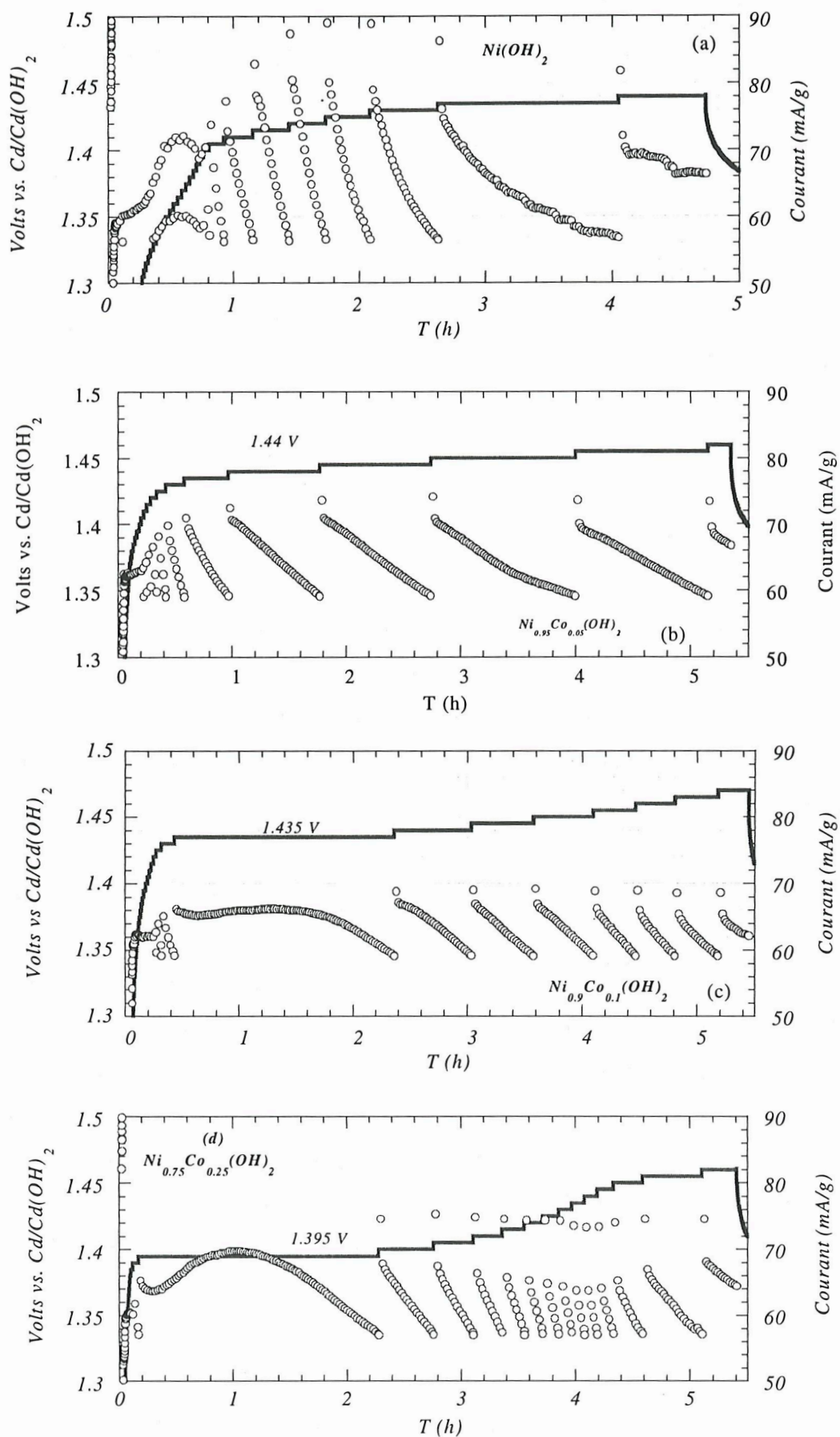


Figure C.II.13 : Chronoampérommes de la première charge d'hydroxyde de nickel contenant x % de cobalt copécipité (a) x=0, (b) x=5, (c) x=10 et (d) x=25.

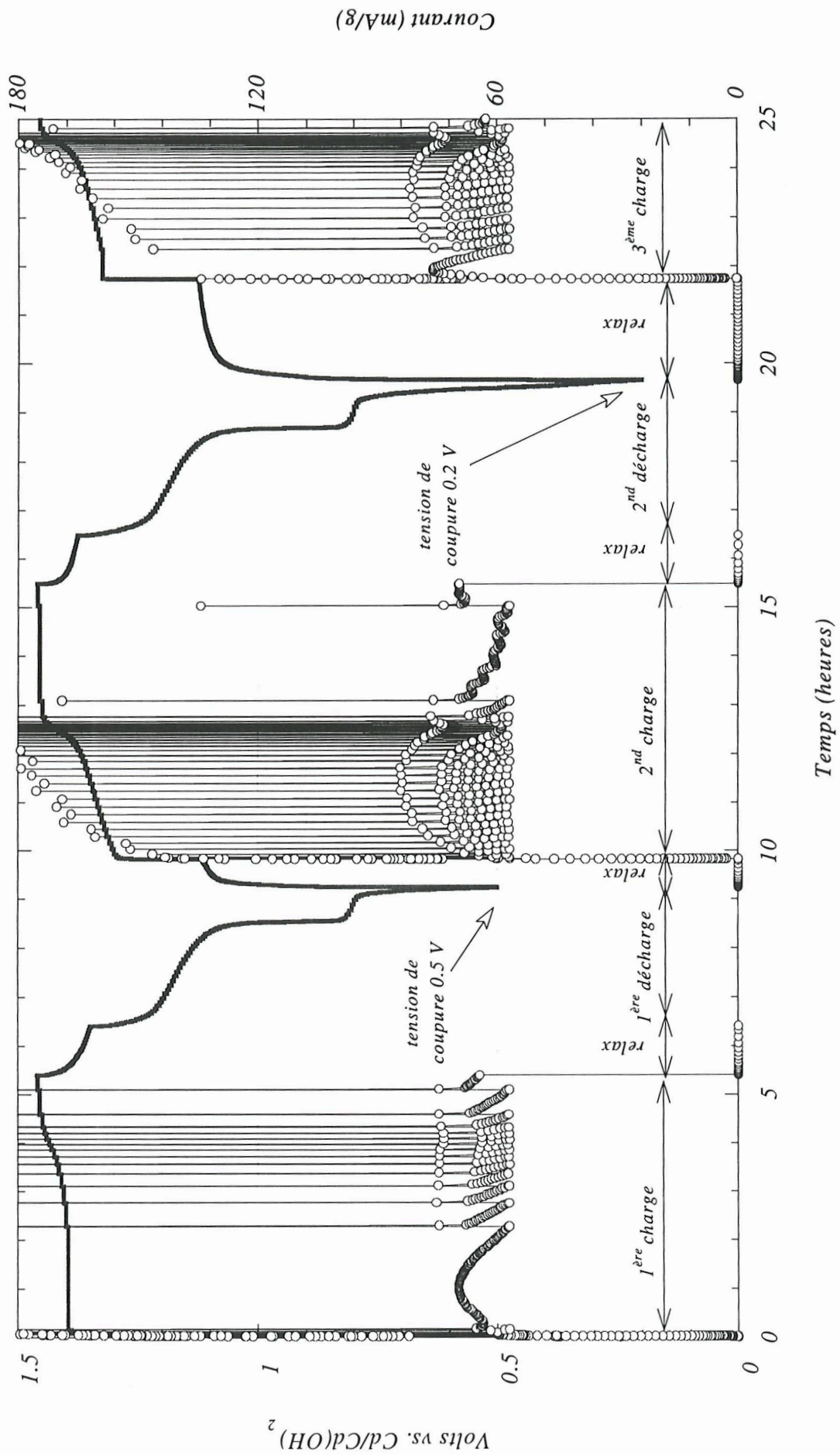


Figure C.II.14 : Chronoampérogramme d'une électrode contenant $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}(\text{OH})_2$ au cours d'un cyclage à C/5 avec un changement de la tension de coupure en fin de décharge : 0.5 V ou 0.2 V.

$Ni_{0.75}Co_{0.25}(OH)_2$

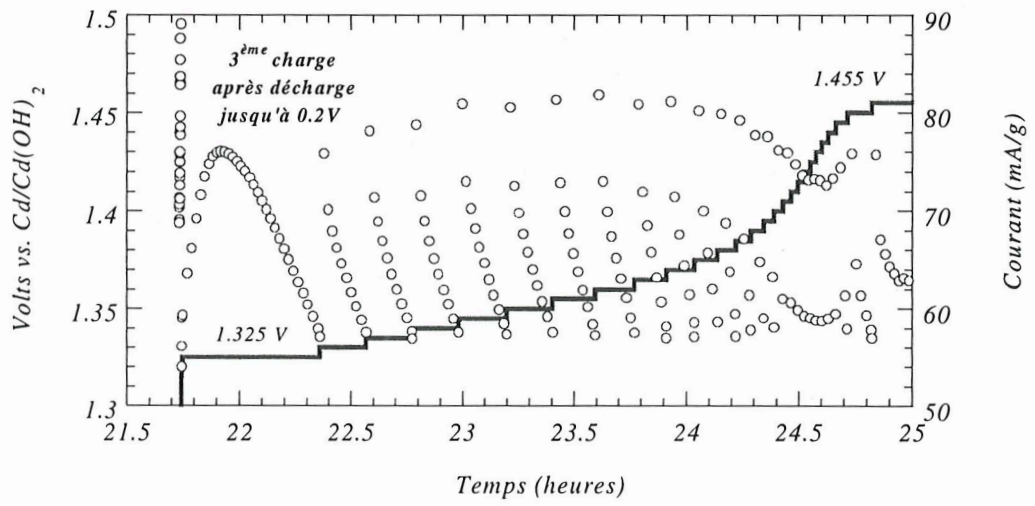
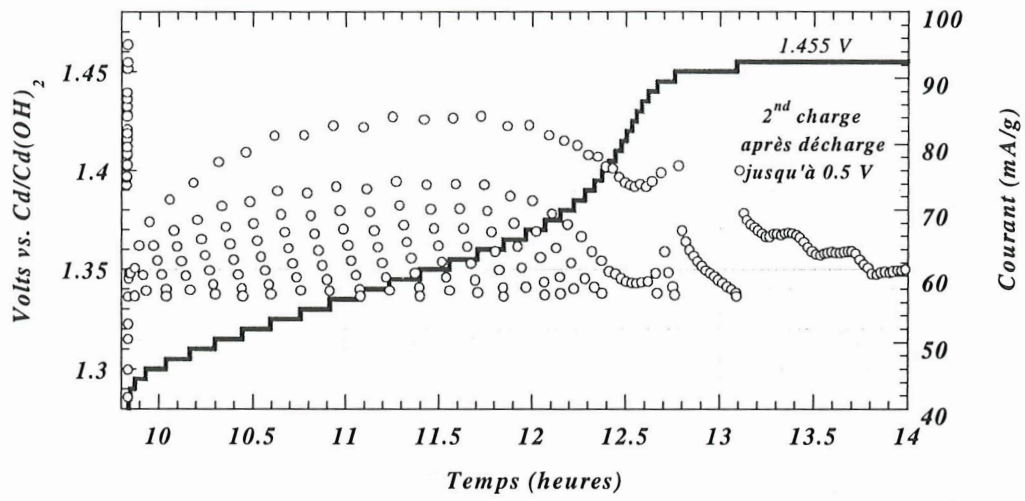
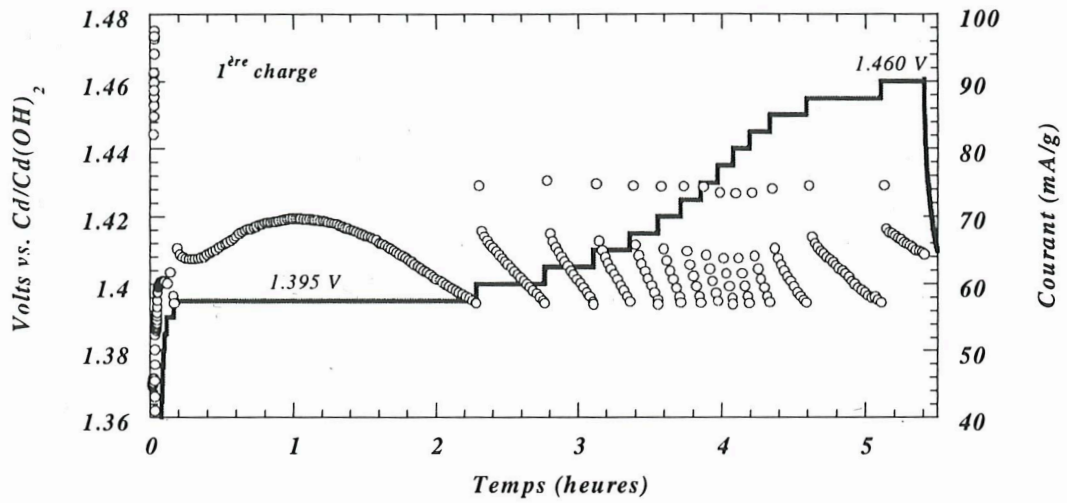


Figure C.II.15 : Comparaison des chronoampérogrammes obtenus au cours de la charge d'une même électrode contenant $Ni_{0.75}Co_{0.25}(OH)_2$ sur 3 cycles avec des tensions de coupure différentes en décharge.

(Cellule type Swagelok, 22 mg de matière active, électrolyte KOH 5 N).

de potentiel, seul le cobalt au degré d'oxydation (III) existe ; il semble donc que ce soit l'oxydation du cobalt (II) en cobalt (III) qui soit à l'origine du domaine biphasique. Cette hypothèse est confirmée par l'allure du chronoampérogramme obtenu en charge après une décharge profonde (0.2 V). Avec un seuil de coupure aussi bas, nous savons que nous permettons la réduction $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$. La recharge montre clairement la signature électrochimique en forme de cloche à 1.39 V comme lors de la première charge.

On peut donc conclure que l'hypothèse 1) qui considère que la présence de cobalt au degré d'oxydation (II) dans les feuillets NiO_2 modifie le mécanisme de désintercalation du proton lors de l'oxydation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en NiOOH en rendant la réaction biphasique sur un large domaine est tout à fait plausible.

Pour compléter cette étude électrochimique des matériaux coprécipités, nous avons cherché à vérifier si la présence des ions Co^{2+} abaisse le potentiel d'oxydation de l'hydroxyde de nickel, comme le suggère la littérature.

Nous avons pour cela lancé une série de cycles charge-décharge avec potentiel limite d'oxydation croissant pour déterminer à quel potentiel la charge de l'hydroxyde de nickel devient significative (**Fig. C.II.16**). On remarque tout d'abord, que le rendement coulombique du cycle charge-décharge est très faible pour une électrode ne contenant pas de cobalt (**Fig. C.II.16.a**). En fait, dans les conditions choisies, le dégagement d'oxygène concurrence l'oxydation du matériau dès que celle-ci commence à se faire. La **Figure C.II.16.b** montre que le rendement coulombique est nettement meilleur en présence de cobalt. De plus, la réponse du matériau est observable dès 1.30 V au lieu de 1.38 V pour l'électrode ne contenant pas de cobalt. Ces observations confirment donc que la présence de cobalt syncristallisé abaisse le potentiel redox du matériau et améliore par conséquent sa chargeabilité. La détermination du potentiel d'équilibre de la réaction $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{OOH}$ (**Fig. C.II.17**) inférieur à 1.1 V, confirme d'ailleurs l'abaissement du potentiel de charge de l'électrode.

C.II.3. Conclusion

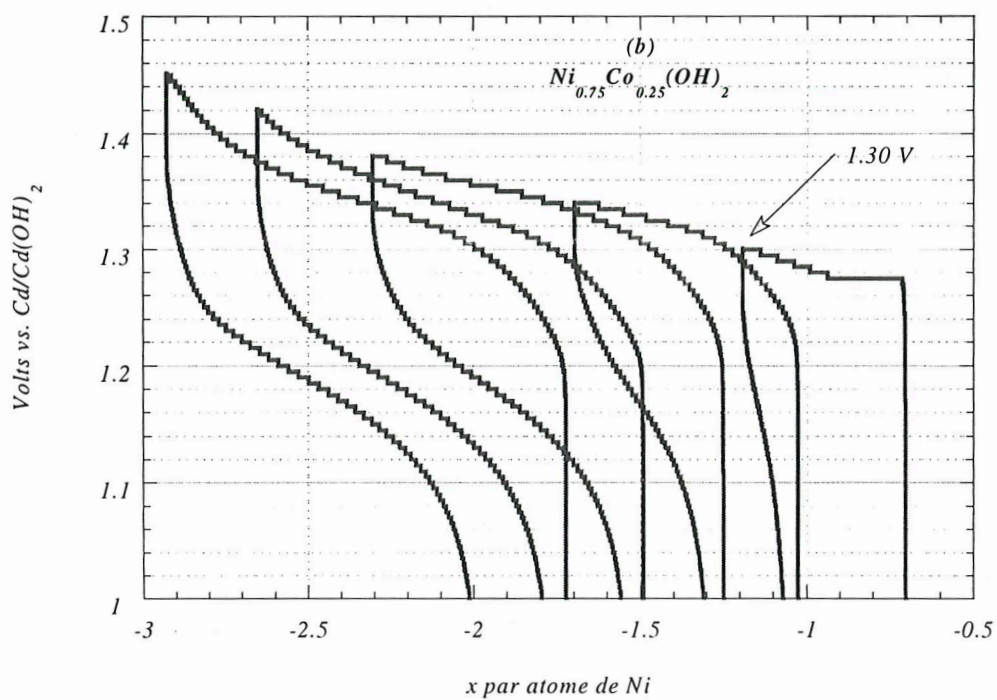
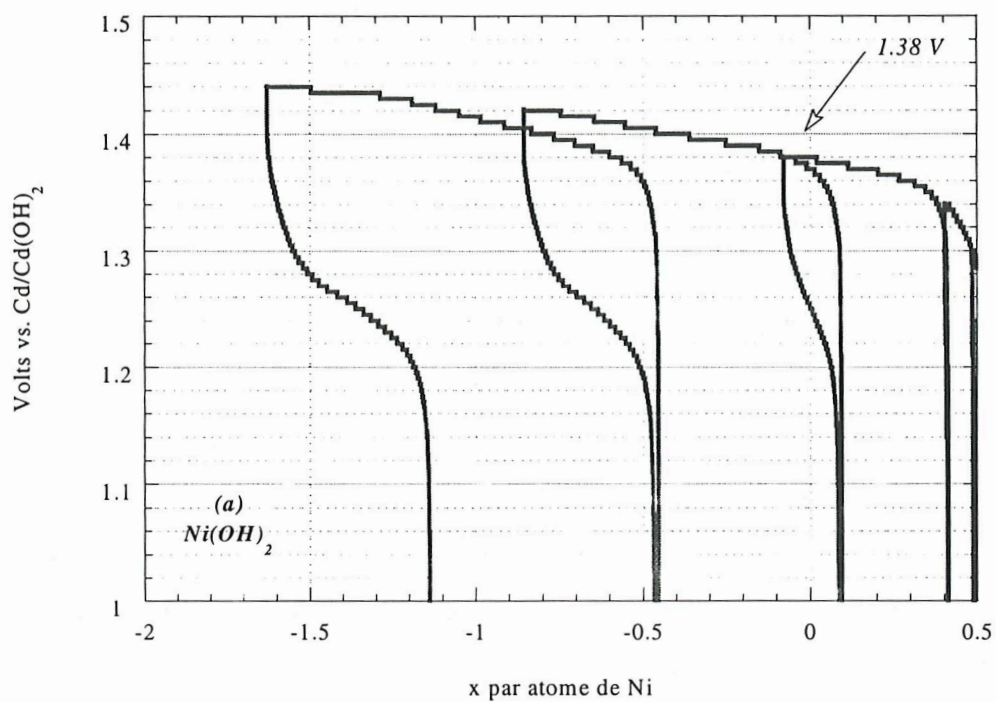


Figure C.II.16 : Détermination du potentiel à partir duquel la charge de l'hydroxyde de nickel devient effective pour (a) Ni(OH)_2 et (b) $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}(\text{OH})_2$.

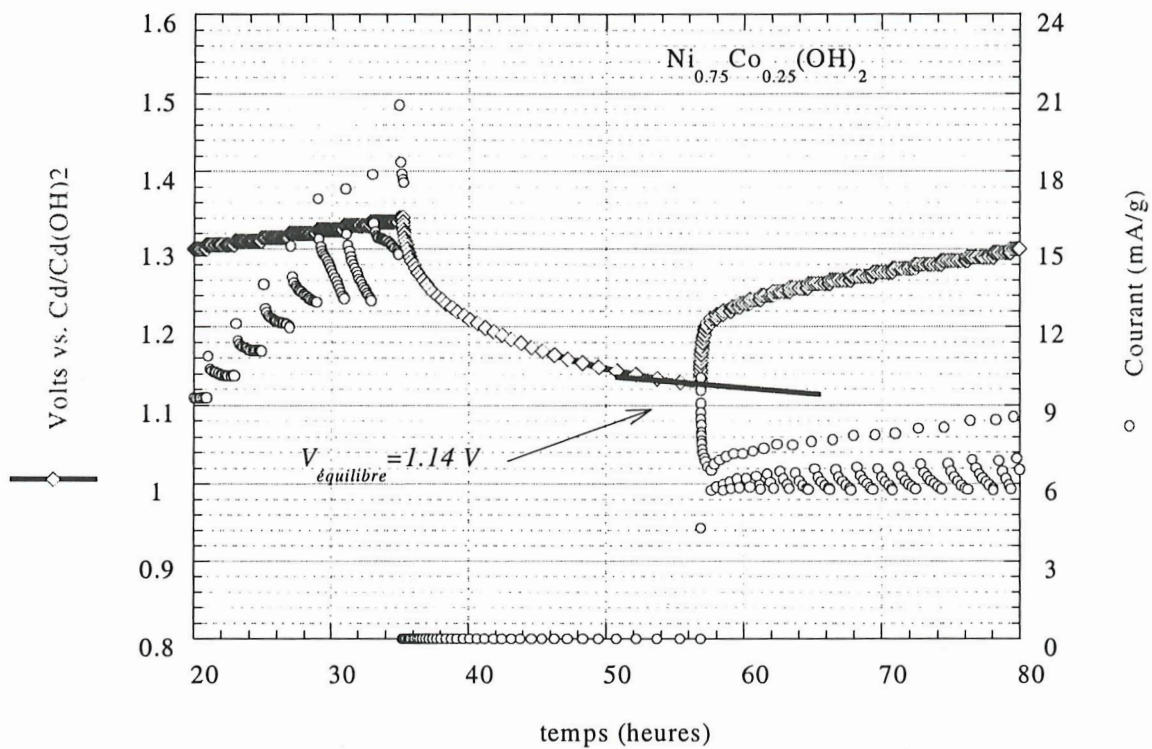


Figure C.II.17 : Détermination du potentiel d'équilibre de l'oxydation de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ en $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$ pour $x=25\%$.

L'étude des premiers cycles d'une électrode à hydroxyde de nickel contenant du cobalt post-ajouté ou coprécipité nous a permis de bien identifier les processus qui contrôlent les réactions redox et le fonctionnement de l'électrode en début de cyclage. Comme le laissait présager l'étude des phases pures au cobalt, nous avons confirmé que le cobalt post-ajouté sous forme d'hydroxyde de cobalt s'oxyde lors de la première charge en un oxyhydroxyde conducteur dans les conditions de charge classiques de l'électrode de nickel, ce qui permet d'obtenir de meilleures capacités grâce à une optimisation du réseau collecteur d'électrons. Par ailleurs, nous avons visualisé les processus de migration du cobalt lors de décharges profondes grâce à des études fines en analyses X et PITT. Ces phénomènes de migration étaient connus mais n'avaient jamais été parfaitement démontrés auparavant.

En ce qui concerne le cobalt co-précipité, nous avons confirmé que sa présence améliore la chargeabilité, comme le suggèrent de nombreux travaux. Les autres effets décrits dans la littérature, extension du domaine de stabilité de l'oxyhydroxyde β et meilleure conductivité dans les états déchargés [31], n'ont pas été vérifiés à nouveau. En revanche, une étude PITT a révélé que le processus de désintercalation du proton était singulièrement affecté par la présence de cobalt divalent co-précipité avec le nickel, avec une signature électrochimique spécifique. On peut donc envisager d'utiliser cette technique comme une nouvelle méthode d'analyse non destructive pour déceler la présence de phases co-précipitées Ni/Co dans une électrode de nickel, après décharge de celle-ci jusqu'à 0.2 V.

Dans cette première partie, nous nous sommes limités aux premiers cycles, il était donc intéressant de voir si nos résultats pouvaient permettre d'anticiper la durée de vie en long cyclage des batteries Ni/Cd, Ni/MH.

C.III. Vieillessement des électrodes contenant du cobalt post ajouté

Nous nous sommes bornés à l'étude du vieillissement d'électrodes contenant du cobalt post-ajouté, les travaux de Delmas et al. [7, 12, 13] ayant bien décrit le

vieillessement de phases co-précipitées. Néanmoins, la discussion permettra de comparer les deux types d'électrodes, sachant que la plupart des échantillons commerciaux contiennent le cobalt à la fois sous forme post-ajouté et co-précipité.

C.III.1. Tension de coupure de 1 V

La plupart des accumulateurs alcalins fonctionnent entre 1.45 et 1 V. Cette limite inférieure de potentiel de coupure, à la lumière des résultats décrits précédemment, évite donc tous les problèmes inhérents à une décharge profonde. Néanmoins, quel est le devenir du cobalt post-ajouté à l'électrode de nickel pour des cyclages longs dans de telles conditions ? Pour répondre à cette question, nous avons entrepris une étude du comportement en cyclage des électrodes composites décrites précédemment. Nous avons appliqué les procédures de cyclage suivantes: 2 cycles de formations C/5 20h et C/5 puis C/5 15h et C/5 suivis d'un cyclage dit standard C/5, 7h30 et C/5. Toutes les décharges sont réalisées avec une tension de coupure de 1 V de manière à s'affranchir de la réduction de l'oxyhydroxyde de cobalt. L'électrolyte utilisé est de l'hydroxyde de potassium 5 N (0.5 mL par cellule Swagelok).

C.III.1.a. Evolution des courbes potentiel/capacité

La **Figure C.III.1** présente l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour trois électrodes composites contenant 0, 10 et 25% en masse d'hydroxyde de cobalt post-ajouté. Nous observons après une trentaine de cycles une augmentation significative des performances de l'électrode composite comprenant 25% de cobalt. En revanche, pour des taux de cobalt de 0 et 10%, la capacité a tendance à diminuer légèrement après 20 cycles. Il faut cependant noter ici que la conception des cellules de laboratoire utilisées pour cette étude n'a pas été optimisée pour le long cyclage.

Par ailleurs, les courbes de la capacité incrémentale dx/dV en fonction du potentiel, (**Fig. C.III.2**) montrent l'apparition d'un dédoublement 1.25 V \rightarrow 1.20 V et 1.25 V de la dérivée dx/dV pour une électrode composite contenant 25% de cobalt. Ce phénomène n'est observable qu'après 30 cycles pour une électrode contenant seulement 10 wt.% et inexistant après 40 cycles pour l'électrode $Ni(OH)_2$. La **Figure C.III.3**

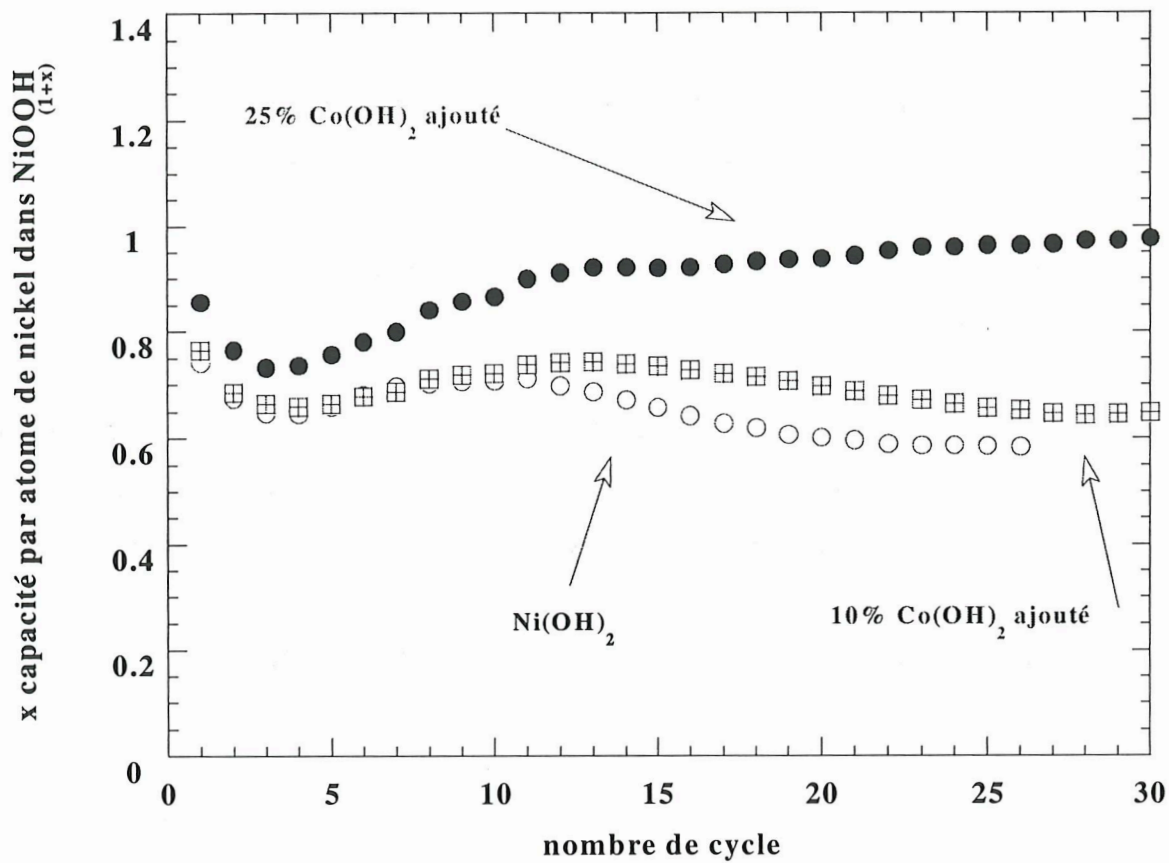


Figure C.III.1 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle pour trois électrodes composites contenant des taux différents en hydroxyde de cobalt.

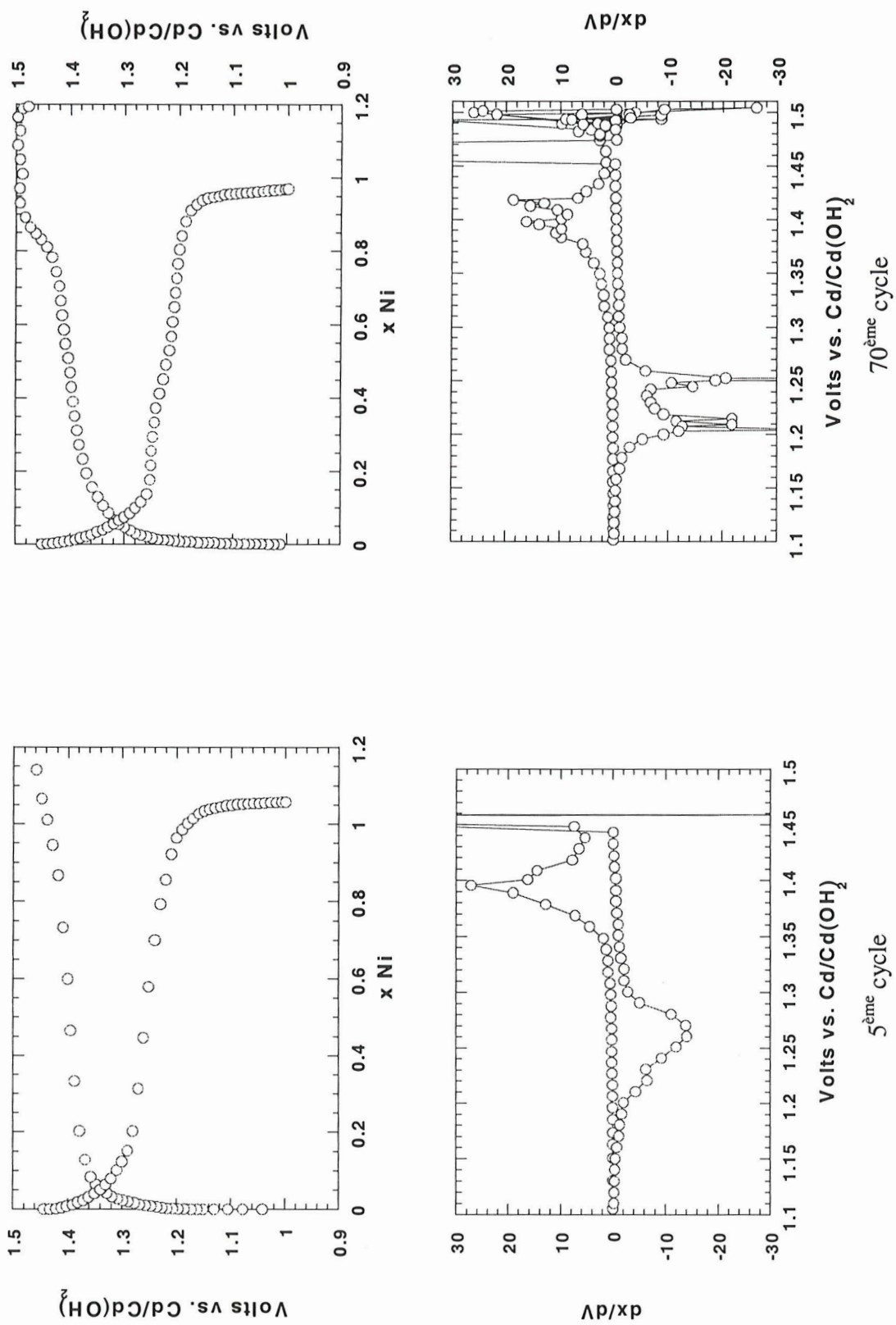


Figure C.III.2 : Comparaison des courbes de cyclage et des courbes dérivées associées au 5^{ème} et 70^{ème} cycle d'une électrode composite Ni(OH)_2 contenant 25% en masse de Co(OH)_2 .

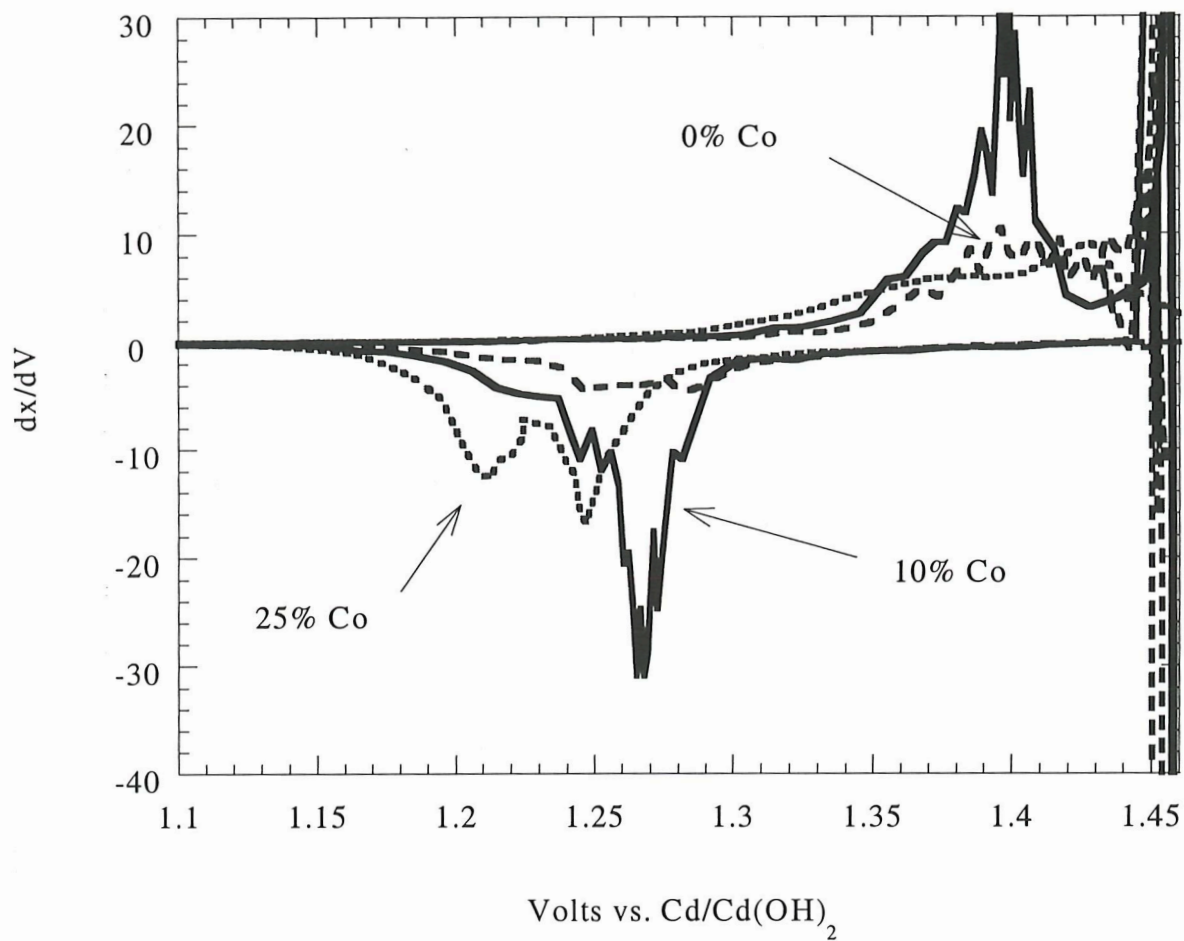


Figure C.III.3 : Courbes de capacité incrémentale dx/dV en fonction du potentiel pour trois électrodes contenant un taux différent de cobalt ajouté, vieilles en cyclage jusqu'à 1 V après 40 cycles.

présente l'évolution des courbes dérivées dx/dV en fonction du potentiel de trois électrodes contenant respectivement 0, 10 et 25% de cobalt ajouté après 40 cycles au régime de C/5 jusqu'à une tension de coupure en fin de décharge de 1 V. Nous pouvons observer une augmentation de la proportion du plateau situé à 1.20 V en fonction du taux de cobalt.

