



HAL
open science

Influence du cobalt sur le comportement de l'hydroxyde de nickel dans les batteries alcalines du substituant au collecteur de charges

Laurent Gautier

► **To cite this version:**

Laurent Gautier. Influence du cobalt sur le comportement de l'hydroxyde de nickel dans les batteries alcalines du substituant au collecteur de charges. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT : 1995BOR10672 . tel-00142532

HAL Id: tel-00142532

<https://theses.hal.science/tel-00142532>

Submitted on 19 Apr 2007

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.

Ce travail a été réalisé au sein du "Groupe de Recherche en Ionique du Solide", interface entre le Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, dirigé par Monsieur le Professeur J. Etourneau, et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, dirigée par Monsieur le Professeur H. Gasparoux. Qu'ils veuillent agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'accueil qui m'a été réservé.

Monsieur le Professeur J. Etourneau me fait l'honneur de participer à ce jury de thèse, je lui exprime ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur J. P. Besse, Directeur de Recherche au CNRS au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux de Clermont-Ferrand, a bien voulu mobiliser son temps et sa compétence pour être rapporteur de ce travail. Je l'en remercie très profondément.

Monsieur G. Bronoël, Directeur de Recherche au CNRS me fait l'honneur d'examiner ce travail en tant que rapporteur, qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Monsieur le Professeur R.A. Huggins, du Center for Solar Energy and Hydrogen Research d'Ulm (Allemagne) me fait l'honneur de participer à ce jury, qu'il en soit particulièrement remercié.

Madame A. Delahaye-Vidal, Chargé de Recherche au CNRS au Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides d'Amiens, a accepté de faire partie de ce jury de thèse, je l'en remercie sincèrement.

Monsieur C. Delmas, Directeur de Recherche au CNRS, a dirigé ce travail avec dynamisme, efficacité et gentillesse. Ses conseils m'ont toujours été d'une aide très précieuse et son enthousiasme m'a amené à partager son goût pour la recherche. Je lui suis très profondément reconnaissant pour la formation scientifique et professionnelle acquise à ses côtés au cours de ces trois années.

Pendant un an, j'aurai eu le plaisir de travailler en collaboration avec C. Faure, qui m'aura fait profiter de son expérience et de ses compétences dans le domaine des hydroxydes de nickel. Elle s'est également acquittée avec disponibilité et bonne humeur des fastidieuses relectures nécessaires à la réalisation de ce mémoire. Qu'elle soit assurée de ma reconnaissance et de ma sincère amitié.

Monsieur M. Ménétrier, Ingénieur de Recherche au CNRS m'a fait bénéficier de ses conseils avisés et de son expérience dans de nombreux domaines. Je le remercie chaleureusement pour sa disponibilité et sa sympathie, ainsi que pour les discussions enrichissantes que nous avons eues.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent également à L. Demourgues-Guerlou pour sa compétence, ses conseils amicaux et sa gentillesse. Son expérience dans le domaine des hydroxydes de nickel m'aura été très utile tout au long de ses travaux. Je lui témoigne ma sincère amitié.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une coopération scientifique avec les Laboratoires SORAPEC, qui nous auront fait profiter de leur expérience dans le domaine de l'électrochimie. Je remercie particulièrement Madame Tassin pour les fructueux échanges auxquels cette collaboration aura donné lieu.

Madame Girault, responsable du Groupe Electrochimie à la DRET, a témoigné un vif intérêt pour ces travaux. Qu'elle en soit remerciée.

L'étude par microscopie électronique à effet de champ a été réalisée en collaboration avec Monsieur G. Nabias au Laboratoire des Matériaux et des Procédés Membranaires de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, dirigé par Monsieur le Professeur D. Cot. Je les remercie vivement pour leur accueil et leur disponibilité.

Je n'oublierai pas de remercier C. Denage pour ses compétences et sa patience ainsi que pour ses qualités humaines qui auront contribué à maintenir un climat de bonne humeur dans le groupe tout au long de ces travaux. Je lui exprime ma sincère amitié.

Je remercie M. Butel pour sa collaboration lors de son stage de DEA. Ses compétences et son efficacité m'auront particulièrement aidé dans l'étude des oxyhydroxydes de cobalt.

Je remercie Monsieur le Professeur A. Levasseur, co-responsable du "Groupe de Recherche en Ionique du Solide" pour ses conseils amicaux et sa gentillesse.

M. J.C. Lassègues, Directeur de Recherche au CNRS, m'a entouré de ses conseils pour les mesures de spectroscopie infrarouge. Je le remercie pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Les techniciens du Groupe Ionique du Solide S. Brethes et Hervé Dujarric ainsi que mes collègues étudiants m'ont toujours soutenu et aidé. Grâce à eux, ce travail s'est toujours effectué dans une atmosphère agréable. Je les en remercie tous.

Je remercie également l'ensemble du personnel du LCS avec lequel j'ai collaboré, et plus particulièrement P. Gravereau, A. Demourgues, L. Trut, J. P. Cazorla, E. Marquestaut, M. Dupeyron, P. Dubergé, F. Weil, A. Larroche, M. David et M. Laffite-Barrou.

Ces travaux ont reçu le soutien financier de la DRET. Ils ont été réalisés dans le cadre d'une convention CIFRE cofinancée par l'ANRT et les Laboratoires SORAPEC. J'adresse mes vifs remerciements à ces différents partenaires.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

I)	LES ACCUMULATEURS A ELECTRODE POSITIVE DE NICKEL	1
	I-1) Présentation de l'accumulateur nickel-cadmium	1
	I-2) L'électrode de nickel	2
	I-3) Les différents types d'accumulateurs Ni//Cd et leurs applications	3
	I-4) Les accumulateurs nickel-hydrure et nickel-hydrogène	4
II)	GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DE NICKEL	7
	BIBLIOGRAPHIE	16

PARTIE A

ETUDE DES HYDROXYDES DE NICKEL SUBSTITUES AU COBALT ET A L'ALUMINIUM

CHAPITRE I : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

I-1)	INTRODUCTION	20
I-2)	PREPARATION DES MATERIAUX	21
I-3)	CARACTÉRISATION DES PHASES PRÉCIPITÉES	23
	I-3-1) Analyse chimique	23
	I-3-2) Etude par diffraction X	25
	I-3-3) Etude par spectroscopie d'absorption infrarouge	25

I-4)	CARACTERISATION DES MATERIAUX APRES VIEILLISSEMENT	30
	I-4-1) Etude par diffraction X	31
	I-4-2) Etude par spectroscopie d'absorption infrarouge	37
	I-4-3) Etude par microscopie électronique à balayage	40
I-5)	CYCLAGE CHIMIQUE	44
	I-5-1) Mode opératoire	44
	I-5-2) Caractérisation des phases $\gamma_{Co,Al}$	44
	I-5-3) Caractérisation des phases $\alpha^R_{Co,Al}$	47
I-6)	CONCLUSION	50

CHAPITRE II : ETUDE ELECTROCHIMIQUE

II-1)	CONDITIONS EXPERIMENTALES	51
	II-1-1) Mise en oeuvre de l'électrode	51
	II-1-2) Le cyclage électrochimique	52
	II-1-3) Propriétés	52
II-2)	RESULTATS	54
	II-2-1) Variations du potentiel	54
	II-2-2) Evolution de la capacité (NEE)	56
	II-2-3) Evolution de la forme des courbes de cyclage	63
	II-2-4) Etude ex-situ des électrodes par diffraction X	63
II-3)	DISCUSSION	67
	II-3-1) Evolution de la capacité en cyclage	67
	II-3-2) Influence du rapport Co/Al sur la capacité en cyclage α/γ	74
II-4)	CONCLUSION	75
	BIBLIOGRAPHIE	76

<p>PARTIE B</p> <p>ETUDE DES PHENOMENES DE DEMIXTION DANS LES</p> <p>HYDROXYDES DE NICKEL SUBSTITUES AU COBALT</p>

III-1)	INTRODUCTION	80
III-2)	COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE D'UN HYDROXYDE DE NICKEL SUBSTITUE AU COBALT	84
	III-2-1) Mode opératoire	84
	III-2-2) Résultats	84
	III-2-3) Discussion	85
III-3)	ETUDE DE LA STABILITE DES PHASES SUBSTITUEES AU COBALT EN MILIEU ALCALIN	90
	III-3-1) Mode opératoire	90
	III-3-2) Résultats	90
	III-3-3) Discussion	95
	III-3-4) Conclusion	100
III-4)	CARACTERISATION DES MATERIAUX DEMIXES	101
	III-4-1) Mode opératoire	101
	III-4-2) Caractérisation par diffraction X	101
	III-4-3) Analyse chimique	105
	III-4-4) Etude des propriétés magnétiques	106
	III-4-5) Etude par microscopie électronique	113
	III-4-6) Comportement électrochimique des matériaux démixés	128
III-5)	APPLICATION AU CAS DES PHASES MIXTES $\alpha_{Co,Al}$	131
III-6)	CONCLUSION	133
	BIBLIOGRAPHIE	137

<p>PARTIE C</p> <p>ETUDE DES OXYHYDROXYDES DE COBALT</p>
--

IV-1)	INTRODUCTION	140
IV-2)	DESCRIPTION DES HYDROXYDES ET OXYHYDROXYDES DE COBALT	142
IV-3)	PREPARATION DES MATERIAUX	143
IV-4)	CARACTERISATION DES PHASES PRECURSEURS	145
	IV-4-1) Choix du précurseur	145
	IV-4-2) Etude structurale	147
IV-5)	CARACTERISATION DES OXYHYDROXYDES γ-CoOOH	149
	IV-5-1) Analyse chimique	149
	IV-5-2) Etude par diffraction X	150
	IV-5-3) Propriétés électriques	151
IV-6)	CARACTERISATION DES OXYHYDROXYDES β(III)-CoOOH	156
	IV-6-1) Généralités	156
	IV-6-2) Analyse chimique	158
	IV-6-3) Etude par diffraction X	159
	IV-6-4) Propriétés électriques	161
IV-7)	CYCLAGE CHIMIQUE	165
	IV-7-1) Réduction de γ -CoOOH	165
	IV-7-2) Oxydation de β (III)-CoOOH	167
IV-8)	COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES OXYHYDROXYDES DE COBALT	169
	IV-8-1) Etude du système γ/β (III)	169
	IV-8-1-1) Mode opératoire	170
	IV-8-1-2) Evolution en cyclage	170
	IV-8-1-3) Discussion	172

IV-8-2) Etude de l'addition des oxyhydroxydes de cobalt à l'électrode de nickel	176
IV-8-2-1) Addition de γ -CoOOH	177
IV-8-2-2) Addition de β (III)-CoOOH	180
IV-9) CONCLUSION	181
BIBLIOGRAPHIE	183

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE INFORMATIQUE

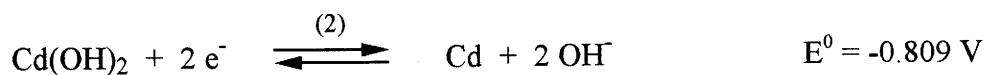
INTRODUCTION GENERALE

D) LES ACCUMULATEURS A ELECTRODE POSITIVE DE NICKEL [1,2]

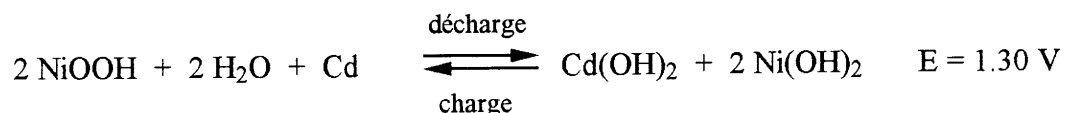
I-1) Présentation de l'accumulateur nickel-cadmium

L'accumulateur nickel-cadmium fait partie de la famille des accumulateurs alcalins. L'électrolyte utilisé est en effet une solution de potasse concentrée (30-40 %), qui possède de bonnes propriétés de conduction ionique sur un large intervalle de température. La forte corrosion liée à l'utilisation de solution alcaline a imposé l'emploi du nickel ou d'acier nickelé pour la réalisation des supports d'électrodes, le nickel étant le seul métal courant non corrodé dans les conditions de fonctionnement usuelles.

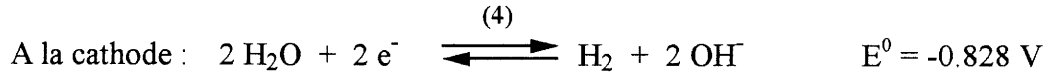
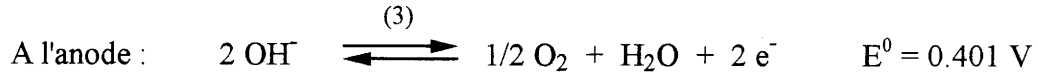
La masse positive utilisée est un hydroxyde de nickel, dont les caractéristiques seront décrites dans la suite de cette introduction. La masse négative est un hydroxyde de cadmium. Les réactions d'électrode s'établissent comme suit :



La réaction globale d'un accumulateur nickel-cadmium devient donc :



L'utilisation de la potasse comme électrolyte impose de considérer deux autres réactions :



La valeur du potentiel normal de la réaction (4) indique qu'il n'y a pas de risque d'autodécharge de l'électrode négative. En revanche, l'oxydation de l'électrolyte (réaction (3)) est une réaction concurrente de celle de charge de l'électrode. En pratique, cela se traduit par une tendance à l'autodécharge.

I-2) L'électrode de nickel

L'électrode de nickel fut découverte par Jungner et Edison au début du XX^e siècle. La masse active était alors contenue dans des pochettes perforées en acier nickelé. Du fait de la mauvaise conductivité intrinsèque de l'hydroxyde de nickel, il était nécessaire d'ajouter un conducteur électronique (graphite, paillettes de nickel) pour assurer une collection efficace du courant.

A la fin des années 30, le support poreux en nickel fritté fut découvert en Allemagne. Du fait de leur très grande porosité (> 80 %) et de leur grande surface spécifique, ces plaques permettent une collection optimale des électrons et rendent actif chaque grain d'hydroxyde de nickel. Utilisé pour les électrodes positives et négatives, ce procédé permet d'atteindre aujourd'hui des performances élevées en puissance (1 kW/kg) et en énergie (55 Wh/kg).

Dans le cas des plaques de nickel fritté, l'hydroxyde de nickel est déposé par imprégnation électrochimique ou chimique. L'imprégnation électrochimique permet d'avoir un dépôt régulier et ajustable pour obtenir la capacité désirée. La durée de vie de ces électrodes est excellente, mais cette technologie est coûteuse et est réservée à des applications bien précises (aéronautique, spatial). L'imprégnation chimique (succession alternée de bains de sels de nickel et de solution alcaline) est la plus utilisée actuellement, notamment pour les applications grand-public.