De façon générale, toute chute de potentiel de la cellule après un ou plusieurs cycles avec une faible profondeur de décharge est appelée effet mémoire. Néanmoins, l'origine de ces chutes de potentiel peut être très diverse.

Compton et al. [65] ont démontré que la formation d'un alliage Ni_5Cd_{21} en long cyclage pouvait induire une baisse de la tension de l'accumulateur importante (de l'ordre de 300 mV). Dans notre cas, la baisse est de 50 mV et ne peut par conséquent pas être attribuée à la formation de cet alliage. Pour définitivement éliminer cette hypothèse, nous avons remplacé la contre électrode par une nouvelle électrode de cadmium pour une cellule ayant subi 70 cycles et présentant le plateau à 1.20 V. Lors de la remise en cyclage, ce plateau est toujours présent, ce qui prouve que son origine n'est pas due à l'électrode négative.

Le "second plateau" situé à 0.8 V est également parfois assimilé à l'effet mémoire, mais ne peut être invoqué ici, la chute de potentiel de 400 mV étant beaucoup plus importante que celle enregistrée dans notre cas.

En revanche, Sato et al. [66] ont montré l'existence d'un palier de potentiel à 1.20 V et ont attribué ce phénomène à la présence du couple redox γ/α à l'électrode positive.

Une étude ex-situ des états chargés et déchargés a donc été menée afin de mettre en évidence les couples redox mis en jeu après 200 h de cyclage. La **Figure C.III.4** présente le diagramme de diffraction des rayons X à l'état chargé et déchargé (1 V) d'une électrode composite contenant 10 wt.% d'oxyhydroxyde de cobalt. On constate la présence de la phase γ dans les états chargés et d'une phase de type α dans les états déchargés.

Le couple redox α/γ peut donc être à l'origine du transfert de capacité de 1.25 V vers 1.20 V comme le suggèrent Sato et al.. Cependant, il semble que la présence de cobalt favorise la formation de ces phases. En effet, l'évolution des courbes de capacité incrémentale dx/dV en fonction du potentiel de trois électrodes contenant respectivement 0, 10 et 25% de cobalt ajouté après 40 cycles au régime de C/5

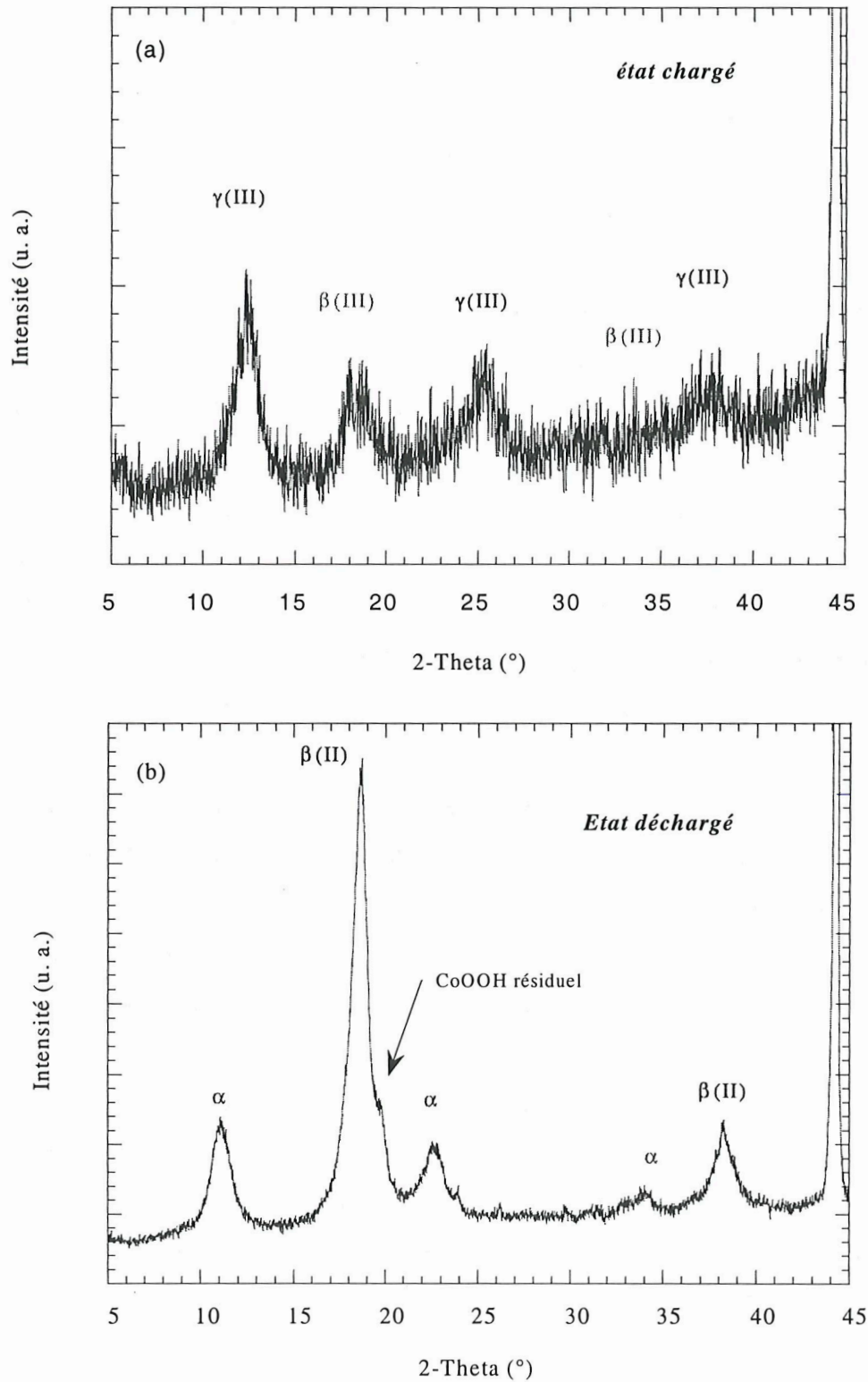


Figure C.III.4: Diagrammes de diffraction des rayons X d'une électrode composite contenant 10% en masse d'hydroxyde de cobalt après 200 h de cyclage. (a) Etat chargé; on observe la présence des raies caractéristiques de la phase $\gamma(III)$, (b) Etat déchargé correspondant; la phases α est observée.

montrent un dédoublement plus marqué pour les forts taux de cobalt. Pour confirmer le rôle du cobalt dans l'apparition de ce couple et préciser les mécanismes de sa formation, nous avons entrepris une étude texturale en couplant des analyses par diffraction X et microscopie électronique.

C.III.1.b. Etude par Diffraction des Rayons X et Microscopie Electronique

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus en fin de décharge (1 V) de trois électrodes contenant 0 et 10 et 25 wt.% de cobalt post-ajouté après 200 h de cyclage sont reportés sur la **Figure C.III.5**. Tout d'abord, il faut noter le dédoublement de la raie (001) de la phase β -Ni(OH)₂ celui-ci s'explique simplement par la présence de la raie (003) de la phase CoOOH résiduelle. Par ailleurs, nous pouvons observer une augmentation de l'intensité d'une nouvelle raie située aux bas angles en fonction du taux de cobalt ajouté. La formation d'une nouvelle phase d'hydroxyde de nickel caractérisée par une raie aux bas angles (12°) semble donc être corrélée à la présence d'une phase cobaltée.

La **Figure C.III.6.a** présente une vue d'ensemble de particules issues d'un mélange Ni(OH)₂-Co(OH)₂ 90/10 avant cyclage. Les particules sont hexagonales avec un diamètre moyen de 1500 Å et une épaisseur de 400 Å. L'analyse X permet en outre de différencier des particules 100% Ni(OH)₂ et d'autres, beaucoup plus rares, de 100% Co(OH)₂. Les taches ponctuelles de diffraction indiquent qu'elles sont toutes monolithes.

Après cyclage, les particules ont complètement changé de texture, suggérant des phénomènes de dissolution-recristallisation importants (**Fig. C.III.6.b**). L'analyse X effectuée sur une particule isolée de ce type révèle cette fois des pourcentages atomiques de $9 \pm 1\%$ atomique et $91 \pm 2\%$ atomique pour le cobalt et le nickel respectivement (**Fig. C.III.7**). Ces observations montrent donc que le cyclage a provoqué la transformation de particules monolithes mono élémentaires en particules mosaïques mixtes.

C.III.1.c. Discussion

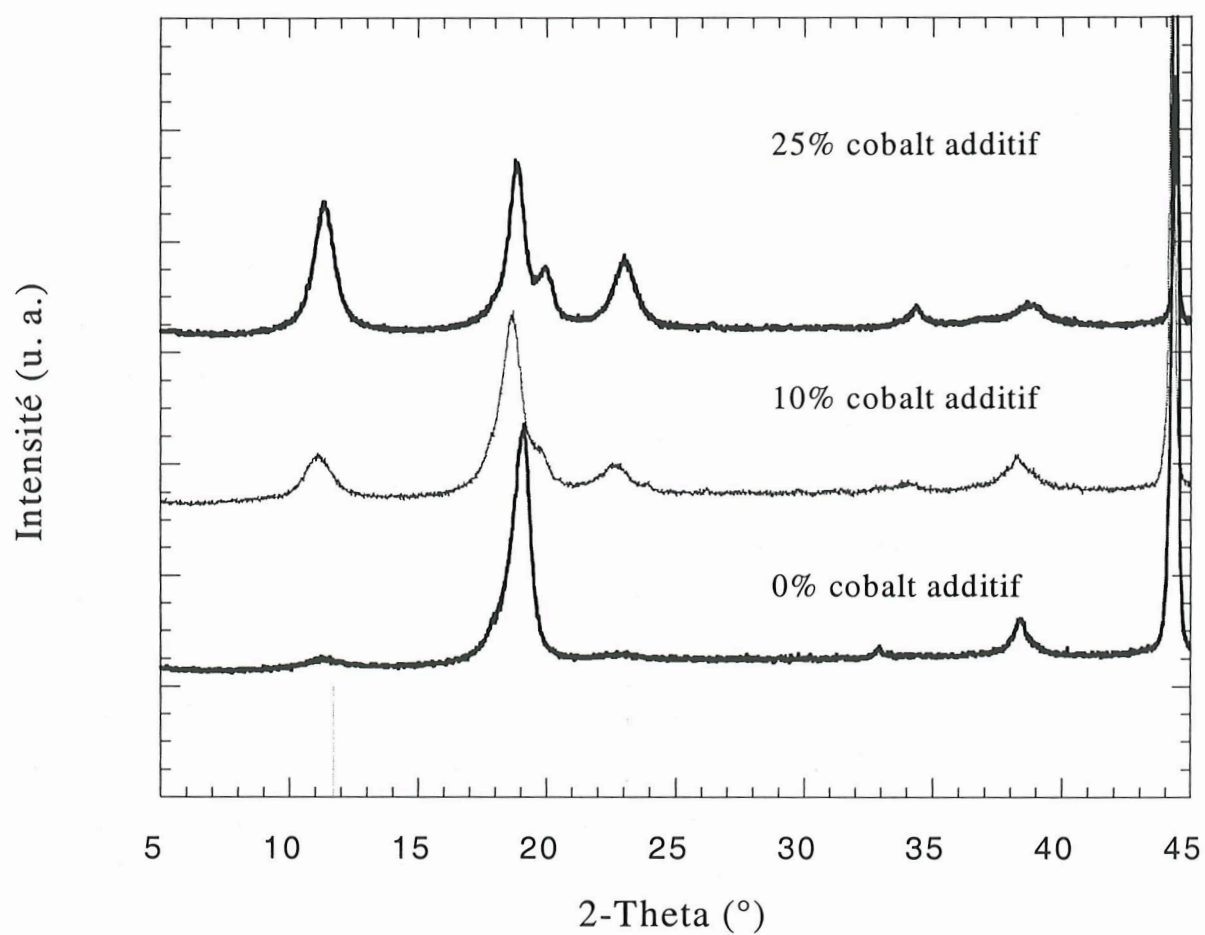


Figure C.III.5: Comparaison des diagrammes de diffraction des Rayons X des électrodes composites après 200 h de cyclage au régime de C/5 ($I=1.4$ mA, KOH 5 N) avec une tension de coupure de 1 V.

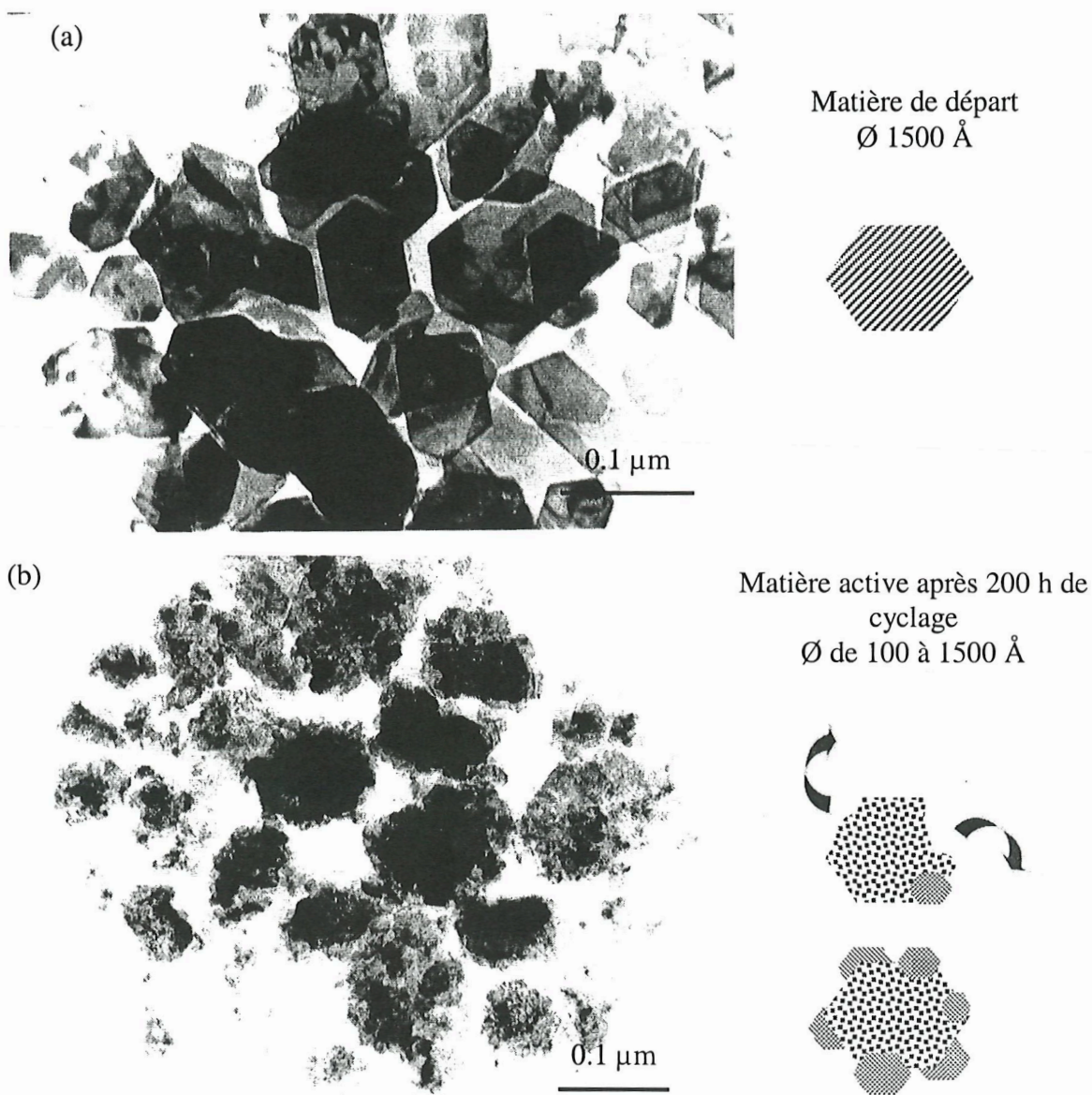


Figure C.III.6: Clichés de Microscopie Electronique à transmission

(a) particules de départ, Ni(OH)_2 en 10% en masse de Co(OH)_2

(b) le même échantillon après 200 h de cyclage à un régime de C/5 et une tension de coupure de 1 V.

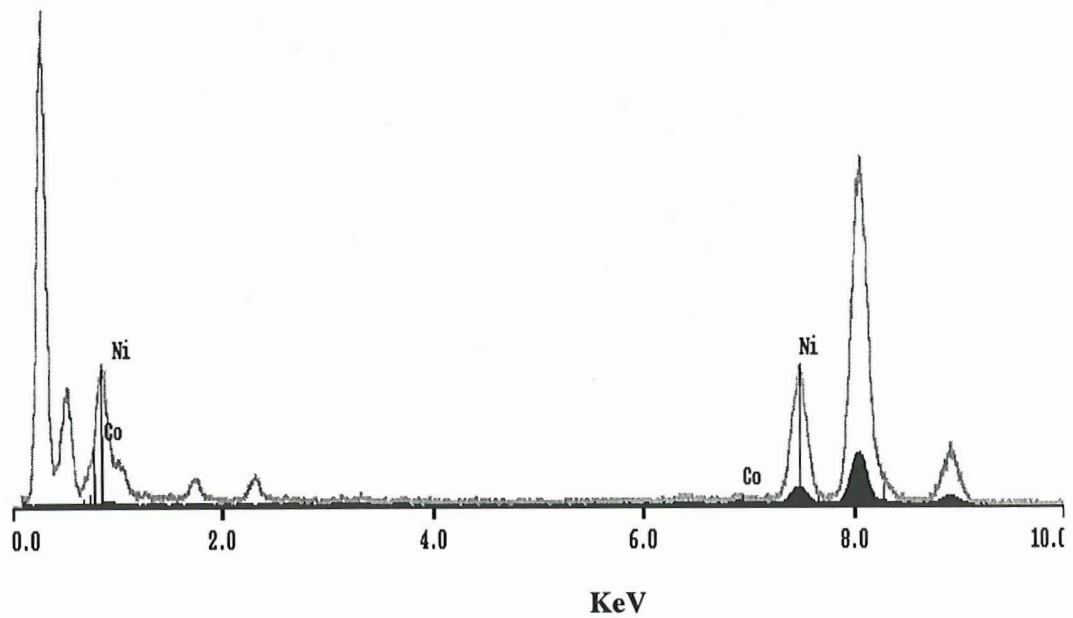


Figure C.III.7 : Spectre d'analyse X sur microscope à transmission d'une particule après 200 h de cyclage au régime de C/5.

L'analyse quantitative indique

8.6 % atomique Co ($\pm 1.4\%$)

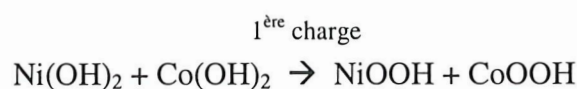
91.4 % atomique Ni ($\pm 2.0\%$)

La présence de la phase au paramètre c dilaté de type α pour l'électrode ne contenant pas de cobalt pourrait s'expliquer par une légère corrosion du support métallique. En effet, lorsque l'on cycle une électrode ne contenant que du carbone entre 1.45 et 1 V pendant 200 h à 55°C (cyclage galvanostatique, courant imposé de 1.4 mA), on observe une augmentation importante de la capacité correspondant à la formation in situ de 20 mg de matière active pour 1 g de mousse de Ni⁰. A 20°C, la corrosion est cependant négligeable, aucune augmentation de la capacité n'est enregistrée après 200 h de cyclage et l'étude MEB confirme que la mousse de nickel reste intacte après un tel traitement (**Fig. C.III.8**).

L'existence de la raie observée à bas angle est donc plus probablement liée à une faible proportion de phase γ , accumulée au cours du cyclage et non déchargée, bien que des traces de la phase α ne peuvent être exclues.

En présence de cobalt, cette raie à bas angle est beaucoup mieux définie, plus intense et correspond à une distance réticulaire de 7.6 Å quel que soit le taux de cobalt. Cette valeur étant plus proche de 8 que de 7 Å, on peut supposer qu'il s'agisse d'une phase de type α , et non d'une phase de type γ . Par ailleurs, l'étude MET a permis de mettre en évidence un réarrangement important de la matière active avec des particules recristallisées contenant à la fois du nickel et du cobalt. On peut donc formuler l'hypothèse suivante : en cyclage, des phénomènes de dissolution à la fois du cobalt et du nickel permettent à partir du mélange Ni(OH)₂ et CoOOH de recristalliser des particules d'hydroxydes mixtes Ni/Co qui ont tendance à capter des anions (hydroxydes ou carbonates) dans l'espace interfeuille pour former un édifice structural type α de manière à compenser la charge des feuillets avec un édifice de type Ni_{1-x}Co_x²⁺(OH)₂(Aⁿ⁻)_{x/n}. Ce type de composé comprenant des cations di- et tri-valents se rattache à la famille des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), très largement étudiés pour leurs propriétés électrochimiques et catalytiques [67]. La présence d'ions cobalt trivalents et d'ions nickel divalents ne peut être confirmée par le dosage chimique, mais est hautement probable compte tenu du potentiel de fin de décharge choisi (1 V).

Les études texturales conduisent donc à proposer le mécanisme suivant :



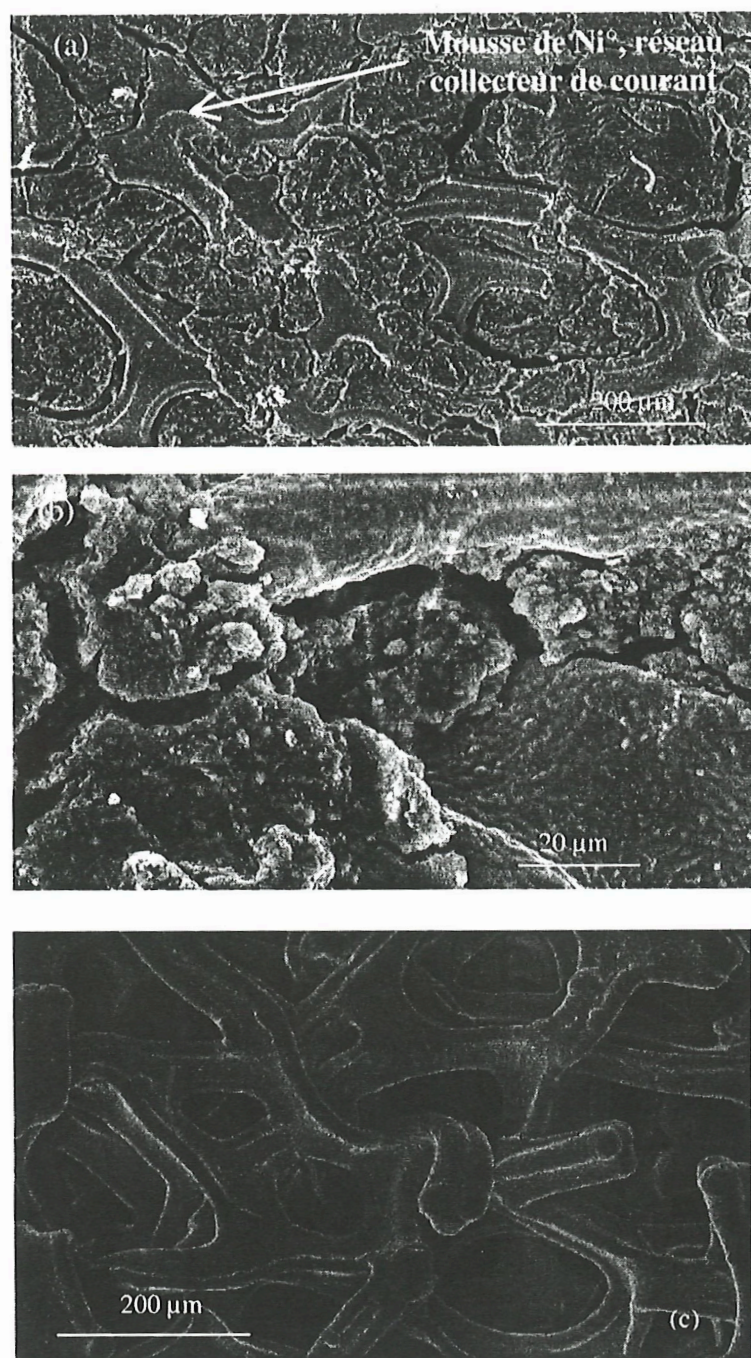
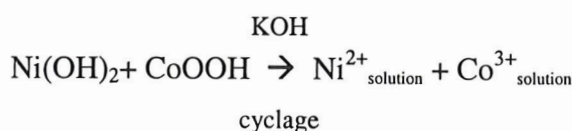
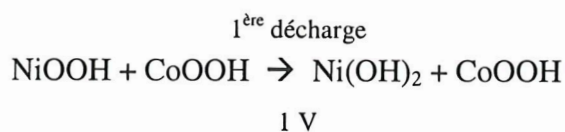
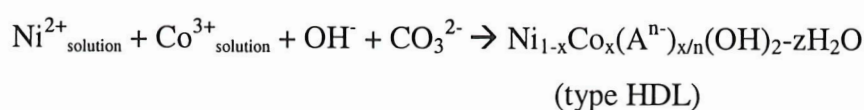


Figure C.III.8: Clichés de Microscopie Electronique à Balayage (a, b) d'une électrode composite après 200 h de cyclage dans la fenêtre de potentiel 1.45-1 V. (c) d'une mousse de nickel métallique (Nitech) après 200 h de cyclage à 20°C dans la même fenêtre de potentiel.

Nous n'observons pas de corrosion du collecteur de courant.



(Les solubilités de Ni(OH)₂ et de CoOOH mesurées par absorption atomique dans KOH 5 N à 20°C sont de 3 mg/L).



Ces mécanismes reposent cependant sur des hypothèses qu'il est impossible de confirmer par dosage chimique, compte tenu du mélange de phases α , β -Ni(OH)₂ et CoOOH qui est obtenu dans les états déchargés.

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence la signature électrochimique d'une phase coprécipitée Ni-Co par PITT. Nous avons donc cherché à mettre en évidence le même type de signature sur cette phase type HDL, qui comporte également des feuillettes où le cobalt substitue partiellement le nickel.

C.III.1.d. Etude en mode potentiodynamique intermittent

Les techniques en mode potentiodynamique nous ont permis de différencier la signature électrochimique du cobalt lorsqu'il est post-ajouté ou syncristallisé. Il nous a semblé intéressant d'utiliser cette technique pour confirmer la présence d'une phase mixte Ni/Co après cyclage entre 1.45 et 1 V. La **Figure C.III.9** présente le chronoampérogramme obtenu pour un régime minimum d'accélération de C/5 d'une électrode composite contenant 10 wt.% de Co(OH)₂ après 50 cycles galvanostatiques (C/5, 7.5 h, C/5 1 V) puis une décharge profonde jusqu'à une tension de coupure de 0.2 V de manière à réduire le cobalt (III) en cobalt (II). La réponse en courant à la recharge

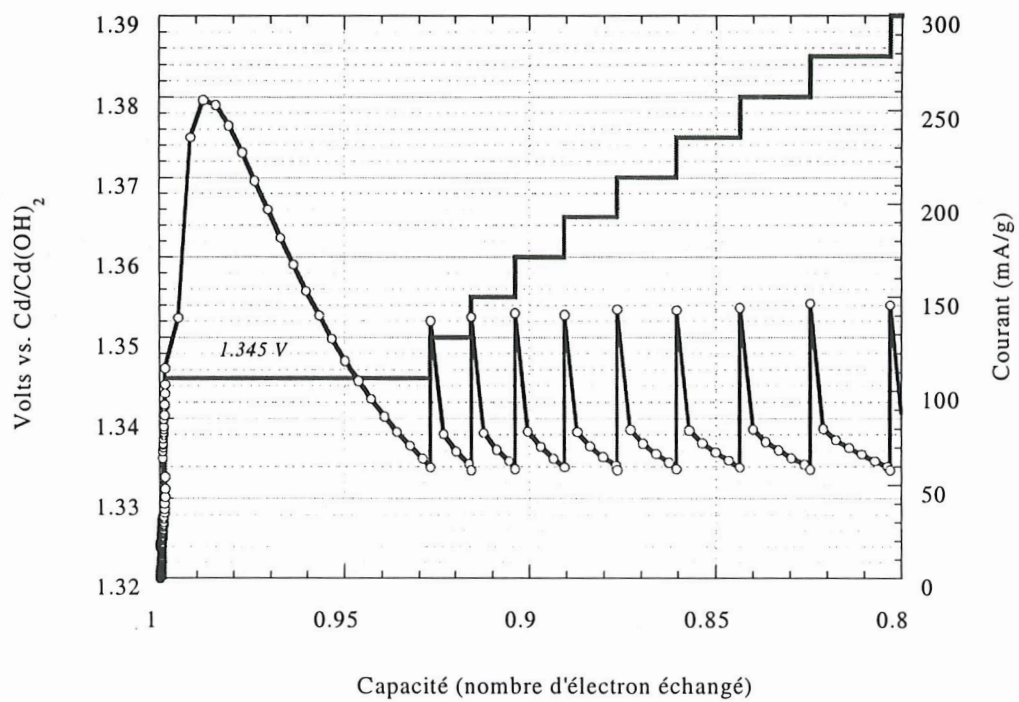
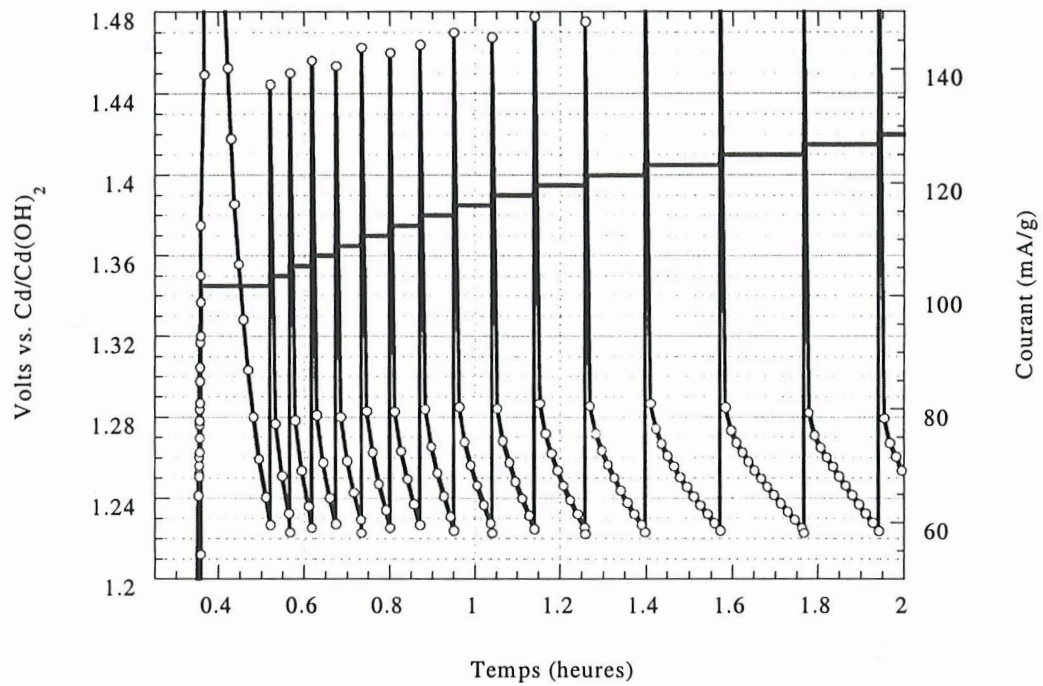


Figure C.III.9 : Courbes chronoampérométriques d'une électrode composite Ni(OH)₂ + 10% en masse Co(OH)₂ après 50 cycles entre 1.45 et 1 V suivis d'une décharge jusqu'à 0.2 V au régime de C/5 dans KOH 5 N.

montre que la transformation $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ a lieu à un potentiel très proche (1.34 V) de celui obtenu pour les phases co-précipitées cyclées puis déchargées jusqu'à 0.2 V pour lesquelles le palier était observé à 1.325 V (Cf. Fig. C.II.15.c).

La présence d'une phase mixte Ni-Co dans l'électrode après un long cyclage (régime C/5, seuil de fin de décharge fixé à 1V) d'un matériau composite $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Co}(\text{OH})_2$ s'avère donc confirmée par les études PITT. Pour vérifier si la formation de cette phase peut s'expliquer par la co-précipitation à partir d'espèces cobalt et nickel dissoutes dans l'électrolyte, nous avons entrepris une étude en voltamétrie cyclique des complexes hydroxo du nickel et du cobalt dans KOH 5 N.

C.III.1.e. Etude en voltamétrie cyclique

Nous avons travaillé avec une vitesse de 5 mV/s avec un potentiostat Autolab PGSTAT20. La cellule de travail est constituée de trois électrodes, travail, référence et contre-électrode- une plaque de nickel métallique de surface 1 cm^2 , une électrode de référence Hg/HgO et enfin un fil de platine, respectivement. L'ensemble est plongé dans un bêcher contenant 20 mL de solution électrolytique KOH 5 N. Des solutions extemporanées contenant une concentration précise de complexe en solution, préalablement déterminée par absorption atomique, ont été préparées par dissolution d'un hydroxyde de nickel et d'un oxyhydroxyde de cobalt. Les tests électrochimiques ont été répétés trois fois dans le but de vérifier la reproductibilité des mesures. Les signatures électrochimiques des complexes hydroxo sont relativement bien connues. Le couple nickel (II)/(III) est à un potentiel moyen de 1.25 V, le dégagement d'oxygène lié à l'oxydation de l'électrolyte devient prépondérant à partir de 1.45 V. Le voltamogramme du complexe cobalt fait intervenir les couples cobalt (II)/(III) et cobalt (III)/(IV) respectivement aux potentiels moyens de 0.6 V et 1 V. Le dégagement d'oxygène est abaissé au potentiel de 1.35 V.

Maintenant, que deviennent ces complexes lorsqu'ils sont mélangés ? A-t-on formation d'un complexe mixte Ni-Co ? Ou retrouve-t-on les potentiels respectifs du nickel et du cobalt ? Nous avons donc mélangé deux solutions contenant des concentrations équivalentes de complexes hydroxo du nickel(II) et du cobalt(III) (3 mg/L). les voltamogrammes sont reportés sur la **Figure C.III.10**.