Récemment, de nouvelles technologies utilisant l'empâtage sur mousse ou sur feutre de nickel ont été développées. Cette technique est plus rapide mais plus onéreuse que l'imprégnation chimique, car la mousse de nickel reste un matériau à forte valeur ajoutée. Les performances en puissance sont moins bonnes, du fait de la moins grande surface spécifique développée. Les fabricants d'accumulateurs ont d'ailleurs fréquemment recours à l'addition de cobalt pour améliorer la conduction électronique. En revanche, les énergies massiques et volumiques sont meilleures du fait du faible encombrement et de la légèreté de la mousse de nickel.

I-3) Les différents types d'accumulateurs Ni//Cd et leurs applications

- L'accumulateur "pochette"

Ces accumulateurs sont robustes et ont une longue durée de vie. Ils nécessitent peu de maintenance et sont encore utilisés pour des applications industrielles où les performances exigées ne sont pas trop élevées (signalisation, éclairage de secours, alarmes incendies, petits véhicules industriels).

- L'accumulateur à électrode frittée

L'accumulateur à électrode frittée est utilisé dans toutes les applications où une forte puissance est nécessaire. Le principal domaine d'utilisation est le démarrage dans les secteurs aéronautique (réacteurs d'avion) et ferroviaire (moteur de locomotive).

- L'accumulateur étanche

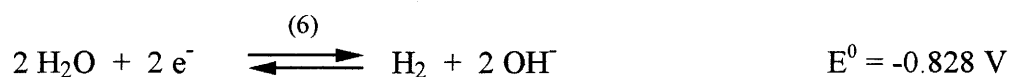
Le développement des accumulateurs nickel-cadmium étanches s'est longtemps heurté à deux problèmes : la surpression due au dégagement d'oxygène, et la méconnaissance de l'état de charge. Des électrodes de cadmium surcapacitives sont employées de façon à réduire l'oxygène gazeux après diffusion de celui-ci depuis l'électrode positive. Cependant, la recombinaison de l'oxygène est exothermique, et la surchauffe occasionnée diminue l'impédance. Dans le cas de gros systèmes, cela peut induire de forts courants de surcharge et une accentuation du dégagement d'oxygène, pouvant conduire à l'emballement de la réaction et donc à l'ouverture de l'accumulateur.

En dépit de ces problèmes, ces accumulateurs sont robustes, fiables (1000 à 1500 cycles) et très puissants (1 kW/kg). Ils peuvent être stockés en légère surcharge de façon

permanente, et trouvent de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et notamment des appareillages portables (outillage, caméscopes, calculateurs, ordinateurs, ...).

I-4) Les accumulateurs nickel-hydrure et nickel-hydrogène

Pour plusieurs raisons (écologie, gains capacitifs), il est devenu urgent de trouver un substitut à l'électrode de cadmium. Depuis quelques années, des études sur les systèmes à hydrure métallique ont été entreprises. Le fonctionnement d'un accumulateur Ni//MH peut être décrit par les réactions suivantes :



En charge, l'eau forme de l'hydrogène qui s'insère dans un alliage métallique pour former un hydrure. Les formules de ces hydrures ne sont pas encore largement diffusées, mais elles dérivent soit des hydrures de type FeTi_2 , soit des hydrures de type LaNi_5 . Outre un potentiel un peu supérieur au système Ni//Cd, le système Ni//MH permet un gain appréciable en capacité volumique, et sensible en capacité massique. Son développement est lié à la résolution des problèmes de corrosion de l'alliage (formations d'oxydes). Mais il est prévu à terme qu'il remplace l'accumulateur nickel-cadmium.

L'accumulateur nickel-hydrogène est basé sur le même principe, mais l'hydrogène est stocké sous forme gazeuse sous une pression de 5 à 65 bar. Son développement a coïncidé avec l'expansion du marché des satellites. Les accumulateurs spatiaux doivent répondre à de nombreuses exigences au nombre desquelles figurent la longévité (un satellite géostationnaire est prévu pour une durée de quinze ans), la cyclabilité et le poids (coût élevé du lancement au kilogramme). De plus, les conditions d'utilisation sont sévères (fonctionnement sous vide, en apesanteur) et imposent une technologie particulière à ce genre de systèmes. L'accumulateur Ni//H₂ présente les meilleures performances en termes de capacité (70 Wh/kg) et de cyclabilité (5000 cycles). La

technologie coûteuse (50000 F par élément) ne permet cependant pas d'envisager pour l'instant d'autres domaines d'application.

Les performances des différents accumulateurs à électrodes de nickel sont rassemblées dans le Tableau I. Les avantages et les inconvénients de chacun de ces systèmes ainsi que leurs domaines d'application principaux sont résumés dans le Tableau II.

Tableau I

Comparaison des performances de différents types d'accumulateurs à électrode positive de nickel avec celles de l'accumulateur plomb-acide.

	Plomb Acide	Nickel Cadmium	Nickel Hydrure	Nickel Hydrogène
Potentiel (V)	2.0	1.2	1.4	1.4
Energie spécifique (Wh/kg)	33	55	70	70
Densité d'énergie (Wh/l)	78	100	160	-
Puissance spécifique (W/kg)	100	200	150	100
Durée de vie (cycles)	600	2000	600	5000

Tableau II

Avantages, inconvénients et domaines d'application des accumulateurs plomb-acide et des accumulateurs à électrode positive de nickel.

	Plomb-Acide	Nickel-Cadmium	Nickel-Hydrure	Nickel-Hydrogène
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Economique - Connaissance de l'état de charge 	<ul style="list-style-type: none"> - Puissance élevée - Robustesse - Recharge rapide 	<ul style="list-style-type: none"> - Non toxicité - Capacité volumique 	<ul style="list-style-type: none"> - Longévité - Capacité massique - Puissance - Connaissance de l'état de charge
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Capacité massique faible 	<ul style="list-style-type: none"> - Méconnaissance de l'état de charge - Toxicité du cadmium 	<ul style="list-style-type: none"> - Puissance limitée - Corrosion des hydrures 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût très élevé - Autodécharge
Applications	<ul style="list-style-type: none"> - Démarrage (automobile) - Traction (véhicule électrique) 	<ul style="list-style-type: none"> - Démarrage (aéronautique) - Portable (électronique, outillage) - Traction (véhicule électrique) 	<ul style="list-style-type: none"> - Démarrage (aéronautique) - Portable (électronique, outillage) - Traction (véhicule électrique) 	<ul style="list-style-type: none"> - Industrie spatiale

II) GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DE NICKEL

Le diagramme de Bode (Fig. 1) recense les différentes espèces et réactions impliquées dans le cyclage électrochimique d'une électrode de nickel [3]. Tous les hydroxydes et les oxyhydroxydes possèdent une structure lamellaire avec des feuillets NiO_2 constitué d'octaèdres NiO_6 à arêtes communes. L'espace interfeuille est occupé par des protons qui sont réversiblement intercalés lors du processus rédox, ainsi que, dans certaines phases, par des molécules d'eau et des espèces anioniques ou cationiques qui seront décrites plus loin. Les mécanismes intimes explicitant le processus d'oxydo-réduction et sa relation avec le dégagement d'oxygène ont été décrits récemment par Huggins et al. sur les plans thermodynamique et cinétique [4,5].

La réaction (1) fait intervenir dans le cyclage classique les variétés $\beta(\text{II})$ et $\beta(\text{III})$. Ces deux phases cristallisent dans le système hexagonal (S.G. $\text{P}\bar{3}\text{m1}$). Dans la forme réduite, la distance nickel-nickel intrafeuille vaut 3.12 \AA , et la distance interfeuille 4.60 \AA [6]. Dans la phase oxydée, la distance intrafeuille est évidemment plus faible ($d_{\text{intra}} = 2.82 \text{ \AA}$) du fait de l'oxydation du nickel divalent ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$) en nickel trivalent ($r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$). En revanche, la distance interfeuille augmente ($d_{\text{inter}} = 4.70 \text{ \AA}$) du fait de l'accroissement des répulsions entre les couches oxygénées à la suite de la désintercalation de la moitié des protons.

La réaction de décharge de l'accumulateur qui consiste donc en la réduction du nickel(III) en nickel(II) et en l'intercalation d'un proton, ne fournit en pratique dans les accumulateurs commerciaux que 0.8 à 0.85 électron par atome de nickel. Ce déficit de capacité est lié à la mauvaise conductivité ionique et électronique du matériau d'électrode à l'état réduit. D'autre part, la durée de vie de ces électrodes est limitée par la formation d'une phase parasite γ lors des surcharges successives de l'accumulateur (réaction (2)). Dans cette phase γ , le nickel est oxydé au degré 3.5, avec donc formation de nickel tétravalent. Afin de compenser les fortes répulsions entre les atomes d'oxygène nées de la désintercalation de 0.7 à 0.8 proton supplémentaire, des molécules d'eau et des cations alcalins (K^+ , Na^+) sont intercalés, conduisant à une distance interfeuille de 7.0 \AA .

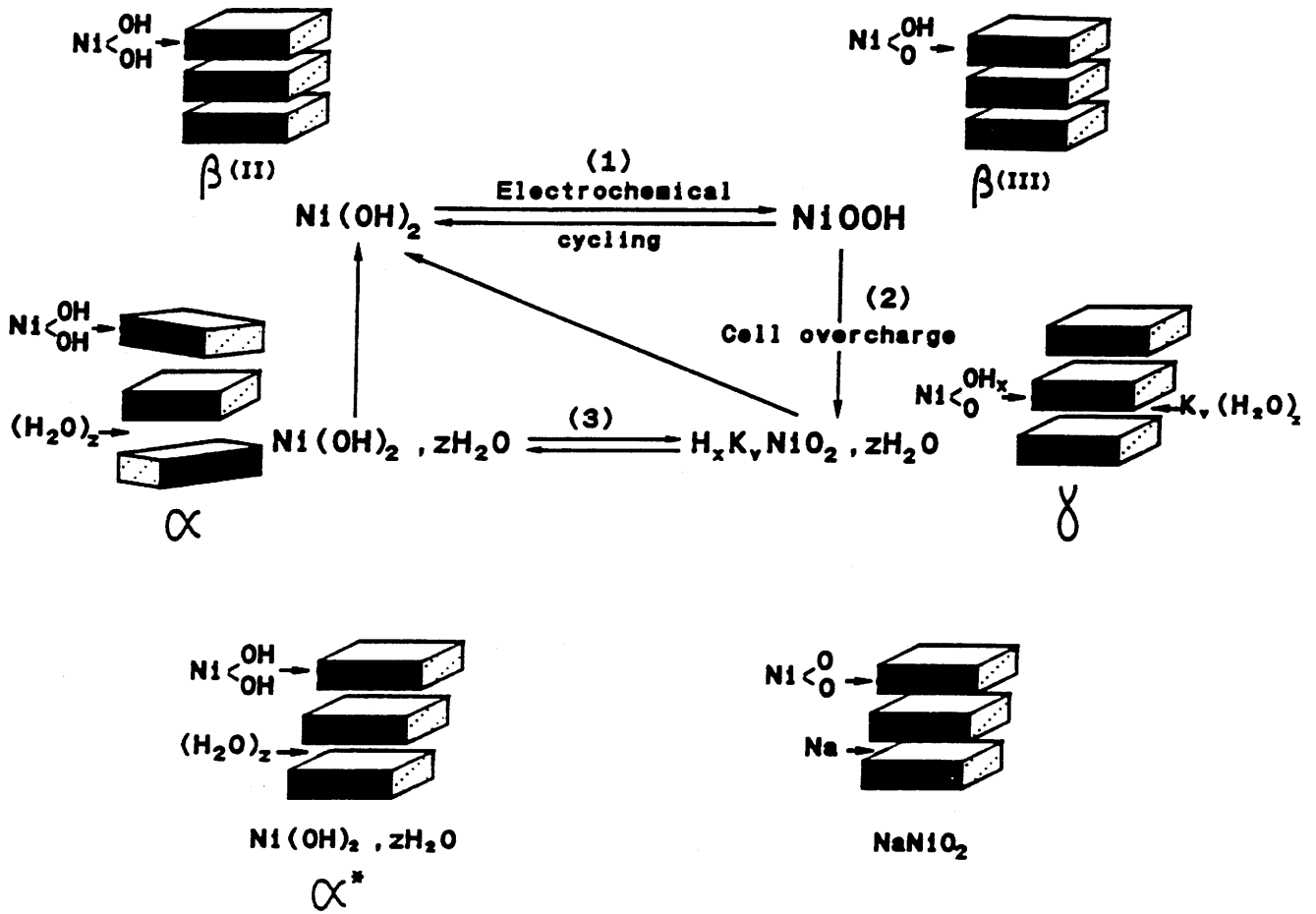


Fig. 1 Représentation schématique du diagramme de Bode et de la structure des différentes phases réduites et oxydées.

Au cours du cyclage, les variations volumiques qui résultent de l'intercalation/désintercalation des molécules d'eau et des ions potassium induisent des contraintes mécaniques qui entraînent à terme, soit une dégradation du matériau d'électrode, soit une perte de contact avec le collecteur électronique.

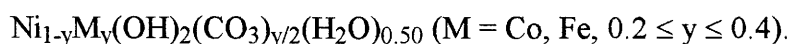
Il est alors apparu intéressant de stabiliser le cyclage sur le couple rédox α/γ (réaction (3)), et ce pour de multiples raisons. D'abord, cela permet bien sûr de supprimer les problèmes de tenue mécanique liés au gonflement de l'électrode, le cyclage s'effectuant désormais entre deux espèces hydratées. Ensuite, cela fournit un gain en capacité théorique de 50 %, la réaction rédox impliquant désormais 1.5 électron par atome de nickel. Ce gain en capacité pure est toutefois partiellement compensé par la masse molaire plus importante de ces phases hydratées, ce qui conduit à abaisser un peu les performances massiques. Enfin, la présence de molécules d'eau intercalées améliore la cinétique réactionnelle en assistant la diffusion protonique.

Malheureusement, la phase réduite α n'est pas stable en milieu alcalin et évolue spontanément vers la phase $\beta(\text{II})$ par un mécanisme de dissolution-germination-croissance, ainsi que l'ont montré les travaux du groupe de M. Figlarz à Amiens [6,7]. Cette phase α , habituellement préparée par précipitation de sels de nickel ou par électrodeposition est très difficile à caractériser du fait de son instabilité et de la faible taille des particules obtenues ($30 \times 80 \times 80 \text{ \AA}$) [3,8-11]. Elle présente de plus un désordre structural de type turbostratique, les feuillets NiO_2 étant bien parallèles et équidistants mais aléatoirement orientés autour de l'axe \bar{c} [7,8,12]. Il est néanmoins possible de préparer une phase α bien cristallisée (notée α^*) par réduction à l'eau oxygénée d'un oxyhydroxyde γ obtenu par hydrolyse oxydante de NaNiO_2 [13-15]. Ces deux réactions (hydrolyse oxydante puis réduction) sont des réactions de chimie douce. Les énergies mises en jeu sont en effet faible (réactions à température ambiante), et permettent de préserver dans une large mesure la structure du matériau de départ. Dans le cas de la phase α^* , le squelette " NiO_2 " issu de la préparation à haute température (800°C) de NaNiO_2 est conservé et permet d'obtenir des amas de taille plus élevée ($10^3 \times 10^4 \times 10^4 \text{ \AA}$).