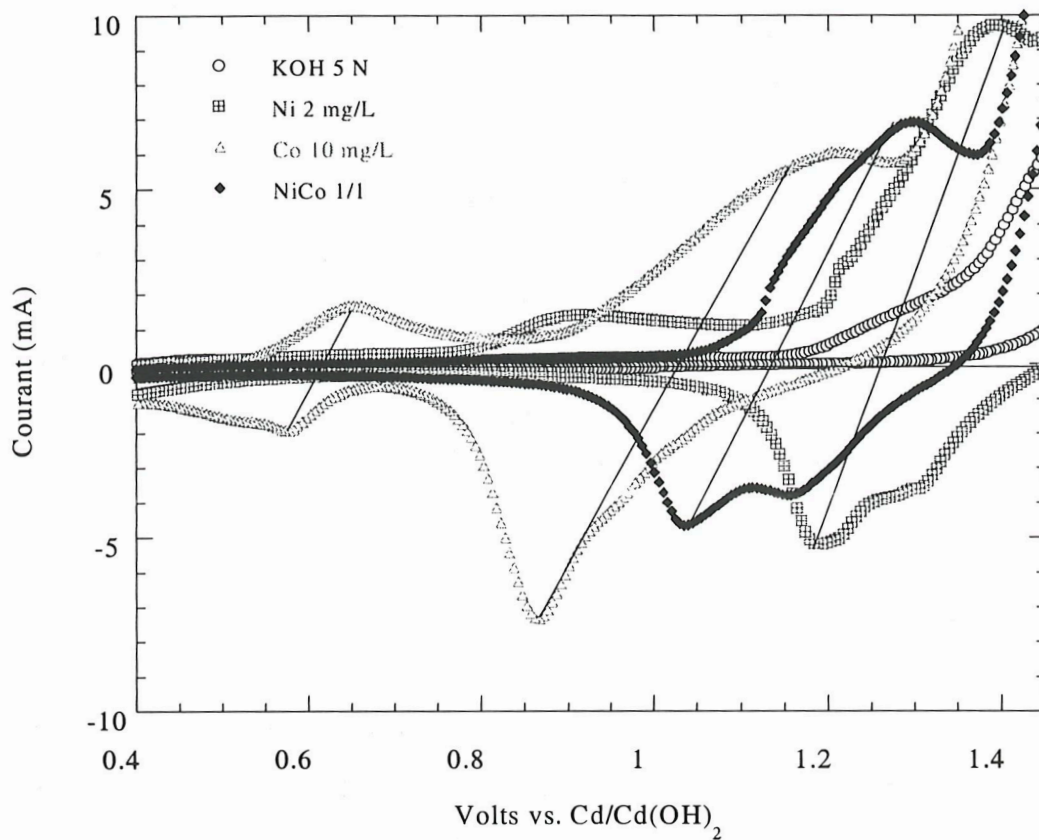


Figure C.III.10 : Comparaison des voltamogrammes des complexes en solution alcaline KOH 5 N nickel, nickel/cobalt en rapport 1/1 et cobalt.

Il est clair que le potentiel redox moyen obtenu, 1.15 V, est intermédiaire entre ceux des deux complexes seuls. Dès lors, nous pouvons affirmer que la formation d'un coprécipité Ni-Co est tout à fait possible via la solution.

C.III.2. Conclusion

Le cyclage de mélanges biphasiques $\text{Ni(OH)}_2 + \text{Co(OH)}_2$ induit un mécanisme de double dissolution, à la fois de l'hydroxyde de nickel et de l'oxyhydroxyde de cobalt formé lors de la première charge. La présence de cobalt trivalent au sein du feuillet crée un excès de charge positive qui est compensé par l'insertion d'anions type CO_3^{2-} ou OH^- et de molécules d'eau. La phase ainsi formée possède une structure type HDL qui s'oxyde en phase gamma. Le couple redox ainsi formé cycle au potentiel de 1.20 V pour un régime de C/5. La détermination de la composition exacte de cette phase α n'a pu être faite, néanmoins, nous avons montré que sa formation au sein de l'électrode positive ainsi que sa stabilité en cyclage sont facilitées par l'existence des ions cobalt.

Les échantillons actuellement commercialisés peuvent être considérés comme des mélanges biphasiques Ni(OH)_2 et Co(OH)_2 . Néanmoins, la phase cobaltée est introduite dans la matière active, non pas par simple mélange, mais sous forme d'un enrobage résultant d'un processus complexe de précipitation. Nous avons voulu vérifier si ce mode d'addition pouvait également permettre la formation d'une phase mixte de type HDL en cyclage.

C.IV. Expertise d'échantillons commerciaux

C.IV.1. Description des échantillons

Deux échantillons ont été testés, l'un de qualité sphérique et noté $S_{\text{réf.}}$, l'autre également de qualité sphérique et enrobé par $\text{Co}(\text{OH})_2$ notés S_1 . Les **Figures C.IV.1 et 2** présentent les images MEB des deux échantillons. Les sphères d'un diamètre compris entre 5 et 25 μm sont constituées d'agglomérats de petites particules de 250 Å de diamètre en moyenne. L'enrobage se trouve sous forme de plaquettes de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (7 wt%). En diffraction RX, aucune différence entre les échantillons n'est perceptible (**Fig. C.IV.3**).

C.IV.2 Comportement électrochimique

Les tests électrochimiques ont été effectués sur chaque échantillon dans des cellules type-Swagelok selon le protocole décrit dans l'annexe, et reproduits trois fois.

La **Figure C.IV.4** présente la courbe de charge pour les deux premiers cycles. Pour les échantillons enrobés avec l'hydroxyde de cobalt, on observe un premier "plateau" situé aux environs de 1 V vs. $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2$ que nous attribuons à l'oxydation de l'hydroxyde en oxyhydroxyde de cobalt. Par contre, ce pseudo-plateau n'est plus visible aux recharges suivantes.

La première décharge est reportée sur la **Figure C.IV.5**. Les deux échantillons présentent la même capacité jusqu'au potentiel de coupure de 0.2 V, mais l'allure des courbes est différente selon que les échantillons sont enrobés ou pas. Dans tous les cas, on observe deux plateaux à 1.25 V et 0.8 V, mais le second plateau à 0.8 V est beaucoup plus marqué pour l'échantillon non enrobé. On note en outre un léger accident de la courbe vers 0.6 V pour l'échantillon enrobé qui correspond très probablement à la réduction du cobalt (III) en cobalt (II). Cette transformation, dans les conditions de cyclage utilisées ici, est très certainement incomplète, car à la recharge suivante le plateau observé vers 1 V correspondant à la réoxydation du cobalt (II) est quasi inexistant par rapport à ce qui est observé à la première charge.

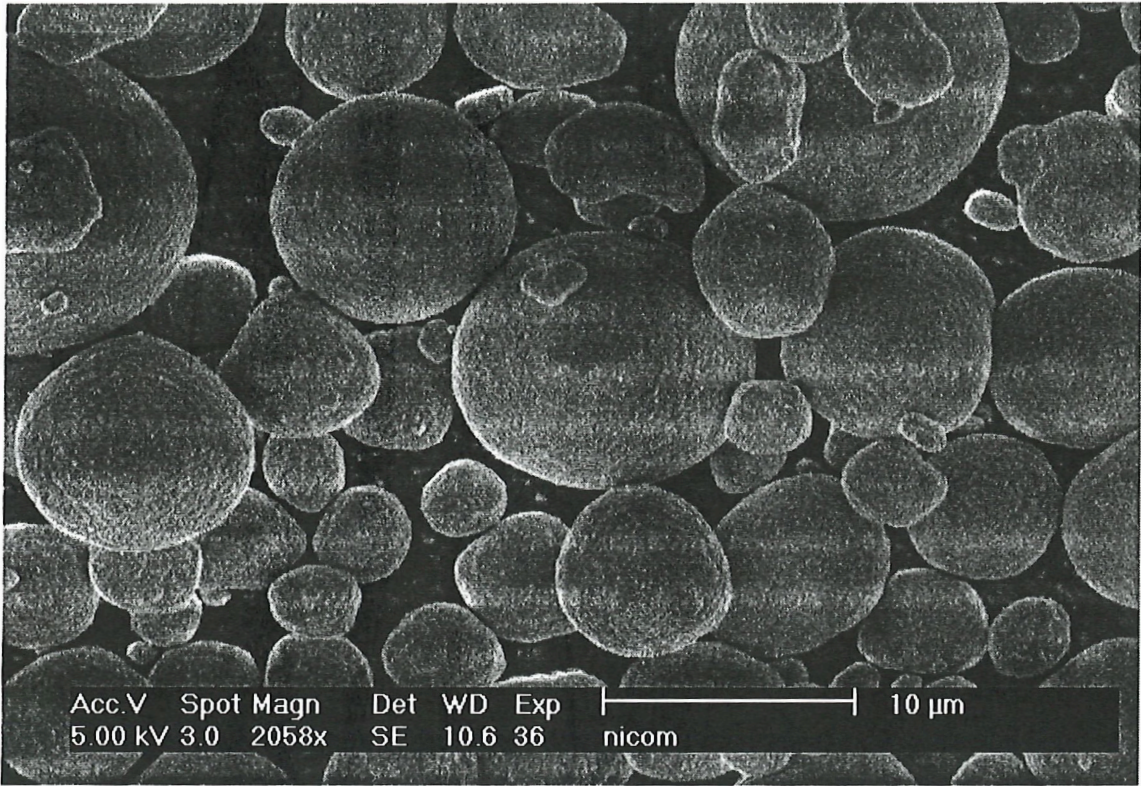


Figure C.IV.1 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage de l'échantillon $S_{réf.}$.

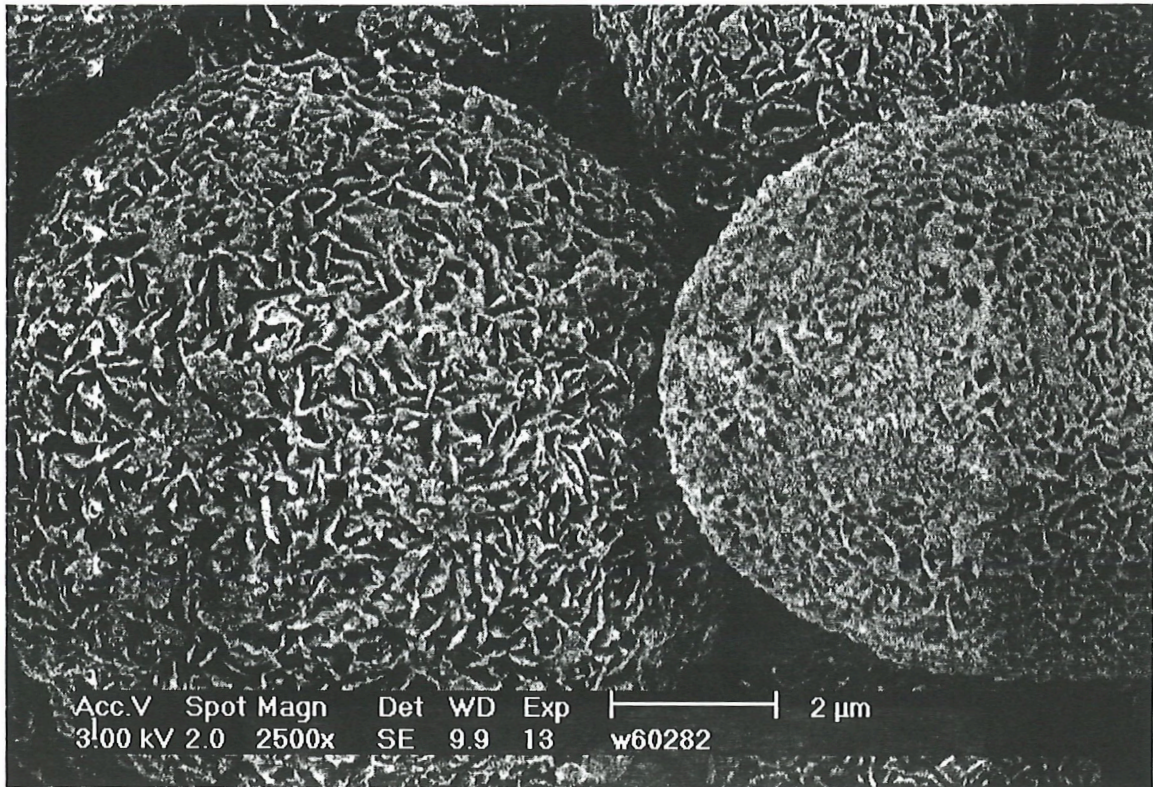


Figure C.IV.2 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage de l'échantillon S₁.

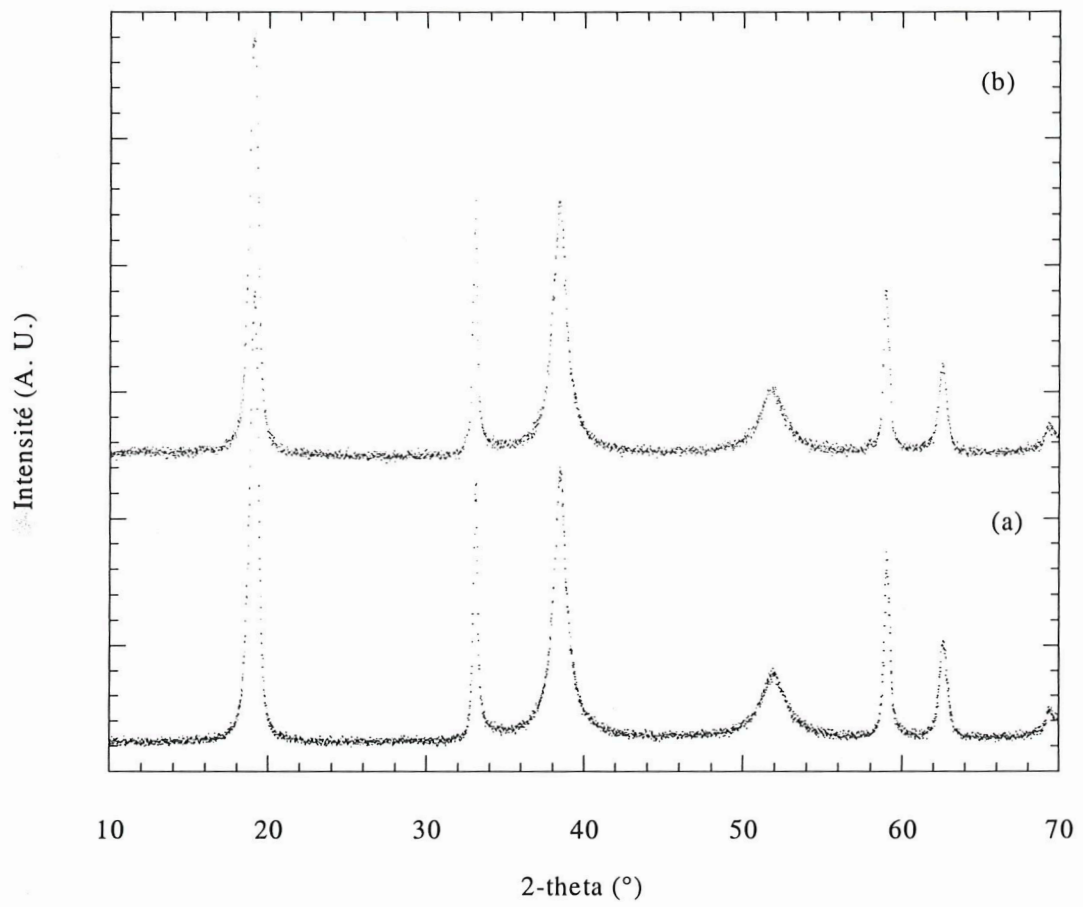


Figure C.IV.3 : Diagramme de DRX de deux échantillons commerciaux (a) $S_{\text{réf.}}$ et (b) S_1 .

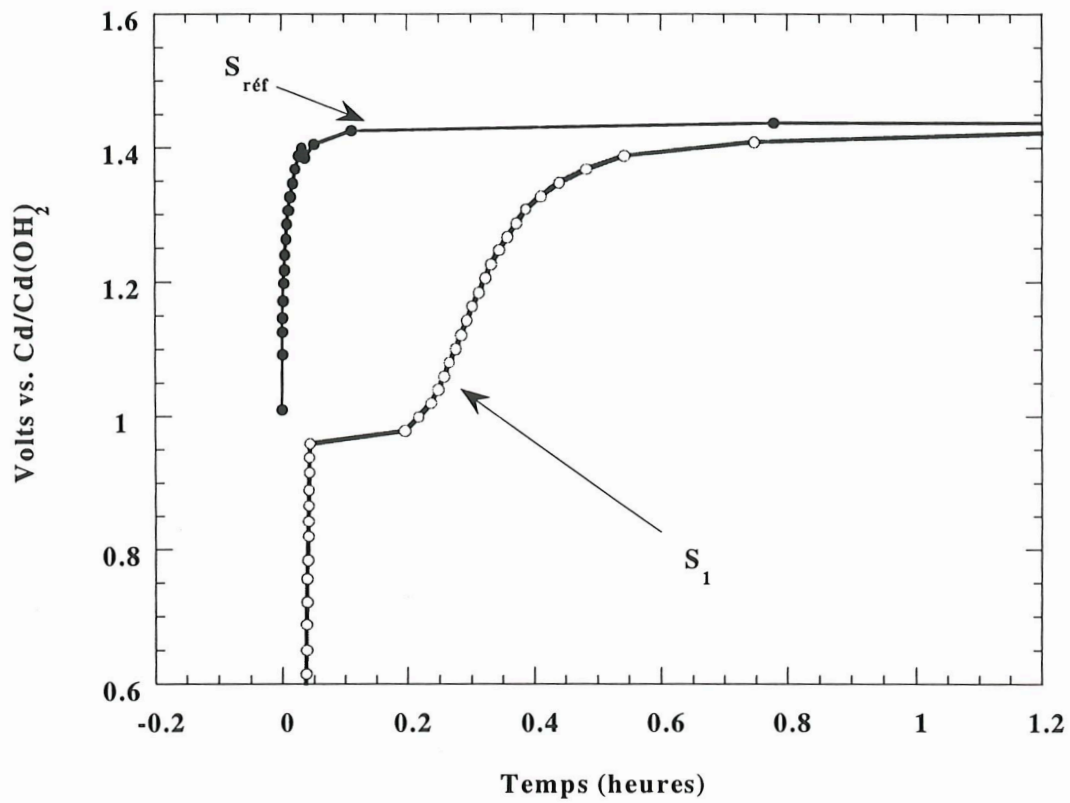


Figure C.IV.4 : Evolution du potentiel en fonction du temps lors de la première charge galvanostatique des échantillons commerciaux (C/5, 7.5 h, D/5, KOH 5 N).

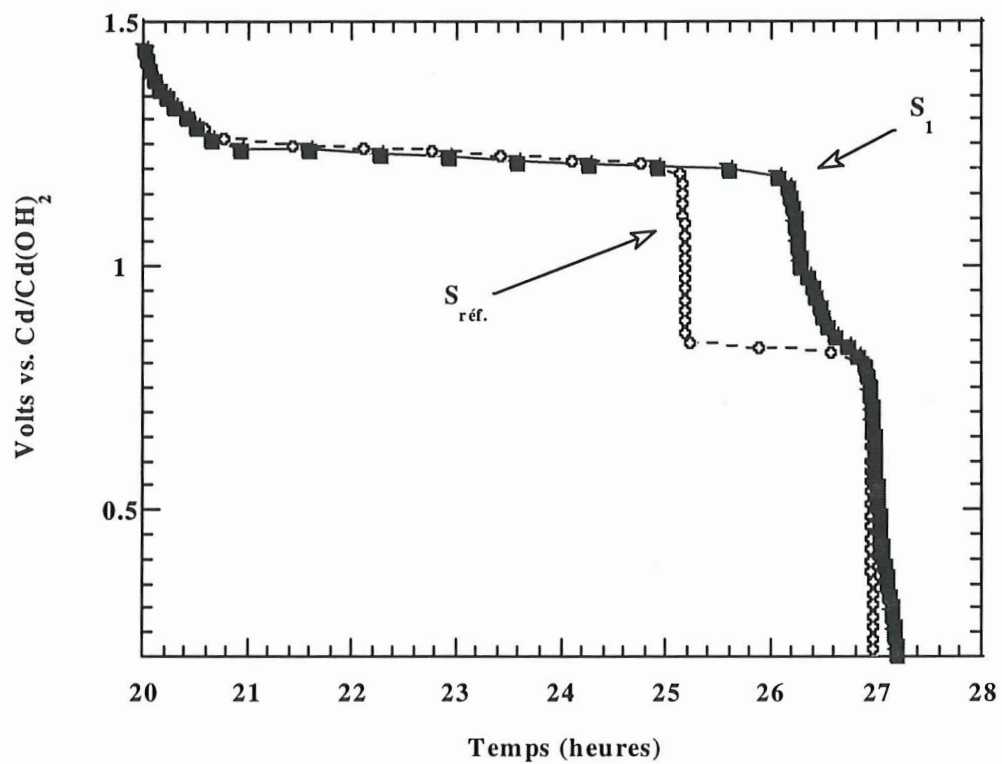


Figure C.IV.5 : Courbe de la 1^{ère} décharge galvanostatique (C/5) des échantillons commerciaux

Le plateau observé à 1.25 V correspond classiquement à la décharge d'un oxyhydroxyde de nickel de type β . Par ailleurs, il semble que l'enrobage d'hydroxyde de cobalt limite le transfert de capacité sur le second plateau (**Tab. C.IV.1**).

	$S_{réf.}$	$S1$
% SP	20 à 30	5 à 10
NEE global	1.2	1.2

Tableau C.IV.1: pourcentage de second plateau dans les échantillons commerciaux après cyclage galvanostatique à C/5.

Ce résultat est cohérent avec les différentes hypothèses proposées dans la littérature. L'enrobage de cobalt limitant l'accès aux ions K^+ , empêche la formation de γ tenu pour responsable du second plateau selon Sac Epée et al. [48, 61]. Il permet aussi d'améliorer la conductivité dans les états déchargés limitant ainsi l'effet diode proposé par Barnard et al. [62] ou retardant l'apparition de la phase profondément déchargée $H_{2-\epsilon}NiO_2$ suggérée par Tessier et al. [63].

Jusqu'à 25 cycles, la stabilité est satisfaisante pour les deux échantillons. L'effet de l'enrobage sur le second plateau permet à l'échantillon S1 d'afficher les meilleures capacités.

Les courbes dérivées dx/dV (**Fig. C.IV.6**) montrent pour l'échantillon enrobé un pic supplémentaire à 1.2 V suggérant l'apparition d'une phase mixte type HDL, comme nous l'avons mis en évidence précédemment sur les mélanges $Ni(OH)_2 + Co(OH)_2$. Cependant, la quantité de cobalt (7 wt.%) est ici trop faible pour repérer cette phase par diffraction X. L'étude MEB révèle cependant une détérioration de l'enrobage après 15 cycles, renforçant l'hypothèse selon laquelle une phase mixte se formerait grâce à la dissolution de la couche d'hydroxyde de cobalt.

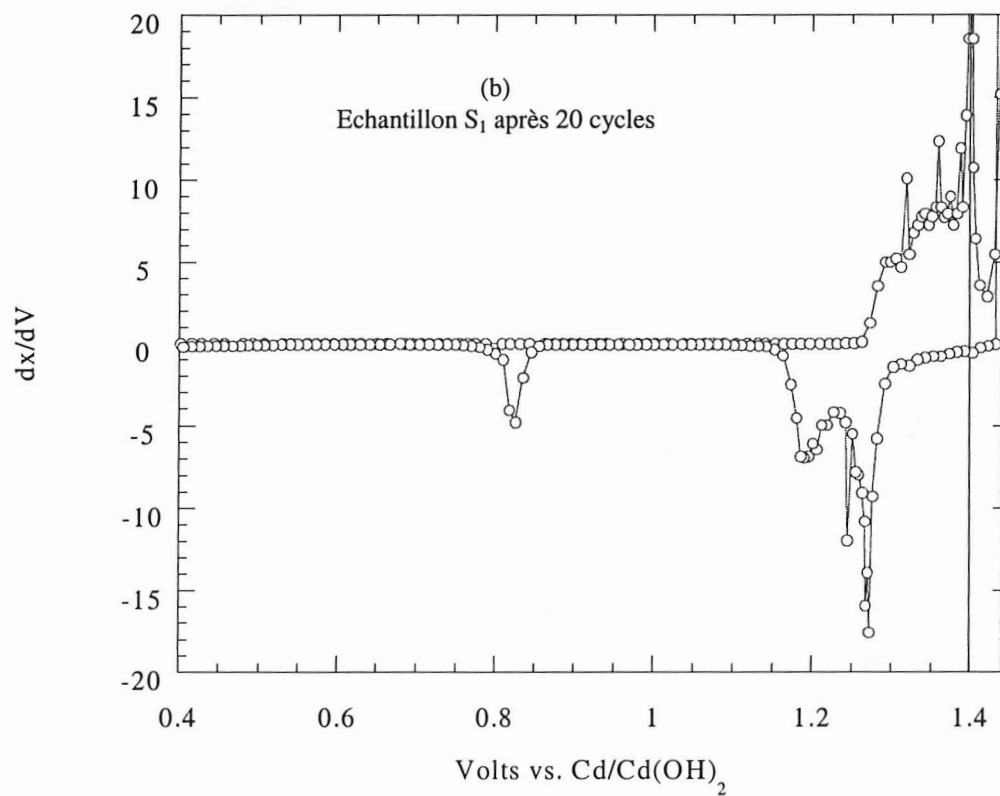
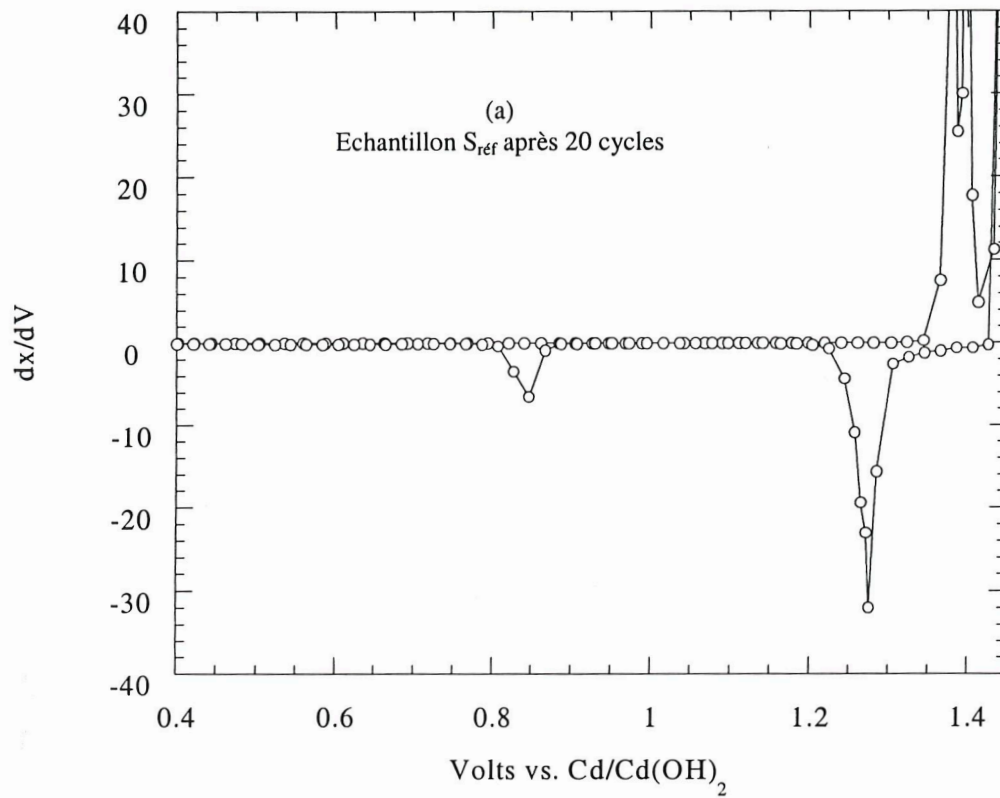


Figure C.IV.6: Comparaison des courbes dérivées dx/dV en fonction du potentiel pour deux échantillons commerciaux avec (a) ou sans (b) cobalt sous forme d'enrobage après 20 cycles au régime de C/5.

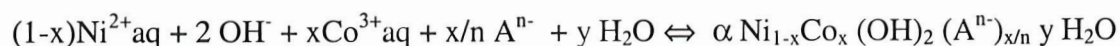
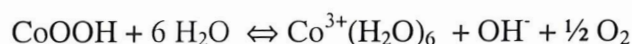
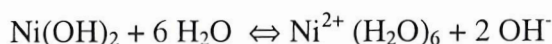
C.V. Discussion sur le devenir du cobalt au sein de l'électrode à hydroxyde de nickel

Les résultats que nous avons présentés montrent que lorsque de l'hydroxyde de cobalt est ajouté à l'hydroxyde de nickel par simple mélange au mortier ou par enrobage, il se transforme dans les conditions usuelles de cyclage en un oxyhydroxyde de cobalt non stœchiométrique et par conséquent conducteur. Cette propriété permet d'accroître les performances de l'électrode grâce à l'amélioration de la collecte des électrons au sein de celle-ci. Cet effet est optimal avec les échantillons commerciaux enrobés, car le transfert électronique entre les agglomérats est alors parfaitement assuré du fait de l'excellente répartition de la phase cobaltée. Cette phase peut malheureusement se transformer en hydroxyde de cobalt lorsque les seuils de fin de décharge sont inférieurs à 0.7V vs Cd, qui correspond au potentiel d'équilibre de la réaction $\text{CoOOH} \rightarrow \text{Co(OH)}_2$. Cette transformation qui se produit via la solution 1) modifie la répartition du cobalt qui se concentre près du collecteur du courant, si bien que celle-ci devient beaucoup moins homogène et 2) produit des particules de Co(OH)_2 de grande taille difficiles à réoxyder. Dans de telles conditions, les performances de l'électrode se dégradent donc très rapidement en cyclage.

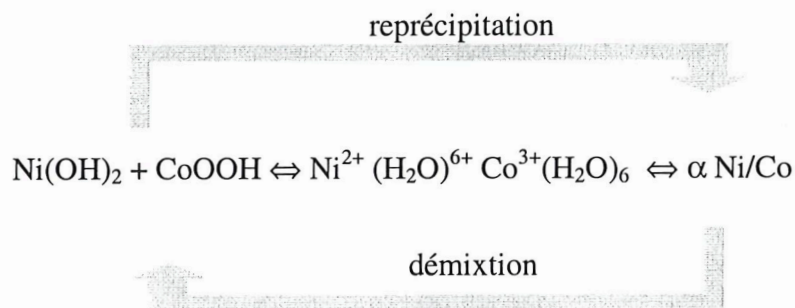
Lorsque l'on limite le seuil de profondeur de décharge à 1V, la phase CoOOH ne se transforme pas en Co(OH)_2 . Cependant, sa solubilité dans l'électrolyte bien que faible (3 mg/L) est du même ordre de grandeur que celle de l'hydroxyde de nickel. En long cyclage, il se forme donc à partir des complexes aqueux du cobalt et du nickel présents dans l'électrolyte, un hydroxyde mixte double lamellaire (noté HDL) qui est actif électrochimiquement et forme dans les états chargés la phase γ . L'apparition de ce couple se traduit par l'apparition sur les courbes dérivées dx/dV , d'un second pic à 1.2 V à côté du pic initial à 1.25V. L'évolution des capacités résulte donc de la somme de deux phénomènes jouant en sens inverse : gain de capacité grâce à la formation d'une phase mixte Ni/Co de type γ , perte de capacité des grains d'hydroxydes de nickel résiduels isolés des phases cobaltées conductrices.

Il est intéressant de comparer ce résultat avec les travaux développées par Delmas et al. [7, 12]. En partant d'hydroxydes doubles lamellaires Ni/Co préparés par précipitation, ils ont montré qu'un long cyclage induisait sur les courbes dérivées dx/dV le passage d'un pic situé à 1.15V (caractéristique du couple α/γ du matériau initial) vers deux pics, le premier toujours situé à 1.15V mais moins intense et le second à 1.28 V apparaissant de plus en plus marqué avec l'augmentation du nombre de cycles, le système se stabilisant finalement vers 70 cycles (**Fig C.V.1**). Cette évolution est strictement inverse de celle que nous avons pu observer pour l'électrode composite $Ni(OH)_2 + Co(OH)_2$. Dans notre cas, les courbes dx/dV révèlent en début de cyclage un seul pic à 1.28 V, puis apparaît progressivement le pic à 1.15 V au détriment du premier, les deux pics se stabilisant finalement vers 70 cycles (**Fig C.III.2 et C.III.3**).

On peut interpréter ces évolutions en considérant les équilibres suivants:



que l'on peut écrire de manière simplifiée



Que l'on choisisse comme matériaux de départ l'une ou l'autre des extrémités de cette expression, le système évolue grâce aux équilibres de solubilité dans les états déchargés vers un mélange de phases $Ni(OH)_2 + CoOOH + \alpha Ni/Co$.

Le vieillissement des phases co-précipitées de type $\beta Ni/Co$ n'a pas été étudié ici, mais il est probable qu'une démixtion partielle doit se produire en cyclage prolongé, de la même manière que pour les phases $\alpha Ni/Co$.

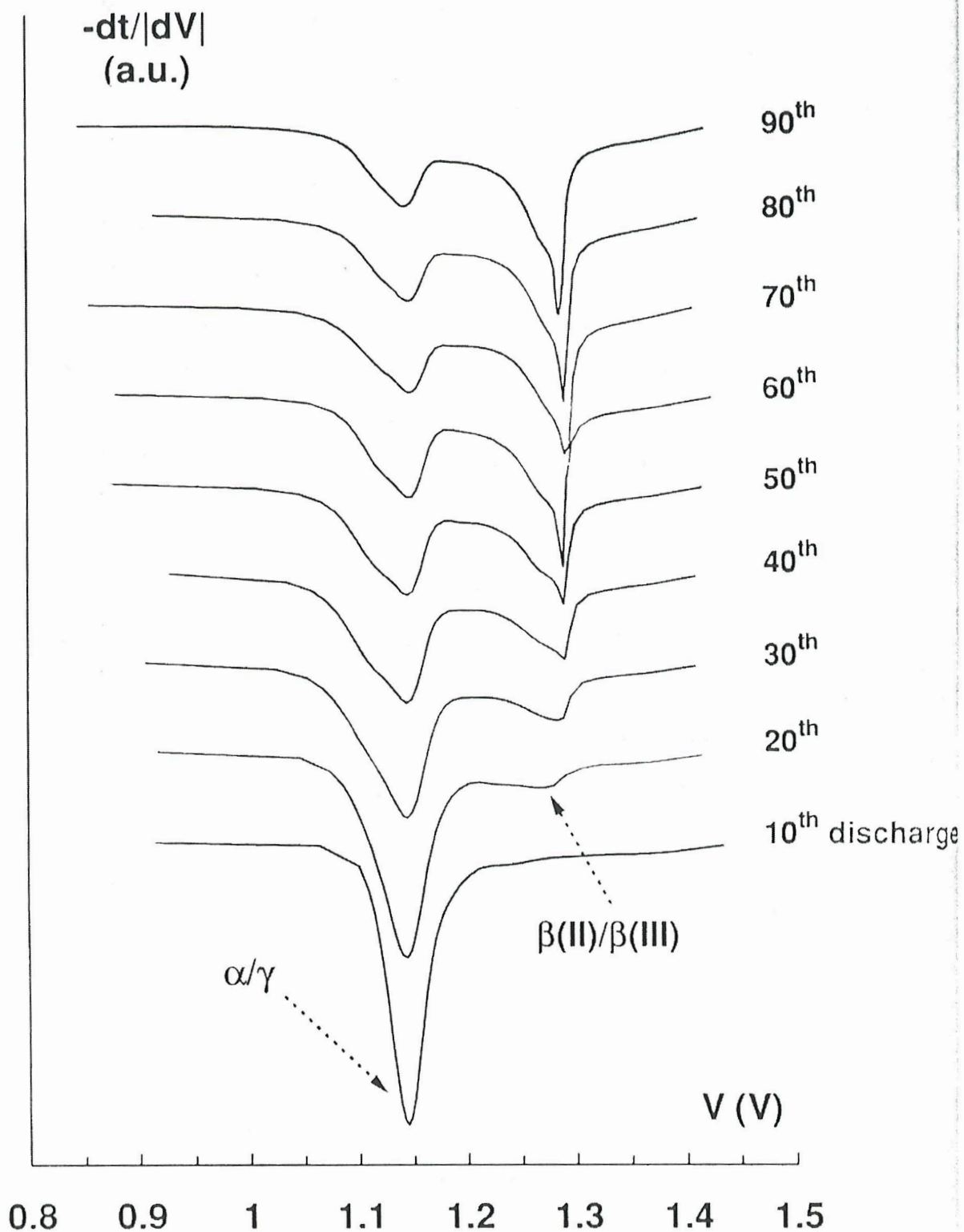


Figure C.V.1 : Evolution des courbes dérivées $-dt/d|dV|$ obtenues en fonction du nombre de cycles pour un matériau α Ni/Co obtenu par coprécipitation selon L. Gauthier [12] (régime galvanostatique de C/5, KOH 5 N)

Conclusion du chapitre C

Cette étude à caractère fondamental a permis de montrer que des phénomènes de dissolution multiples dans l'électrolyte mettant en jeu à la fois des espèces nickel et des espèces cobalt sont à l'origine de nombreuses transformations néfastes pour le fonctionnement de l'électrode. Un contrôle rigoureux du potentiel permet d'éviter certains d'entre eux ; néanmoins, il n'est pas rare que les utilisateurs appliquent volontairement ou non des seuils de fin de décharge très bas. De plus, même pour des seuils de fin de décharge fixés à 1 V, le cobalt peut être redistribué dans l'électrode en raison de phénomènes de dissolution dans l'électrolyte. Il nous a donc semblé judicieux de chercher un additif susceptible de bloquer les transformations ayant lieu via la solution : l'étude de l'ajout de bismuth, développée dans le dernier chapitre a donné de bons résultats.