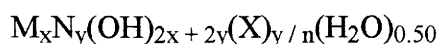
Dans tous les cas, l'instabilité de cette phase α en milieu électrolytique est due à la faiblesse des liaisons (liaisons hydrogène entre les molécules d'eau intercalaires et les hydroxyles des feuillets) qui assurent la cohésion de l'empilement des feuillets. Pourtant,

nous l'avons vu avec la phase γ , la largeur de l'espace interfeuillelet n'est pas un facteur rédhibitoire pour la stabilisation d'une phase lamellaire. Mais il est vrai que dans ce cas, la cohésion est assurée non seulement par des liaisons hydrogène, mais également par des interactions électrostatiques entre les cations intercalés et les groupes hydroxyle des feuillelets. En réalité, la phase γ est au contraire thermodynamiquement plus stable que la phase $\beta(\text{III})$, fortement déstabilisée par les répulsions entre les couches oxygénées [16,17]. C'est d'ailleurs pourquoi la phase γ est systématiquement formée aux dépens de la phase $\beta(\text{III})$ lorsque les conditions cinétiques le permettent (KOH concentrée, fortes surcharges, forts régimes de cyclage). Pour essayer de stabiliser la phase α , il devenait alors assez naturel d'essayer d'accroître les interactions entre les feuillelets, en apportant d'une part des charges positives supplémentaires dans le feuillelet nickel, sous forme de cations substituants de plus hauts degrés d'oxydation, et d'autre part des charges négatives sous forme d'anions intercalés, venant compenser ces charges positives excédentaires.

Des travaux antérieurs menés au laboratoire ces dernières années, ont ainsi montré que la substitution de cobalt(III) et de fer(III) permettait de stabiliser la structure de type α , pour des taux de substitution supérieurs ou égaux à 20% [18-21]. Les anions intercalés assurent la cohésion de la structure grâce aux interactions électrostatiques établies avec les cations trivalents du feuillelet. Ils jouent donc le rôle de véritables piliers entre les feuillelets $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Excepté dans le cas de conditions de réaction particulières, ces anions sont généralement des ions carbonate. Les phases α ainsi obtenues ont pour formule générale :



Si cette démarche s'avérait relativement nouvelle dans le domaine de l'électrochimie des hydroxydes de nickel, certains de ces matériaux étaient déjà connus de longue date par les minéralogistes. La formule précédente est en effet très proche de celles d'argiles anioniques, également appelées LDHs (Layered Double Hydroxides), étudiés notamment pour leurs propriétés d'échangeurs anioniques ou de catalyseurs [22,23]. Leur formule générale est de la forme :



où : M désigne un cation divalent : Mg, Ni, Zn, Fe, Co, Cu, Mn, ...

N désigne un cation trivalent : Al, Cr, Fe, Mn, Co, Sc, ...

X est un anion de charge n- : ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , ...

Ces hydroxydes sont des minéraux naturels ou des phases synthétiques [24-29]. Leur structure peut être décrite par des mailles cristallines hexagonales constituées de deux feuillets (type P2) comme dans les cas de la sjögrenite : $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, ou de trois feuillets (type P3), comme dans le cas de l'hydrotalcite : $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ [30-33]. Il est à noter que la phase α est isotype de l'hydrotalcite.

Les études électrochimiques réalisées sur les phases substituées au cobalt ont montré un gain appréciable de capacité (25 à 35%) par rapport au cyclage classique $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$. Cependant, si les phases préparées par chimie douce se révélaient stables en batterie, les phases précipitées évoluaient lentement du couple α/γ vers le couple $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ (Fig. 2). Cette transformation avait alors été attribuée à une possible réduction du cobalt trivalent en cobalt divalent [19].

Dans le cas des phases substituées au fer, la stabilisation électrochimique du couple α/γ a pu être obtenue, améliorant ainsi la durée de vie des batteries. En revanche, cette stabilisation se faisait au prix d'une augmentation du caractère oxydant des oxyhydroxydes γ , due à la présence de fer tétravalent [21]. En conséquence, la compétition entre la charge de la batterie et la décomposition de l'électrolyte induisait une baisse de la chargeabilité et donc de la capacité (Fig. 3).

Il devenait donc intéressant d'étudier le comportement électrochimique de phases disubstituées. Le cobalt fut conservé car il contribue à abaisser significativement le caractère oxydant des oxyhydroxydes γ . L'aluminium lui fut ajouté, son caractère irréductible paraissant permettre de remplir les mêmes conditions que le fer, pour stabiliser complètement le couple α/γ . En accord avec les résultats des travaux précédents, le taux global d'ions trivalents substituants a été fixé à 25%. Ce taux devrait permettre en effet de stabiliser la phase α sans pour autant se révéler pénalisant sur le plan capacitif (Fig. 4). Les taux respectifs de cobalt et d'aluminium sont modulés conjointement dans les limites de cet intervalle.

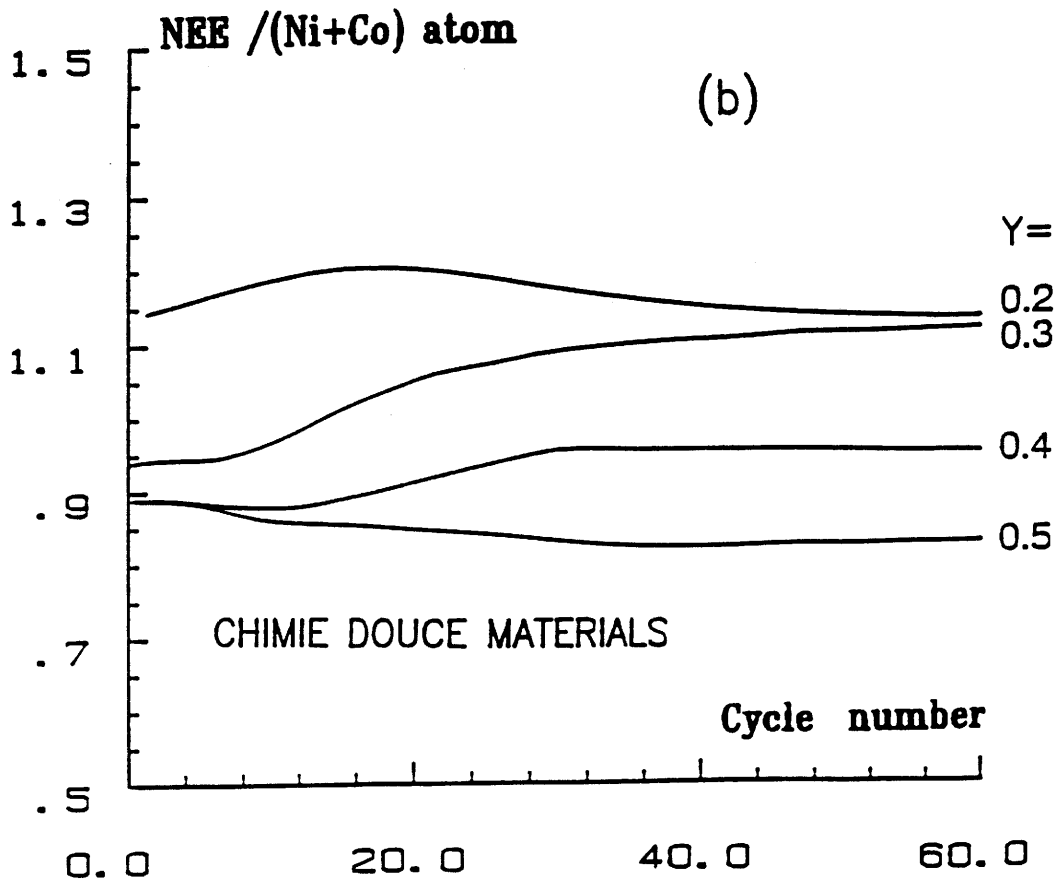
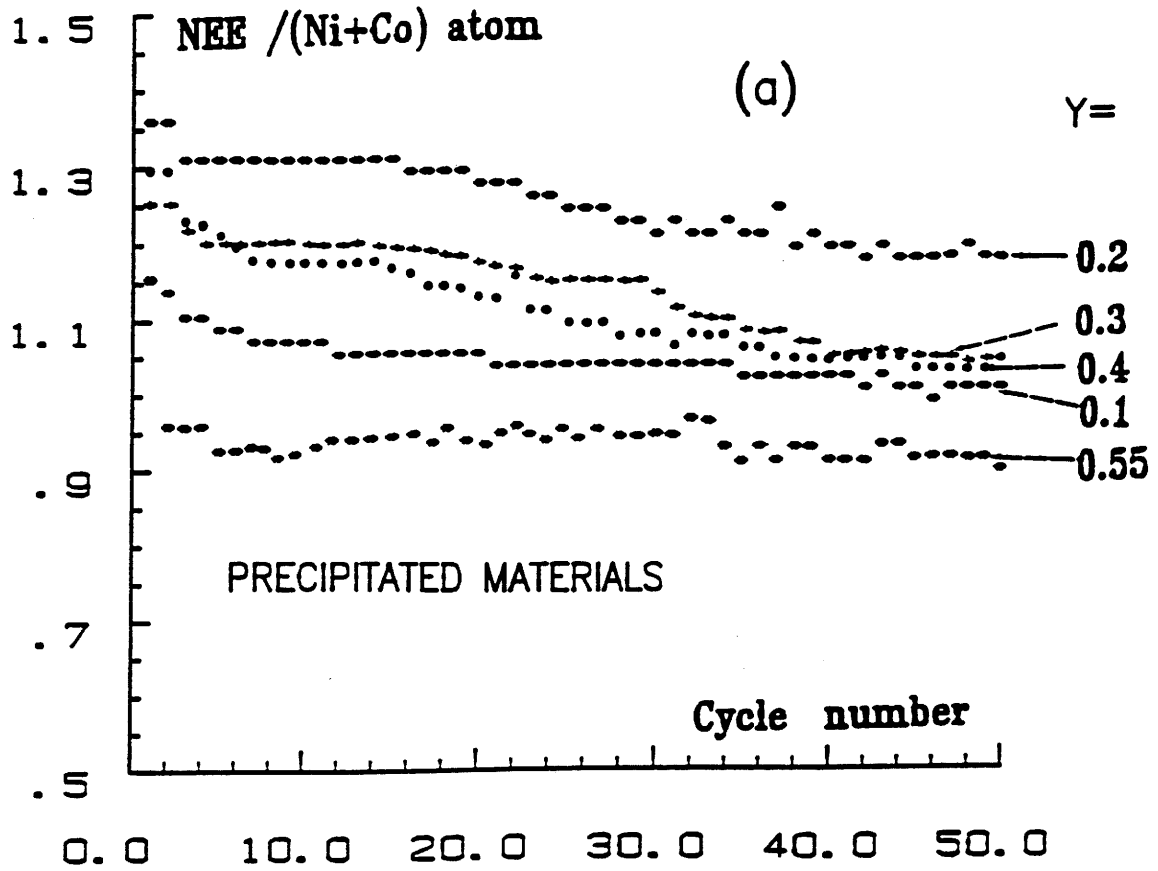


Fig. 2 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour les hydroxydes de nickel substitués au cobalt préparés par précipitation (a) et par chimie douce (b) [18].

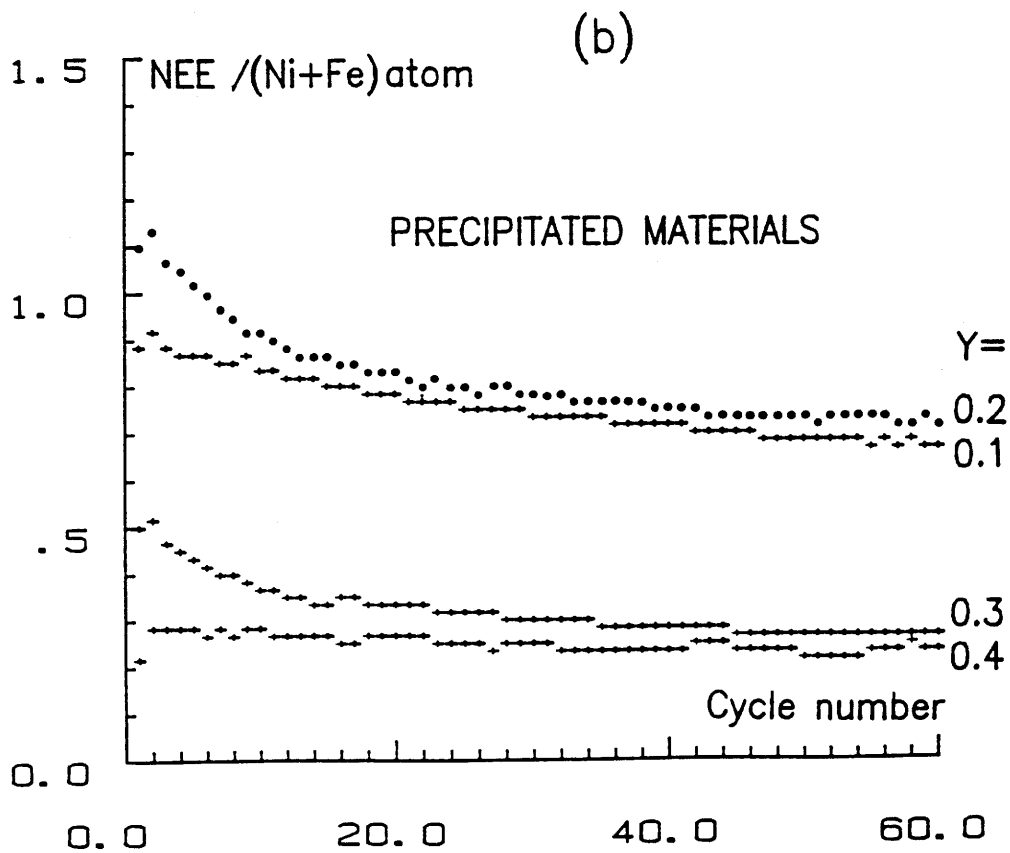
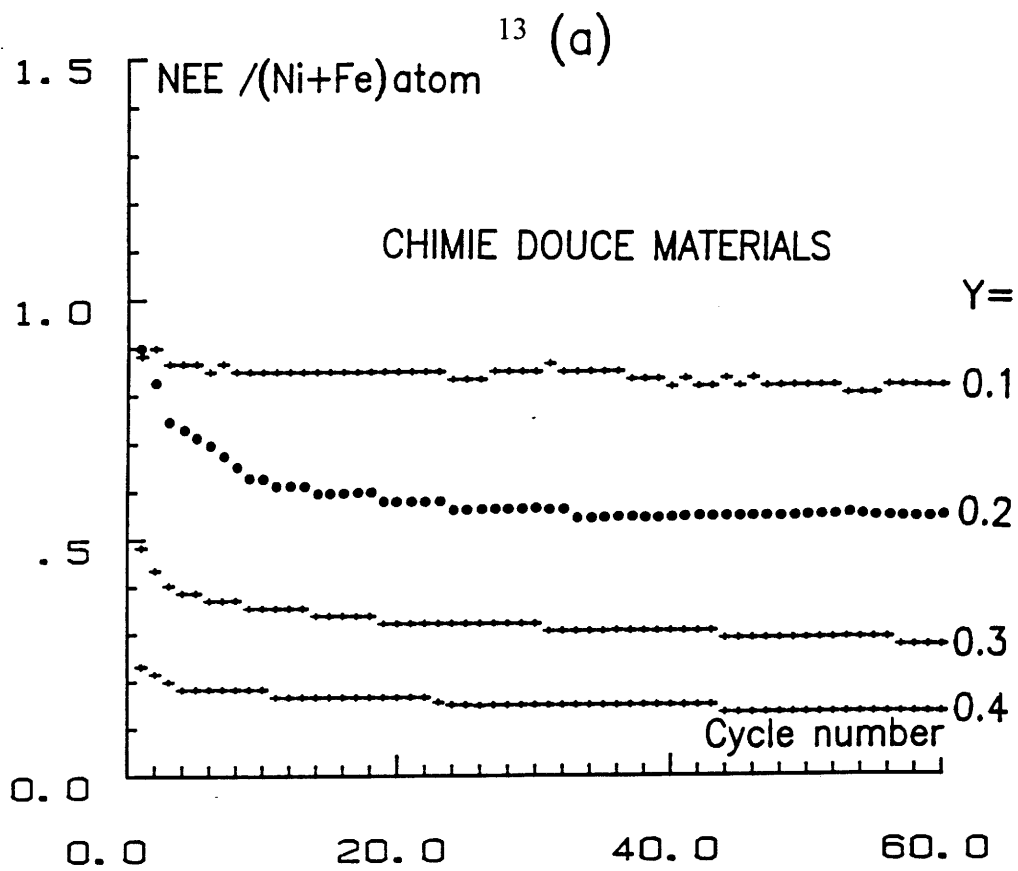


Fig. 3 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour les hydroxydes de nickel substitués au fer préparés par chimie douce (a) et par précipitation (b) [19].