Chapitre D. le bismuth

Des études récentes sur les oxydes de manganèse [70-72] ont montré l'effet bénéfique de l'ajout de bismuth pour bloquer des transformations de phases ayant lieu via la solution. Ainsi, dans le cas des matériaux d'électrodes positives pour batteries lithium, l'utilisation de la phase λ - MnO_2 est pénalisée par la formation de la phase spinelle Mn_3O_4 , inactive électrochimiquement, à partir des espèces Mn (II) et Mn (III) présentes en solution. T. Yu [70] a montré que l'utilisation de phases MnO_2 dopées au bismuth permettait de former des complexes mixtes Mn-Bi dans KOH 1 N qui empêchent la formation de la phase spinelle Mn_3O_4 . Larcher et al. [72] ont également réussi à stabiliser la phase λ - MnO_2 en milieu acide à chaud grâce à une addition de bismuth. Ils ont montré que dans ce cas le bismuth n'agissait pas sur la dissolution du manganèse mais plutôt sur la précipitation des phases γ / α - MnO_2 , en bloquant celle-ci grâce à une adsorption à la surface des particules d'oxyde de manganèse.

Il nous a donc semblé intéressant de tester l'action du bismuth introduit sous différentes formes sur la formation des différentes phases cobaltées pour lesquelles nous avons mis en évidence des phénomènes de dissolution-recristallisation. Ce chapitre sera structuré comme suit.

Nous étudierons tout d'abord l'influence de l'ajout de bismuth sur les transformations de phases du système $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}/\text{Co}_3\text{O}_4$. Ensuite, nous explorerons son influence sur le comportement électrochimique d'hydroxydes de nickel commerciaux dopés au cobalt. Pour finir, une étude à caractère plus fondamental sur le mode d'action du bismuth sera détaillée à partir d'une part d'une étude sur le point de charge nulle de l'hydroxyde de cobalt utilisé comme précurseur avant et après traitement dans une solution contenant une phase au bismuth. Et d'autre part, les complexes hydroxo du cobalt seront étudiés par spectroscopie UV-Visible-Proche Infrarouge ainsi que par voltamétrie cyclique.

D.I. Effets du bismuth sur le système $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}/\text{Co}_3\text{O}_4$

La Figure D.1 présente le diagramme de Pourbaix du bismuth afin de montrer les domaines de stabilités des différentes espèces en fonction du pH. En milieu alcalin concentré, on constate que la phase la plus stable est l'oxyde Bi_2O_3 . La constante de solubilité du bismuth à pH 14 est de -32.57 [42].

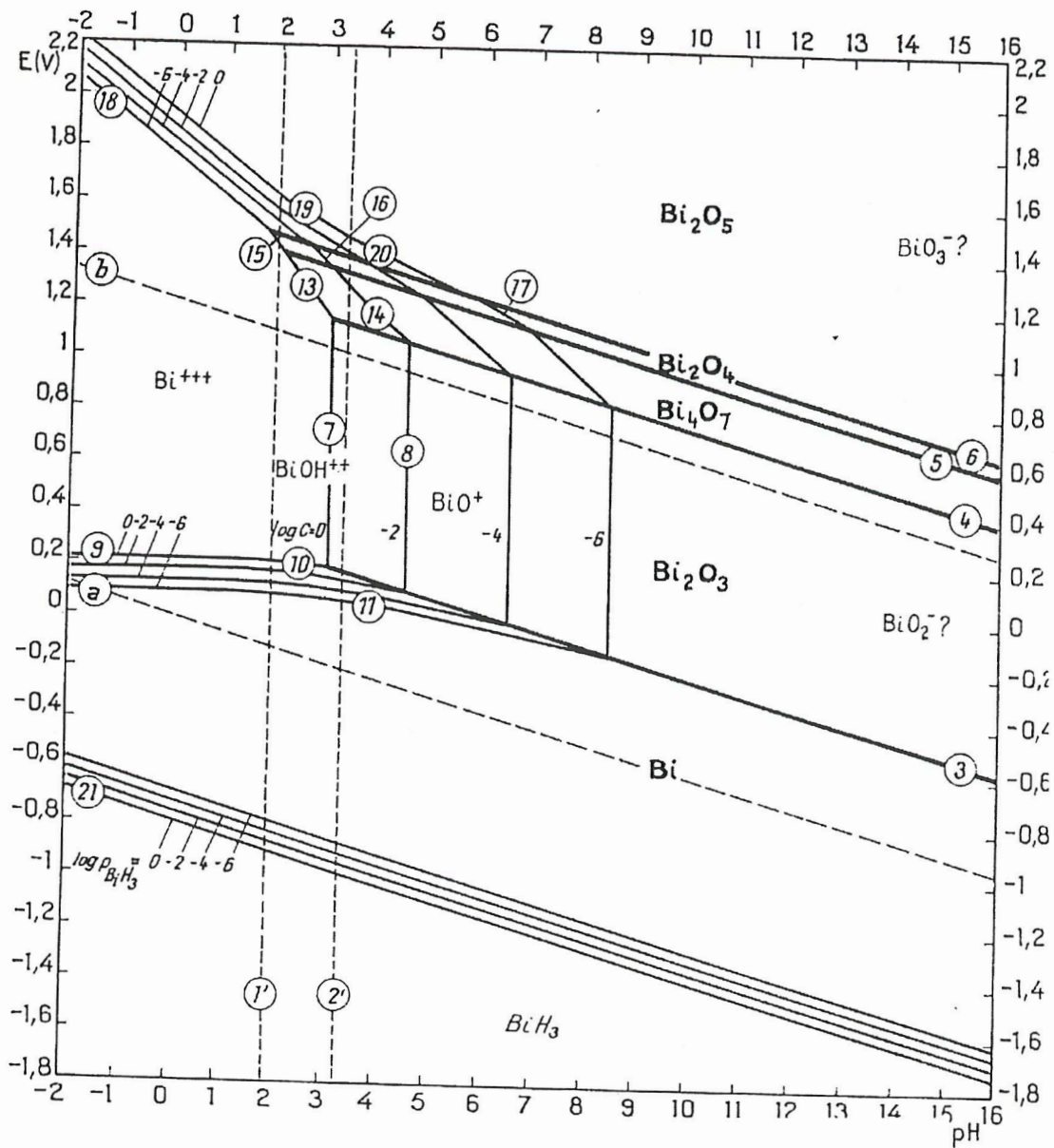


Figure D.1 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH pour le système bismuth- H_2O à 25°C .

D.I.1. Etude chimique de l'effet du bismuth sur la transformation $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$

Nous avons vu au Chapitre B que la transformation $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ se produit en milieu alcalin via la solution (Figs. B.I.11 et B.I.13) avec une cinétique d'autant plus rapide que la température est élevée. Pour vérifier si le bismuth peut effectivement bloquer le processus de dissolution –recristallisation à l'origine de cette réaction parasite comme dans le cas du manganèse, nous avons traité l'hydroxyde de cobalt par une solution contenant du bismuth dans des conditions où nous avons observé la phase Co_3O_4 .

Protocole expérimental

Une solution aqueuse du nitrate de bismuth est préparée en dissolvant 300 mg dans 50 mL d'eau bi-permutée. Le pH naturel de ce sel étant acide (pH= 3), on relève ensuite le pH de la solution jusqu'à 14 par une addition de potasse (5 N). L'augmentation de pH engendre la précipitation d'une partie du bismuth en BiOOH , qui se transforme ensuite en Bi_2O_3 comme le montre le diagramme de Pourbaix.

Un gramme de Co(OH)_2 est traité à 80°C sous air dans 10 mL de cette solution contenant 20% en masse de nitrate de bismuth à laquelle on ajoute 40 mL de KOH 5 N. Un changement de coloration est observé (du blanc au jaune) lorsque l'on mélange les deux solutions qui indiquerait la formation de Bi_2O_3 . Des prélèvements réguliers sont effectués et les produits récupérés par centrifugation sont analysés par DRX et MET.

Résultats

Après 7 jours de traitement dans KOH 5 N, l'échantillon de référence ne contenant pas de bismuth présente les raies caractéristiques de la phase spinelle Co_3O_4 tandis que l'échantillon Co(OH)_2 traité par le bismuth reste intact (Fig. D.I.1), justifiant ainsi l'intérêt d'une addition de bismuth vis à vis de la réactivité de l'hydroxyde de cobalt dans la potasse concentrée. Pour confirmer le rôle de cet additif sur la formation de Co_3O_4 , nous avons placé en floating une électrode de Co(OH)_2 traitée par une solution de nitrate de bismuth ajouté dans l'électrolyte dans exactement les mêmes conditions que celles décrites lors de la formation électrochimique de Co_3O_4 . Le diagramme DRX (Fig. D.I.2) obtenu ne révèle que

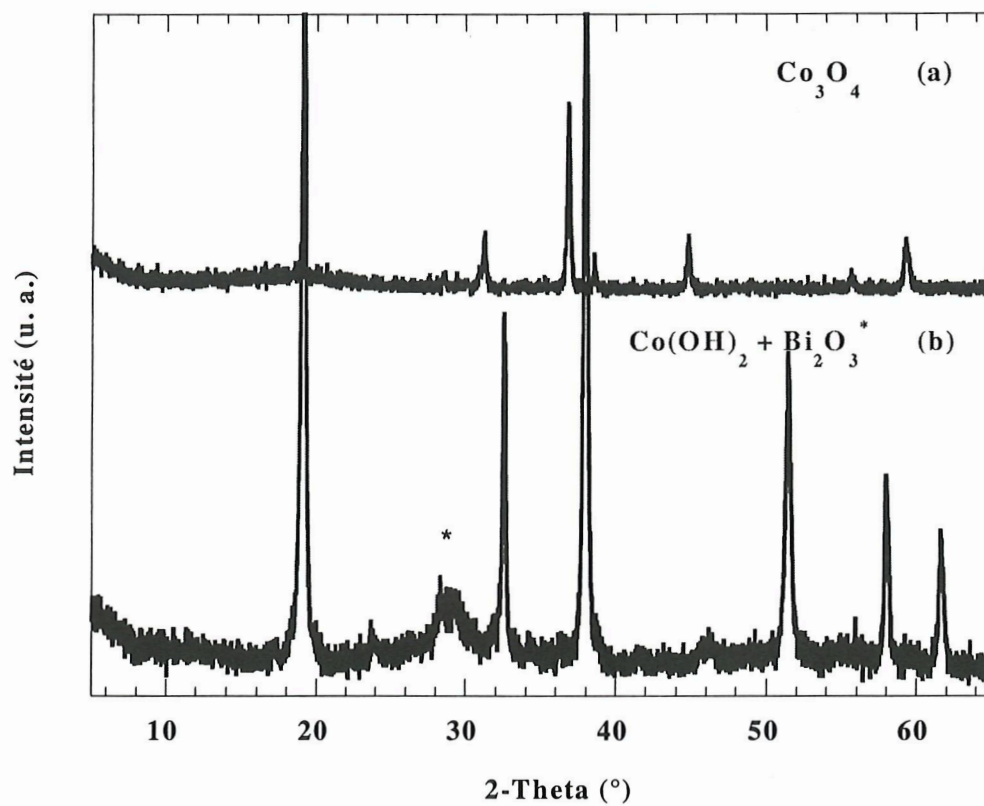


Figure D.I.1 : Diagrammes DRX obtenus après traitement de Co(OH)_2 UM dans KOH 5 N, 7 jours sous air, à 80°C

(a) sans bismuth, le spinelle Co_3O_4 est formé via la solution

(b) avec bismuth, la phase Co(OH)_2 est stabilisée.

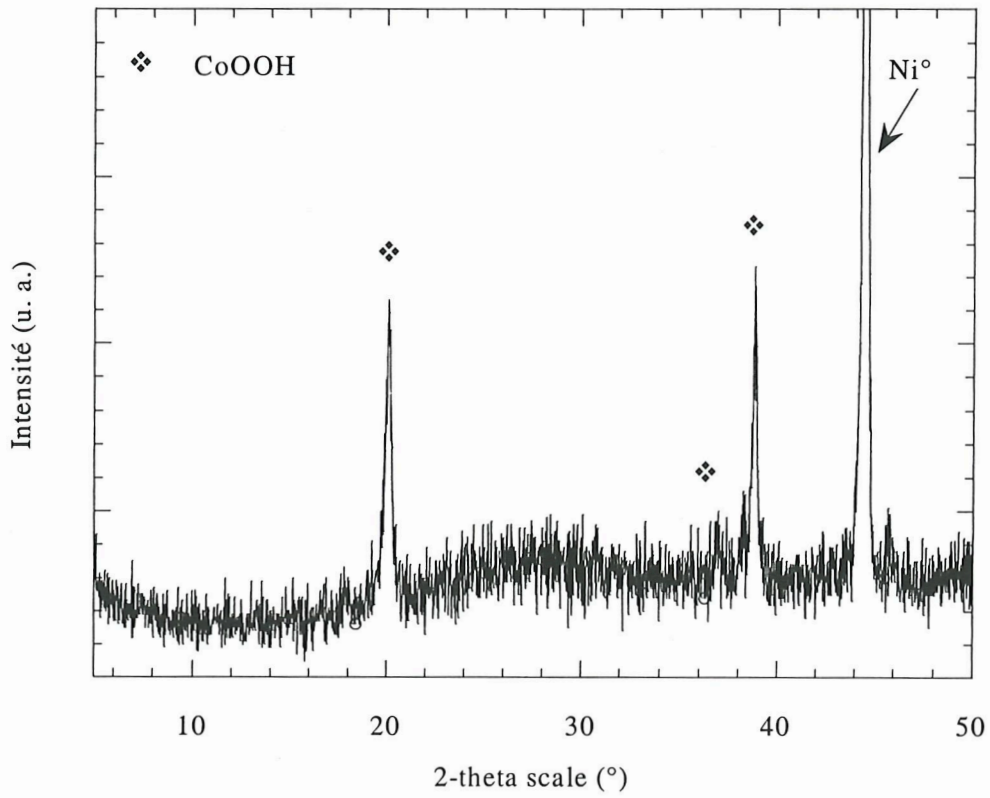


Figure D.I.2 : Diagramme DRX d'une électrode contenant 1 wt.% de bismuth ajouté après une période de 1000 h en floating (C/700, KOH 5 N).

la phase CoOOH alors que l'on avait observé, sans bismuth, les raies caractéristiques de la phase Co₃O₄ (Cf. Fig. B.V.1).

Pour vérifier si de tels effets pouvaient provenir d'une plus faible solubilité de Co(OH)₂ en présence de bismuth, nous avons suivi l'évolution de la concentration de cobalt en solution au cours d'un traitement à 110°C dans KOH 5 N avec différentes concentrations de bismuth allant de 0 à 20% en masse (**Fig. D.I.3**). Sans bismuth, nous avons mis en évidence un seuil de sursaturation nécessaire à la nucléation de Co₃O₄. En présence de bismuth, cette valeur critique ne semble pas être atteinte puisque seule la phase Co(OH)₂ est observée après le pic de dissolution. Par ailleurs, la concentration du cobalt en solution reste relativement constante au cours du temps lorsque l'hydroxyde de cobalt est traité par un composé bismuthé. Enfin, nous observons une forte diminution de la concentration de cobalt en solution, même pour de très faibles quantités de bismuth additionnées.

Il faut maintenant s'assurer que la présence de bismuth n'empêche pas l'oxydation de Co(OH)₂ en Co⁴⁺_x Co³⁺_{1-x} OOH_{1-x} dont les propriétés conductrices sont vitales pour optimiser la collecte des charges dans l'électrode de nickel. De même, il convient de vérifier que le bismuth ne contribue pas à favoriser la réaction CoOOH → Co(OH)₂ en décharge.

D.I.2. Etude des transformations $Co(OH)_2 \rightarrow Co^{4+}_x Co^{3+}_{1-x} OOH_{1-x}$ et $CoOOH \rightarrow Co(OH)_2$ en présence de bismuth

La **Figure D.I.4.a** compare la première charge d'un hydroxyde pur à celle d'un hydroxyde dopé au bismuth (2 wt.% de bismuth ajouté). Grâce à la cellule de test ouverte utilisée au laboratoire, nous avons pu coupler l'étude du comportement électrochimique avec l'évolution de la concentration du cobalt en solution. On constate une augmentation de la longueur du premier plateau d'oxydation de Co(OH)₂ en présence de bismuth. La capacité obtenue en charge pour une fenêtre de potentiel comprise entre 0.7 et 1.4 V est donc beaucoup plus importante dans le cas du composé contenant du bismuth. Par ailleurs, la concentration de cobalt en solution mesurée au cours de la charge est nettement plus faible en présence de bismuth, suggérant une réaction redox Co(OH)₂ → CoOOH à l'état solide malgré un régime plutôt lent (C/10) vis à vis de la quantité initiale d'hydroxyde de cobalt dans l'électrode.

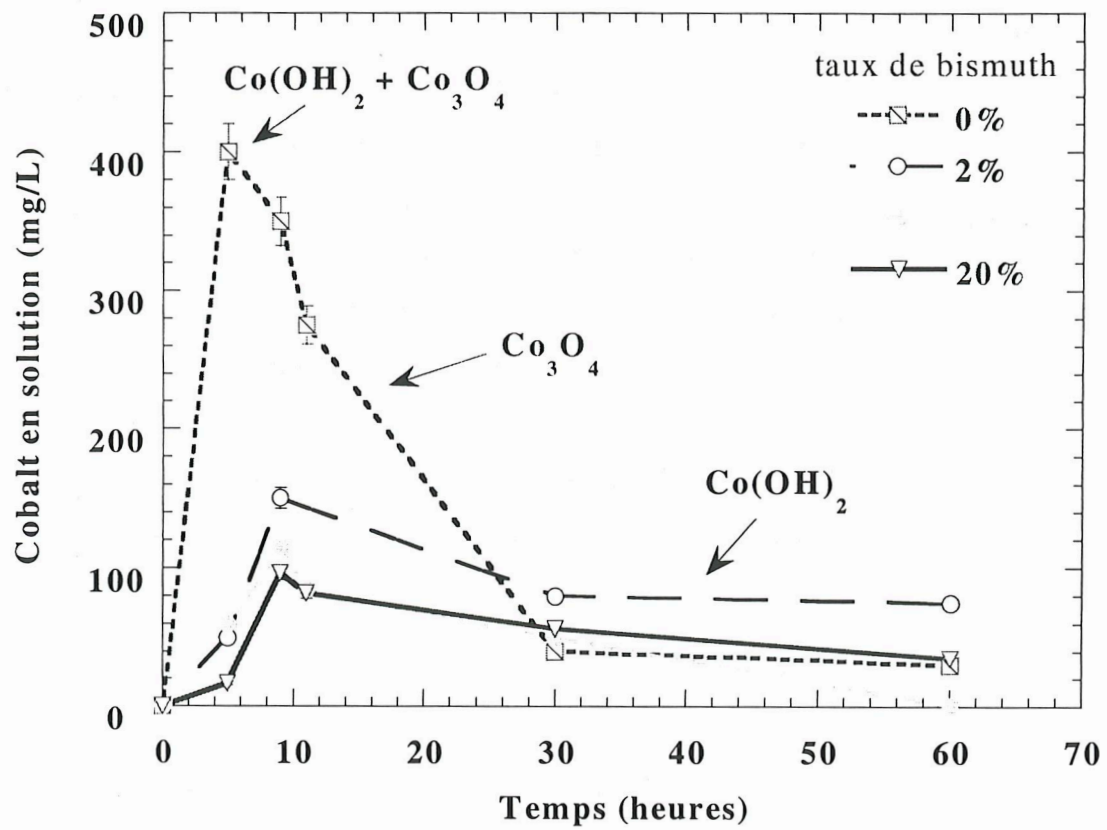


Figure D.I.3 : Evolution de la concentration de cobalt en solution au cours d'un traitement à chaud de Co(OH)_2 à 110°C dans KOH 5 N en fonction du pourcentage de bismuth ajouté à la solution.

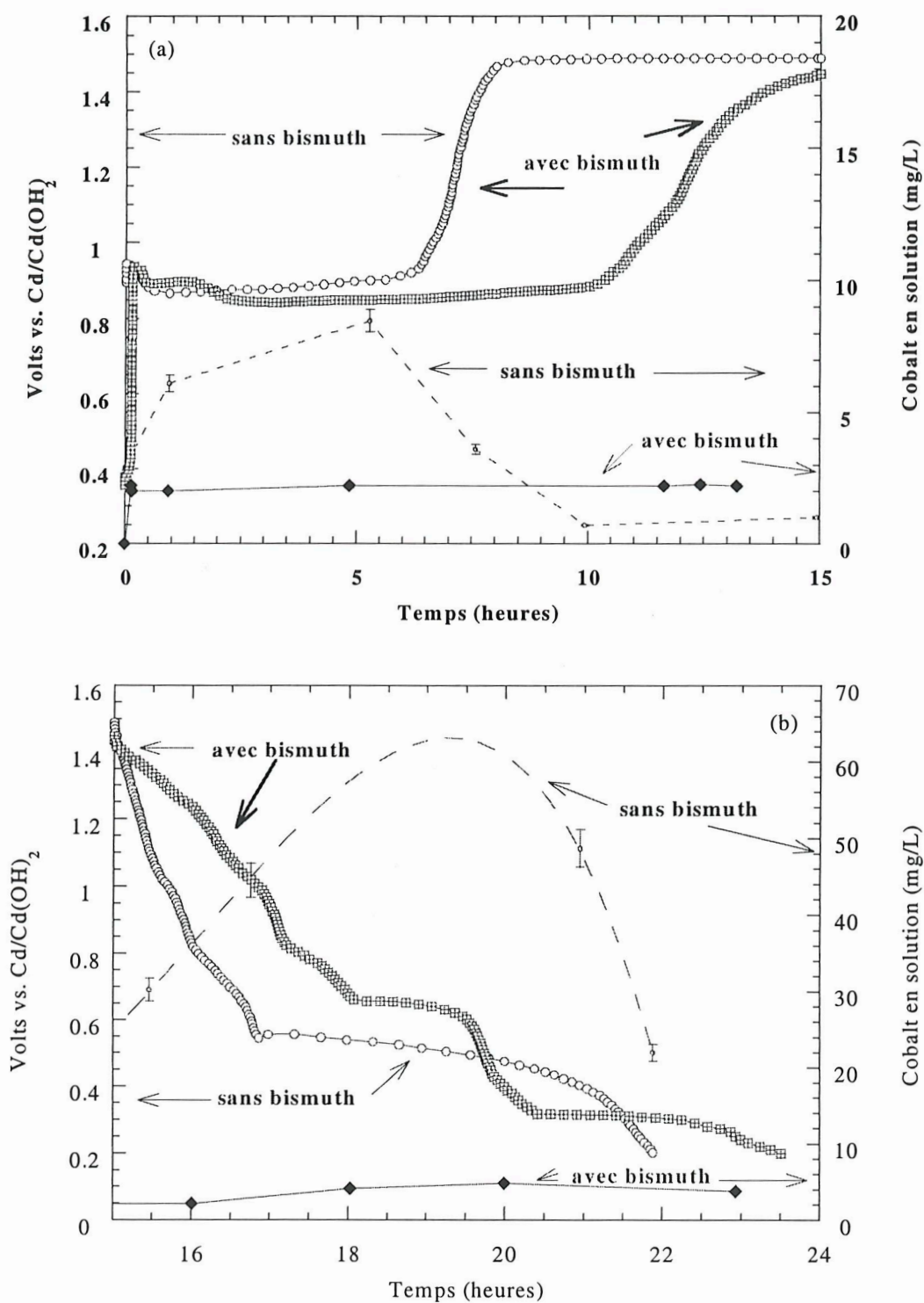


Figure D.I.4 : Evolution en fonction du temps du potentiel et de la concentration de cobalt en solution pour deux électrodes, l'une contenant du bismuth, l'autre pas, toutes choses égales par ailleurs, (a) charge et (b) décharge (régime C/10, 15h et D/10, KOH 5 N).

L'image en fond clair d'une particule représentative de l'ensemble de l'échantillon obtenu après oxydation électrochimique (C/10) d'un hydroxyde de cobalt traité au bismuth confirme un processus à l'état solide. En effet, l'oxyhydroxyde de cobalt obtenu présente globalement une texture mosaïque alors que la phase oxydée non dopée (**Fig. D.I.5b**) présente une texture mixte [73]. Comme nous l'avons montré au chapitre B, il en résulte donc une quantité importante d'ions Co^{4+} (de l'ordre de 10 à 20%). Ainsi, on peut conclure que la présence de bismuth au sein de l'électrode permet d'améliorer la chargeabilité de l'hydroxyde de cobalt en favorisant une oxydation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en CoOOH non stœchiométrique à l'état solide, au détriment du processus via la solution. Compte tenu de l'efficacité de la charge en présence de bismuth, nous nous attendons à obtenir une capacité plus importante au cours de la décharge qui suit (**Fig. D.I.4.b**). Nous observons effectivement une plus grande capacité de décharge entre 1.47 et 0.85 V. Cette plage de potentiel correspond à la réduction $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ [12, 73]. Cela confirme la formation en charge d'un oxyhydroxyde de cobalt contenant davantage de Co^{4+} en présence de bismuth.

La décharge de l'électrode contenant du bismuth, entre 0.85 V et 0.2 V, présente deux étapes respectivement à 0.6 et 0.3 V. La première est attribuée à la réduction de CoOOH en $\text{Co}(\text{OH})_2$. La seconde, située à 0.3 V, correspond à la réduction de Bi^{3+} en Bi^0 , une telle signature étant observée sur une cellule ne contenant que Bi_2O_3 .

Par ailleurs, on constate que la concentration de cobalt en solution ne dépasse pas 20 mg/L, ce qui implique que la réduction de CoOOH en $\text{Co}(\text{OH})_2$ suivie d'une dissolution du cobalt (II) est ralentie par le bismuth.

L'analyse par DRX des phases obtenues en fin de décharge à 0.2 V (**Fig. D.I.6**) confirme que le bismuth permet de limiter la transformation de CoOOH en $\text{Co}(\text{OH})_2$: seulement 50% de la matière active est transformée lorsqu'elle contient 2% en masse de bismuth ajouté.

Encouragés par ces résultats, nous avons finalement voulu vérifier si le mode d'addition spécifique choisi dans notre protocole expérimental (traitement de $\text{Co}(\text{OH})_2$ par du nitrate de bismuth) était le seul moyen de jouer sur l'addition de bismuth pour ralentir la transformation $\text{CoOOH} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2$.

Des tests électrochimiques ont été effectués sur des électrodes d'hydroxyde de cobalt (**Fig. D.I.7**) contenant des taux de bismuth identiques (1% en masse) mais préparées par différents moyens. Que le bismuth soit ajouté sous la forme d'un coprécipité, d'un coating ou

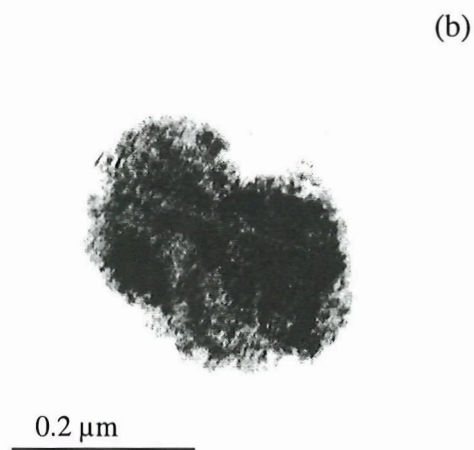
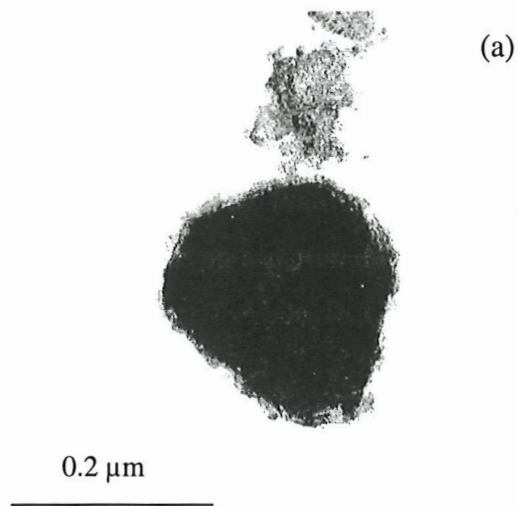


Figure D.I.5 : Clichés TEM d'oxyhydroxydes de cobalt obtenus électrochimiquement à un régime de C/10 dans KOH 5 N

(a) avec la présence de bismuth (comparable à la figure B.II.4.b)

(b) sans bismuth (idem. Figure B.II.4.h).

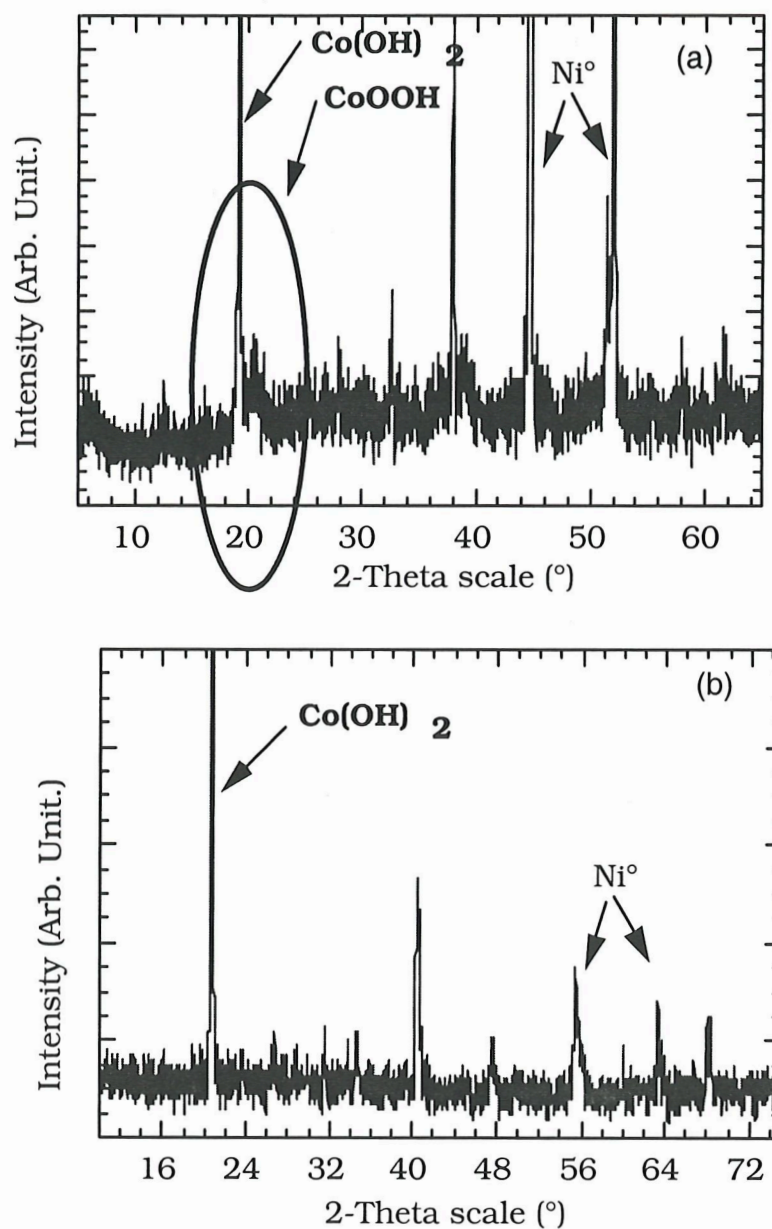


Figure D.I.6 : Diagrammes de Diffraction des rayons X obtenus en fin de décharge à un potentiel de 0.2 V de deux électrodes (a) avec du bismuth et (b) sans bismuth.

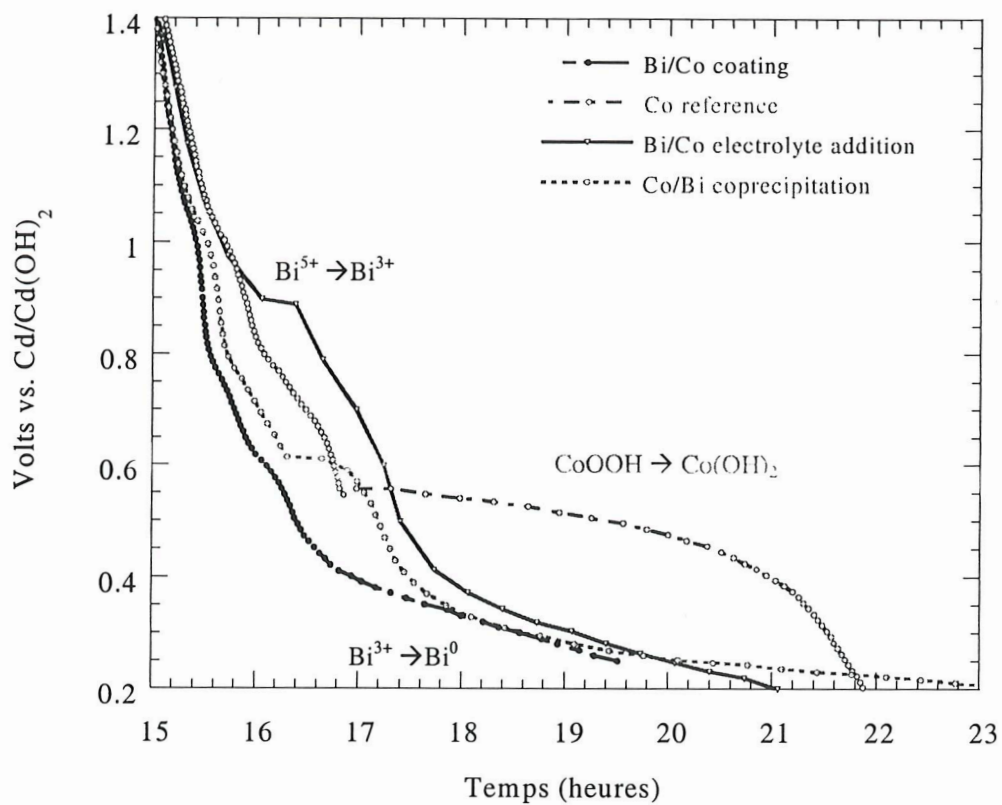


Figure D.I.7 : Courbes de décharge (D/10, I= 1.4 mA, KOH 5 N) d'oxyhydroxydes de cobalt préparés électrochimiquement au régime de C/10, 15 h pour différents modes d'addition du bismuth.

directement dans l'électrolyte sous forme de nitrate de bismuth ou de Bi_2O_3 , la tendance est la même. Indépendamment du mode d'ajout du bismuth, l'étape à 0.6 V (réduction de CoOOH en $\text{Co}(\text{OH})_2$) n'est quasiment pas observable si l'électrode contient du bismuth. Le pseudo-plateau observé à 0.9 V dans le cas d'une addition dans l'électrolyte est attribué à la signature électrochimique de $\text{Bi}^{5+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ [74]. La formation de Bi^{5+} en charge étant dans ce cas probablement plus facile.

Ayant démontré que le bismuth permettait de stabiliser la phase CoOOH en limitant la réduction en $\text{Co}(\text{OH})_2$ ou la formation de Co_3O_4 , il était nécessaire d'étudier le comportement non plus des phases $\text{Co}(\text{OH})_2$ dopées au bismuth, mais celui d'hydroxydes de nickel commerciaux contenant du cobalt traités dans les mêmes conditions.

D.II. Influence de l'addition de bismuth sur le comportement électrochimique d'échantillons commerciaux

Plusieurs échantillons commerciaux ont été testés. Il s'agit d'hydroxydes de nickel de qualité sphérique présentés au paragraphe C.IV. Les poudres ont été préalablement traitées dans une solution aqueuse contenant un oxyhydroxyde de bismuth avec le protocole décrit en D.I.1. Nous ne présenterons ici que les résultats concernant un échantillon sphérique enrobé par de l'hydroxyde de cobalt et contenant 1.9 wt.% de bismuth.

Les tests électrochimiques sont effectués en cellules Swagelok, avec 0.5 mL de KOH 5 N, à des régimes de charge C/10 pendant 7h30 et décharge C/10.

La **Figure D.II.1** permet de comparer la décharge de l'échantillon de référence (hydroxyde sphérique enrobé par du cobalt) avec celle de ce même matériau traité par le bismuth. Comme nous pouvions nous y attendre, l'échantillon dopé au bismuth présente une capacité de 12% supérieure à celle de la phase non traitée. Ces meilleures performances à l'ambiante peuvent s'expliquer soit par une oxydation plus poussée de la couche externe cobaltée en présence de bismuth (Cf. D.I.) du fait d'une oxydation à l'état solide d'où une meilleure collecte lors de la réduction, soit par une amélioration de la chargeabilité de l'hydroxyde de nickel comme le suggèrent les brevets japonais [75-79]. D'autres tests

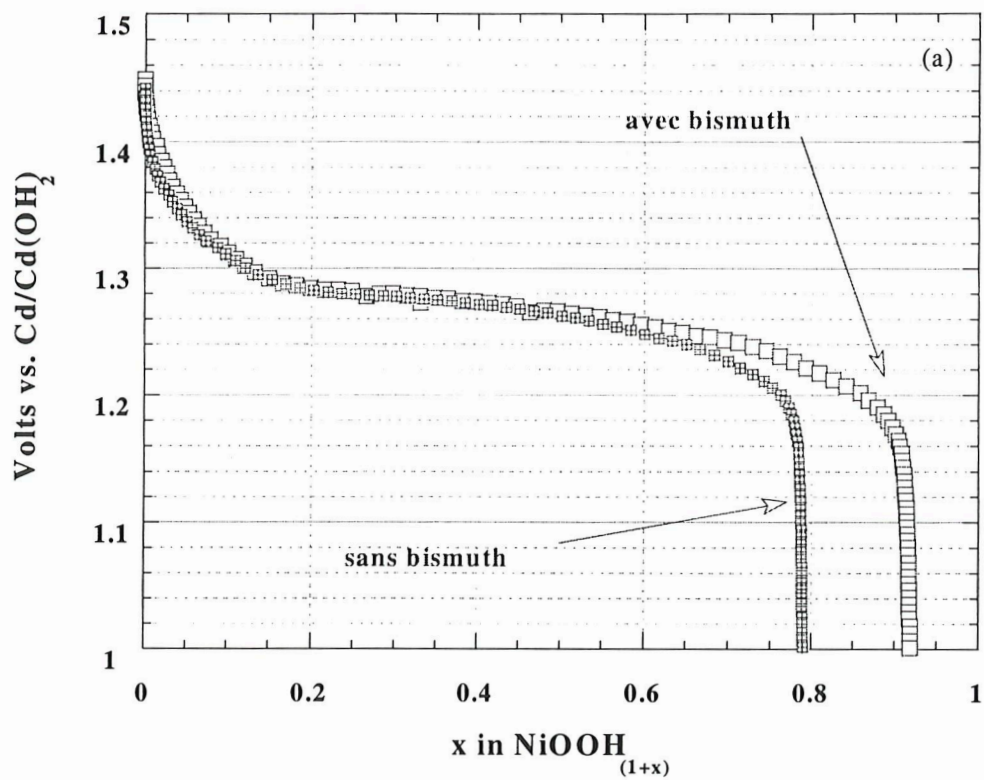


Figure D.II.1 : Comparaison des courbes de décharge d'hydroxydes de nickel enrobés de cobalt avec ou sans bismuth à un régime de C/10 dans KOH 5 N à 20°C.

consistant à mesurer les capacités à l'ambiante après une semaine de cyclage à 55°C montrent un effet spectaculaire du bismuth (**Fig. D.II.2**). Après un tel traitement, l'échantillon bismuthé présente une capacité stable alors que l'échantillon de référence affiche une perte de 36 %. Dans ce cas, il est fort probable que la présence de bismuth a permis d'éviter la formation de la phase Co_3O_4 au cours du cyclage à 55°C.

Que ce soit par une augmentation de la chargeabilité ou une limitation des phénomènes de dissolution, l'addition de bismuth au sein de l'électrode de nickel permet donc d'améliorer ses performances à l'ambiante et d'éviter une dégradation très rapide de l'électrode lorsqu'elle est traitée à chaud. Pour mieux connaître le rôle du bismuth sur la stabilité de l'enrobage lors des stockages à chaud dans l'électrolyte, nous avons étudié comment évoluaient les sphères d'hydroxyde de nickel enrobées lors d'un traitement à 110°C pendant 24 h dans KOH 5 N en autoclave.

D'après les clichés MEB (**Fig. D.II.3**), il est clair que l'addition de bismuth limite largement les phénomènes de dissolution et mûrissement en milieu alcalin qui affectent l'enrobage de cobalt à chaud en milieu alcalin. Sans bismuth, des phénomènes de recristallisations donnent naissance à des plaquettes de grandes tailles tandis que l'échantillon traité par du bismuth conserve globalement la texture de surface initiale (avant traitement dans la potasse).

L'action du bismuth vis à vis des additifs cobalt se trouve donc confirmée par l'étude d'échantillons commerciaux.

D.III. Effet du bismuth sur le comportement de l'hydroxyde de nickel

Nous venons de voir que sur des échantillons commerciaux, la présence de bismuth améliorerait la chargeabilité du matériau. Il est certain que l'addition du bismuth permet de bénéficier d'un enrobage CoOOH plus conducteur (plus de Co^{4+} avec bismuth) et ainsi de favoriser l'oxydation des sphères d'hydroxydes de nickel. Néanmoins, on peut se demander quelle est l'action du bismuth sur les hydroxydes de nickel purs indépendamment de la

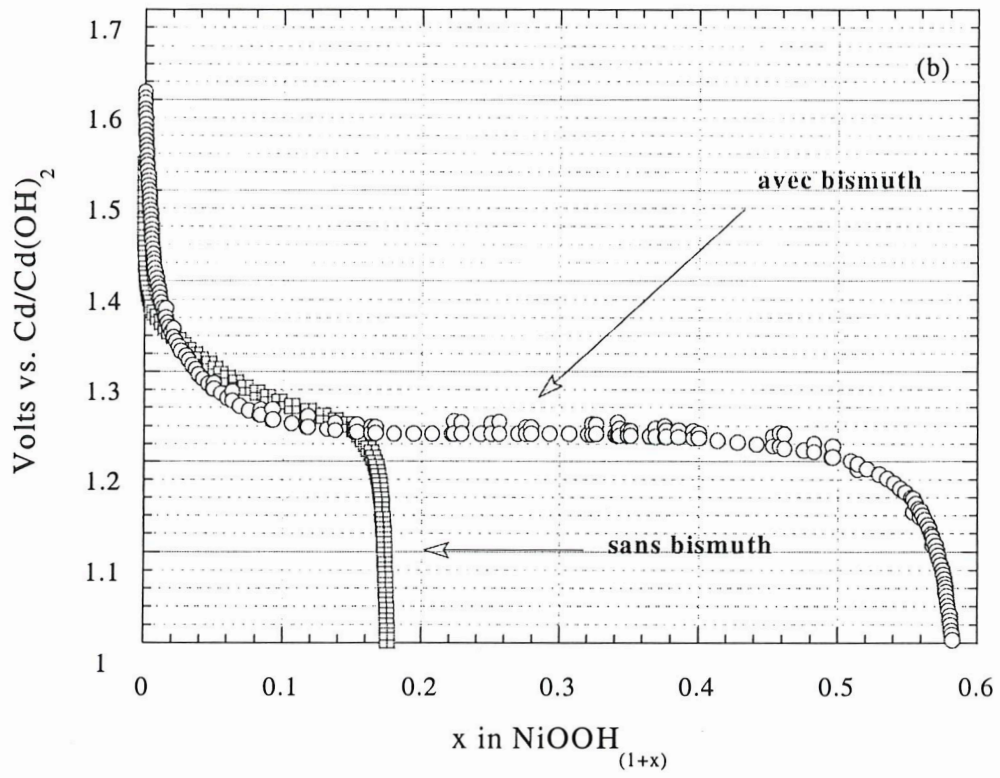


Figure D.II.2 : Comparaison des courbes de décharge d'hydroxydes de nickel enrobés de cobalt avec ou sans bismuth à un régime de C/10 dans KOH 5 N à 55°C.

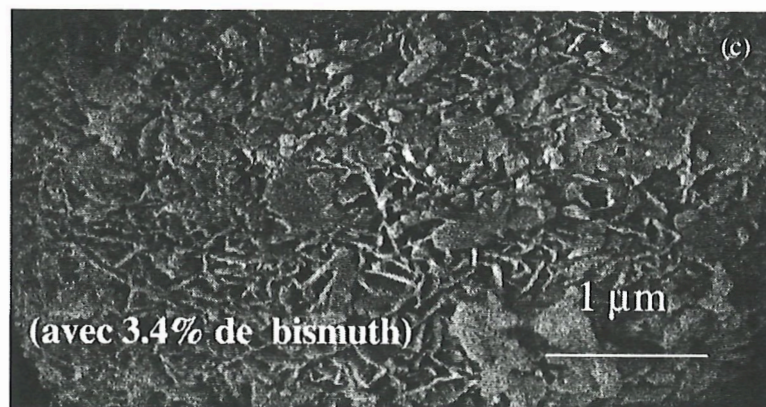
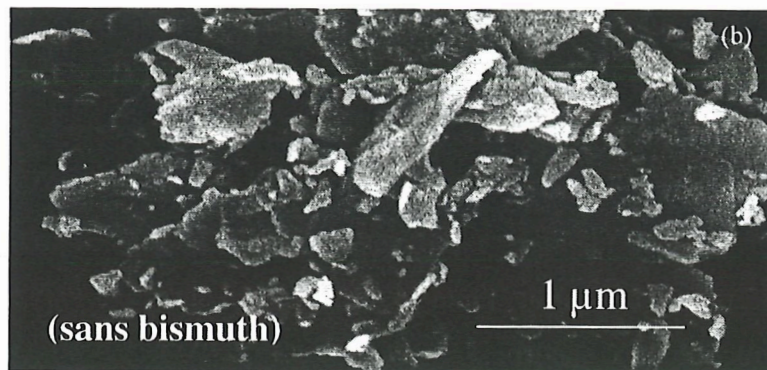
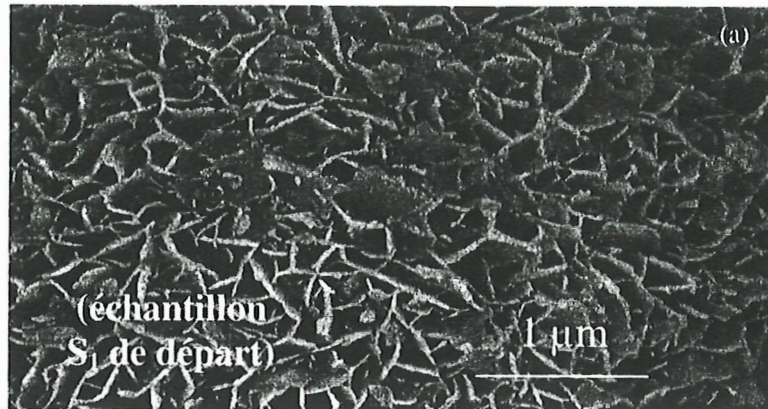


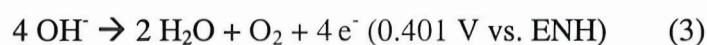
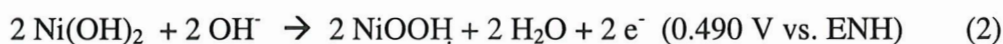
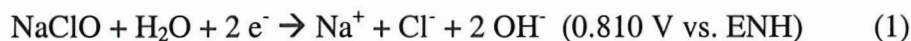
Figure D.II.3 : Clichés MEB de la surface d'une sphère d'hydroxyde de nickel recouverte de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Evolution de la surface de l'échantillon S_1 après un traitement de 24 h dans KOH 5 N à 110°C .

présence de cobalt. Nous avons donc cherché à comparer les produits d'oxydation d'un hydroxyde de nickel standard après traitement avec un agent oxydant classique, NaClO, avec et sans bismuth.

D.III.1 Action du bismuth sur la chargeabilité de l'hydroxyde de nickel

La procédure expérimentale est la suivante: 1 g de d'hydroxyde de nickel préparé classiquement par précipitation est traité par 50 mL de NaClO (13% Acros) et 200 mL d'une solution de KOH contenant 300 mg de nitrate de bismuth, à 60°C sous agitation pendant 20 heures.

Les réactions redox mises en jeu au cours de la réaction chimique sont les suivantes :



Du fait d'une cinétique lente pour la réaction (3) et du fort pouvoir oxydant de l'hypochlorite, 4 heures suffisent à oxyder l'hydroxyde de nickel.

Après traitement, la poudre est centrifugée et lavée à l'eau bi-permutée puis séchée. La **Figure D.III.1** reporte les diagrammes DRX des poudres obtenues. Nous pouvons observer les raies caractéristiques des phases oxydées β -NiOOH et γ . L'échantillon préparé avec du bismuth présente une plus grande proportion de phase type γ . Tuomi et al. [9] avaient mis en évidence dans les années 70 une augmentation des performances de l'électrode par addition de Bi(OH)₃. Selon ces auteurs, le bismuth stabiliserait la phase γ . Plus récemment, les auteurs du brevet japonais semblent privilégier plutôt un effet sur les potentiels d'oxydation sans donner de preuves expérimentales. On peut effectivement supposer qu'une absorption spécifique à la surface des particules permet de repousser l'oxydation de l'électrolyte vers les plus hauts potentiels, améliorant ainsi l'oxydation de la matière active. Cette oxydation plus poussée permettrait d'atteindre des degrés d'oxydation du nickel plus élevés et donc favoriserait la formation de la phase γ .

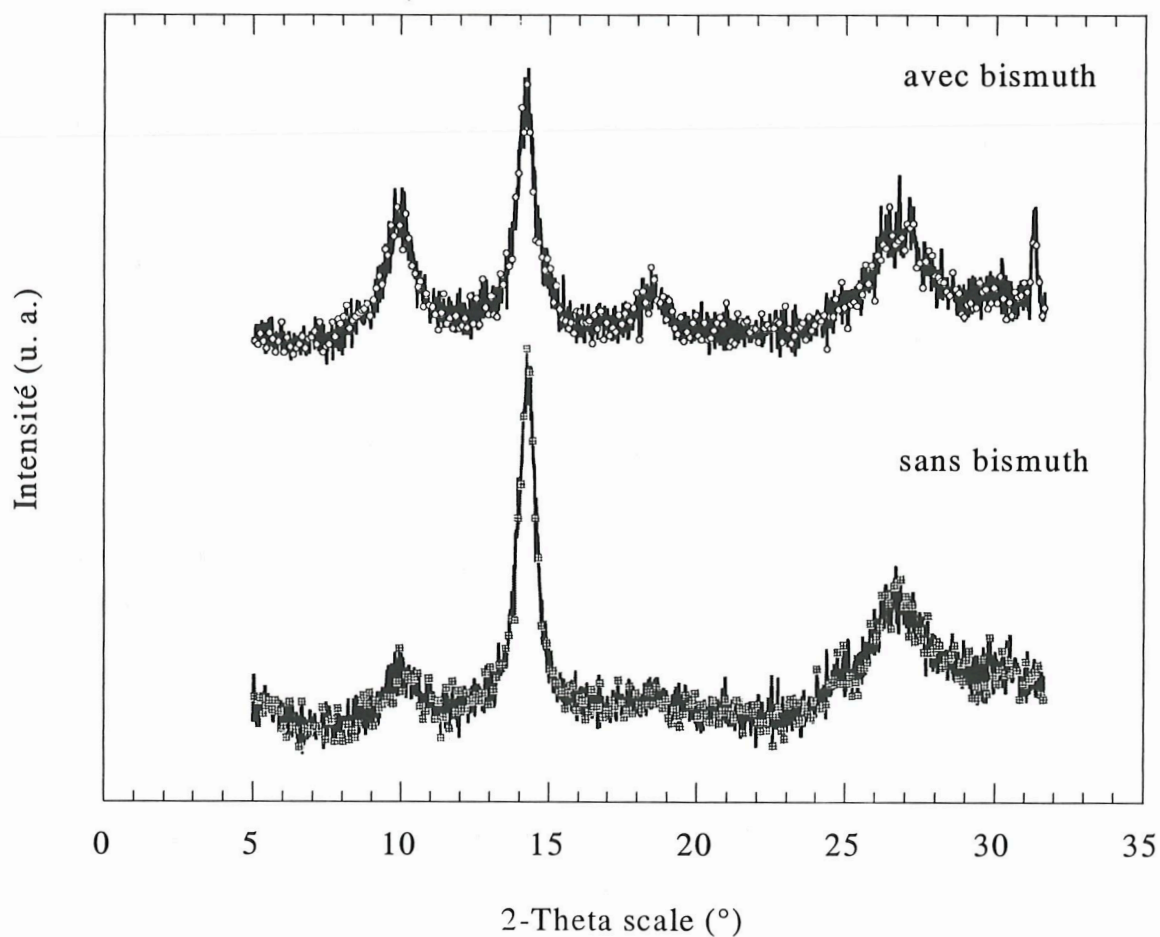


Figure D.III.1 : Diagrammes DRX des phases oxydées obtenues après traitement d'échantillons $\text{Ni}(\text{OH})_2$ standards par un mélange de 50 mL NaClO 13% avec 100 mL KOH 5 N, 60 °C, sous air. La présence de bismuth permet l'obtention d'une phase plus oxydée, avec davantage de phase γ .

D.III.2 Autres effets du bismuth sur les phases $Ni(OH)_2$ et $NiOOH$

Les transformations de l'hydroxyde de nickel faisant intervenir des processus de dissolution – réprécipitation sont plus rares que dans le cas de l'hydroxyde de cobalt, notamment parce que l'hydroxyde de nickel est beaucoup moins soluble en milieu KOH concentré que son homologue $Co(OH)_2$ (**Tab. D.III.1**). La plus connue est la transformation de l'hydroxyde turbostratique α en β - $Ni(OH)_2$, mise en évidence par Le Bihan et al.[58]. Il nous a semblé intéressant d'étudier les effets d'une addition de bismuth sur cette transformation.

	β - $Ni(OH)_2$	β - $Co(OH)_2$	β - $CoOOH$ mosaïque
Valeurs expérimentales mesurées selon le protocole décrit en B.I.2, KOH 5 N, argon, 20°C	3 mg/L	55 mg/L	2 mg/L

Tableau D.III.1 : Comparaison des solubilités des hydroxydes et oxyhydroxydes de cobalt et de nickel.

protocole expérimental

Un gramme d'hydroxyde de nickel turbostratique est plongé dans l'eau bi-permutée (50 mL) à température ambiante. La même expérience est menée dans une solution extemporanée contenant $BiOOH$ préparée par neutralisation du pH de la solution de nitrate de bismuth (300 mg dans 100 mL de H_2O) avec de la potasse 1 N jusqu'à pH 7.

résultats

Après 7 jours de traitement, les hydroxydes sont récupérés par centrifugation puis séchés dans une étuve à 55°C. la présence de bismuth permet de ralentir considérablement la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ comme le montrent les diagrammes DRX (**Fig. D.III.2**). La phase turbostratique est parfaitement stabilisée en présence de bismuth alors que nous assistons à la formation d'un interstratifié type $\beta(II)/\alpha(II)$ sans bismuth. La formation de cet interstratifié

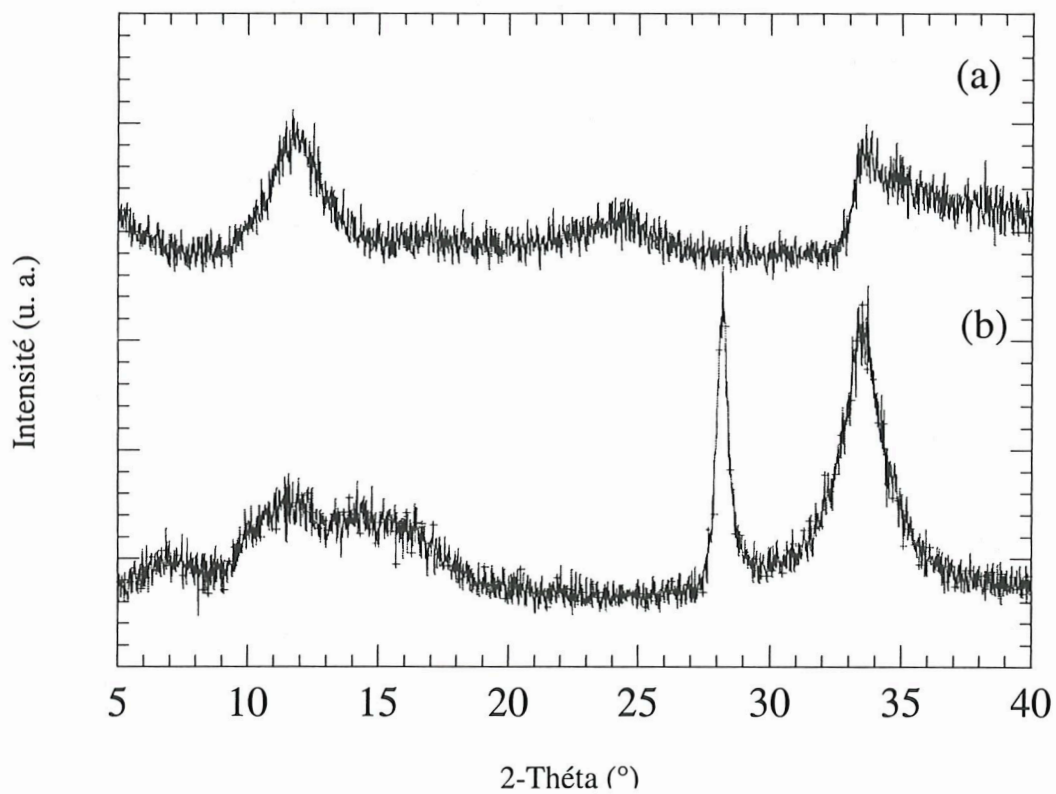


Figure D.III.2 : Diagrammes DRX des phases obtenues après un traitement à chaud (60°C) dans KOH 5 N de la phase précurseur α -Ni(OH)₂ pendant 7 jours :

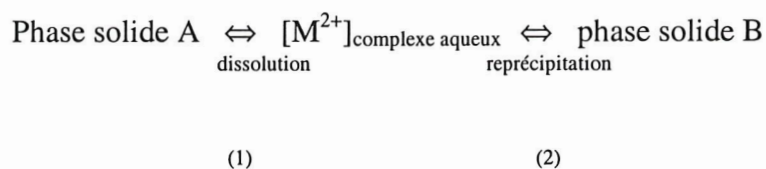
- (a) En présence de bismuth : la phase α -Ni(OH)₂ est stabilisée
- (b) sans bismuth : un interstratifié β -Ni(OH)₂/ α -Ni(OH)₂ se forme.

s'explique par la formation via la solution de petites plaquettes β empilées selon l'axe c, avec des couches de molécules d'eau qui restent piégées entre deux plaquettes [48].

Le bismuth semble donc avoir le même rôle que dans cas du cobalt et du manganèse, en limitant les phénomènes de dissolution.

D.IV. Etude fondamentale de l'effet spécifique du bismuth

Qu'il s'agisse du nickel ou du cobalt, la dissolution des phases est contrôlée par un double équilibre :



La question est de savoir si la réaction de dissolution est limitée en présence de bismuth (i) par un effet d'enrobage de la phase solide A; en d'autres termes par une adsorption spécifique de cet additif à la surface des hydroxydes et oxyhydroxydes lamellaires. (ii) ou par déplacement de l'équilibre (1) vers la gauche du fait de la formation de complexes stables en solution, empêchant la réaction (2) d'avoir lieu.

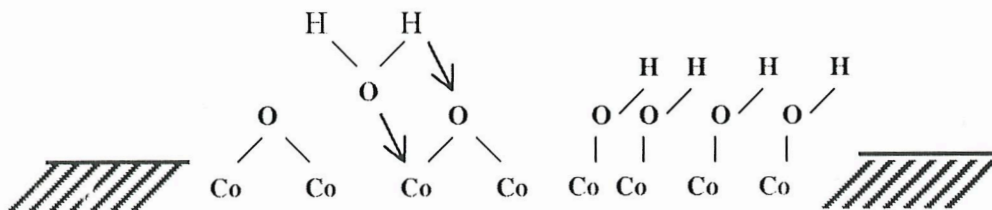
Nous avons cherché à trancher entre ces deux mécanismes dans le cas du cobalt, point central de notre étude.

La détermination du point de charge nulle de l'hydroxyde de cobalt avec ou sans bismuth permet d'évaluer dans quelle mesure l'enrobage des particules joue un rôle.

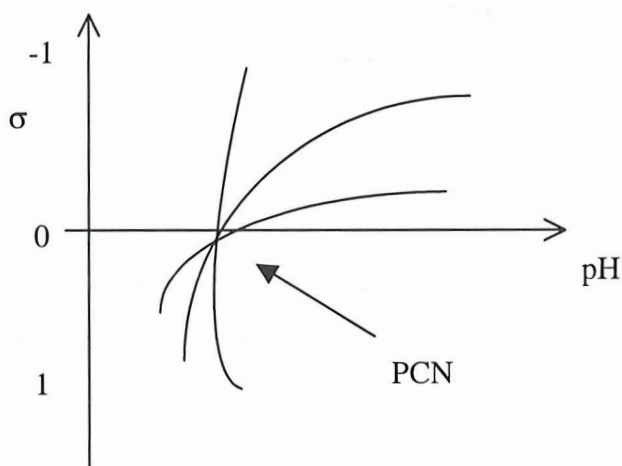
D.IV.1. Détermination du point de charge nulle à la surface des particules d'hydroxyde de cobalt

Principe de la mesure

Les groupes hydroxyles de surface de $\text{Co}(\text{OH})_2$, ionisés au contact de l'eau, sont porteurs de charges électrostatiques positives (M-OH_2^+), négatives (M-O^-) ou nulles (M-OH).



La charge de surface σ des particules va dépendre du pH et de la force ionique du milieu : σ va donc être positive, négative ou nulle. Mais on peut caractériser l'état de surface du matériau par un pH noté PCN pour lequel les charges de surface s'annulent quelle que soit la force ionique du milieu. En général, on fait varier celle-ci en ajoutant un électrolyte inerte (KNO_3) à différentes concentrations, pour tracer les courbes $\sigma=f(\text{pH})$ et déterminer ainsi le point de charge nulle.



La charge de surface σ (C/cm²) est définie par l'équation suivante (1) [81, 82]:

$$\sigma = QF/S = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (1)$$

avec $Q = \{S-OH_2^+\} - \{S-O-\} = \frac{C_a - C_b - [OH^-] - [H^+]}{\alpha}$

{-} concentration des espèces à la surface (mol/kg) ([x] = {x}/ α)

α quantité d'oxyde utilisé par unité de volume de la solution (kg/L)

S surface spécifique (cm²/kg)

F constante de Faraday 96490 (C)

Γ_y densité d'adsorption (mol/cm²)

C_a et C_b concentrations respectivement en acide HNO₃ et en base KOH

Le point de charge nulle PCN correspond à la condition $\Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-}$. Pour le déterminer, on procède à un simple titrage acido-basique.

Cette technique a été utilisée dans le but de savoir si l'addition de bismuth modifiait l'état de surface de Co(OH)₂. Si tel est le cas, on s'attend à observer un PCN différent avec et sans bismuth.

Mode opératoire

Un titrimètre, fabriqué par Metrohm a été utilisé pour toutes les expériences. La concentration de la solution de titrage KOH 0.1 N est préalablement vérifiée par un dosage potentiométrique avec une solution d'hydrogène phtalate de potassium. L'eau distillée utilisée pour le dosage acide-base du PCN est décarbonatée par dégazage sous argon; de plus, les mesures de pH se font sous atmosphère inerte à une température ambiante stable de 20°C. La solution d'électrolyte inerte KNO₃ (Prolabo R. P., Normapur, min. 99.5%) est préparée en différentes concentrations (10⁻³, 10⁻², 10⁻¹ mol/L). Une suspension de β -Co(OH)₂ est préparée par dispersion de 500 mg de poudre dans 100 mL d'électrolyte KNO₃ à la concentration désirée. Le PCN de l'échantillon étant proche du pH naturel de la suspension, nous avons systématiquement ajouté 5 mL d'acide HNO₃ 0.1 M avant le début de chaque dosage. Après chaque addition d'un volume de KOH (0.1 à 0.5 mL), la mesure de pH se fait automatiquement après 2 minutes, permettant ainsi le retour à l'équilibre du système entre chaque mesure. Les densités d'adsorption (mol/cm²) sont estimées pour différents pH par les

différences entre la titration de la suspension et celle d'une solution référence ne contenant pas l'hydroxyde de cobalt.

Résultats

La **Figure D.IV.1.a** présente la courbe de densité superficielle globale de charge nette pour l'hydroxyde de cobalt étudié. Couramment, l'ordre de grandeur de la densité de charge pour les hydroxydes est comprise entre 10 et 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, ordre de grandeur que nous obtenons pour nos expériences. La valeur du PCN déduite de cette courbe est de 8.5. Ce résultats signifie que lorsque $\text{pH} < \text{PCN}$, la charge de surface de $\text{Co}(\text{OH})_2$ sera plutôt positive et négative dans le cas contraire. Lorsque l'on dose maintenant une solution KNO_3 10^{-2} mol/L contenant un hydroxyde de cobalt (500 mg) préalablement traité dans une solution de nitrate de bismuth (2 mg/L) maintenue à un pH de 7.0 (**Fig. D.IV.1.b**), on constate que par rapport à l'échantillon de référence $\text{Co}(\text{OH})_2$, le point de charge nulle de $\text{Co}(\text{OH})_2$ est décalé vers les pH plus acides de 8.5 à 8.25.

Le déplacement du PCN, dans ce sens, faible mais significatif, indique une adsorption de cations à la surface de l'oxyde traité par du bismuth. En effet, l'adsorption de cations à la surface de l'hydroxyde entraîne un phénomène d'écran des charges négatives, facilitant ainsi la désorption des protons. Nous pouvons donc conclure qu'une adsorption spécifique d'ions type Bi^{3+} à la surface de l'hydroxyde de cobalt est très probable, compte tenu de la valence du composé au bismuth choisi, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Cette hypothèse est corroborée par la différence de pente de la densité de charge de surface entre les deux échantillons. Pour la phase traitée au bismuth, les sites d'adsorption sont ionisés positivement et la charge de surface décroît plus rapidement; la pente de la droite $\sigma = f(\text{pH})$ augmente donc.

Par cette méthode, nous avons donc pu mettre en évidence le rôle protecteur du bismuth vis à vis de la surface de l'hydroxyde de cobalt par adsorption spécifique.

La configuration électronique particulière du bismuth $5d^{10}6s^2$, avec un doublet électronique libre, désigné en anglais par le terme « lone pair », confère aux ions bismuth une sélectivité spécifique vis à vis de l'établissement des liaisons, qui doit favoriser une adsorption de surface.

Il reste à vérifier si l'autre mode d'action envisagée (formation de complexes stables en solution) est également possible. Pour vérifier ce point, nous avons entrepris une étude par spectroscopie UV-Visible-Proche Infrarouge des complexes présents en solution électrolytique.

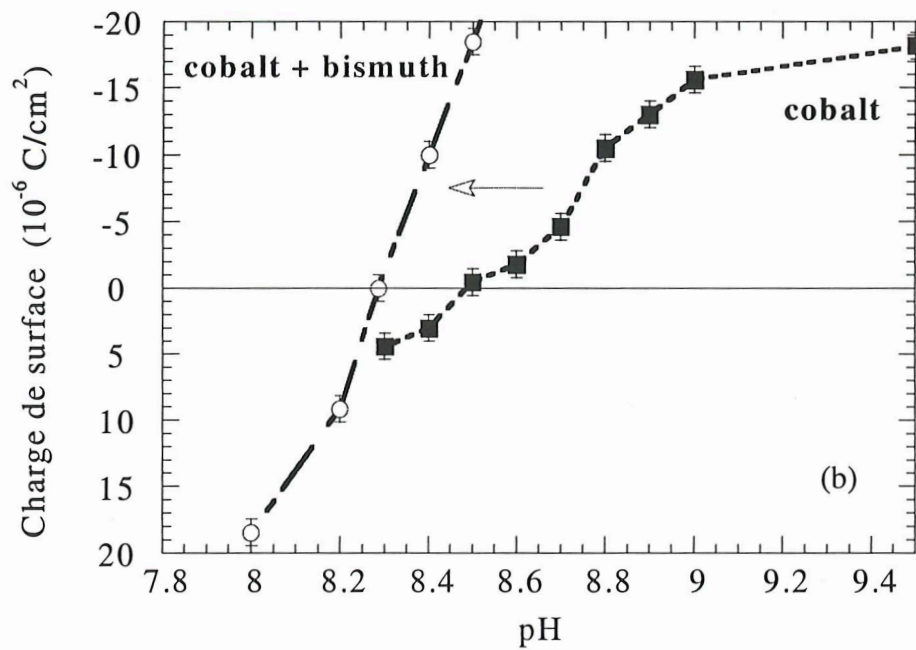
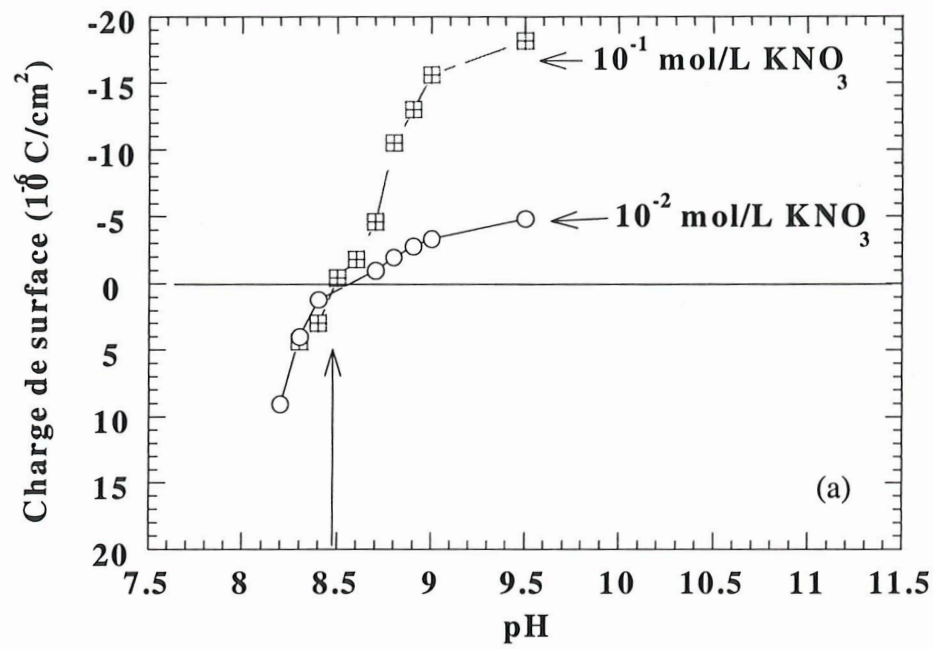


Figure D.IV.1 : (a) Evolution de la charge de surface de l'hydroxyde de cobalt UM en fonction du pH pour deux concentrations en électrolyte inerte KNO_3 : les courbes se croisent au PCN, ici égal à 8.5

(b) Comparaison entre les évolutions de la densité de charge de surface en fonction du pH pour un hydroxyde de cobalt préparé avec ou sans bismuth : l'addition de bismuth provoque un décalage du PCN de 8.5 à 8.25.

D.IV.2. Etude par spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge

Les spectres de transmission ultraviolet-visible-proche infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre CARY-5E de Varian.

Nous avons tout d'abord étudié l'électrolyte d'une électrode après un cycle galvanostatique. La concentration en cobalt dissous dans l'électrolyte est assez faible (5 mg/L), néanmoins, nous observons une large bande située aux environs 600 nm.

De manière à pouvoir étudier de façon systématique l'effet du bismuth sur les complexes hydroxo du cobalt en solution concentrée KOH 5 N, nous avons préparé des solutions contenant les complexes à partir de l'hydroxyde de cobalt, en veillant à contrôler la concentration de cobalt en solution par absorption atomique.