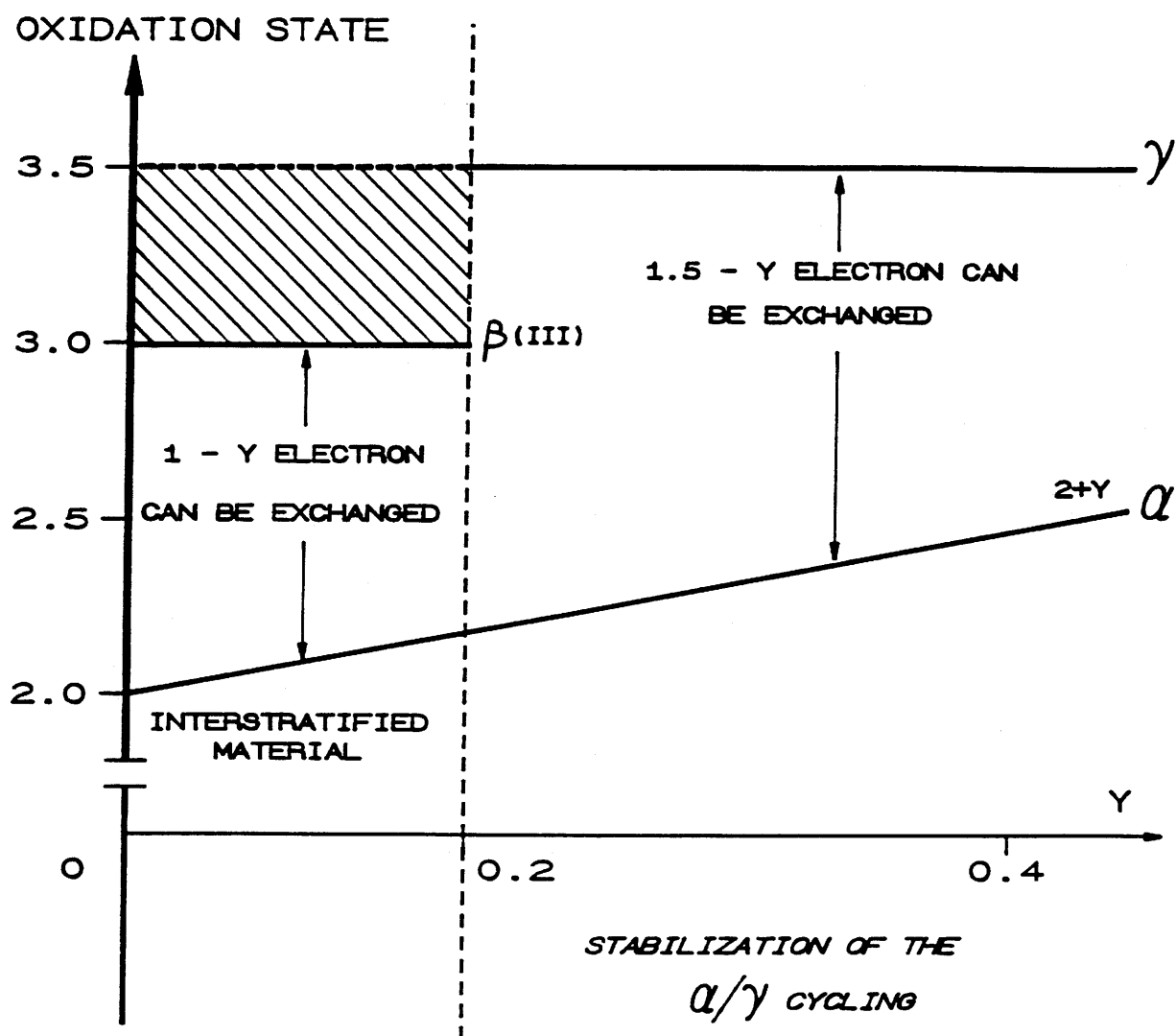


Fig. 4 Représentation schématique du nombre d'électrons théoriquement échangés en fonction du taux d'ions trivalents substituants lors du cyclage électrochimique.

La première partie de ce mémoire est donc consacrée à l'étude de la synthèse et de la caractérisation chimique et électrochimique des hydroxydes de nickel substitués au cobalt et à l'aluminium. Cette étude nous ayant conduit à évaluer les causes de l'instabilité des phases substituées au cobalt, la seconde partie traitera du phénomène de ségrégation du cobalt mis en évidence dans ces matériaux. Lorsqu'une telle démixtion intervient dans les phases mixtes, le cobalt apparaît sous la forme d'un oxyhydroxyde qui peut à son tour jouer un rôle dans l'amélioration de la conductivité électronique de l'électrode positive. La dernière partie est donc consacrée à une étude systématique des différents oxyhydroxydes de cobalt, et de leur emploi éventuel comme additif post-rapporté dans les électrodes de nickel.

Bibliographie

Introduction

- (1) F. Fauvarque, "L'Actualité chimique", Janvier-Février 1992
- (2) D. Linden, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", Mc Graw-Hill Book Cy, New-York 1984
- (3) H. Bode, K. Dehmelt et J. Witte, *Electrochim. Acta*, 11(8) (1966) 1079
- (4) R.A. Huggins, M. Wohlfahrt-Mehrens and L. Jörissen, *Mat. Res. Symp. Proc.*, 293, (1993) 57
- (5) R.A. Huggins, H. Prinz, M. Wohlfahrt-Mehrens, L. Jörissen and W. Witschel, *Solid State Ionics*, 70/71, (1994) 417
- (6) S. Le Bihan et M. Figlarz, *J. Cryst. Growth*, 13/14 (1972) 458
- (7) R.S. Mac Ewen, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 1782
- (8) S. Le Bihan, J. Guénot et M. Figlarz, *C.R. Acad. Sc. (Paris)* 270 (1970) 2131
- (9) W. Dennstedt et W. Löser, *Electrochim. Acta*, 16 (1971) 429
- (10) F. Fievet, Thèse Doctorat d'Etat, Paris VII (1980)
- (11) C. Faure, C. Delmas et M. Fouassier, *J. Power Sources*, 35 (1991) 279
- (12) S. Le Bihan et M. Figlarz, *Electrochim. Acta*, 18 (1971) 123

- (13) H. Bartl, H. Bode, G. Sterr et J. Witte, *Electrochim. Acta*, 16 (1971) 615
- (14) J.J. Braconnier, Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1983)
- (15) J.J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, M. Figlarz, R. Beaudouin et P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Minér.*, 21 (1984) 496
- (16) R. Barnard, C.F. Randell et F.L. Tye, *J. of Applied Electrochem.*, 10 (1980) 127
- (17) P. Oliva, J. Leornardi, J.F. Laurent, C. Delmas, J.J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet et A. de Guibert, *J. Power Sources*, 8 (1982) 229
- (18) C. Delmas, J.J. Braconnier, Y. Borthomieu et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 22 (1987) 741
- (19) C. Faure, C. Delmas et P. Willmann, *J. Power Sources*, 36 (1991) 497
- (20) C. Delmas, C. Faure et Y. Borthomieu, *J. Mater. Sc. and Eng.*, B13 (1992) 89
- (21) L. Demourgues-Guerlou et C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 713
- (22) T.J. Pinnavaia, *Science*, 220 (1983) 365
- (23) A. de Roy et J. P. Besse, *Solid State Ionics*, 35 (1989) 35
- (24) M.C. Gastuche, G. Brown et M.M. Mortland, *Clays Clay Miner.*, 7 (1967) 177
- (25) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 23 (1975) 369
- (26) S. Miyata et A. Okada, *Clays Clay Miner.*, 25 (1977) 14

- (27) A. de Roy, J. P. Besse et P. Bondot, *Mat. Res. Bull.*, 20 (1985) 1091

- (28) W.T. Reichle, *Solid State Ionics*, 22 (1986) 135

- (29) K. El Malki, A. de Roy et J. P. Besse, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 26 (1989) 339

- (30) G. Brown et M.C. Gastuche, *Clays Clay Miner.*, 7 (1967) 193

- (31) R. Allman, *Acta Cryst.*, B24 (1968) 972

- (32) H.F.W Taylor, *Miner. Mag.*, 39 (1973) 377

- (33) G.W. Brindley et S. Kikkawa, *Am. Mineral.*, 64 (1979) 836

PARTIE A

**ETUDES DES HYDROXYDES DE NICKEL
SUBSTITUES AU COBALT ET A L'ALUMINIUM**

CHAPITRE I

Synthèse et caractérisation

des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$

I-1) INTRODUCTION

L'étude du système ternaire nickel-cobalt-aluminium est nouvelle, et répond directement à la nécessité d'améliorer la stabilité électrochimique du couple α/γ , ainsi qu'il l'a été montré dans l'introduction générale. En revanche, chacun des systèmes binaires, nickel-cobalt et nickel-aluminium, a fait l'objet de nombreux travaux dans le passé. L'étude du système Ni/Co, développée ces dernières années dans ce laboratoire est à l'origine de nos travaux et nous nous y référerons fréquemment dans la suite de ce mémoire. L'étude du système Ni/Al est plus ancienne et n'est pas limitée au seul domaine des batteries à électrode de nickel. La phase $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$, connue sous le nom de takovite, existe à l'état naturel et appartient à la famille des hydroxydes doubles lamellaires (cf. Introduction Générale). La takovite, de la même manière que les phases homologues substituées au fer ou au cobalt, est isotype de l'hydrotalcite. Ce matériau a été également préparé par synthèse et caractérisé sur les plans structural et thermogravimétrique [1-3]. Récemment encore, le produit de sa pyrolyse, utilisé comme catalyseur dans l'industrie pétrolière, a été étudié en détail du fait de sa remarquable tenue thermo-mécanique [4]. Dans le domaine électrochimique, les travaux sont plus rares. Cependant, la préparation et la caractérisation structurale d'hydroxydes turbostratiques de nickel substitués à l'aluminium a été récemment étudiée au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides d'Amiens par A. Delahaye-Vidal et al. [5]. Ces travaux ont notamment permis de mettre en évidence la très bonne stabilité de la phase de type α en milieu électrolytique dans des conditions extrêmes (KOH 8M, 40°C).

Par analogie avec les systèmes précédemment étudiés (Ni-Fe, Ni-Co), deux voies de synthèse pouvaient être explorées pour préparer des phases de formule générale :

$\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25-t}\text{Al}_t(\text{OH})_2(\text{X})_{0.125}(\text{H}_2\text{O})_{0.50}$ ($0.03 \leq t \leq 0.22$, $\text{X} = \text{CO}_3, \text{SO}_4$). La voie "coprécipitation" permet d'obtenir la phase α , mal cristallisée mais présentant une bonne activité électrochimique [6-8]. La "voie chimie douce" conduit à la phase α^* , très bien cristallisée, mais présentant a priori de moins bonnes performances électrochimiques du fait d'une surface spécifique réduite [9,10]. Les deux types de synthèse sont donc utiles puisque conduisant à des matériaux aux propriétés complémentaires, permettant ainsi des caractérisations structurale et électrochimique complètes.

Dans le cas du système Ni-Co-Al, la voie chimie douce a dû être abandonnée. Il s'est révélé impossible de préparer des phases précurseurs $\text{NaNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($0.10 \leq t \leq 0.20$) pures. Une partie de l'aluminium se combine avec les ions sodium pour former la phase de symétrie orthorhombique $\beta\text{-NaAlO}_2$. Ce phénomène a également été observé lors de la synthèse de phases monosubstituées à l'aluminium $\text{NaNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.05 \leq y \leq 0.20$). En conséquence, la préparation des hydroxydes de nickel substitués au cobalt et à l'aluminium n'a pu être réalisée que par coprécipitation. Par ailleurs, afin de disposer d'éléments de comparaison avec les systèmes Ni-Fe et Ni-Co, des hydroxydes de nickel substitués uniquement à l'aluminium ont été préparés de la même manière, conduisant à des phases de formule générale : $\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y(\text{OH})_2(\text{X})_{y/2}(\text{H}_2\text{O})_{0.50}$ ($0.05 \leq y \leq 0.35$, $\text{X} = \text{CO}_3, \text{SO}_4$). De manière à simplifier la lecture de ce mémoire, toutes les phases étudiées seront désormais désignées de la façon suivante : $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) représentera la phase $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.20}(\text{OH})_2(\text{X})_{0.125}(\text{H}_2\text{O})_{0.50}$ ($\text{X} = \text{CO}_3, \text{SO}_4$), et α_{Al} ($y = 0.20$) la phase $\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.20}(\text{OH})_2(\text{X})_{0.10}(\text{H}_2\text{O})_{0.50}$ ($\text{X} = \text{CO}_3, \text{SO}_4$).