La **Figure D.IV.2** présente le spectre UV-visible des deux complexes étudiés séparément dans une solution KOH 5 N. Le complexe du bismuth en milieu alcalin $\text{Bi}(\text{OH})_4^{2-}$ n'est pas observable puisqu'il ne fait pas partie des éléments de transition, c'est-à-dire que les bandes d sont totalement remplies. Par contre, l'ion dicobaltite $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$, de couleur bleu, présente une bande large triplement dégénérée autour de 600 nm, confirmée par la couleur indigo de ce complexe en solution alcaline. Dans ce cas, l'ion cobalt II adopte une configuration d^7 , le terme fondamental est donc 4F (avec $4=2S+1$ multiplicité de spin et F multiplicité orbitalaire). Ce terme fondamental va se dédoubler en 3 sous-termes du champ cristallin $^4T_1 + ^4T_2$ et 4A_2 , ce dernier étant l'état le plus stable. Le complexe dicobaltite est un complexe tétraédrique. La configuration peut donc être $e^4t_2^3$. Il faut noter que l'énergie de dédoublement du champ cristallin Δ dans un environnement tétraédrique est faible, engendrant donc une configuration champ faible c'est-à-dire spin fort. D'après le diagramme de Tanabe-sugano [83] et les règles de sélection, trois transitions peuvent être observées:

$$^4T_2 (F) \leftarrow ^4A_2 (F) \nu_1$$

$$^4T_1 (F) \leftarrow ^4A_2 (F) \nu_2 \text{ vers } 590 \text{ nm i.e. } 17000 \text{ cm}^{-1}$$

$$^4T_{1g} (P) \leftarrow ^4A_2 (F) \nu_3$$

L'enveloppe globale de la bande de transition dans la région du visible est relativement complexe car dans cette même région d'autres transitions de doublets excités peuvent se produire. Dans la région UV, nous pouvons observer le pied d'une bande très intense,

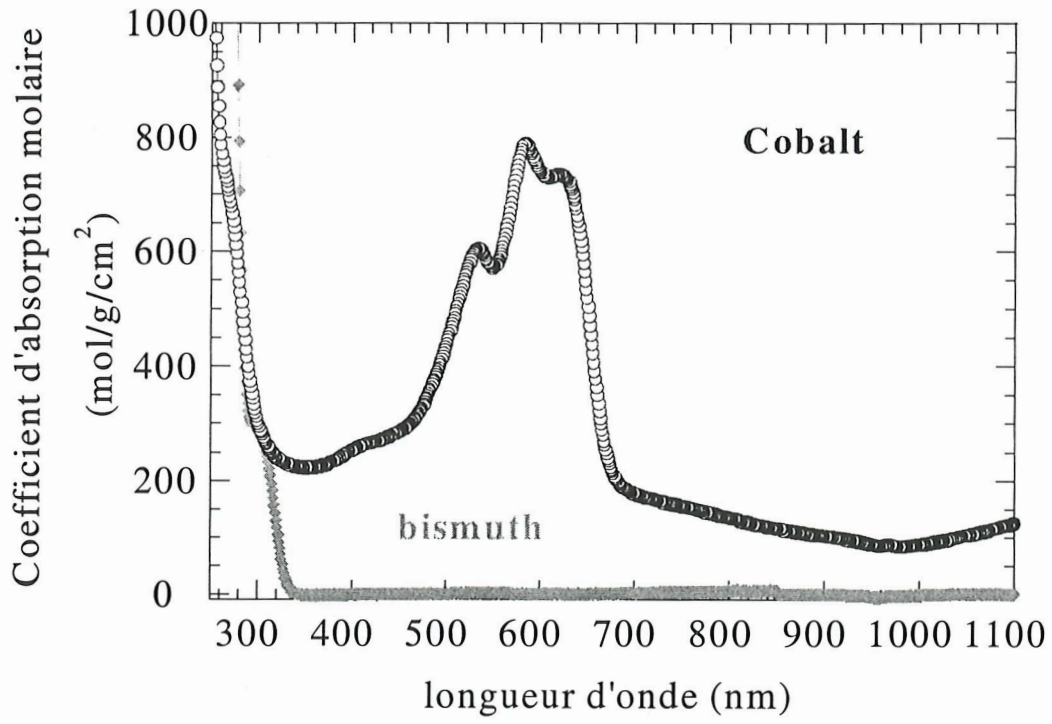


Figure D.IV.2 : Spectre d'absorption ultraviolet - visible des complexes cobalt $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ et bismuth $\text{Bi}_6(\text{OH})_{21}^{3-}$ dans KOH 5 N.

couramment associé à un transfert de charge, i.e. un transfert d'un électron d'orbitales moléculaires (σ , π).

Nous avons ensuite enregistré le spectre d'une solution contenant à la fois du bismuth et du cobalt. La **Figure D.IV.3.a** reporte l'évolution des spectres dans le visible pour différents rapports Bi/Co. Les proportions en bismuth et cobalt ont été vérifiées par un dosage par Spectroscopie d'Absorption Atomique et se situent dans une gamme de 1 à 50 %.

Il est clair que pour une proportion en bismuth croissante, le coefficient d'absorption molaire est multiplié par 4 et est associé à un déplacement de 5 nm vers les plus grandes longueurs d'ondes : ce phénomène est qualitativement associé à un transfert de charge. On retrouve ce même décalage vers les longueurs d'onde élevées mais de manière plus marquée (30 nm) dans le domaine UV (**Fig. D.IV.3.b**).

Il résulte donc de ces études que la présence simultanée de complexes de bismuth et de cobalt au sein d'une solution alcaline entraîne une modification du spectre.

Ces résultats suggèrent qu'un complexe mixte Bi-Co se forme en solution. le doublet électronique libre s^2 du bismuth lui confère un caractère donneur. Dans la littérature, il est très fréquent d'observer un déplacement vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'électronégativité du ligand diminue. Le déplacement observé dans notre cas de 5 nm dans le visible et de 30 nm dans l'UV est en bon accord avec l'hypothèse d'une substitution d'un ligand O-H par un ligand type O-Bi(OH)₃ qui renforce donc le caractère donneur du ligand vis à vis du cobalt. Bien entendu, si tous les ligands OH ne sont pas substitués, nous devrions avoir une modification de la symétrie du complexe entraînant ainsi un changement de transition. Cependant, la bande d'absorption est si large ($\Delta\lambda=150$ nm) que toute autre transition si elle existe est très probablement masquée; c'est d'ailleurs le cas pour les transferts de charge $p \rightarrow d$ se produisant dans la région du visible. Néanmoins, même si leurs structures exactes ne nous sont pas encore connues, l'existence de complexes mixtes Bi-Co est très probable. La formation de tels complexes stables retardent la formation des phases telles que Co₃O₄ ou Co(OH)₂ en piégeant le cobalt en solution.

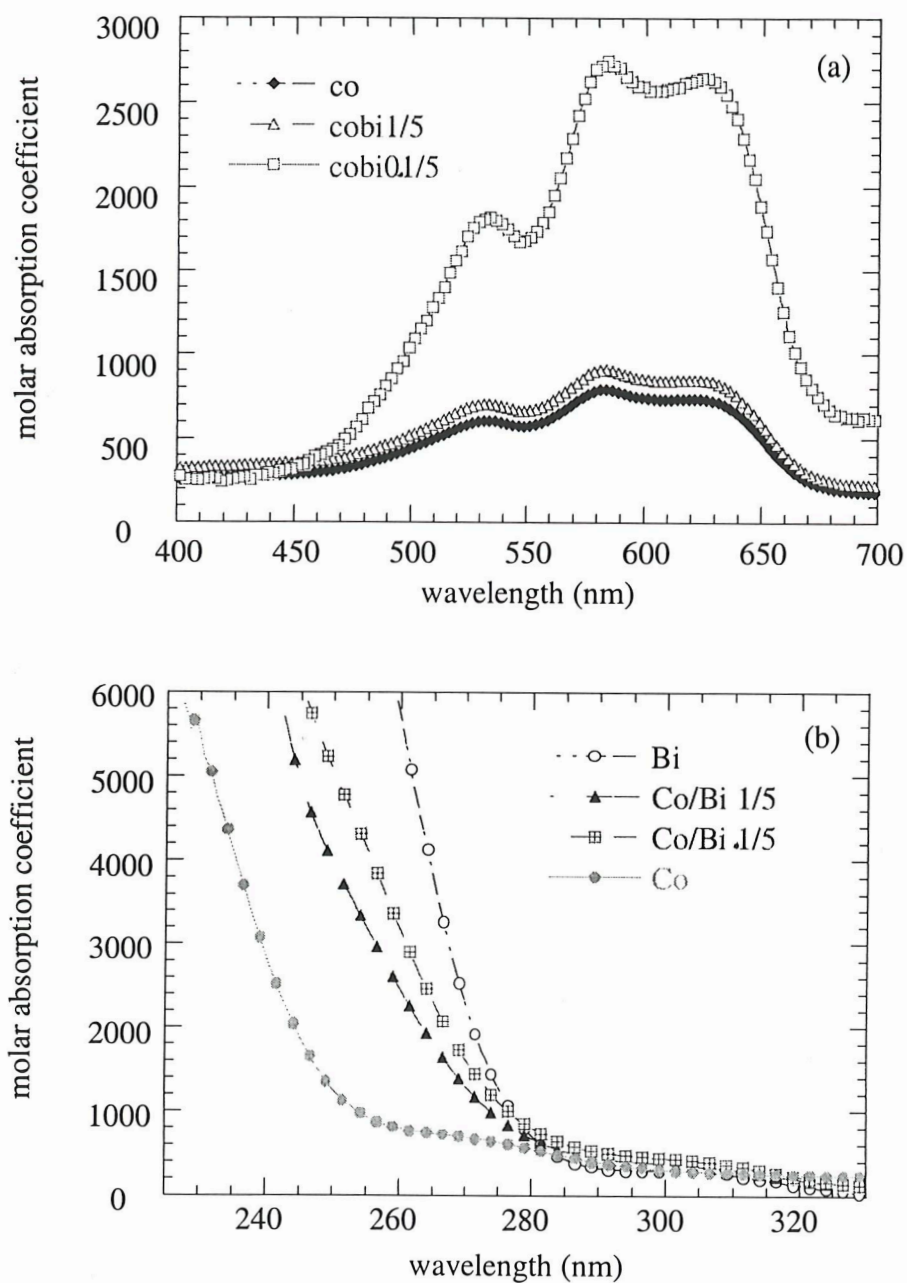


Figure D.IV.3 : Spectres d'absorption molaire de complexes Cobalt – Bismuth avec différentes concentrations en bismuth

- (a) domaine du visible
- (b) domaine ultraviolet.

D.IV.3. Etude par voltamétrie cyclique des complexes cobalt et cobalt-bismuth

Pour confirmer la formation de complexes stables Bi-Co en solution, nous avons utilisé la voltamétrie cyclique en complément des études en spectroscopie.

La **Figure D.IV.4** présente la courbe courant – potentiel obtenue avec une vitesse de 100 mV/s sur une électrode de carbone vitreux. La signature électrochimique obtenue est attribuée à l'oxydation $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$. En présence du complexe hydroxo bismuth, nous observons non seulement un déplacement de l'oxydation du cobalt (II) vers les potentiels inférieurs mais aussi un changement de l'allure de la vague d'oxydation. Ces modifications impliquent une modification de l'environnement tétraédrique de $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$. L'origine de cette modification est très certainement due à la formation de complexes mixtes bismuth-cobalt.

D'autres ions tels que ceux du plomb ou du thallium possèdent également un doublet électronique libre s^2 bien que leurs états d'oxydation soit différents (Pb^{2+} , Tl^+). Contrairement au cas des oxydes de manganèse [72], l'effet de la présence de ces ions vis à vis de la formation du Co_3O_4 n'a pas été prouvé jusqu'à présent. Il semble donc que l'effet magique du bismuth ne soit pas uniquement du à sa configuration électronique mais également à sa capacité à former des complexes stables en solution alcaline concentrée.

L'étude d'un point de vue fondamental de l'origine des effets dus au bismuth nous a permis de mettre en évidence deux phénomènes. Le premier, sans aucun doute le plus important, est l'adsorption de bismuth à la surface de l'hydroxyde. Malheureusement il ne nous a pas été possible de définir de façon précise l'espèce adsorbée ou même précipitée en surface. Le second est le suivant : lorsque le cobalt se trouve en solution, il peut former avec le bismuth des complexes mixtes qui retardent ainsi la précipitation de la nouvelle phase.

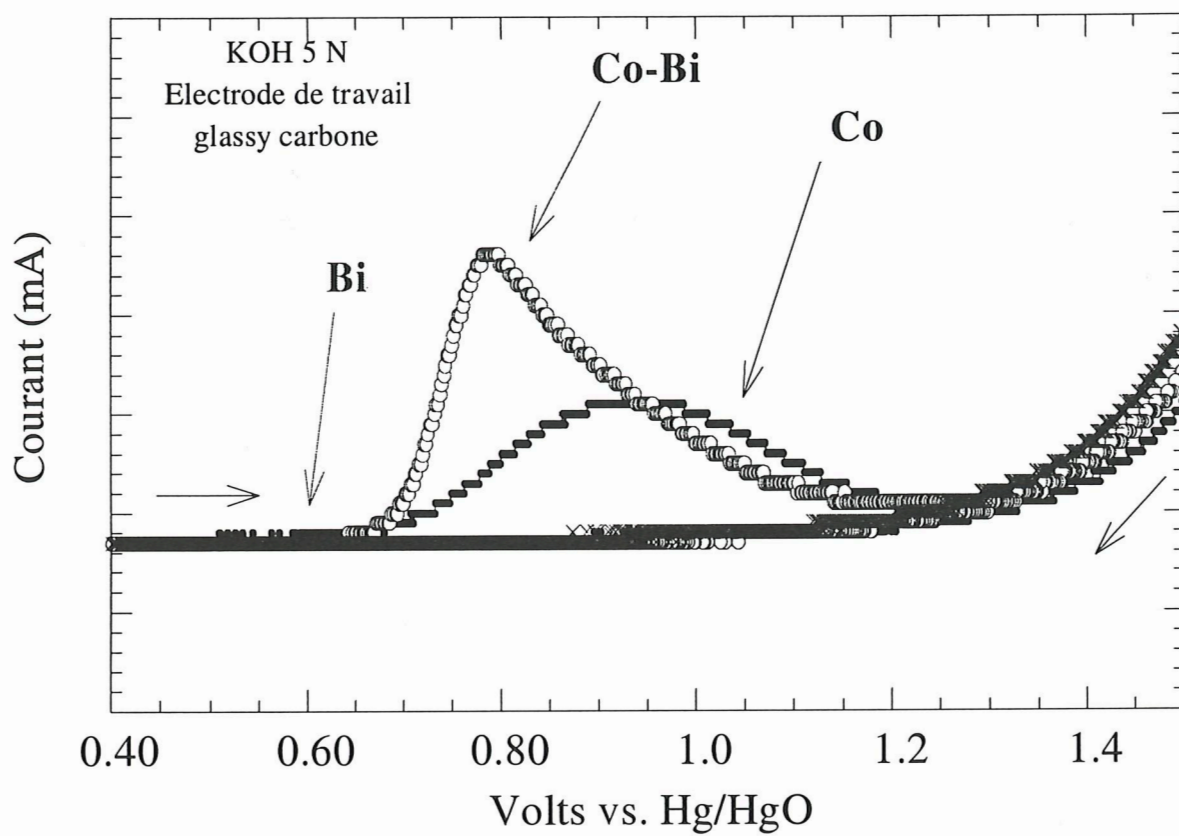


Figure D.IV.4 : Etude en voltamétrie cyclique de l'oxydation $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ dans KOH 5 N à température ambiante avec ou sans bismuth en solution.

Conclusion du Chapitre D

L'étude des effets du bismuth sur les hydroxydes de nickel et de cobalt est extrêmement attrayante. En effet, quel que soit le mode d'addition, la présence d'une phase bismuthée type BiOOH ou Bi_2O_3 limite les phénomènes de dissolution des oxydes et hydroxydes de cobalt à l'origine d'une détérioration des performances de l'électrode positive. Des taux de 1 % suffisent à ralentir de façon drastique les transformations de phases qui se produisent via la solution. L'étude fondamentale a montré que son action s'effectue à deux niveaux: une action de surface par adsorption spécifique d'ions type Bi^{3+} , empêchant la dissolution de $\text{Co}(\text{OH})_2$ et une action en solution par la formation de complexes mixtes Bi-Co, défavorisant la nucléation des phases en solution.

Cette approche nous permet donc de proposer une solution pour l'amélioration des performances des accumulateurs à base de nickel qui utilisent la nouvelle technologie de particules d'hydroxyde de nickel sphériques haute densité, protégées avec un enrobage d'hydroxyde de cobalt.

Page laissée blanche intentionnellement

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'établir les principales transformations affectant les additifs au cobalt lors du fonctionnement de l'électrode à hydroxyde de nickel, afin d'en optimiser l'efficacité en contrôlant rigoureusement les conditions de cyclage.

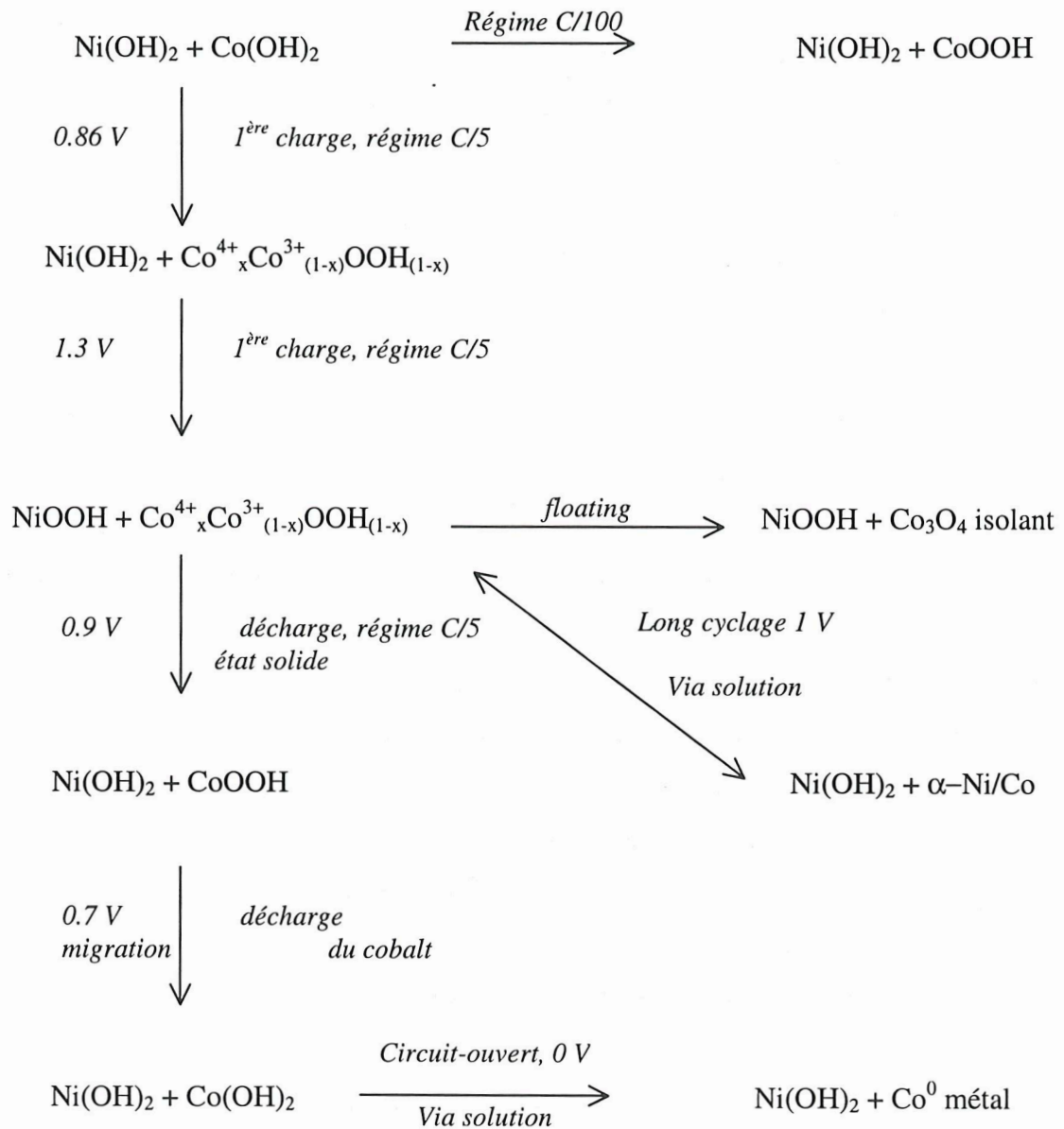
En étudiant par voie chimique les réactions redox du système $\text{Co(OH)}_2/\text{CoOOH}/\text{Co}_3\text{O}_4$, nous avons établi les mécanismes réactionnels intervenant au cours de la première charge ou lors du stockage des phases cobaltées dans l'électrolyte. Ces simulations ont notamment permis de mieux cerner les conditions de formation de la phase Co_3O_4 . Un simple stockage dans l'électrolyte à des températures de l'ordre de 50°C permet d'obtenir Co_3O_4 à partir des phases Co(OH)_2 ou CoOOH . L'étude chimique a également révélé l'importance de la force de l'oxydant sur la nature des phases formées. Le cas le plus favorable est l'oxydation rapide par un agent oxydant comme NaClO , où l'on favorise la formation d'un oxyhydroxyde de cobalt de texture mosaïque et non stœchiométrique (riche en ions cobalt tétravalents) très conducteur. Lorsque l'oxydation est plus lente, elle a lieu en solution et conduit majoritairement à une phase CoOOH de texture monolithe isolante ne contenant que des ions cobalt trivalents.

Cette étude préalable a permis de mieux comprendre le comportement d'une cellule électrochimique Co/Cd en fonction du régime de charge. Pour des régimes trop lents ($<C/50$) la phase non stœchiométrique conductrice ne se forme pas à la première charge, l'oxydation étant alors suffisamment lente pour permettre un passage en solution, ce qui favorise la valence (III) du cobalt. En revanche pour des régimes rapides, l'oxydation a lieu à l'état solide et permet d'atteindre des degrés d'oxydation du cobalt plus élevés (3.2 contre 3 en régime lent). Que le régime soit lent ou rapide, nous avons montré grâce à des cyclages en mode potentiodynamique intermittent que le mécanisme réactionnel relevait d'un processus biphasique limité par la progression du front de phase, mais avec deux domaines distincts en dessus et en dessous d'un régime de $C/50$, confirmant ainsi les mécanismes établis à partir de l'étude chimique. L'étude de la décharge de telles électrodes a révélé que la phase CoOOH conductrice n'était stable que dans une fenêtre de potentiel limitée (jusqu'à 1 V seulement). A

0.9 V se produit la transformation à l'état solide $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, suivie de la réduction via la solution de CoOOH en Co(OH)_2 . Le potentiel d'équilibre de cette dernière réaction, mesuré par les techniques PITT et GITT est de 0.7 V. Le mécanisme de cette transformation met en jeu une dissolution du cobalt dans l'électrolyte, ce qui entraîne une délocalisation de la matière active cobaltée vers le collecteur de courant, particulièrement spectaculaire en régime lent avec la formation de grosses particules de Co(OH)_2 difficiles à réoxyder. Enfin, à très bas potentiel (0.18 V vs. Cd), l'hydroxyde de cobalt est réduit en cobalt métallique.

Ayant bien identifié les transformations mises en jeu dans une cellule Co/Cd, nous nous sommes intéressés au comportement d'accumulateurs Ni/Cd, dont l'électrode positive contenait du cobalt soit post-rapporté soit co-précipité avec l'hydroxyde de nickel. Dans le premier cas, nous avons pu facilement repérer les signatures électrochimiques de l'additif post-rapporté. Par ailleurs, des analyses fines en mode potentiodynamique intermittent ainsi que des cartographies de l'électrode profondément déchargée ont permis de visualiser les phénomènes de migration du cobalt vers le collecteur dans la fenêtre de potentiel 0.7 V – 0.2 V, souvent cités dans la littérature mais non prouvés. Pour les électrodes contenant le cobalt coprécipité avec le nickel, les mesures de rendement faradique ont clairement démontré l'influence bénéfique de ce type d'addition sur la chargeabilité de l'électrode de nickel. De plus, une signature électrochimique spécifique des phases hydroxydes mixtes Ni/Co a été identifiée en mode PITT, différente de celle du cobalt post-rapporté. Cette technique a donc ensuite été utilisée avec succès pour identifier une phase mixte Ni/Co de type α , présentant la structure des hydroxydes doubles lamellaires, et formée lors du cyclage d'une électrode composite $\text{Ni(OH)}_2 + \text{Co(OH)}_2$, à partir des complexes aqueux du nickel (II) et du cobalt (III) présents dans l'électrolyte.

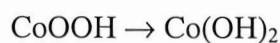
Le schéma ci-dessous résume l'ensemble des transformations identifiées au cours de ce travail.



Ce schéma montre qu'en adoptant des conditions de cyclage appropriées, il est possible de limiter certaines des transformations responsables de la dégradation des propriétés conductrices de l'électrode de nickel dopée au cobalt. On doit ainsi éviter des surchauffes ou des longues périodes de floating, favorisant la formation de la phase Co_3O_4 , inactive électrochimiquement et isolante. De même, des seuils de fin de décharge inférieurs à 1V sont déconseillés car les réactions



et



interviennent respectivement à 0.9 V et 0.7 V et sont peu réversibles.

Finalement, les phases indésirables se formant toutes via la solution, nous avons cherché à ralentir les processus de dissolution-reprécipitation en utilisant un additif, le bismuth, dont le doublet électronique libre était susceptible de faciliter un piégeage des espèces cobalt, soit à la surface du précurseur pour éviter sa dissolution soit en solution pour empêcher la condensation des espèces au cours de l'étape de précipitation.

Cet additif s'est révélé très efficace pour ralentir la réaction $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$. Il permet également de repousser vers les bas potentiels la transformation $\text{CoOOH} \rightarrow \text{Co(OH)}_2$. Il présente enfin l'avantage d'améliorer la chargeabilité de l'électrode de nickel.

L'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse démontre l'intérêt de combiner les études électrochimiques avec des études chimiques pour l'étude de l'électrode de nickel. Même si certaines questions ne sont toujours pas résolues et s'il existe encore des controverses notamment concernant le second plateau, cette technologie continue de progresser avec l'apparition des électrodes mousses utilisant des matériaux dopés au cobalt. Ce travail montre que l'on peut encore espérer améliorer la maintenance grâce à l'addition de bismuth. Les accumulateurs alcalins sont certainement encore très loin d'être abandonnés au profit des batteries au lithium.

D'ailleurs, les tendances de demande vers une électronique à plus bas potentiel ainsi que l'emprise croissante des problèmes liés à l'environnement et l'écologie placent les batteries aqueuses de nouveau dans le peloton de tête des batteries de cette nouvelle décennie. Il est cependant regrettable que ces dernières n'aient pas la visibilité qu'elles méritent dans le monde scientifique actuel. Beaucoup de systèmes ont été imaginés par des électrochimistes de génie comme Edison, Jungner ou Fleisher au début du siècle: Ni/Fe, Ni/Cd, Mn/Zn, Ni/Zn, Fe/Zn, (la liste étant non exhaustive) et connaissent aujourd'hui un regain d'intérêt. Bien sûr, la connaissance des systèmes et les techniques de caractérisation a beaucoup évolué depuis un siècle; il est passionnant de voir qu'il y a encore énormément de choses à comprendre sur ces systèmes connus depuis près de cent ans et encore beaucoup d'autres à imaginer.

Techniques expérimentales

Electrochimie

1. Rappel des équations fondamentales

Loi de Faraday (1) :

$$N = \frac{m}{M} = \frac{Q}{n \cdot F} \quad (1)$$

N : nombre de mole transférée ou produite

m : masse transformée ou produite

M : masse molaire

Q : nombre de coulomb ayant traversé le circuit

n : nombre d'électron pour transformer une mole

F : Faraday = $N \cdot e = 96490$ C

$$(Q_{(C)} = I_{(A)} \cdot t_{(s)})$$

$$1 \text{ Faraday} = 26.8 \text{ Ah}$$

Capacité d'un matériau d'intercalation (2) :

$$Q(\text{Ah}) = (m \cdot \Delta x \cdot 26.8) / M \quad (2)$$

Δx le nombre d'espèce intercalée.

L'énergie est le produit de la capacité par le potentiel moyen : $E (\text{Wh}) = Q (\text{Ah}) \cdot V_{\text{moyen}}$

La puissance est l'énergie fournie par unité de temps (P en Watt).

L'électrode de nickel a donc une capacité théorique de 290 mAh/g.

2. électrolyte et contre-électrode

L'électrolyte utilisé est KOH concentré 5 N.

La **Figure A.1** présente les potentiels des couples redox par rapport aux électrodes de référence ou assimilées [86].

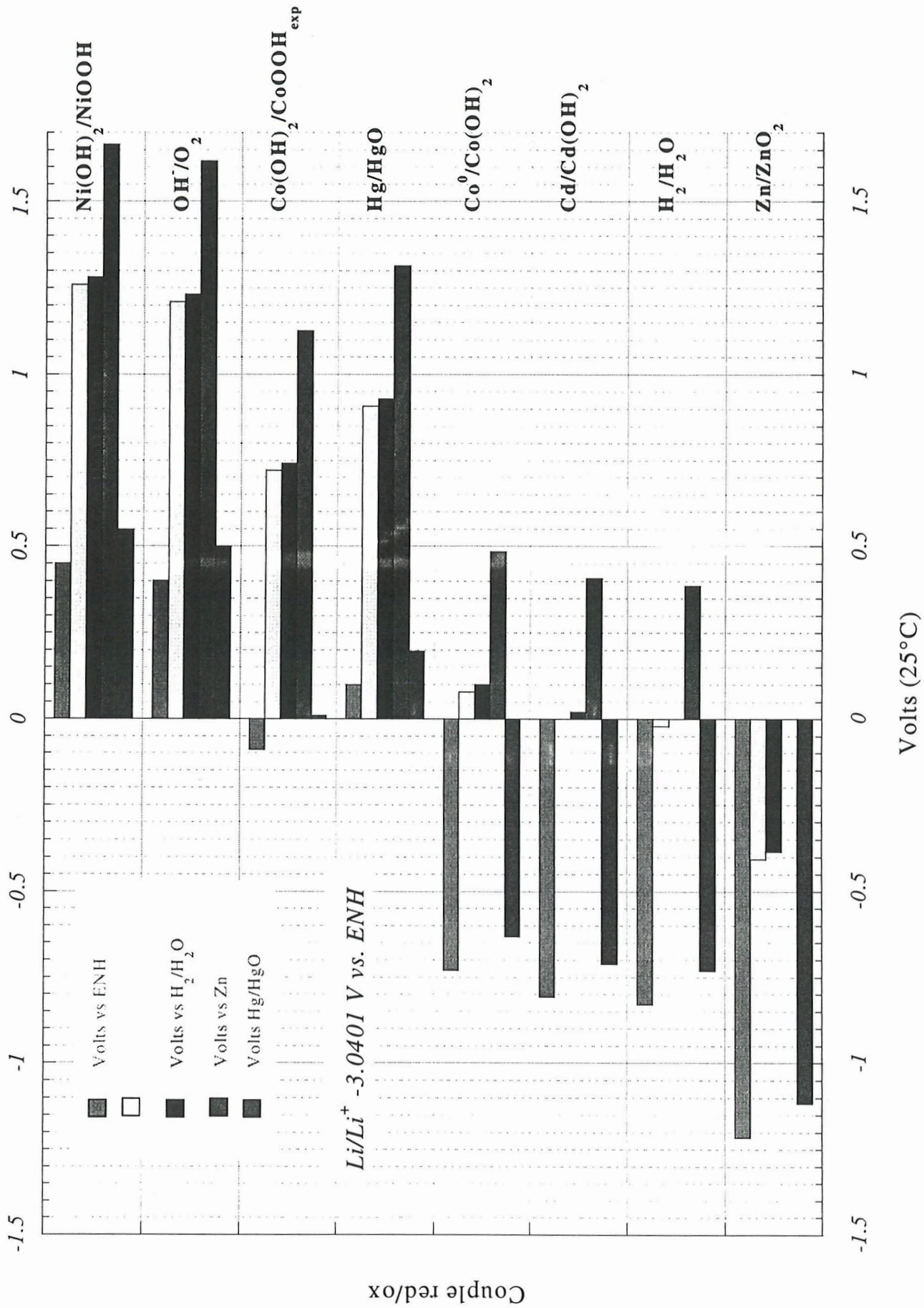


Figure A.1 : Comparaison des potentiels de plusieurs couples redox en fonction de l'électrode de référence.

3. Cellules électrochimiques utilisées

Le cycleur Arbin (Arbin Co., TX, USA) ainsi que des potentiostats et galvanostats Macpile et le VMP (Biologic Co., Claix, France) sont utilisés pour les tests électrochimiques en mode galvanostatique et/ou potentiodynamique. Ils peuvent délivrer un courant supérieur à 1 A avec une précision de 0.01%.

La **Figure A.2** présente une cellule Ni-Co/Cd type SwagelokTM en téflon utilisée au laboratoire. L'électrode positive est préparée en utilisant la nouvelle technologie industrielle de support allégé: une pâte composée de 65% en masse de l'hydroxyde commercial (ou un hydroxyde synthétisé au laboratoire), de 30% de carbone SP et de 5% de pâte de Téflon est insérée dans une mousse de nickel métallique Nitech présentant une taille de pores de 500 μm de diamètre. L'électrode négative est un fritté commercial d'hydroxyde de cadmium contenant 20% environ de cadmium métallique. Les deux électrodes sont séparées par deux feuilles de polyamide et une feuille de polypropylène. L'électrode positive est pressée à 2 tons/cm² puis placée dans une Swagelok avec de l'hydroxyde de potassium 5 N comme électrolyte (0.5 mL).

Une cellule trois électrodes est également utilisée (**Fig. A.3**), la matière active est mélangée à du graphite MCMB 25-28, placée sur un collecteur de courant (disque de nickel). La contre électrode est un fil de platine et l'électrode de référence est une électrode Hg/HgO (référence : XR400, Radiometer Analytical S.A.).

Une cellule électrochimique en excès d'électrolyte (50 mL) est de plus utilisée pour suivre extemporanément par absorption atomique l'évolution des espèces en solution.

Trois techniques électrochimiques de caractérisation ont été utilisées ; il s'agit de cyclage en mode intermittent, galvanostatique (GITT) ou potentiodynamique (PITT) et de la voltamétrie cyclique.