I-2) PREPARATION DES MATERIAUX

Différentes méthodes de coprécipitation ont été développées dans notre laboratoire [6,7]. Dans le cadre de nos travaux, une précipitation directe en deux étapes a été utilisée. Du nitrate de cobalt et du nitrate d'aluminium, ainsi que du sulfate de nickel sont dissous séparément dans de l'eau distillée. Une solution de H_2O_2 5M est ajoutée à la solution de sels de cobalt de façon à atteindre l'état trivalent. Toutefois, H_2O_2 ne

devenant oxydant vis-à-vis du cobalt divalent qu'à fort pH, l'oxydation du cobalt se produira en fait lors de la seconde étape, c'est-à-dire lorsque le mélange des trois solutions est ajoutée à une solution de soude 2M. Après une agitation de 15 heures, le précipité est récupéré par centrifugation, puis lavé et rincé à l'eau et à l'acétone, avant d'être étuvé à 50°C pendant 24 heures.

L'importance de certaines conditions de réaction doit être souligné.

(i) Ajouter les solutions de sels dans la soude et non le contraire permet de mener une précipitation à pH constant (pH = 13), et de réduire ainsi les inhomogénéités de composition.

(ii) Le pouvoir oxydant de H₂O₂ vis-à-vis du cobalt divalent augmentant avec le pH, il n'est pas nécessaire de contrôler celui-ci pendant la synthèse pour avoir une oxydation quantitative. L'oxydation et la précipitation s'effectuant simultanément, la formation de la phase β(II) due à une oxydation insuffisante du cobalt est ainsi évitée. De plus, avec cet oxydant, le nickel reste à l'état divalent.

(iii) L'addition des sels dans la soude ne doit pas être trop lente pour éviter la décomposition de H₂O₂. L'augmentation de la vitesse de précipitation se fait au détriment de la taille des particules du précipité. Cependant ici, cet effet est plus que compensé par la forte valeur de pH maintenue durant toute la précipitation, ainsi que par la durée de l'agitation.

Des hydroxydes de nickel substitués au cobalt et à l'aluminium, $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($0.03 \leq t \leq 0.22$), ont donc été préparés selon cette méthode. Ce sont tous des phases de type α , dont la couleur varie du vert sombre au vert clair à taux d'aluminium croissant. Des hydroxydes de nickel substitués uniquement à l'aluminium, α_{Al} ($0.05 \leq y \leq 0.35$), ont été préparés de la même manière. La structure de type α est obtenue pour des taux de substitution supérieurs ou égaux à 20%, confirmant ainsi les résultats de travaux antérieurs [4].

I-3) CARACTERISATION DES PHASES PRECIPITEES

I-3-1) Analyse chimique

Tous les matériaux préparés par coprécipitation ont été analysés par spectroscopie d'émission atomique au Laboratoire d'analyse élémentaire du CNRS à Vernaison. Les pourcentages massiques obtenus pour la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) sont reportés dans le Tableau A-I. Le carbone présent sous forme d'ions carbonate provient du dioxyde de carbone atmosphérique. Le soufre est présent sous forme d'ions sulfate. Seules des traces de sodium ont été détectées (provenant de la soude), confirmant ainsi l'efficacité du rinçage par centrifugation. Ces résultats nous permettent de proposer la formule suivante : $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.19}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.09}(\text{SO}_4)_{0.07}(\text{H}_2\text{O})_{0.90}$, qui peut être comparée avec la formule théorique : $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.19}(\text{OH})_2(\text{X})_{0.125}(\text{H}_2\text{O})_{0.50}$ ($\text{X} = \text{CO}_3, \text{SO}_4$). L'excès d'eau provient d'un séchage insuffisant, responsable de la présence de molécules d'eau adsorbées. De plus, un léger excès d'espèces anioniques est observé. Ces anions sont également vraisemblablement adsorbés à la surface de ce matériau très finement divisé.

Tableau A-I

Pourcentages massiques des éléments présents dans la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$).

Élément	Pourcentage massique
Ni	39.4
Co	3.4
Al	4.7
H	2.6
S	2.5
C	0.7
Na	0.4

D'autre part, le degré d'oxydation moyen des cations présents dans le feuillet a été déterminé par iodométrie. Le Tableau A-II présente pour chaque composition la valeur du degré d'oxydation expérimental, et celle calculée en supposant un degré d'oxydation II pour le nickel et III pour le cobalt. La bonne adéquation entre les deux valeurs pour toutes les compositions (t), indique qu'il n'y a pas eu modification des degrés d'oxydation du nickel et du cobalt au cours de la précipitation.

Tableau A-II

Comparaison des degrés d'oxydation moyens calculé et expérimental
pour les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$

Taux d'aluminium théorique (t)	Composition observée	Degré d'oxydation calculé	Degré d'oxydation observé
t = 0.030	Ni : 0.755 Co : 0.215 Al : 0.030	2.25	2.26
t = 0.050	Ni : 0.755 Co : 0.195 Al : 0.050	2.25	2.26
t = 0.100	Ni : 0.755 Co : 0.150 Al : 0.095	2.25	2.26
t = 0.150	Ni : 0.745 Co : 0.115 Al : 0.140	2.26	2.25
t = 0.200	Ni : 0.745 Co : 0.065 Al : 0.190	2.26	2.25
t = 0.220	Ni : 0.750 Co : 0.035 Al : 0.215	2.25	2.27

I-3-2) Etude par diffraction X

Le diagrammes de diffraction X (Cu K α) des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.10$ et $t = 0.20$) sont présentés sur la Fig. A-1. Les matériaux ayant été obtenus par précipitation sont mal cristallisés et conduisent à des diagrammes de diffraction X mal définis. La largeur des raies est intermédiaire entre celle obtenue pour les phases précipitées α_{Co} turbostratiques [6], et celle obtenue dans le cas des phases α'_{Co} qui présentaient au contraire un empilement ordonné le long de l'axe \bar{c} [7]. A mode de préparation équivalent, il semble donc que la présence d'aluminium conduise à des matériaux un peu mieux cristallisés. Ceci peut d'ailleurs être vérifiée sur la Fig. A-1 sur laquelle on observe un léger affinement des pics de diffraction à taux d'aluminium croissant. Cette amélioration est cependant insuffisante pour permettre une indexation rigoureuse. La distance interfeuillelet, déduite de la position du premier pic de diffraction ($d_{\text{inter.}} = 8.2 \text{ \AA}$) est intermédiaire entre celle observée pour la phase $\alpha_{\text{Co}}(\text{CO}_3)$ ($d_{\text{inter.}} = 7.8 \text{ \AA}$) [7], et celle observée pour la phase $\alpha_{\text{Co}}(\text{SO}_4)$ ($d_{\text{inter.}} = 9.1 \text{ \AA}$) [6]. Cette valeur vient confirmer les résultats de l'analyse élémentaire, qui a mis en évidence la présence simultanée d'ions carbonate et d'ions sulfate.

I-3-3) Etude par spectroscopie d'absorption infrarouge

Une étude systématique des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ a été menée par spectroscopie IR afin de préciser la nature des espèces adsorbées et intercalées. Un spectromètre Perkin-Elmer 983 a été utilisé sur un domaine de fréquence variant de 4000 à 180 cm^{-1} . Afin de s'affranchir des difficultés posées par les dispersants usuels (le nujol masque la vibration la plus intense des ions carbonate, l'hexachlorobutadiène ne permet d'avoir qu'une gamme de fréquence réduite, et KBr peut réagir avec le matériau étudié), les échantillons ont été simplement déposés sur une face de CsI, par évaporation d'un solvant volatil (CCl_4 ou acétone). Cette méthode a l'unique inconvénient d'accroître notablement le phénomène de diffusion, particulièrement sensible dans le cas de poudres finement broyées. La diffusion augmentant avec la fréquence du rayonnement incident, cela se traduit sur les spectres par une ligne de base d'allure parabolique.

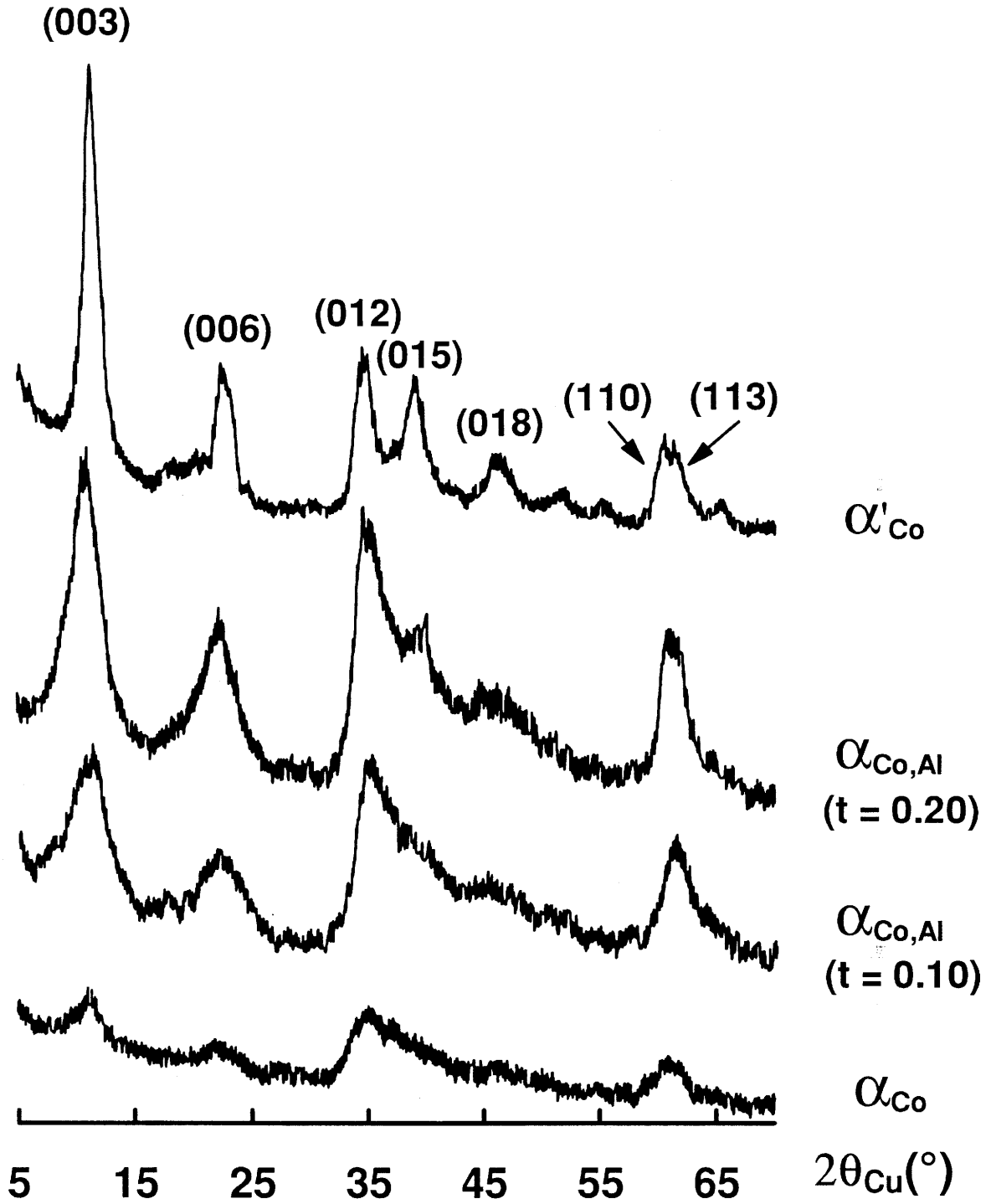


Fig. A-1 Diagrammes de diffraction X des phases $\alpha_{Co,Al}$ ($t = 0.10$, $t = 0.20$) comparés avec celui d'une phase α_{Co} turbostratique et celui d'une phase α'_{Co} présentant un empilement ordonné le long de l'axe \bar{c} .

Les spectres IR de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) et d'un hydroxyde de type $\beta(\text{II})$ sont présentés sur la Fig. A-2. Par rapport au spectre de la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni(OH)}_2$, le spectre de la phase α présente les caractéristiques suivantes :

- * deux bandes à 3350 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} respectivement dues aux vibrations de valence $\nu(\text{H}_2\text{O})$ et de déformation $\delta(\text{H}_2\text{O})$ des molécules d'eau,
- * une bande à 1360 cm^{-1} correspondant au mode de vibration ν_3 des ions carbonate,
- * une bande à 1090 cm^{-1} correspondant au mode de vibration ν_3 des ions sulfate,
- * un massif complexe situé entre 700 et 600 cm^{-1} , comprenant les bandes dues aux modes de vibration ν_4 des ions sulfate et carbonate, ainsi que la bande correspondant aux vibrations de déformation $\delta(\text{OH})$ des hydroxyles, déplacée vers les plus hautes fréquences, par rapport à la phase $\beta(\text{II})$,
- * une bande à 400 cm^{-1} correspondant au mode de vibration $\gamma(\text{OH})$, également déplacée vers les plus hautes fréquences.

La différence essentielle entre les deux spectres, rapportée par de nombreux auteurs, est la "disparition" du pic fin ($\nu(\text{OH})$) à 3650 cm^{-1} , remplacé par une bande plus large centrée à 3350 cm^{-1} ($\nu(\text{H}_2\text{O})$) [11-14]. Cette explication bien que correcte mérite d'être un peu plus détaillée. En effet, cette "disparition" est en fait le résultat conjoint d'un déplacement vers les plus basses fréquences et d'un élargissement de la bande $\nu(\text{OH})$, qui s'expliquent par l'établissement de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle des feuillets et des molécules d'eau. Le déplacement est dû à l'affaiblissement de la liaison O—H, et l'élargissement au plus large intervalle de distribution des fréquences de vibration, lorsque les groupes hydroxyle se trouvent associés. Ce phénomène n'apparaît pas clairement sur le spectre puisque les deux bandes sont à peu près superposées. En revanche dans le même temps, les deux bandes $\delta(\text{OH})$ et $\gamma(\text{OH})$, qui correspondent à des vibrations de déformation, sont déplacées en sens contraire vers les plus hautes fréquences.

D'autre part, l'affaiblissement de la liaison O—H renforce la liaison antagoniste Ni—O, dont la vibration d'élongation $\nu(\text{NiO})$ se trouve déplacée vers les plus hautes fréquences.