4. Le GITT (*Galvanostatic Intermittent titration techniques*)

On applique successivement au système des périodes de courant imposé et de relaxation. Les périodes de relaxation sont généralement limitées en temps ou lorsque le

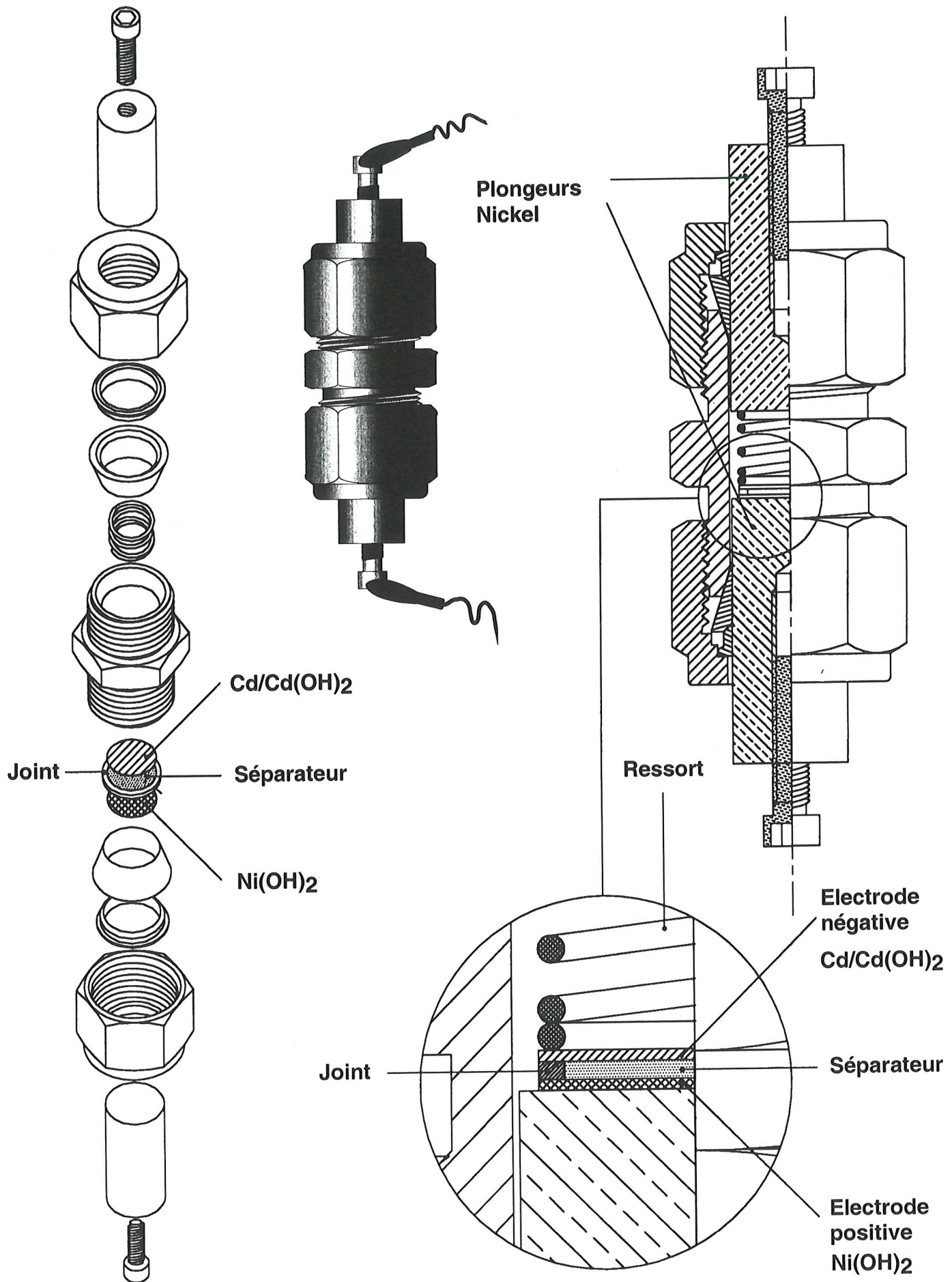


Figure A.2 : Schéma d'une cellule type Swagelok TM

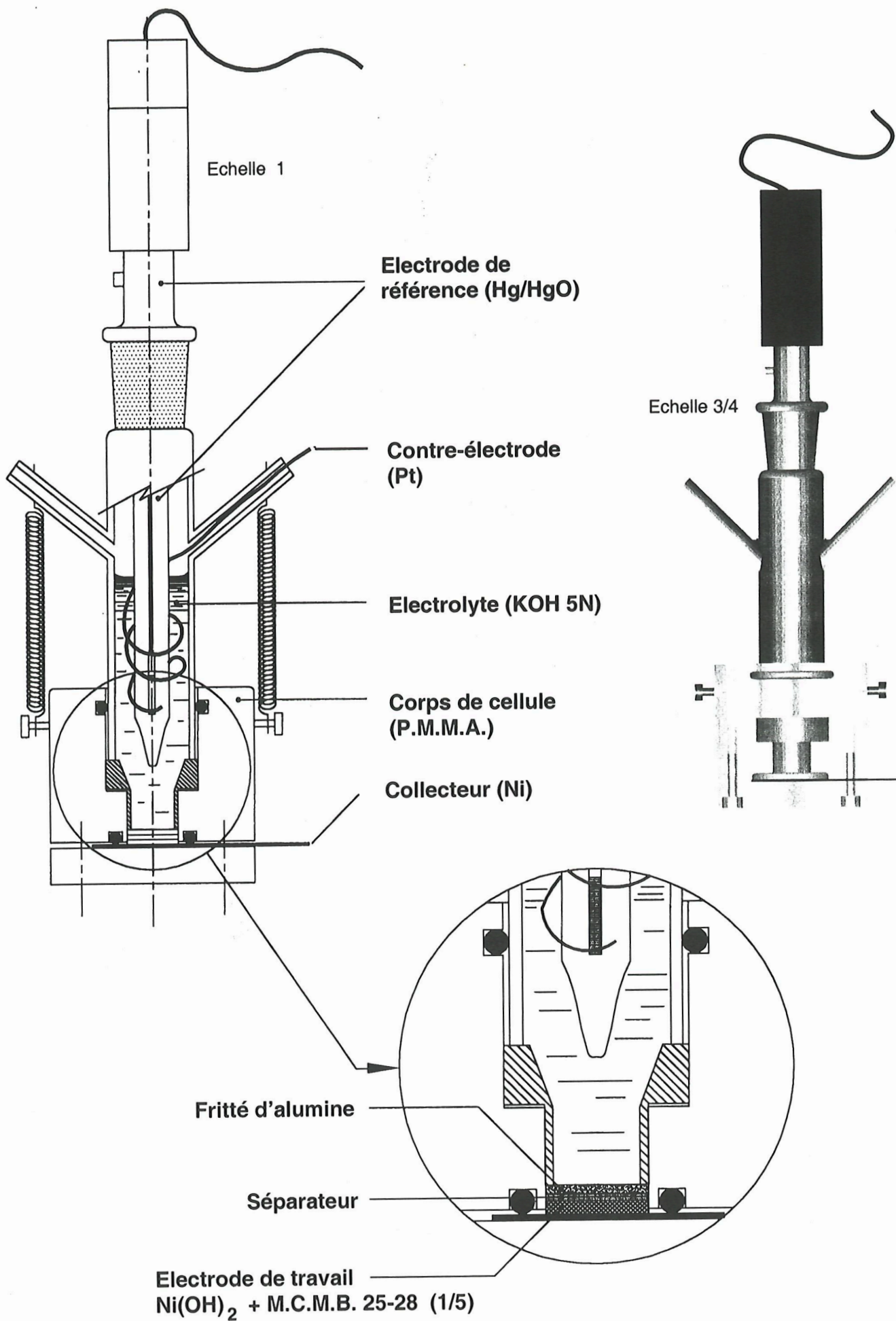


Figure A.3 : Schéma d'une cellule à trois électrodes

(Y. Chabre and J. Pannetier, Prog. Solid St. Chem., 23, 1-130,1995)

potentiel atteint sa valeur d'équilibre, c'est-à-dire lorsque la dérivée dV/dt , devient inférieure ou égale à quelques mV/h.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir accéder au potentiel d'équilibre de la réaction. De plus, ce type de cyclage permet de mesurer également le terme de chute ohmique (ΔV entre le dernier point de potentiel enregistré sous débit et le premier point de potentiel enregistré en circuit-ouvert) et le terme lié aux limitations diffusionnelles.

5. Le PITT (*Potentiodynamic Cycling with Galvanostatic Acceleration*)

On applique au système des pas de potentiel limités à la fois en temps et/ou en courant dans une plage de potentiel défini (PITT). Pour chaque saut de potentiel la réponse en courant est enregistrée jusqu'à ce que le courant atteigne une valeur limite définie, le plus souvent, proche de l'équilibre thermodynamique (I proche de 0, expérimentalement $I_{\text{limite}} = C/300$).

Cette méthode, développée pour la première fois par Thomson [49], présente l'intérêt de déterminer les grandeurs thermodynamiques avec plus de précision que les méthodes des méthodes galvanostatics en un temps plus court. Ainsi, expérimentalement, nous observons un gain en temps d'un facteur deux. De plus, le courant limite est atteint très rapidement lorsque le système ne travaille pas, c'est-à-dire lorsque aucune réaction électrochimique ne se produit. Les plages de potentiel pour lesquelles la réaction électrochimique a lieu sont mises ainsi en évidence et la faible valeur du courant limite assure une parfaite homogénéité des grains de matière active contenus dans l'électrode. Le contrôle du potentiel présente, de plus, l'avantage de maintenir le composé dans un état d'oxydation ou de réduction parfaitement défini, ce qui assure une parfaite homogénéité du grain.

L'exploitation des chronoampérogrammes permet la détermination de plusieurs termes qui caractérisent le système :

D coefficient de diffusion de l'insertion (cm^2/s) / 55

E° potentiel d'équilibre des réactions

E_{O_2} potentiel lié au dégagement d'oxygène

I

Plusieurs cas de figure peuvent être rencontrés au cours de l'étude des transformations de phase ayant lieu au sein d'une électrode en mode potentiodynamique intermittent [50-52]:

5.a. Cas d'une solution solide

Dans les domaines monophasés, le potentiel chimique du proton est donné par la loi de Nernst (3).

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + RT \ln(x/(x_{\text{max}} - x)) \quad (3)$$

$$x = x/x_{\text{max}}$$

$$E = -(\mu_{\text{H}} - \mu_{\text{H}}^{\circ})/F$$

$$R = 8.31441 \text{ J.K/mol}$$

$$k = \text{constante de Boltzmann} = R/N = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$N = 6.022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Si on a un processus d'intercalation monophasé, la cinétique d'intercalation est contrôlée par la diffusion des ions.

Aux temps courts (hypothèse de diffusion semi infinie), on peut vérifier les lois de Fick (4, 5)

$I \sim (t^{-1/2})$ pour une diffusion semi-infinie.

$$\text{Flux} = J = -D \frac{dC}{dx} \quad (4)$$

D : coefficient de diffusion (cm^2/s)

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot \frac{d^2C}{dx^2} \quad (5)$$

L'évolution du courant en fonction du temps vérifie l'équation de Cottrell (6) qui permet la détermination du coefficient de diffusion.

$$I = -\frac{n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot C_0^{\infty}}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \quad (6)$$

Il faut cependant souligner que cette mesure n'est possible qu'à partir d'un état connu d'un point de vue thermodynamique.

Ordre de grandeur du coefficient de diffusion d'ions dans le solide : $D = 5.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ [56]

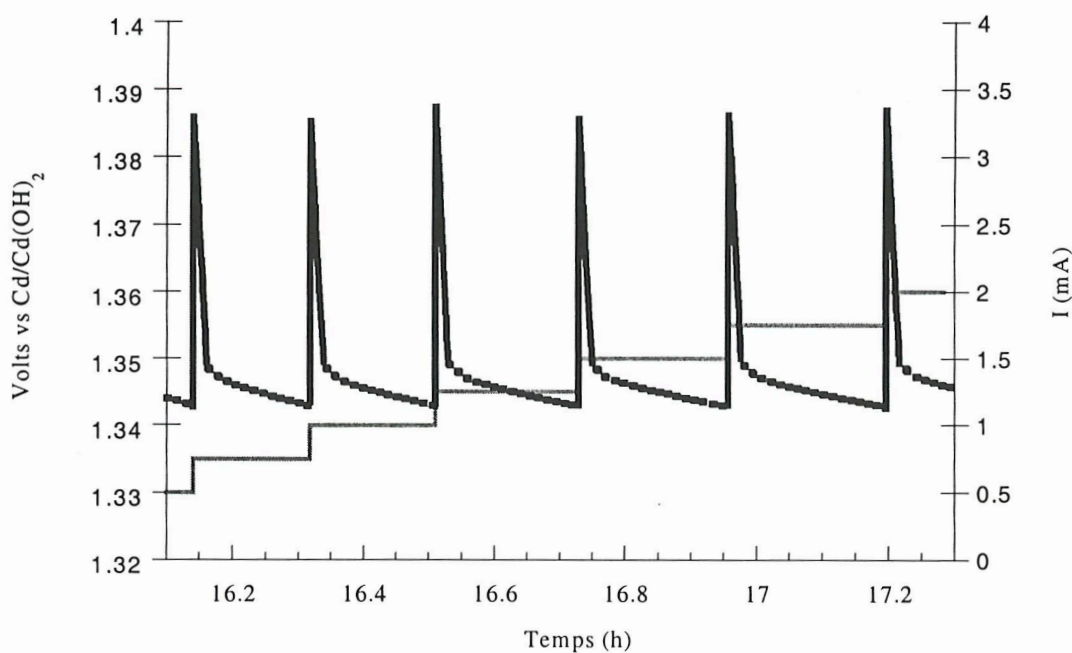
Coefficient de diffusion des ions (OH^-) dans l'électrolyte : $D \# 5.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

Expérimentalement : $D = 2.16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

Résistance globale de la cellule : $R = 1.5 \Omega$

A l'équilibre thermodynamique, la surtension $\eta = E - E^0$ est faible, on s'approche alors de l'équation de Tafel (7).

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E^0) \quad (7)$$



Chronoampérogramme obtenu au cours d'une réaction d'oxydation de type monophasique.

5.b Cas des systèmes biphasiques

Dans ce cas, le courant enregistré est défini de la façon suivante (9):

$$I \propto \mu_i \cdot S^{\alpha} \cdot (E - E^0) \quad (9)$$

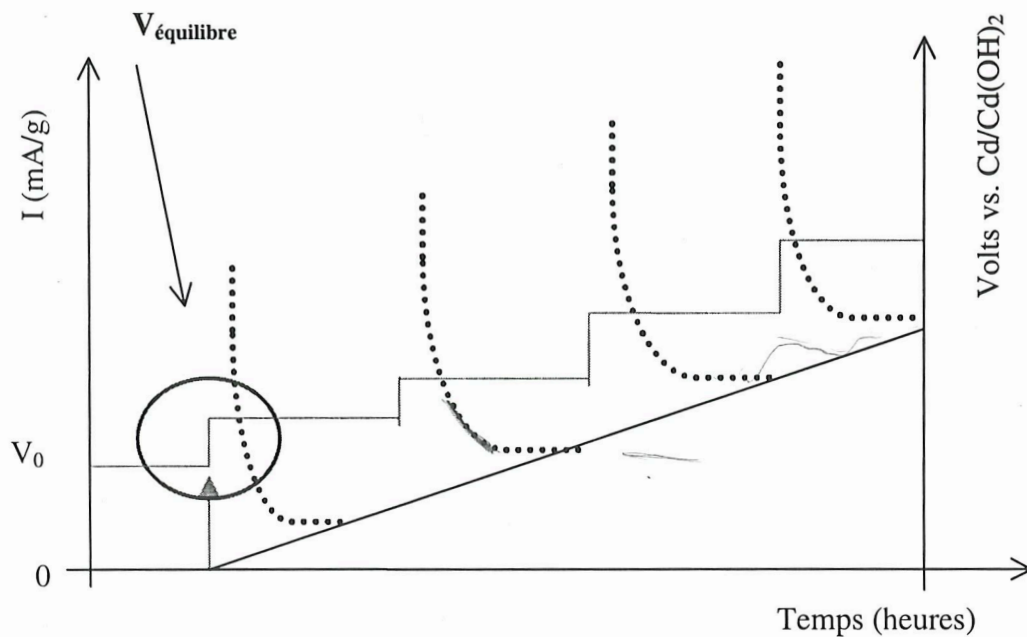
μ la mobilité des porteurs de charge à l'interface

S la surface de l'interface

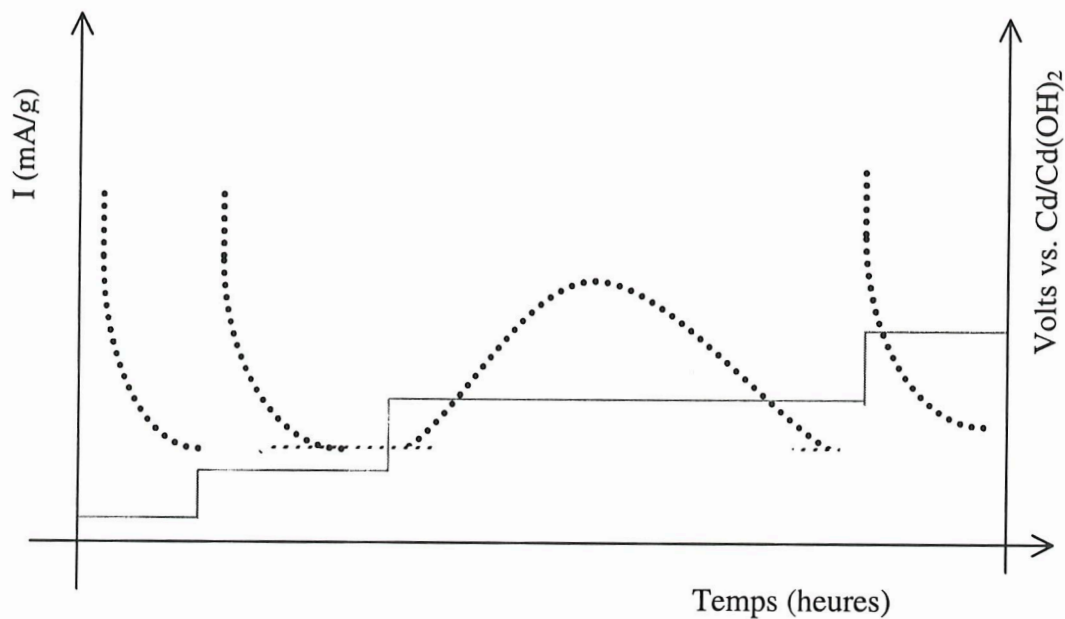
$(E-E^\circ)$ la force motrice, la « driving force » de la réaction.

Nous pouvons alors envisager deux cas :

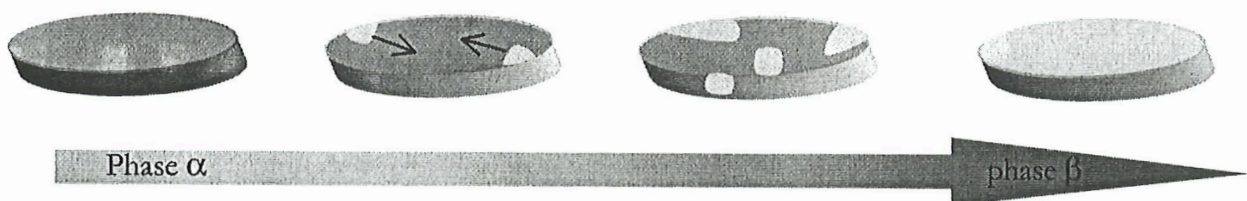
- 1) Lorsque la progression de la réaction est limitée par la mobilité des porteurs de charge, c'est-à-dire la diffusion des ions dans les deux phases mises en jeu α et β , dans ce cas, si on limite les pas de potentiels en temps, après une rapide récupération du courant capacitif au saut de potentiel, le courant tend vers une valeur constante, proportionnelle à la surtension. L'extrapolation du potentiel à courant nul permet d'approcher le potentiel d'équilibre de la réaction biphasique. Expérimentalement, on observe les courbes suivantes :



2) Lorsque c'est la nucléation de la phase β sur la phase α , la surface, l'aire de l'interface ou plus exactement la mobilité de la phase $\alpha \rightarrow \beta$ qui limite la réaction, on observe expérimentalement une variation de la réponse en courant à partir du potentiel V , juste supérieur au potentiel V^0 d'équilibre thermodynamique de la réaction.



Cette variation du courant est caractéristique d'une nucléation de β à partir de α , que ce soit dans le solide ou en solution avec, par conséquent, une limitation de la progression par la surface de la phase β formée [54]. Le courant dépend de l'aire de cette surface, ainsi, le schéma suivant rend compte de l'évolution possible de la nucléation dans le solide :



De la même manière, nous pouvons modéliser la croissance des grains après une nucléation en solution [53].

Essai de modélisation de l'évolution du courant en court de réaction :

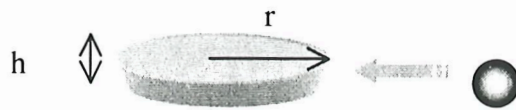
“Instrumental methods in electrochemistry” Southampton Electrochemistry

Group

Hypothèses : nucléation et croissance de monocouches (2D)

Le centre de croissance est un disque de rayon r et d'épaisseur h

L'ad-atome pénètre le grain par les bords et l'épaisseur h est constante.



Nombre de site de nucléation :

$N(t) = N_0 \cdot (1 - \exp\{-At\})$ avec N_0 le nombre de sites actifs

Cinétique du premier ordre (A est une constante)

Etape limitante supposée : incorporation de l'atome à la périphérie extérieure des centres de nucléation.

Pour un seul centre, on a : $i = n \cdot F \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h \cdot k$

k : constante de vitesse de l'incorporation ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

La quantité de charge nécessaire à la formation d'un grain est :

$$Q(r) = \frac{n \cdot F \cdot \pi \cdot h \cdot r^2 \cdot \rho}{M}$$

Volume du grain : $\pi \cdot r^2 \cdot h$

ρ : masse volumique du matériau

après dérivation :

$$I = \frac{dQ}{dt} = i(r,t) = \frac{n \cdot F \cdot k^2 \cdot 2\pi \cdot h \cdot M}{\rho} \cdot t$$

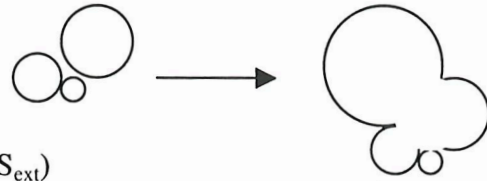
Si la nucléation est progressive, $N(t) = N_0 \cdot \exp(-A \cdot t)$; sinon, elle est instantanée,

$N(t) = N_0$

$$i_{\text{instantanée}} = \frac{n \cdot F \cdot k^2 \cdot 2\pi \cdot h \cdot M}{\rho} \cdot t$$

Equation valable si les centres de nucléation sont suffisamment espacés et ne se touchent pas.

D'où la notion d' " extended area "



D'après le théorème d'Avrami, $S=1-\exp(-S_{ext})$

Alors $Q_{ex}=S_{ex} \cdot Q_{monocouche}$

$$I_{ex} = \frac{dQ_{ex}}{dt} \quad \text{donc} \quad i_{ex} = \frac{n \cdot F \cdot k^2 \cdot 2\pi \cdot h \cdot M \cdot N_0 \cdot t}{\rho}$$

et $I_{ex} = Q_{monocouche} \times \frac{dS_{ex}}{dt}$, alors d'après le théorème Avrami, $I = Q_{monocouche} \times \frac{dS}{dt}$

et $I = I_{ex} \cdot \exp(-S_{ex})$

en intégrant I_{ex} , $Q_{ex} = \frac{n \cdot F \cdot k^2 \cdot \pi \cdot h \cdot M \cdot N_0 \cdot t^2}{\rho}$ et comme $Q_{monocouche} = \frac{n \cdot F \cdot h \cdot \rho}{M}$

alors $S_{\text{ins tant née}} = \frac{k \cdot M^2 \cdot \pi \cdot N_0 \cdot t^2}{\rho^2}$ et $I_{ex} = Q_{monocouche} \times \frac{dS_{ex}}{dt}$, on en déduit par

$$\text{dérivation de } S_{ex} : i_{\text{ins tant née}} = \frac{n \cdot F \cdot k^2 \cdot 2\pi \cdot h \cdot M \cdot N_0 \cdot t}{\rho} \cdot \exp\left\{-\frac{\pi \cdot N_0 \cdot M^2 \cdot k^2 \cdot t^2}{\rho^2}\right\}$$

Par le théorème d'Avrami, on introduit un terme exponentiel \rightarrow maximum pour I, on peut alors pour alléger l'équation diviser par les maxima :

$$\text{Aussi, pour une nucléation instantanée : } \frac{I}{I_{\max}} = \frac{t}{t_{\max}} \cdot \exp\left\{-\frac{(t^2 - t_{\max}^2)}{2t_{\max}^2}\right\}$$

$$\text{De même, pour une nucléation progressive, } \frac{I}{I_{\max}} = \frac{t^2}{t_{\max}^2} \cdot \exp\left\{-\frac{(t^3 - t_{\max}^3)}{3t_{\max}^3}\right\}.$$

L'allure de la courbe en forme de cloche du chronoampérogramme est donc assimilée à la vague de la réaction biphasique $\alpha \rightarrow \beta$ limitée par la progression du front de phase [51]. En effet, pour amorcer la réaction, il faut exercer une pression, une « driving force » en imposant une surtension par rapport au potentiel d'équilibre, c'est-à-dire un gradient de concentration. Lorsque la surface de l'interface phase oxydée/phase réduite

augmente, le flux J augmente. (Densité de courant ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}/\text{s}$)). En seconde partie de réaction, la surface diminue entraînant une diminution du flux.

Cette allure de chronoampérogramme est caractéristique d'une électrocristallisation en solution ou dans le solide.

Caractérisations physico-chimiques

1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de Diffraction des Rayons X (DRX) sont effectués sur un Diffractomètre Philips PW1710/1729 à monochromateur arrière et à compteur tournant (Goniomètre 1050) avec la radiation Cu K_{α} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Le pas de comptage est de $0.02^{\circ} 2\theta$ avec une durée de comptage allant de 1 à 10 secondes. La condition de diffraction est régie par l'équation de Bragg (1)

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Le logiciel Diffrac AT est utilisé pour indexer les diagrammes et obtenir la largeur à mi-hauteur des raies. Ainsi, nous pouvons en déduire la taille des cristallites suivant les directions cristallographiques en appliquant la formule de Debye-Scherrer (2):

$$T_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B(2\theta) \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

T_{hkl} : taille des cristallites suivant la direction cristallographique [hkl]

$K = 0.94$

$B(2\theta)$ = largeur à mi-hauteur, $B(2\theta) = \sqrt{B(2\theta)_{\text{experimental}}^2 - B(2\theta)_{\text{instrumentale}}^2}$

La limitation de la formule correspond à la largeur instrumentale, ce qui équivaut à $T_{hkl} < 1000 \text{ \AA}$.

2. Microscopie électronique

La morphologie et la répartition en taille des échantillons ont été observées par Microscopie Electronique à Balayage (Philips Field Effect Gun, FEG XL-30) couplé à un

analyseur X (Link Isis). Une tension d'accélération de 20 kV et une taille de spot de 5 sont généralement utilisées.

Les caractérisations texturales des échantillons sont faites par Microscopie Electronique à Transmission Philips CM12 (MET) avec une tension d'accélération de 100 kV. La poudre à analyser est déposée sur une grille de cuivre préalablement recouverte d'une membrane de carbone. Le principe de l'appareil est schématisé ci-dessous :

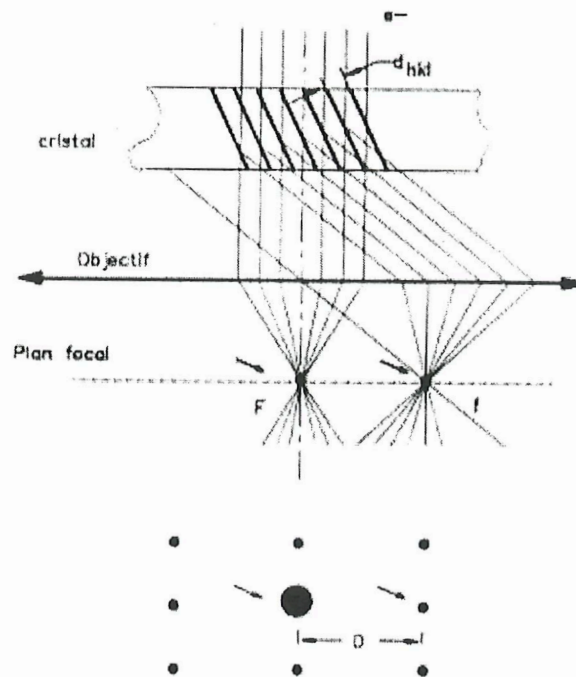


Figure A.5 : Principe de microdiffraction électronique [84].

L'exploitation des clichés de diffraction électronique se fait à partir $D \cdot d_{hkl} = L \cdot \lambda = K$
 K est appelé "constante du microscope", $K=13$ (longueur de caméra 370 mm)
 pour le microscope Philips.

3. Spectroscopies, analyses chimiques

Spectroscopie UV-Visible-Infrarouge

Les spectres de transmission Ultraviolet-Visible-proche infrarouge sont obtenus grâce au spectrophotomètre CARY-5E de Varian.

La concentration de cobalt, du nickel et du bismuth en solution sont déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (AA) Perkin Elmer 300.

L'échantillon à doser est vaporisé dans une flamme (le plus souvent air acétylène) produisant ainsi une source d'énergie pour la production d'atome libre. Le brûleur est aligné sur la lampe.

$$E=hf$$

$$f=c/\lambda$$

$$c=299792458 \text{ m/s}$$

$$h= 6.626176 \cdot 10^{-34} \text{ J.S constante de planck}$$

	cobalt	nickel	bismuth
Longueur d'onde λ en nm	240.7	232.0	223.1

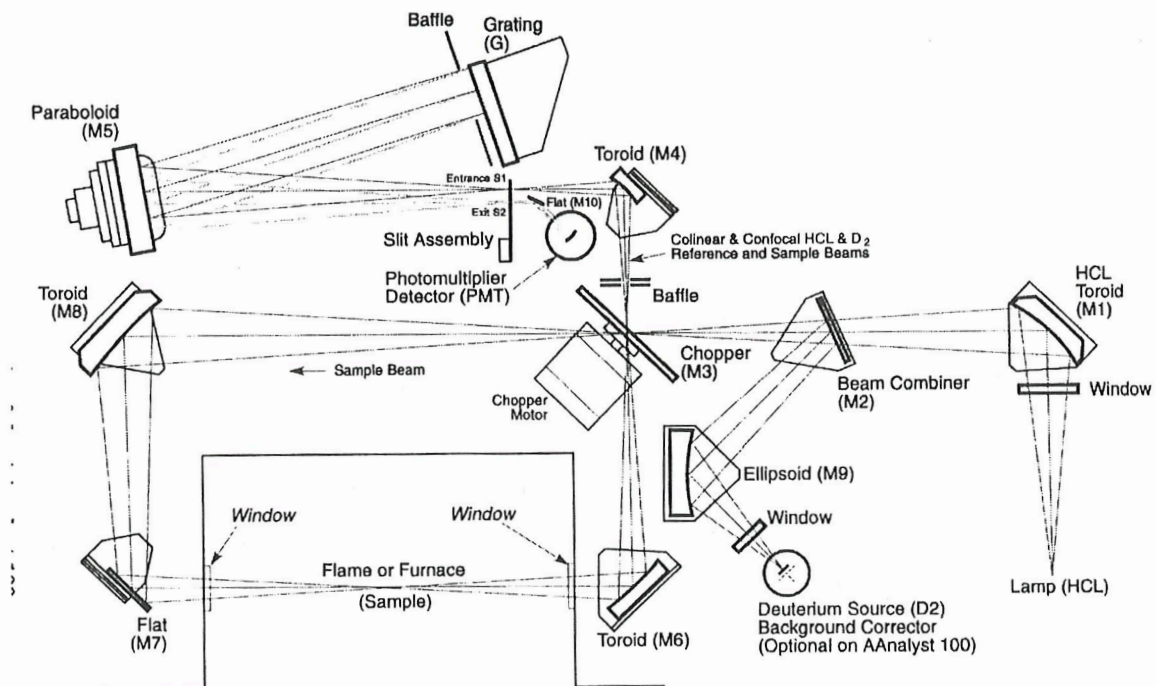


Figure A.6 : Schéma du circuit optique du spectrophotomètre Perkin Elmer 300

Loi de Beer Lambert (3)

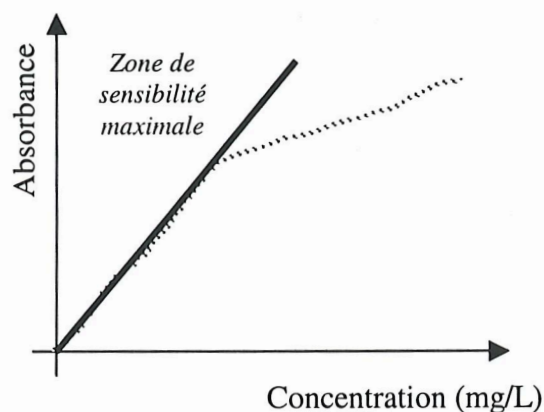
$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

$$A = -\log\left(\frac{T}{T_{réf}}\right) = \epsilon \cdot l \cdot c$$

c : concentration en mol/L

l : largeur de la cuve, 1 cm

ϵ : coefficient d'absorption molaire



La limite de détection des éléments nickel et cobalt en AAS flamme est de 5 $\mu\text{g/L}$. Il est possible d'avoir des interférences telles que l'ionisation ou un effet de matrice (viscosité, tension de surface).

La solubilité des espèces $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et CoOOH est équivalente et atteint une valeur de 3 mg/L après une période de mise à l'équilibre de 12 h. - la quantité d'espèces en solution est dosée par absorption atomique (Perkin Elmer 300) pour un rapport matériau/solution KOH 5 N de 10. Cette valeur reste toutefois seulement une indication car un dosage analytique reste utopique avec une concentration de solution électrolytique aussi élevée. Néanmoins, même si la solubilité de l'hydroxyde de nickel tout comme celle de l'oxyhydroxyde de cobalt est faible, elle permet des mouvements de matière à long terme.

6. Mesure des surfaces spécifiques

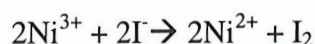
Les surfaces spécifiques (en g/m^2) des matériaux sont calculées par la méthode BET multipoint (Brunauer et coll. 1983), analyseur Micromeritics Gemini II 2370. Après avoir dégazé l'échantillon pendant environ 2 h à 80°C, le vide est fait dans le récipient clos puis de l'argon y est introduit. Le gaz est physisorbé à la surface des particules, on mesure alors une différence de volume ΔV_0 (cm^3) avec le volume introduit dans le récipient témoin.

7. Synthèse en conditions hydrothermales

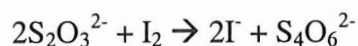
Pour l'étude des transformations chimiques, nous utilisons un autoclave Parr Instruments 4842.

8. Détermination du degré d'oxydation par dosage iodométrique

La phase à dosée est préalablement dissoute dans un tampon acétique sous argon durant plusieurs heures. Tout d'abord, on dose les ions cobalt et/ou nickel par un dosage en retour du thiosulfate :

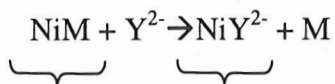


I_2 est dosé par le thiosulfate (0.1 M) avec comme indicateur coloré l'amidon.



$$n_{\text{thio}} = n_{\text{Ni}^{3+}} = 0.1 * v_{\text{thio}}$$

Ensuite, la totalité des ions au degré d'oxydation +II est dosée par l'EDTA sel disodique (0.1 M) après avoir été complexés par l'ammoniac (28 mL, 28%) ; l'indicateur coloré est la murexide M.



$$n_{\text{Ni total}} = n_{\text{Y}^{2-}} = 0.1 * v_{\text{EDTA}}$$

alors, le degré d'oxydation sera : $\text{do} = 2 + (v_{\text{thio}} / v_{\text{EDTA}})$

Il faut signaler que la solution de thiosulfate de sodium peut s'oxyder avec l'oxygène de l'air, un titrage préalable de sa normalité par le bromate de potassium avec de l'iodure de potassium en excès.

Page laissée blanche intentionnellement

Le cobalt

Historique

Durant l'antiquité, en Perse, Mésopotamie, Egypte et Chine, les verres colorés en bleu par l'oxyde de cobalt permettaient d'imiter le lapis-lazuli (pierre bleue intense, composée de lazurite). Le secret de fabrication du pigment fut apparemment perdu au cours du moyen-âge puis redécouvert au 15^{ème} siècle. C'est Léonard de Vinci qui, le premier, réutilisa le pigment bleu pour peindre « La madone sur le rocher ».

Le cobalt pur est isolé par George Brandt en Suède en 1735. Il avait essayé de démontrer que la couleur bleue du verre était due à la présence d'un nouvel élément et non pas à celle du bismuth, souvent trouvé au même endroit que l'oxyde de cobalt. Et c'est T. O. Bergman en 1780 qui montra que ce métal était en fait un élément. L'utilisation du cobalt comme métal date de 1907 par les brevets de E. Haynes sur des séries d'alliages Co-Cr nommés Stellites qui furent les précurseurs des superalliages modernes. En 1930, il fut montré que l'addition de cobalt à certains alliages de fer, nickel et aluminium améliorait leurs propriétés d'aimants permanents.

L'étymologie du mot « cobalt » reste controversée. Elle pourrait dériver du mot grec κοολοζ signifiant mime ou clown ou bien du mot allemand Kobold désignant un gnome. En effet, la fusion de minerai trop riche en cobalt donnait un speiss cassant autrefois irrécupérable et les mineurs y voyaient là la vengeance d'un génie souterrain.

Fiche d'identité chimique du cobalt

<i>Symbole</i>	<i>Nom</i>	<i>Numéro atomique</i>	<i>Masse atomique</i>	<i>Numéro du groupe</i>
Co	cobalt	27	58.933200 (9)	9

Le seul isotope non radioactif est le ⁵⁹Co, les isotopes radioactifs 54, 55, 56, 57, 58, 60, 61, et 62 ont été identifiés. En particulier, le cobalt 60, produit artificiellement, présente des applications importantes en radiographie industrielle et en radiothérapie et est utilisé comme source des rayons γ . Il est très connu pour ses propriétés magnétiques, il possède en effet la plus haute température de Curie (1121°C). Ci-dessous sont reportés quelques constantes physiques caractérisant cet élément.

Electronégativité [/Pauling units]: 1.88

Configuration électronique: [Ar].3d⁷.4s²

Terme fondamental: ${}^4F_{9/2}$

Co-Co distance: 250.6 pm

Atomic radius (empirique) [/pm]: 135

Atomic radius (calculat) [/pm]: 152

Covalent radius (empirique) [/pm]: 126

<i>Ion</i>	<i>Coordination</i>	<i>Rayons / pm</i>
Co(II)	4-coordinate, tetrahedral	72
Co(IV)	4-coordinate, tetrahedral	54
Co(II)	6-coordinate, octahedral	79
Co(II)	6-coordinate, octahedral, high spin	88.5
Co(III)	6-coordinate, octahedral	68.5
Co(III)	6-coordinate, octahedral, high spin	75
Co(IV)	6-coordinate, octahedral, high spin	67
Co(II)	8-coordinate	104

Le diagramme de Pourbaix ci-après permet de mettre en évidence les phases cobaltées stables en fonction du pH de la solution.