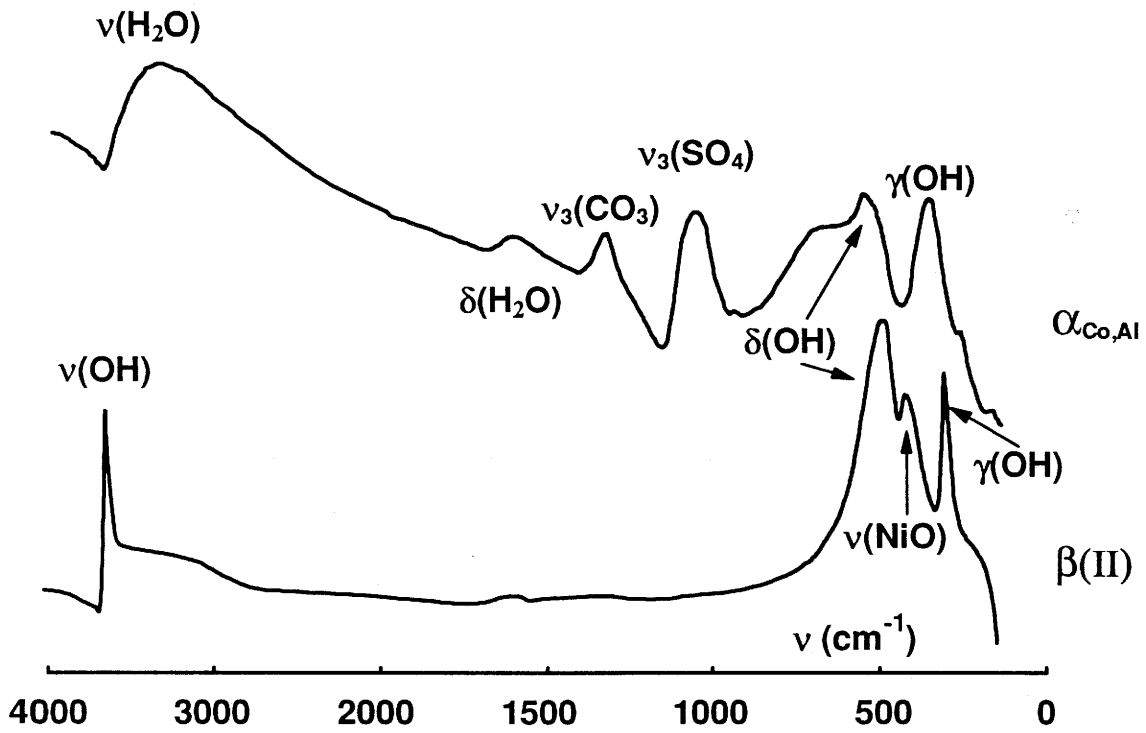


Fig. A-2 Spectres IR de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) et d'une phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

Cette bande est d'ailleurs fréquemment masquée dans le cas des phases de type α par la bande $\gamma(\text{OH})$. Ainsi que l'ont montré Figlarz et al., seuls les déplacements simultanés des bandes $\delta(\text{OH})$, $\gamma(\text{OH})$ et $\nu(\text{NiO})$ permettent de prouver l'établissement de liaisons hydrogène avec des molécules d'eau intercalées et non pas seulement adsorbées [13]. Ces molécules d'eau intercalaires assurent la cohésion de l'empilement des feuillets dans les hydroxydes doubles lamellaires.

D'autre part, ces hydroxydes contiennent des espèces anioniques telles que des ions carbonate ou sulfate qui viennent compenser les charges positives excédentaires apportées par les ions trivalents, et qui conduisent à des différences supplémentaires dans les spectres IR, par rapport à celui de la phase $\beta(\text{II})$.

- Les ions carbonate.

La bande à 1360 cm^{-1} correspond au mode de vibration ν_3 des ions carbonate dans la symétrie D_{3h} , c'est-à-dire non liés. En effet, dans le cas d'anion unidentate ou bidentate, il y a abaissement de la symétrie (C_{2v}) et éclatement des modes de vibration ν_3 et ν_4 , couplé à l'apparition du mode de vibration ν_1 . Toutefois ici, comme dans le cas des phases homologues au fer et au cobalt, la valeur de la fréquence est légèrement inférieure (1360 cm^{-1} au lieu de $1429\text{-}1492 \text{ cm}^{-1}$) à celle observée dans la calcite (CaCO_3), qui sert de matériau de référence [15]. Ceci correspond à un affaiblissement de la liaison C—O sans abaissement de symétrie, et peut s'expliquer par l'établissement de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau et les groupes hydroxyle voisins [14].

- Les ions sulfate.

La bande à 1090 cm^{-1} correspond au mode de vibration ν_3 des ions sulfate en symétrie T_d , c'est-à-dire non liés. En effet, dans le cas d'anions unidentates, il y a abaissement de symétrie (C_{3v}) et éclatement de la bande ν_3 en deux bandes à 1120 cm^{-1} et 1040 cm^{-1} et dans le cas d'anions bidentates, abaissement de symétrie (C_{2v}) et éclatement de la bande ν_3 en trois bandes à 1170 , 1105 et 1050 cm^{-1} [15]. Contrairement aux ions carbonate, la valeur de la fréquence de la bande ν_3 est en accord avec celle observée pour un ion libre. Ceci laisse supposer l'absence de liaisons hydrogène, ou de façon plus réaliste, la présence de plus faibles liaisons hydrogène établies avec les molécules d'eau et les groupes hydroxyle.

I-4) CARACTERISATION DES MATERIAUX APRES VIEILLISSEMENT

I-4-1) Etude par diffraction X

De façon à tester la stabilité chimique des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ en milieu électrolytique, tous les matériaux préparés par coprécipitation ont été soumis à des séjours d'une semaine et d'un mois dans KOH 5M. L'évolution des diagrammes de diffraction X pour la composition $t = 0.10$ est représentée sur la Fig. A-3. Plusieurs points méritent d'être évoqués.

Avant tout, il apparaît clairement que la structure de type α est parfaitement conservée au cours du vieillissement, et ceci est vérifié quelle que soit la composition. Cela démontre que les ions trivalents substituants demeurent dans le feuillet nickel. Ce résultat est confirmé dans le Tableau A-III, par les résultats de l'analyse des éléments présents dans la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) avant et après le test de vieillissement.

Tableau A-III

Comparaison des pourcentages massiques des éléments présents dans la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) avant et après vieillissement d'un mois dans KOH 5M

Elément	Pourcentage massique	
	Précipité brut	Matériau vieilli 1 mois
Ni	39.4	38.2
Al	4.7	4.9
Co	3.4	3.2
H	2.6	3.3
C	0.7	2.3
S	2.5	< 0.2
Na	0.4	< 0.01

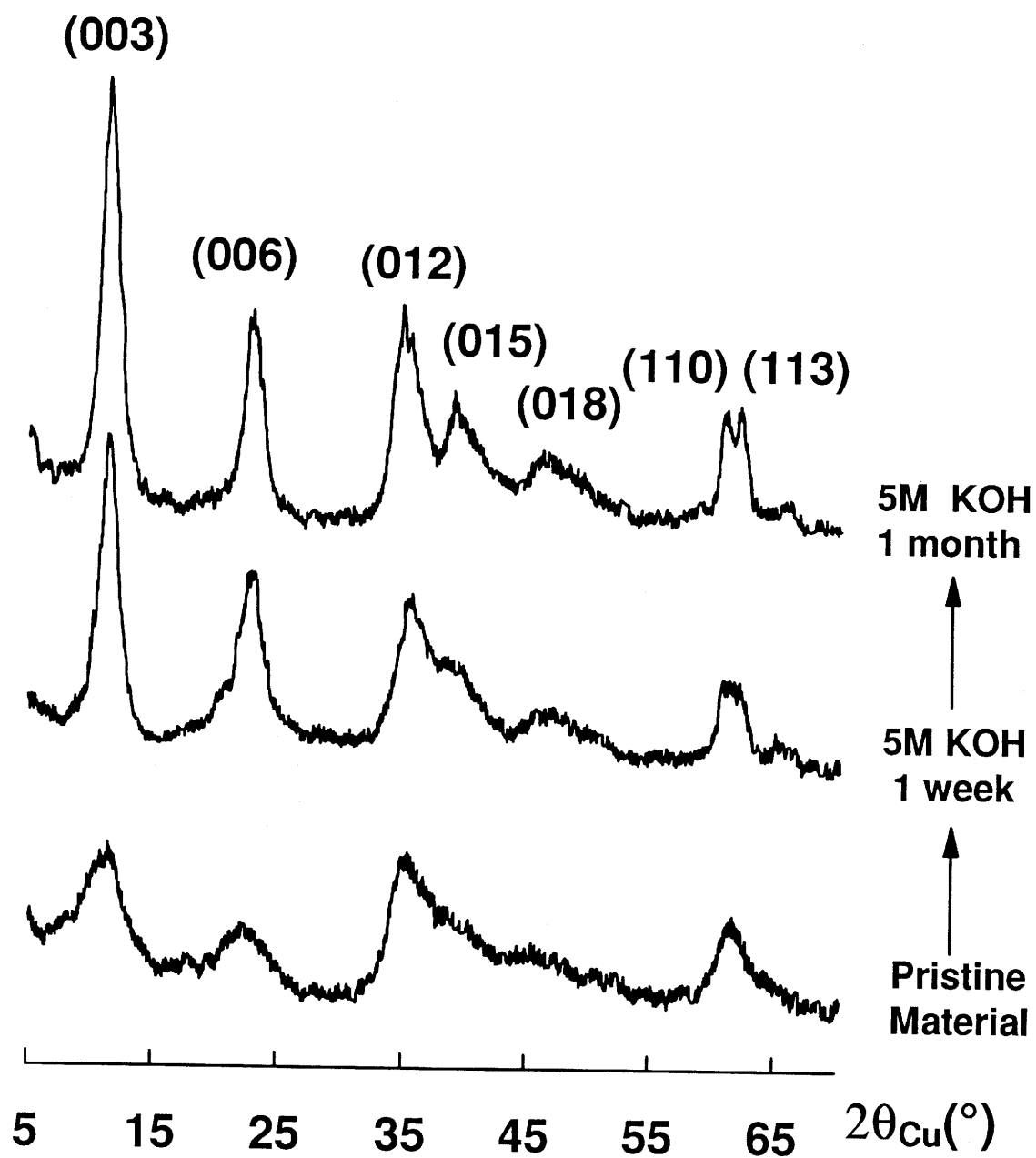


Fig. A-3 Diagrammes de diffraction X de la phase $\alpha_{\text{Co}_3\text{Al}}$ ($t = 0.10$), et des phases obtenues après vieillissement d'une semaine et d'un mois dans KOH 5M.

De plus, la série des trois diagrammes montre une amélioration spectaculaire de la largeur des pics de diffraction en fonction du temps de séjour dans la potasse concentrée. La meilleure qualité des diagrammes de diffraction X nous autorise d'ailleurs à mener une indexation dans le système rhomboédrique. Une comparaison des distances interréticulaires observées et calculées pour une maille hexagonale est donnée dans le tableau A-IV.

Tableau A-IV

Comparaison des distances interréticulaires observées et calculées pour la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) après vieillissement d'un mois dans KOH 5M.

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	(h k l)
7.70	7.700	0 0 3
3.85	3.850	0 0 6
	2.616	1 0 1
2.57	2.567	0 1 2
	2.396	1 0 4
2.28	2.287	0 1 5
	2.058	1 0 7
1.93	1.945	0 1 8
	1.736	1 0 10
	1.642	0 1 11
1.52	1.520	1 1 0
1.49	1.491	1 1 3

Pour une telle maille, deux types d'empilement peuvent être envisagés : ABBCCA (type P3) ou ABCABC (type O3) (voir Fig. A-4). Des travaux antérieurs menés sur des phases du type $A_x\text{MO}_2$ ont montré que le rapport des intensités des raies de diffraction (015) et (104) permettaient de trancher en faveur de l'un ou l'autre des empilements [16]. La raie (015) étant seule présente, les atomes d'oxygène des feuillets forment donc un empilement ABBCCA (type P3). Ce résultat est d'ailleurs conforme à ceux obtenus dans les phases homologues substituées au cobalt et au fer [7,8].

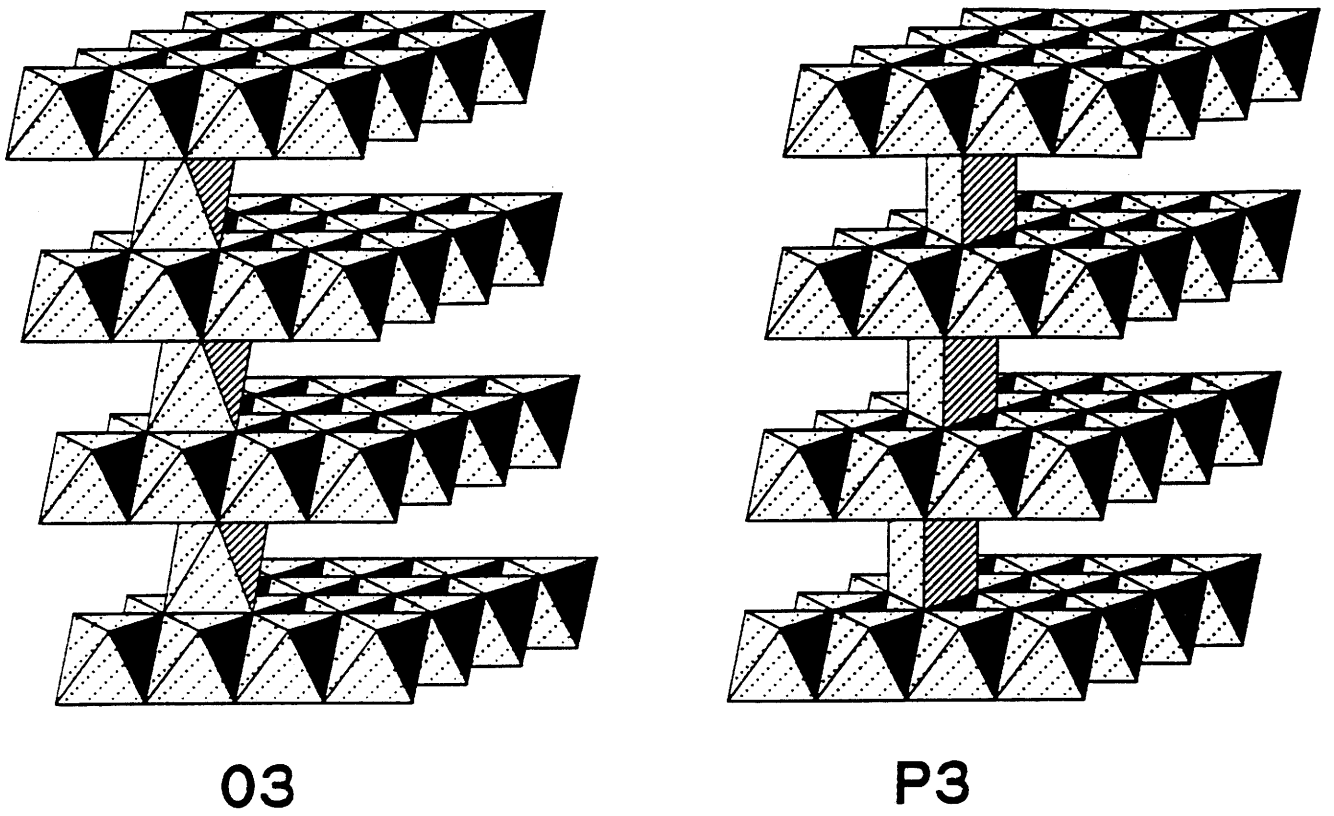


Fig. A-4 Représentation schématique des empilements O3 et P3.

Remarque : Dans le cas d'un empilement de type O3 (ABCABC), le site interfeuillet est un octaèdre qui partage deux fois trois arêtes avec les octaèdres des feuillets voisins (Fig. A-5). Le centre de cet octaèdre est la position la plus favorable sur le plan énergétique pour un cation intercalé, et la structure parfaitement centro-symétrique doit alors être décrite dans le groupe $R\bar{3}m$. En effet, l'ensemble des positions correspondant à chaque type d'atome (A, M, O) est parfaitement déterminé à partir d'une seule position générique (cation M en (0, 0, 0), cation A en (0, 0, 1/2) et atome d'oxygène en (0, 0, 1/2 + z)).

Dans le cas d'un empilement de type P3, l'espace interfeuillet est constitué de sites prismatiques. Il y a deux prismes interfeuillets par octaèdre du feuillet, mais les répulsions à travers les faces communes des prismes ne permettent aux ions intercalés d'occuper qu'un site sur deux. De plus, chaque site prismatique partage une face avec l'octaèdre d'un feuillet et une arête avec chacun des trois octaèdres de l'autre feuillet. En conséquence, le centre du prisme n'est pas la position la plus énergétiquement favorable, du fait des répulsions plus fortes existant avec le cation situé dans l'octaèdre partageant une face commune. L'ion intercalé (A) aura donc tendance à s'écarter de cette position pour se rapprocher de la face du prisme où les répulsions A-M seront minimisées (Fig. A-5). De même, les atomes d'oxygène seront écartés de leurs positions idéales, et ce de manière antagoniste, selon qu'ils appartiennent à un octaèdre partageant une face ou trois arêtes avec le site interfeuillet.

Pour un empilement de type P3, deux groupes d'espace sont proposés dans la littérature : $R3m$ et $R\bar{3}m$. Une représentation schématique d'une maille correspondant à une phase de type A_xMO_2 est représentée sur la Fig. A-6, les positions atomiques étant générées dans chacun des deux groupes d'espace possibles. Si le cation alcalin était parfaitement situé au centre du site prismatique interfeuillet, l'ensemble des positions atomiques pourrait être complètement généré dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ à partir d'une position particulière pour chaque type d'atomes (A, M, O). Or, du fait des interactions antisymétriques avec les cations du feuillet, la centro-symétrie n'est pas vérifiée, et les positions atomiques du cation A et des atomes d'oxygène ne peuvent pas être déterminées dans le groupe d'espace, à partir d'une seule position générique (Fig. A-6).

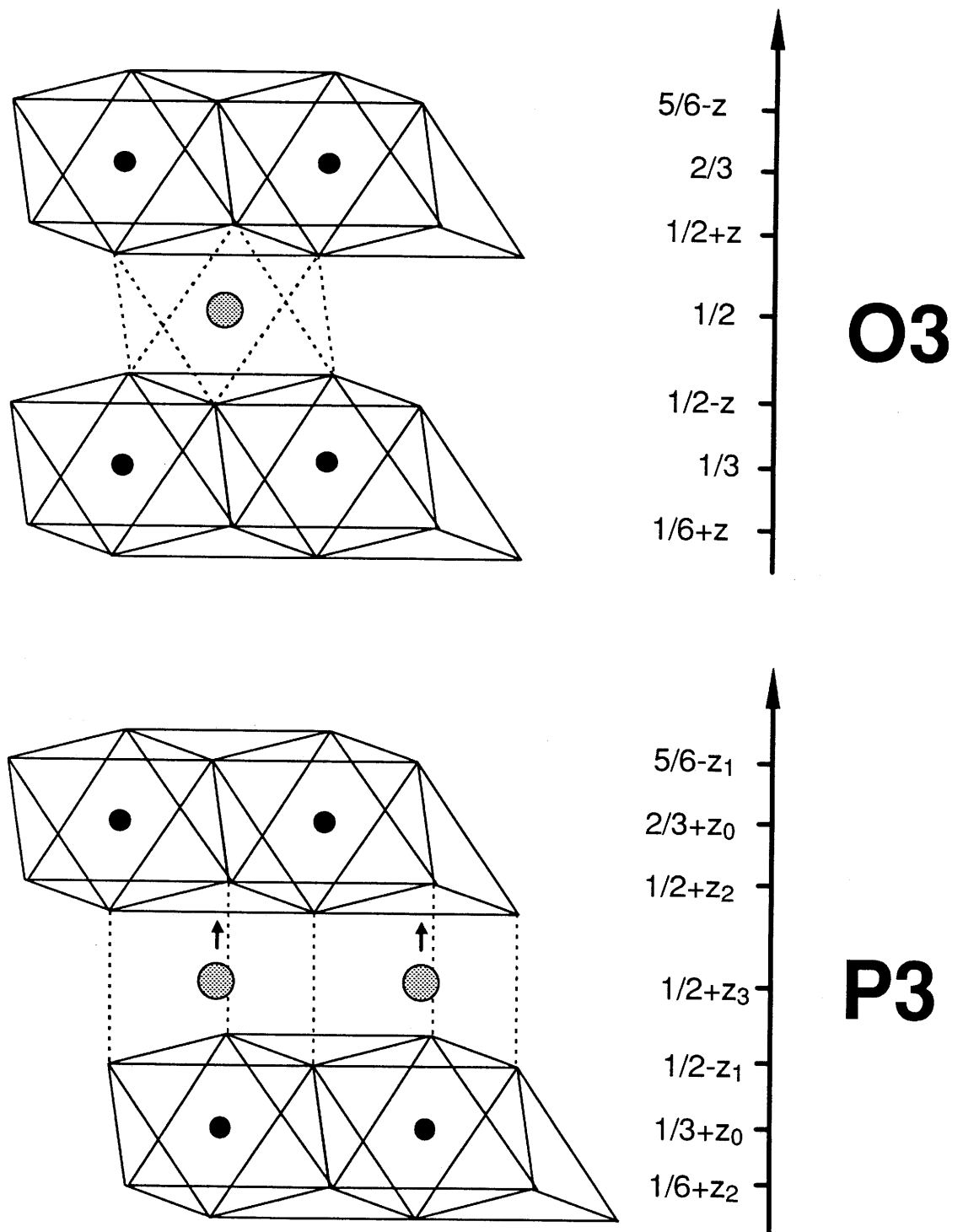


Fig. A-5 Comparaison de la position d'un ion intercalé (A) dans un site octaédrique (empilement de type O3) et dans un site prismatique (empilement de type P3).

Groupe d'espace : $R\bar{3}m$ (axes hexagonaux)

Paramètres de maille : $a = 2.829 \text{ \AA}$

$c = 21.10 \text{ \AA}$

Positions atomiques : $M(0, 0, z_0)$

$O_1(0, 0, 1/2-z_1)$

$O_2(0, 0, 1/2+z_2)$

$A(0, 0, 1/2+z_3)$

36

Groupe d'espace : $R\bar{3}m$ (axes hexagonaux)

Paramètres de maille : $a = 2.829 \text{ \AA}$

$c = 21.10 \text{ \AA}$

Positions atomiques : $M(0, 0, 0)$

$O(0, 0, 1/2-z)$

($z = 0.12$)

$A(0, 0, 1/2)$

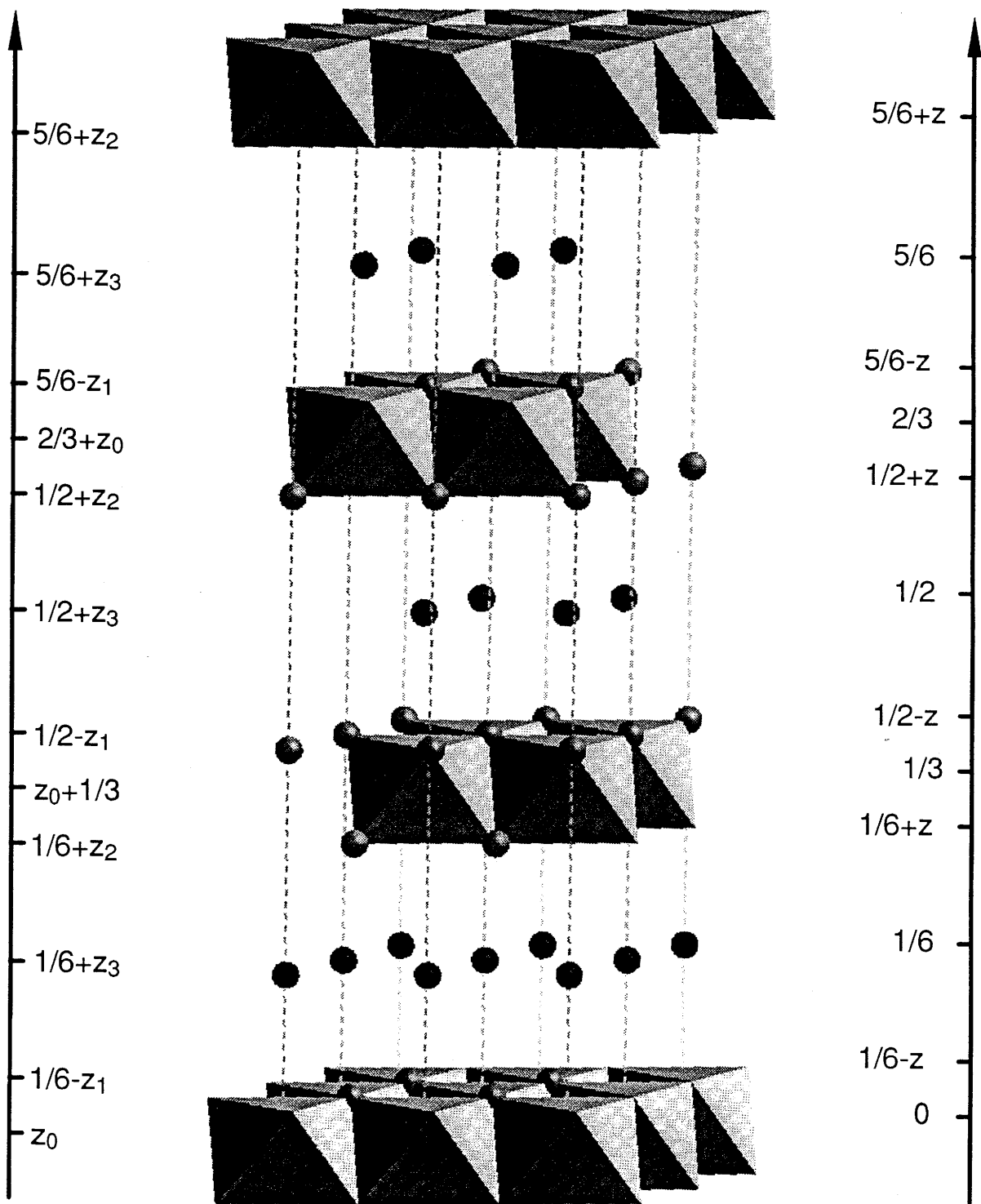


Fig. A-6 Représentation schématique d'une maille ($2a \times 2b \times 2c$) correspondant à une phase de type A_xMO_2 avec des positions atomiques générées dans les groupes d'espace $R\bar{3}m$ et $R\bar{3}m$.

En revanche, dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$, les positions atomiques des atomes d'oxygène peuvent être générées à partir de deux positions particulières indépendantes (Fig. A-5). De même, les positions atomiques du cation du feuillet et du cation intercalé peuvent être décrites de manière parfaitement indépendante.

Ce résultat empirique ($O3 \leftrightarrow R\bar{3}m$, $P3 \leftrightarrow R3m$) est vérifié dans le cas de toutes les phases lamellaires de type A_xMO_2 étudiées au laboratoire. La seule exception relevée correspond au cas où le site prismatique est inoccupé (cf. § IV-6-1).

Les paramètres de maille déterminés dans le système hexagonal sont $a = 3.04 \text{ \AA}$ et $c = 23.10 \text{ \AA}$. La distance intrafeuillet (métal-métal) est égale au paramètre a et se déduit directement de la position de la raie (110), tandis que la distance interfeuillet ($c/3 = 7.70 \text{ \AA}$) se déduit de la position de la raie (003). Il est impossible d'effectuer la moindre corrélation entre les paramètres de maille et la composition (t). Le paramètre a est certes plus faible que dans la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ($a = 3.13 \text{ \AA}$) du fait de la substitution d'ions trivalents plus petits que le nickel divalent. Toutefois, l'aluminium et le cobalt ayant des rayons ioniques similaires ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0.530 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{3+}} = 0.525 \text{ \AA}$) il est bien sûr impossible d'observer une évolution du paramètre a en fonction de (t) [17]. Enfin, les raies (00 l) ne sont pas seulement plus étroites mais également déplacées vers les plus grands angles, traduisant une diminution de la distance interfeuillet de 8.2 à 7.7 \AA . Ces deux évolutions peuvent être expliquées par un échange sulfate/carbonate ainsi que le suggère l'analyse élémentaire (Tableau A-III). Un tel échange entraîne en effet une diminution de la distance interfeuillet, ainsi qu'un relâchement des contraintes, et donc, une amélioration de l'ordre cristallographique.

I-4-2) Etude par spectroscopie d'absorption infrarouge

Les spectres IR de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) avant et après vieillissement en milieu potassique concentré, sont représentés sur la Fig. A-7. Ils confirment que la structure α est conservée, puisqu'aucun pic fin dû à la présence d'ions hydroxyle libres n'apparaît à 3650 cm^{-1} .

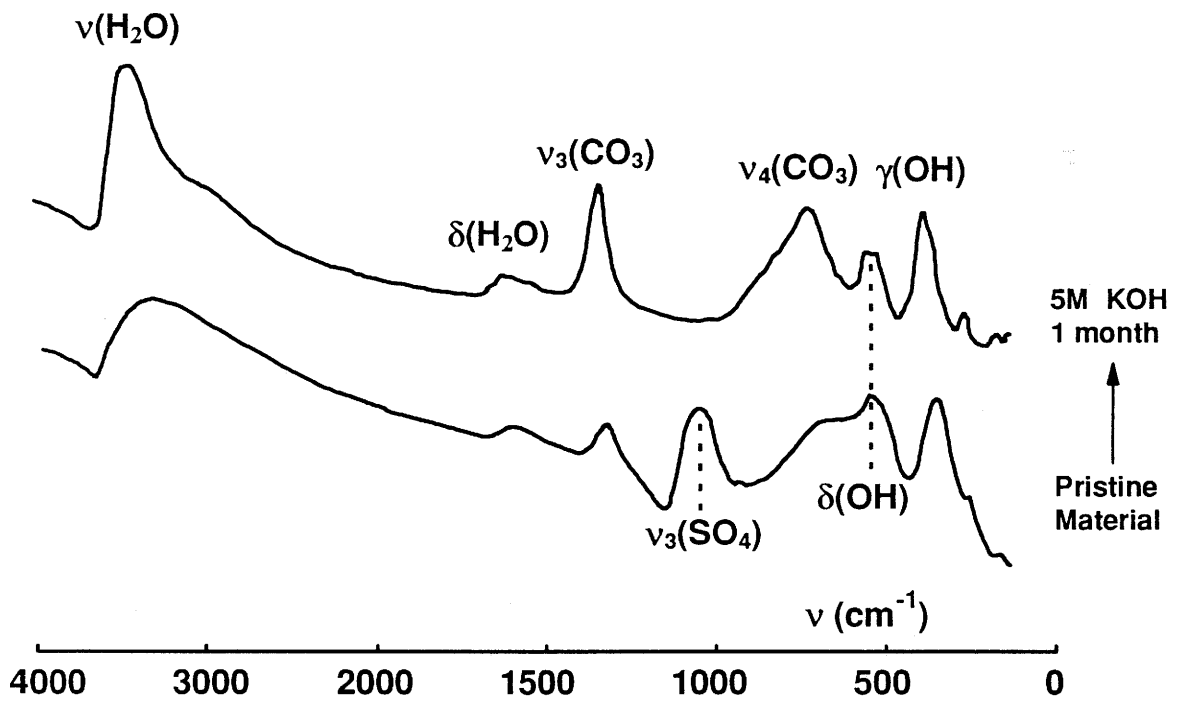


Fig. A-7 Spectres IR de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) avant et après séjour d'un mois dans KOH 5M.