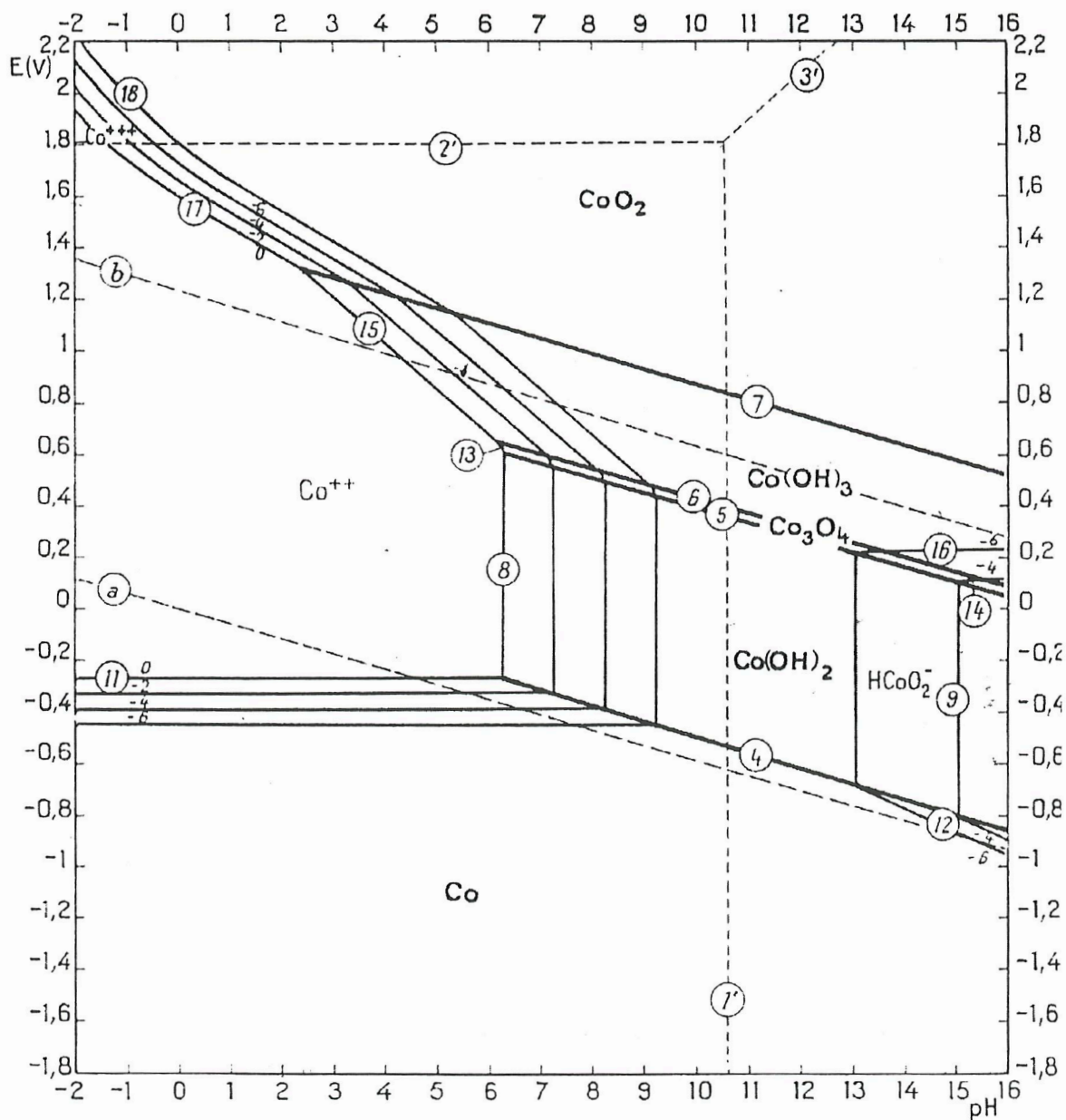


Diagramme d'équilibre potentiel-pH pour le système cobalt-H₂O à 25°C.

Cobalt à l'état naturel

La croûte terrestre renferme environ 0.02% de cobalt. Mais il est principalement dispersé à l'état de traces dans de nombreuses roches.

Les minerais sont essentiellement des arséniures, des thio-arséniures, des oxydes (latérites), des carbonates ou sulfures...tels que la pyrite (Fe, Ni, Co) S_2 (13% Co), la carrollite (Co $_2$ Cu) S_4 (35-36% Co)ou encore la cobaltite (Co, Fe)AsS (26-32% Co).

La consommation annuelle de cobalt est environ de 35000 tonnes. La production de cobalt se fait à partir des minerais de nickel qui sont généralement des latérites ou des sulphides. Deux méthodes sont couramment utilisées : une lixiviation acide sous forte pression ou une torréfaction réductrice suivie d'une lixiviation à l'ammoniaque.

Utilisations

Le cobalt métallique est très souvent utilisé sous forme d'alliage ; avec le fer, le nickel et d'autres métaux, il forme l'Alnico, un alliage utilisé pour sa puissance magnétique (moteur jet, turbine à gaz). Il sert par ailleurs de catalyseur pour la synthèse de divers hydrocarbures (procédé Fischer-tropsch, hydrogénation des carbures non saturés ou aromatiques). L'oxyde Co $_3$ O $_4$ est utilisé en verrerie pour décolorer la pâte fondue lorsqu'il est en petite quantité et la colorer en bleu lorsqu'il se trouve en plus grande quantité. Ce même oxyde assure une bonne adhérence de l'émail sur la tôle de fer ou d'acier. On ajoute couramment du sulfate de cobalt aux bains de nickelage pour obtenir des dépôts plus solides et très brillants. Les sels de cobalt (II) sont des catalyseurs d'oxydoréduction : le linoléate, le naphtéate sont utilisés pour rendre siccatives des huiles destinées à la fabrication de peintures.

Toxicologie

Le cobalt est un oligo-élément indispensable, contenu dans la vitamine B12 (chez l'homme, un apport de 3 à 10 mg.jour/kg est nécessaire). On ajoute d'ailleurs du chlorure de cobalt au engrais destinés à certains sols (Australie, UK, USA,...) trop pauvre en cobalt car son déficit peu provoquer des anémies chez les ruminants.

Néanmoins, l'utilisation massive et heureuse les métaux de transition s'est accompagnée d'une prise de conscience des dommages qu'elle pouvait engendrer. Ainsi, par exemple, les maladies de Minamata et Itai-Itai sont causées par le mercure et le cadmium respectivement. On s'est aperçu que les fumées riches en plomb qui sortent des pots d'échappement peuvent quant à elles provoquer des troubles neurologiques. Le cobalt n'est pas en reste et en 1965 au Québec,

une vague de cardiomyopathie aurait eu pour origine la consommation abusive de bière contenant du sulfate de cobalt ajouté pour stabiliser la mousse.

D'après les études, le cobalt, bien que non particulièrement toxique, semble avoir un effet particulier sur le système respiratoire et sur la peau. En effet, il peut provoquer des allergies cutanées, affecter la fonction thyroïdienne. Il est de plus répertorié comme étant mutagène, tératogène et cancérigène, néanmoins, il n'existe à l'heure actuelle pas de preuve formelle.

Références : [87-91].

Page laissée blanche intentionnellement

Le nickel

Historique

Le nickel fut découvert en 1751 en Suède par le baron Axel Fredrik Cronstedt dans un minerai nommé niccolite. En fait, ce chercheur s'attendait à extraire du cuivre mais il n'obtint qu'un métal blanc. Le nickel doit l'origine de son nom au mot allemand "kupfernickel" désignant le diable du cuivre ou le cuivre de St Nicolas. Les minerais, en particulier le kupfernickel (faux cuivre), contenant du nickel étaient utilisés pour colorer le verre en vert. Pendant des siècles, les chinois ont utilisé le nickel pour fabriquer le « cuivre blanc » (40% Cu, 32% Ni, 25% Zn et 3% Fe). C'est surtout à la fin du 19^{ème} siècle (1870-1880) que la demande en nickel augmenta réellement lorsque Parkes, Marbeau et Riley démontrèrent l'intérêt de son utilisation dans les aciers et lorsque Fleitmann réussit à faire un nickelage. Depuis, les utilisations du nickel se sont développées et élargies. Aujourd'hui, la production mondiale de nickel atteint près de 800 000 t/a et les principaux producteurs en 1989 étaient l'Union Soviétique (205 10³ t), le Canada (196 10³ t), la Nouvelle Calédonie (98.6 10³ t) et l'Australie (64 10³ t).

Fiche d'identité chimique du nickel

<i>Symbol</i>	<i>Name</i>	<i>Atomic number</i>	<i>Atomic weight</i>	<i>Group number</i>
Ni	nickel	28	58.6934 (2)	10

Configuration électronique: [Ar].3d⁸.4s²

Terme fondamental: ³F₄

Electronégativité selon Pauling [/Pauling units]: 1.91

Longueur de la liaison Ni-Ni : 249.2 pm

Atomic radius (empirical) [/pm]:	135
Atomic radius (calculated) [/pm]:	149
Covalent radius (empirical) [/pm]:	121
van der Waals radius [/pm]:	163

<i>Ion</i>	<i>Coordination type</i>	<i>Radius / pm</i>
Ni(II)	4-coordinate, tetrahedral	69
Ni(II)	4-coordinate, square-planar	63

Ni(II)	6-coordinate, octahedral	83.0
Ni(III)	6-coordinate, octahedral	70
Ni(III)	6-coordinate, octahedral, high spin	74
Ni(IV)	6-coordinate, octahedral	62

Le diagramme de Pourbaix ci-dessous permet de mettre en évidence les phases au nickel stables en fonction du pH de la solution.

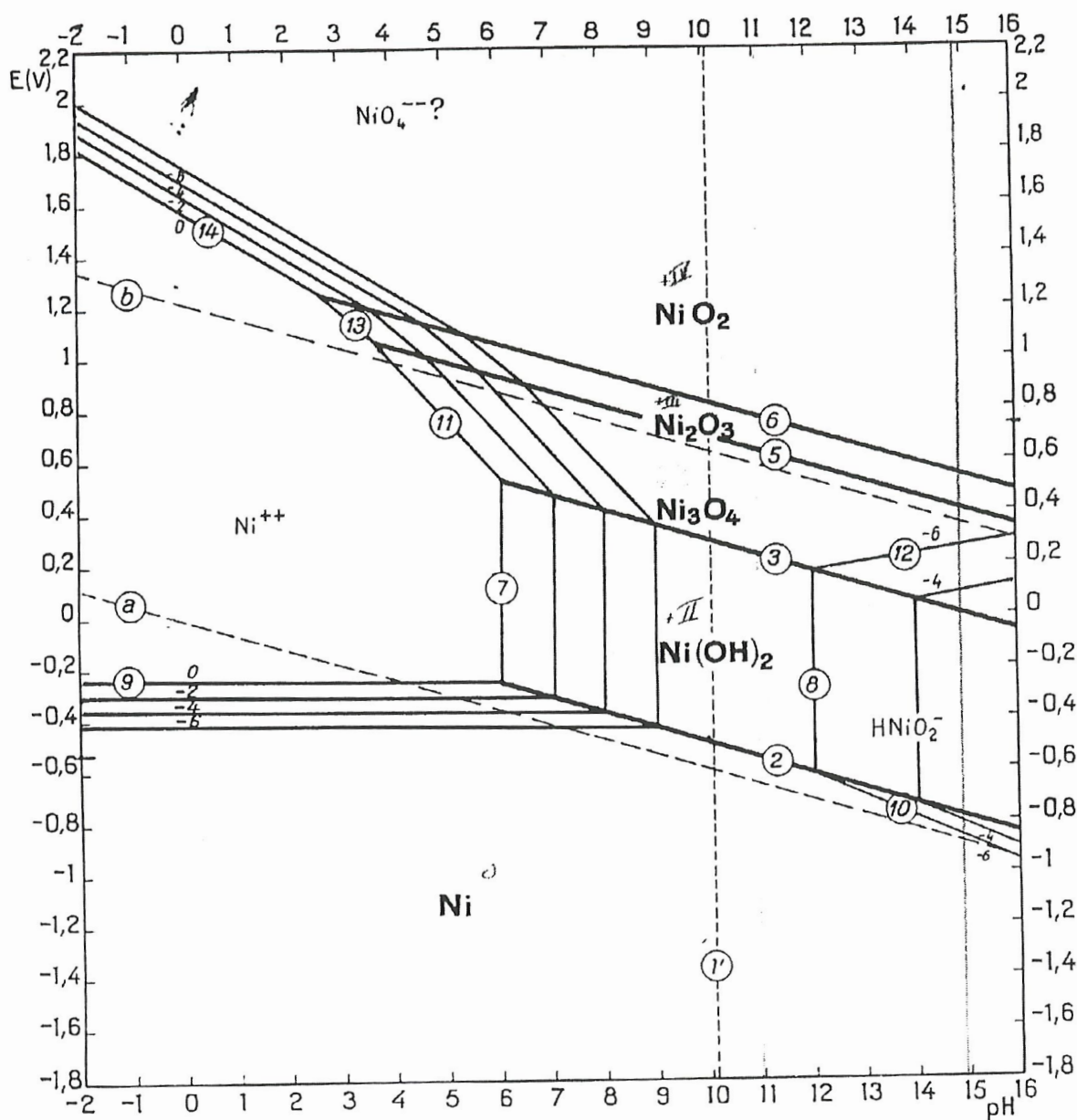


FIG. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system nickel-water, at 25°C.

Diagramme d'équilibre potentiel-pH pour le système nickel-H₂O à 25°C.

Propriété du nickel

Le nickel est un métal gris argenté dur, malléable et ductile.

Le plus grand intérêt du nickel réside dans sa capacité à former des alliages avec d'autres éléments de transition afin d'augmenter leur résistance à la corrosion, leur dureté ou encore leur domaine d'existence en température. Les méthodes d'obtention du nickel sont généralement complexes et coûteuses. Il est extrait à partir de minerais sulfurés ou oxydés.

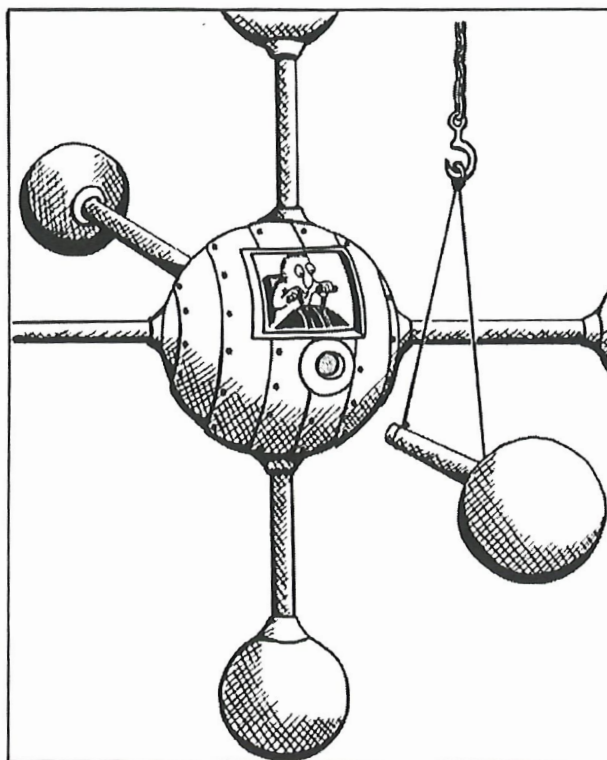
Utilisations

Le nickel est utilisé à l'état massif ou sous forme de plaqué dans l'industrie chimique pour les chlorations organiques. On l'utilise surtout sous forme d'alliage pour former des aciers 'stainless' ou d'autres alliages résistant à la corrosion. Sous la forme de tuyaux en alliage Ni-Cu, il est utilisé pour la désalinisation de l'eau de mer. Bien sûr il est utilisé comme monnaie, et dans la fabrication des armures et des chambres fortes. Ajouté au verre, il lui donne sa couleur verte et utilisé comme revêtement, il protège les autres métaux. Sous forme finement divisée, il sert de catalyseur pour l'hydrogénation des huiles végétales. Les poudres de nickel obtenues par différents procédés tels que la décomposition du nickel carbonyle ou de la réduction de l'oxyde de nickel sont utilisées dans les accumulateurs alcalins et les piles à combustible.

Rôle biologique

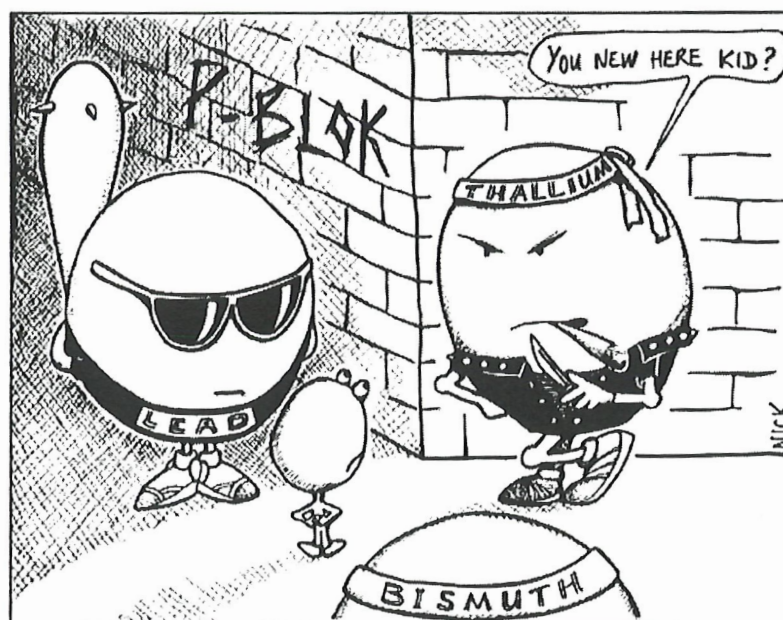
Le nickel est contenu à l'état de trace dans de nombreuses espèces. C'est un élément essentiel pour certains types de plantes telles que les légumes. De plus, des poulets et des rats soumis à un régime dépourvu de nickel présentent des maladies du foie. Néanmoins, le nickel est soupçonné de causer le cancer des voies respiratoires. Il est parfaitement admis que son contact engendre des dermatoses. L'exposition prolongée au gaz carbonyle de nickel semble être dangereuse, même si les chercheurs discutent encore les effets. Le taux de nickel chez l'homme est de 100 ppb par kilogramme.

Références : [87-91].



D
acchanali
A
M
D
K

The mysterious world of ligand substitution.



D
acchanali
A
M
D
K

Unwittingly, and against his mother's advice, Vince the first-row Transition Metal had been lured far away from home, and now found himself surrounded by heavier elements of the P-Block.

Références Bibliographiques

- [1] Alkaline storage batteries, S. U. Falk and A. J. Salkind, J. Wiley & sons, New-york, 1969
- [2] Avicenne développement 1999 report
- [3] Handbook of batteries, D. Linden, Mc Graw Hill edition
- [4] R. A. Huggins, H. Prinz, M. Wohlfahrt-Mehrens, L. Jörissen and W. Witschel, Solid state ionics, 70/71, 417 (1994)
- [5] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, Electrochem. Acta, 11, 1079, (1966)
- [6] P. Genin, A. Delahaye-Vidal, F. Portemer, K. Tekaia-Elhsissen and M. Figlarz, Eur. J. Solid state Chem., 28, 5055 (1991)
- A. Delahaye-Vidal, K. Tekaia Elhsissen, P. genin and M. Figlarz, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 31, (1994), 823-832
- [7] C. Delmas, C. Faure, and Y. Borthomieu, Materials Science and Engineering, B13, 89, (1992)
- C. Faure, Thèse de doctorat, 1990, Bordeaux I
- C. Delmas, C. Faure, L. Gautier, L. Guerlou-Demourgues, A. Rougier, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (1996) 354, 1545-1554
- [8] C. Greaves et M. A. Thomas, Acta Crystallog. Sect. B. 42, 51 (1986)
- [9] D. Tuomi, J. Electrochem. Soc., 112 (1), (1965)
- [10] P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent, C. Delmas, J. J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A. de Guibert, J. of Power Sources, 8, 229-255, (1982)
- [11] A. Delahaye-Vidal, thèse de doctorat, Université Picardie Jules Verne, (1986)
- A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, M. Figlarz, Reactivity of Solids, 2 (1986) 223-233
- A. Delahaye-Vidal, M. Figlarz, J. Applied Electrochemistry, 17 (1987) 589-599

- [12] L. Gautier, Thèse de doctorat, 1995, Bordeaux I
M. Butel, L. Gautier, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 271 (1999)
- [13] L. Demourges-Guerlou, Thèse de doctorat, 1992, Bordeaux I
- [14] D. Yunchang, Y. Jiongliang, C. Zhaorong, *J. Power Sources* 69, (1997), 47-54; E. M. Jost, Brevet U.S.A. 3,615,833, (1971)
- [15] R. D. Armstrong, G.W.D. Briggs and M..A. Moore, *Electrochimica Acta*, 3331 (1) 25, 1986
R. D. Armstrong, G.W.D. Briggs and E. A. Charles, *J. Applied Electrochemistry*, 18 (1988) 215-219
R. D. Armstrong, E. A. Charles, *J. Power Sources*, 27, 15-27, 1989
R. D. Armstrong, E. A. Charles, *J. of Power Sources*, 1989, 25, 89
- [16] D. A. Corrigan, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1987) 377; I. Krejci, J. Mrha, B. Folkesson and R. Larsson, *J. Power Sources*, 21, 77, 1987
- [17] M. Oshitani, Y. Sasaki, and K. Takashima, *J. of Power Sources*, 12, 219, (1984)
M. Oshitani, H. Yufu, K. Takashima, S. Tsuji and Y. Massumaru, *J. Electrochem. Soc.*, 136(6), 1590 (1989)
M. Oshitani, K. Takashima, Y. Matsumaru, Proceedings of the symposium on Ni(OH)₂ electrodes, *The Electrochem. Soc.*, 90, 197
M. Oshitani, T. Takayama, K. Takashima, S. Tsuji, *J. Applied Electrochemistry*, 16 (1986) 403-412
- [18] P. G. Russel, J. Kuklinski, *J. Power Sources* 75, (1998), 261-270
X. Wang, J. Yan, H. Yuan, Z. Zhou, D. Song, Y. Zhang, L. Zhu, *J. Power Sources* 72, (1998), 221-225
- [19] A. Yuan, S. Cheng, J. Zhang, C. Cao, *J. Power Sources* 77, (1999), 178-182; Z. Chang, Y. Zhao, Y. Ding, *J. Power Sources* 77, (1999), 69-73
- [20] P. Benson, G. W. D. Briggs and W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta*, 9 (1964), 275-288
- [21] K. Watanabe, M. Koseki, N. Kumagai, *J. Power Sources* 58 (1996) 23-28

- [22] D. F. Pickett and J. T. Maloy, *J. Electrochem. Soc.*, 1978, 125, (7), 1026-1032
- [23] J. Mc Breen, W. E. O'Grady, G. Tourillon, E. Dartyge, A. Fontaine, K. I. Pandya, *J. Phys. Chem.*, 93, 6308 (1989)
- [24] M. E. Folquer, J. R. Vilche and A. J. Arvia, *IV Sup. Bras. Electroquim. Electroanal.*, 1984, 143-148
- [25] G. Bronoel and J. Reby, *Electrochem. Acta*, 25, 973 (1980)
- [26] B. E. Ezhov and O. G. Malandrin, *J. Electrochem Soc.*, 138(4), 885 (1991)
- [27] B. Klapste, K. Micka and J. Mrha, *J. of Power Sources*, 8, 351
- [28] M. E. Folquer, J. R. Vilche and A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 172 (1984) 235-253
- [29] W. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, vol 132, 1985, p. 2835-2838
- [30] D. H. Fritts, *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129, 118 ; H. H. Law and J. Sapjeta, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136 (6), 1603
- [31] A. Audemer, Thèse de doctorat, 1997 Amiens ; A. Audemer, A. Delahaye, R. Farhi, N. Sac Epée, and J-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2614 (1997)
- [32] A. Cressent, V. Pralong, A. Audemer, J-B. Leriche, A. Delahaye-Vidal, and J-M. Tarascon, *J. Electrochem. Society*, submitted, (2000)
- [33] R. D. Crowling and A. C. Riddiford, *Electrochimica acta*, 14 (1969) 981-989
- [34] J-N. Tournemolle, Thèse de l'Université de Paris VI (1972)
- [35] R. Soubirous, Thèse de l'Université de Paris VI (1970)
- [36] M. Figlarz, J. Guenot, J-N. Tournemolle, *J. of Materials Science* 9 (1974), 772-776; M. Figlarz, *Ann. Chim.* 9 (1974) 367-378
- [37] M. Figlarz, J. Guenot, F. Fievet-Vincent, *J. of Materials Science* 11 (1976), 2267-2270
- [38] A. H. Zimmerman and R. Seaver, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137, (9) 2662

- [39] S. Aravamuthen, C. V. Annamma, N. R. Pillai and M. J. Nair, *J. of Power Sources*, 1994, 50, 81-87
- [40] H. S. Lim, R. E. Doty, *J. of Power Sources*, 1994, 50, 57
- [41] W. Feitknecht, *Bull. Soc.*, 1966, 113, n°9
- [42] Solubility handbook
- [43] G. Charlot, *Chimie Analytique quantitative*, Edition Masson (1984)
- [44] J. Burbank, *J. Electrochem Soc.*, 113(9), (1966)
- [45] V. K. La Mer, R. H. Dinegar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 4847 (1950)
- [46] N. Sac-Epée, Thèse de l'Université de Picardie Jules Verne, Amiens (1997)
- [47] G. Amatucci, thesis ; J.M. Tarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel and G. Amatucci, *J. Solid State Chemistry*, 147, 410 (1999)
L. Seguin, G. Amatucci M. Anne, Y. Chabre, P. Strobel, J.M. Tarascon, G. Vaughan, *J. Power Source*, 81-82, 604 (1999)
- [48] N. Sac-Epée, M. R. Palacin, B. Beaudoin, A. Delahaye-Vidal, T. Jamin, Y. Chabre and J-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1998
- [49] A. H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, (1979), 126, 603; A. H. Thompson, *Rev. Sci. Instrum.*, 54, 329, (1983)
- [50] Y. Chabre, *Physics of intercalation II*, (1993), 181
- [51] Y. Chabre, *NATO ASI Series*, B305, 181 (1993)
- [52] J. Philibert, *Atoms mouvement, diffusion and mass transport in solid*, les éditions de Physique, Les Ulis (1991)
- [53] *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood series in Physical Chemistry (1985)
B. R. Sharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta*, 28, 879 (1983)
- [54] S. Kim, D. A. Tryk, M. R. Antonio, R. Carr and D. Scherson, *J. Phys. Chem.*, 98, 10269 (1994).
- [55] H.-C. Shin, S.-I. Pyun, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) p. 2235-2244

- [56] P. Notten, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137, (9) 2662
- [57] M. Figlarz, C. Ducamps-Sanguesa, F. Fievet, J.-P. Lagier, *Powder Production and Spray Forming, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, 1, 179-192 (1992)
- [58] S. Le Bihan and M. Figlarz, *Electrochim. Acta*, 18, 123 (1973)
- [59] Mendiboure, A. Schollhorn. R., *Rev. Chim. Miner.*, 23, 819 (1986)
- [60] P. Blanchard, J.-P. Klein, Brevet européen 0 462 889 A1, n° de dépôt 91401640.7
V. A. Ettel, J. Babjak, S. J. Baksa, D. Shoreline. European patent application number 90104985.8
- [61] N. Sac-Epée, Y. Chabre, M. R. Palacin, A. Delahaye-Vidal, T. Jamin, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1998
- [62] R. Barnard, C. F. Randell, F. L. Tye, *J. Applied Electrochemistry*, 10, 127, (1980)
- [63] C. Tessier, P. H. Haumesser, P. Bernard, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2059 (1999).
- [64] S. Motupally, M. Jain, V. Srinivasan, and J. W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145, n°1, 34
- [65] T. R. Compton, *Battery Reference Book*, 19.1.2, Butterworths, London (1990)
- [66] Y. Sato, K. Ito, T. Arakawa and K. Kobayakawa, *J. Electrochem Soc.*, 143, L225 (1996)
- [67] Y. Israely, C. Taviot-Gueho, J.-P. Besse, J.-P. Morel, N. Morel-Desrosiers, *Journal of the Chemical Society. Dalton transactions*, 2000, no 5, pp. 791 - 796
- [68] J.J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, M. Figlarz, B. Beaudouin and P. Hagenmuller, *Revue de Chimie Minerale*, t. 21, 1984, p. 496
- [69] C. Faure, Y. Borthomieu, C. Delmas, M. Fourassier, *J. Power Sources*, 36, 113 (1991)

- C. Faure, C. Delmas, M. Fourassier, P. Willman, J. Power Sources, 35, 249-261 (1991)
- [70] M. Bodé, C. Cachet, S. Bach, J.-P. Piereira-Ramos, J. C. Ginoux, and L. T. Yu, J. Electrochem. Soc., 144, (3) 792 (1997).
- [71] L. T. Yu, J. Electrochem. Soc., 144, (3) 802 (1997).
- [72] D. Larcher, P. Courjal, R. H. Urbina, B. Gérard, A. Blyr, A. du Pasquier and J. M. Tarascon, J. Electrochem. Soc., 1999
- [73] V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, J.-B. Leriche, and J.-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc., 147, 4, (2000)
- [74] N. Yu. Uflyand, A. M. Novakovskii, M. P. Yashkov and N. V. Zubova, Elektrokhimia, 1976, 12, n°7, 1087
- [75] V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, J.-B. Leriche, J. Scoyer and J.-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc., 147, 6, (2000)
- [76] Miyamoto et al., brevet n°5707.764, Jan 13. 1998.
- [77] Hanabusa Patent, Application N° Jp 8-195198 (1996) _ Furukawa.
- [78] K. Miyamoto, T. Fukuju, K. Sugimoto, U.S. Patent, Serial N° 557.394 (1995).
- [79] M. Inoue, Japanese Patent, Application N° Hei 8-331055 (1996) Sanyo.
- [80] K. Niiyama, and R. Maeda, Y. Matsusita, M. Nogami, I. Yonetsu T. Nishio, Japanese patent, Application n° Hei 9-278117 (1997) sanyo coating.
- [81] D. W. Murphy, S.M. Zahurak, B. Vias, Chem. Mat., 5, 767 (1993)
- [82] S. Kotrly and L. Sucha, Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry, p. 127, Ellis Horwood Limited (1985).
- [83] J.-P. Jolivet, "De la solution à l'oxyde", condensation des cations en solution aqueuse- Chimie de surface des oxydes, InterEditions/CNRS Editions (1994).
- [84] S. F. A. Kettle, Physico-Chimie Inorganique, p. 147, DeBoeck Universite (1999).
- [85] Cours de microscopie et microdiffraction électroniques, Bernard Gérard
- [86] Solid state Chemistry and its applications, West, Wiley Press.
- [87] Handbook of chemistry and Physics, David R. Lide, 73rd Edition 1992-1993, CRC Press.

- [88] R. D. Shannon, Acta. Cryst. A32, 751 (1972)
- [89] www.chemweb.com
- [90] Encyclopedia Universalis France 1998
- [91] Cobalt News 00/1; Cobalt News 99/1; cobalt News 97/13; Cobalt News 98/1; Cobalt News 99/4.

Page laissée blanche intentionnellement

Résumé

De l'hydroxyde de cobalt est couramment ajouté à la matière active positive des accumulateurs Ni/Cd, Ni/MH, le plus souvent sous forme d'enrobage. Nous avons montré que le réseau conducteur $\text{Co}^{3+}_{1-y}\text{Co}^{4+}_y\text{OOH}_{1-y}$ se formerait à l'état solide autour des particules d'hydroxyde de nickel au cours de la première charge lorsque les régimes appliqués sont supérieurs à C/5 par rapport à la quantité de cobalt introduite dans l'électrode. Cette phase permet d'améliorer les performances capacitives de l'électrode grâce à une optimisation de la collecte d'électrons au sein de l'électrode.

Cependant, une dégradation des oxyhydroxydes de cobalt CoOOH conducteurs intervient en cyclage prolongé ou en décharge profonde, formant une phase $\text{Co}(\text{OH})_2$ à 0.7 V et Co^0 à 0.1 V vs. $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2$, accélérant ainsi le vieillissement de l'électrode de nickel par une migration du réseau collecteur. Une étude par DRX, MET et cyclage potentiodynamique des électrodes composites $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Co}(\text{OH})_2$ a mis en évidence la formation in-situ d'un hydroxyde double lamellaire type $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z$. Il a été démontré que cette phase se formait entre 1.45-1 V via la solution avec une cinétique très lente contrôlée par une double dissolution de l'hydroxyde de nickel et celle de l'oxyhydroxyde de cobalt. Une réorganisation de la matière active s'opère donc à long terme au sein de l'électrode de nickel contribuant à la diminution des performances capacitives.

De plus, nous avons mis en évidence la formation de la phase Co_3O_4 , inactive électrochimiquement lors d'une charge prolongée, se formant également par un mécanisme via la solution. Cette phase, tout comme la phase $\text{Co}(\text{OH})_2$ issue de la réduction de CoOOH en décharge profonde, entraîne la migration du réseau collecteur cobalt. Ces phases Co_3O_4 et $\text{Co}(\text{OH})_2$, issues de la solution, sont néfastes pour la batterie car isolantes et n'assurent donc plus le réseau conducteur. Ainsi, nous avons trouvé que l'addition d'un sel ou d'un oxyde de bismuth permettait de s'affranchir de ces transformations de phases. En couplant étude chimique, titration électrochimique et spectroscopie UV-Visible, nous avons démontré que l'action du bismuth se faisait à deux niveaux. D'une part une adsorption spécifique de bismuth à la surface modifie la réactivité du composé cobalté, limitant ainsi sa dissolution. D'autre part, nous avons prouvé l'existence de complexes mixtes bismuth-cobalt qui retardent ainsi la séquence de germination des phases en solution.

Ce travail permet donc de proposer une solution à la dégradation en cyclage de l'électrode à hydroxyde de nickel.

Mots clefs: nickel hydroxyde, oxyhydroxyde, cobalt additifs, cobalt hydroxyde, oxyhydroxyde, spinelle Co_3O_4 , cobalt métallique, batteries alcalines, batteries Ni/Cd et Ni/MH, vieillissement, migration de la matière active, traitement de surface, perte de capacité, électrochimie, PITT, GITT.

Abstract

For performance purposes, the electrochemically active positive electrode in Ni-based rechargeable alkaline batteries consists of Ni(OH)₂ particles coated with CoOOH. We have shown that during the first charge, a non-stoichiometric Co⁴⁺_xCo³⁺_{1-x}OOH_{1-x} phase having a mosaic texture is formed, with enhanced electronic conductivity due to the presence of Co⁴⁺ ions. But, a deep cut-off voltage in the following discharge leads to Co(OH)₂ and Co⁰. These two reactions are both associated with dissolution of cobalt (II) species, followed by a migration of cobalt towards the current collector with the overall results being electrode degradation. Moreover, a floating or a temperature enhancement leads to the formation of the electrochemically inactive Co₃O₄ phase via a solution process. Thus, the positive attributes of the CoOOH coating, however, vanish upon cycling because it transforms into Co₃O₄ or even Co(OH)₂ through dissolution-crystallization processes.

When cycling in a limited potential window (1.45-1 V), by TEM and using potentiodynamic cycling, we observe a double dissolution process from cobalt oxyhydroxide and nickel hydroxide leading to the formation of a mixed Ni_(1-x)Co_x(OH)₂(CO₃)_y(H₂O)_z.

The benefit of adding Bi-based salts or bismuth oxide to prevent these phase transformations toward the solution is presented. From chemical and electrochemical studies, coupled with potentiometric titration and UV-visible spectroscopy, we demonstrated that the positive effect of Bi additives is twofold. Firstly, Bi adsorption onto the Co-surface modifies the CoOOH chemical reactivity and thereby its dissolution. Secondly, since bismuth forms Bi-Co-oxohydroxo complexes in solution, as experimentally proved, it delays precipitation of the Co₃O₄ and Co(OH)₂ phases during cycling.

Finally, an implementation of these findings towards the most efficient use of nickel positive electrodes containing Co-based additives is shown.

Keywords: nickel hydroxide/oxyhydroxide, cobalt additives, cobalt hydroxide/oxyhydroxide, alkaline battery, Ni/Cd and Ni/MH batteries. Surface treatment, cobalt additives, spinelle Co₃O₄, oxohydroxo-complexes, phase transformation, electrochemistry, PITT, GITT.