Ensuite, il y a simultanément une augmentation de l'intensité de la bande ν_3 des ions carbonate à 1360 cm^{-1} , et disparition de la bande des ions sulfate à 1090 cm^{-1} . Ceci confirme donc totalement l'échange sulfate/carbonate durant le vieillissement. La disparition des bandes ν_3 et ν_4 des ions sulfate s'accompagne d'autres modifications sur les spectres. Il y a d'abord un affinement très net des bandes $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{H}_2\text{O})$ à 3360 cm^{-1} . Les liaisons hydrogène n'étant plus établies qu'avec une seule espèce anionique, il y a une réduction du domaine de distribution des fréquences de vibration des liaisons O—H. Cet affinement permet de surcroît de rendre visible un épaulement à 3000 cm^{-1} , qui est attribué selon certains auteurs aux vibrations d'élongation de groupes hydroxyle liés par liaison hydrogène aux ions carbonate intercalés [18-20]. Cet épaulement est davantage visible sur des matériaux bien cristallisés obtenus par chimie douce [14]. Enfin, la disparition de la bande ν_4 des ions sulfate à 610 cm^{-1} , permet de distinguer dans le massif complexe situé entre 700 et 550 cm^{-1} , la bande ν_4 des ions carbonate à 720 cm^{-1} , ainsi que la bande $\delta(\text{OH})$ à 570 cm^{-1} .

Cette réaction d'échange sulfate/carbonate est en accord avec la sélectivité des espèces anioniques intercalaires proposée par Mendiboure et al. : $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$, qui peut s'expliquer en termes de taille et de force de liaison [21]. En effet, les anions sont faiblement liés dans les hydroxydes doubles lamellaires, et par conséquent, l'échange anionique interviendra pour former la phase la plus stable [22]. Il est donc évident qu'une configuration sera d'autant plus privilégiée que les anions intercalés auront une taille et une forme la plus proche de celles des molécules d'eau, de façon à minimiser les contraintes. L'intercalation d'ions carbonate, plans et parallèles aux feuillettes est donc énergétiquement plus favorable que celle d'ions sulfate, tétraédriques et plus gros (4.5 \AA) que les molécules d'eau. En outre, comme l'a montré l'étude IR, les ions carbonate sont bien plus étroitement associés au réseau de liaisons hydrogène. Par conséquent, placés dans un milieu favorable aux transports ioniques (KOH concentrée), les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ précipitées évoluent spontanément pour donner un matériau isotype de l'hydrotalcite, avec une formule générale s'approchant de la formule théorique suivante : $\text{Ni}_6\text{Co}_{2-8t}\text{Al}_{8t}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$ ($0.03 \leq t \leq 0.22$).

Cette composition idéale pourrait être atteinte en prolongeant les tests de vieillissement à chaud, et en milieu potassique plus concentré; de façon à accroître la taille des particules, et réduire ainsi la quantité de molécules d'eau et d'anions adsorbés.

I-4-3) Etude par microscopie électronique à balayage

La caractérisation structurale des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ s'est avérée difficile du fait de l'impossibilité de disposer de matériaux très bien cristallisés. La caractérisation texturale se révèle au moins aussi difficile, la taille des particules se trouvant à la limite de résolution des instruments actuels. Les enseignements d'une étude texturale sont pourtant utiles, car complémentaires de ceux d'une étude structurale. En effet, il est possible à partir de l'examen de la morphologie et de la texture des matériaux, de déduire les mécanismes réactionnels mis en jeu lors des tests de vieillissement, et de préciser par exemple si une réaction s'effectue à l'état solide ou via la solution.

Lors de travaux précédents sur les hydroxydes de nickel se présentant sous la forme de matériaux très divisés (α turbostratique, $\beta(\text{II})$ mal cristallisé), des études de microscopie électronique à transmission ont pu être réalisées en collaboration avec A. Delahaye-Vidal et M. Figlarz [23,24]. Cette technique se révélant en fait comme la seule utilisable avec ce genre de matériaux, n'était pas sans poser de réelles difficultés, notamment sur le plan de la dispersion des particules avant observation.

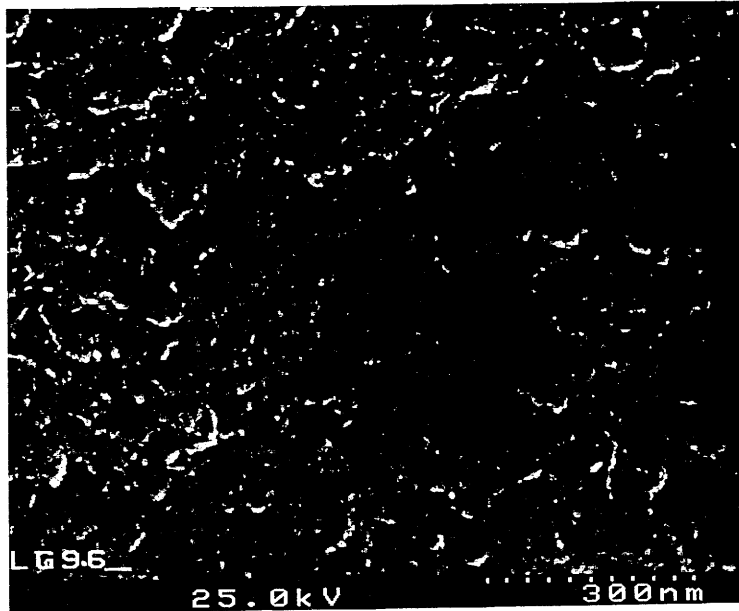
Au cours de nos travaux, un nouveau type de matériel performant a pu être utilisé dans le cadre d'une collaboration avec G. Nabias au Laboratoire des Matériaux et Procédés Membranaires de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. Le microscope électronique à balayage à effet de champ permet en effet de combiner la souplesse d'utilisation d'un microscope à balayage classique, à une résolution jusqu'à présent réservée aux seuls microscopes électroniques à transmission. Cette technique a pu être utilisée pour mettre en évidence le mécanisme présidant aux modifications structurales des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ lors des tests de vieillissement.

Les clichés ($\times 100000$) réalisés sur les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.10$) et ($t = 0.20$), avant et après séjour d'un mois en milieu potassique concentré (KOH 5M), sont

présentés sur les Fig. A-8 et A-9. Pour les deux compositions, les matériaux de départ sont constitués de particules sans forme définie, et de taille ($\leq 100 \text{ \AA}$) se situant à la limite de la résolution de l'appareil.

Après séjour d'un mois en milieu KOH 5M à température ambiante, la taille des particules a augmenté de manière significative. Celles-ci se présentent désormais sous la forme de plaquettes hexagonales bien définies de 600-800 \AA de diamètre sur 100-150 \AA d'épaisseur. Ces dimensions sont sensiblement supérieures à celles trouvées par la formule de Scherrer à partir des diagrammes de diffraction X ($100 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$), ce qui prouve que les particules ne sont pas monolithes, ou bien qu'il y a une large distribution de la taille des particules.

Ces clichés permettent donc de prouver que l'affinement des raies de diffraction X observé lors du vieillissement des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ en milieu alcalin est dû à une croissance des particules. De plus, la différence de texture observée sur ces phases avant et après le test montre que la réaction s'effectue via la solution, et implique donc une étape de dissolution locale de l'hydroxyde de nickel. La réprécipitation se fait cependant de façon homogène, puisque l'on n'observe qu'un seul type de particules sur les clichés après le vieillissement.

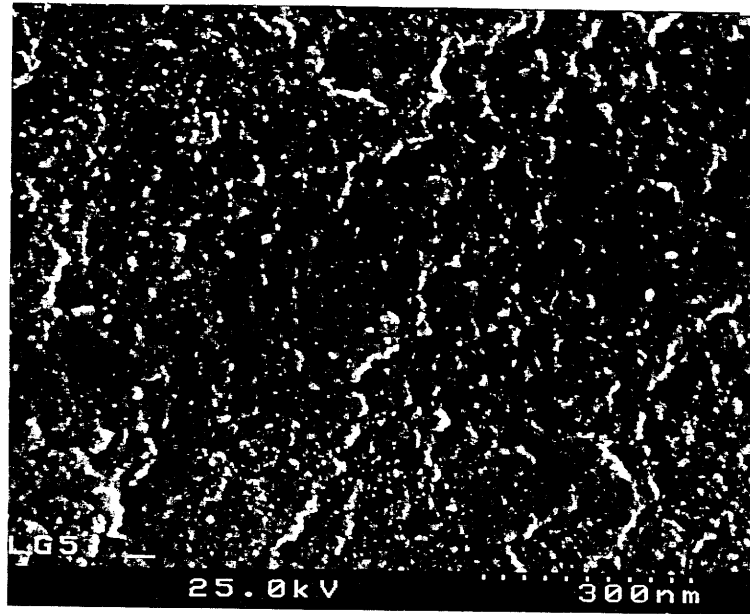


(a)

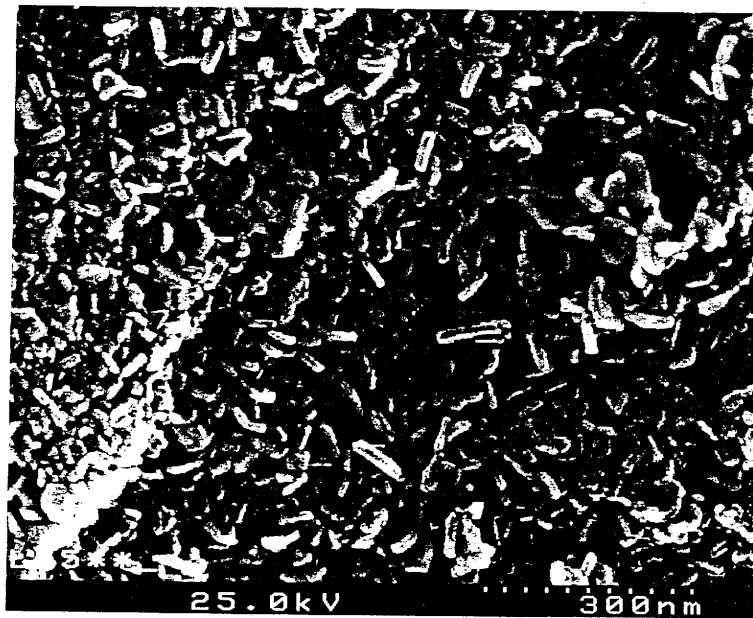


(b)

Fig. A-8 Clichés de microscopie électronique à balayage de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.10$) avant (a) et après (b) séjour d'un mois en milieu KOH 5M.



(a)



(b)

Fig. A-9 Clichés de microscopie électronique à balayage de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) avant (a) et après (b) séjour d'un mois en milieu KOH 5M.

I-5) CYCLAGE CHIMIQUE

Toutes les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ préparées par coprécipitation ont été cyclées chimiquement. Cette technique permet de simuler ex-situ leur comportement en tant que matériau d'électrode positive dans la cellule électrochimique. Elle a l'avantage de permettre d'isoler les phases oxydées et réduites, et donc de les caractériser de manière aisée.

I-5-1) Mode opératoire

Le cyclage chimique comprend deux étapes, correspondant à la charge et à la décharge de l'accumulateur :

- une oxydation de α en γ .

1 g d'hydroxyde est introduit dans 200 ml d'une solution oxydante (KOH 4M, NaClO 0.8M). Après agitation de la solution pendant 15 h, l'oxyhydroxyde (noté $\gamma_{\text{Co,Al}}$), de couleur noire, est récupéré par filtration, puis séché à 50°C.

- une réduction de γ en α .

1 g d'oxyhydroxyde est mis en suspension dans 100 ml d'eau distillée. 50 ml d' H_2O_2 0.5M sont ajoutés goutte-à-goutte, de façon à éviter une réaction violente. Après une agitation de 15 h, la phase réduite (notée $\alpha^{\text{R}}_{\text{Co,Al}}$) est récupérée par filtration, rincée à l'eau distillée et étuvée à 50°C.

I-5-2) Caractérisation des phases $\gamma_{\text{Co,Al}}$

Les caractérisations usuelles des phases $\gamma_{\text{Co,Al}}$ se sont révélées problématiques, du fait de leur instabilité à l'air. En raison de leur très fort caractère oxydant (voir Chapitre II), ces matériaux ont tendance à être réduits spontanément au moindre contact avec l'eau ou au contact prolongé avec l'air.

Pour mener à bien l'analyse structurale qui suit, les phases $\gamma_{\text{Co,Al}}$ ont été obtenues à partir de phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ soumise à un séjour préalable de 1 semaine dans la potasse concentrée, de façon à conserver un bon degré de cristallisation après oxydation. Les diagrammes de diffraction X des phases $\gamma_{\text{Co,Al}}$ et $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.15$) sont présentés sur la Fig. A-10. Le diagramme de l'oxyhydroxyde a été indexé dans le système hexagonal, comme dans le cas des phases homologues au fer et au cobalt. Les distances interréticulaires observées et calculées dans une maille hexagonale, sont reportées dans le Tableau A-V.

Tableau A-V

Comparaison des distances interréticulaires observées et calculées
pour la phase $\gamma_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$).

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	(h k l)
7.01	7.010	0 0 3
3.51	3.505	0 0 6
	2.409	1 0 1
2.38	2.363	0 1 2
	2.202	1 0 4
2.10	2.101	0 1 5
	1.887	1 0 7
1.79	1.782	0 1 8
	1.589	1 0 10
1.40	1.400	1 1 0
1.38	1.373	1 1 3

La distance interfeuillelet vaut 7.0 Å. La contraction de l'espace interfeuillelet est imputable d'une part au moindre encombrement des espèces intercalées (cations à la place d'anions), d'autre part à l'attraction exercée par ces cations sur les groupes hydroxyle partiellement déprotonés.

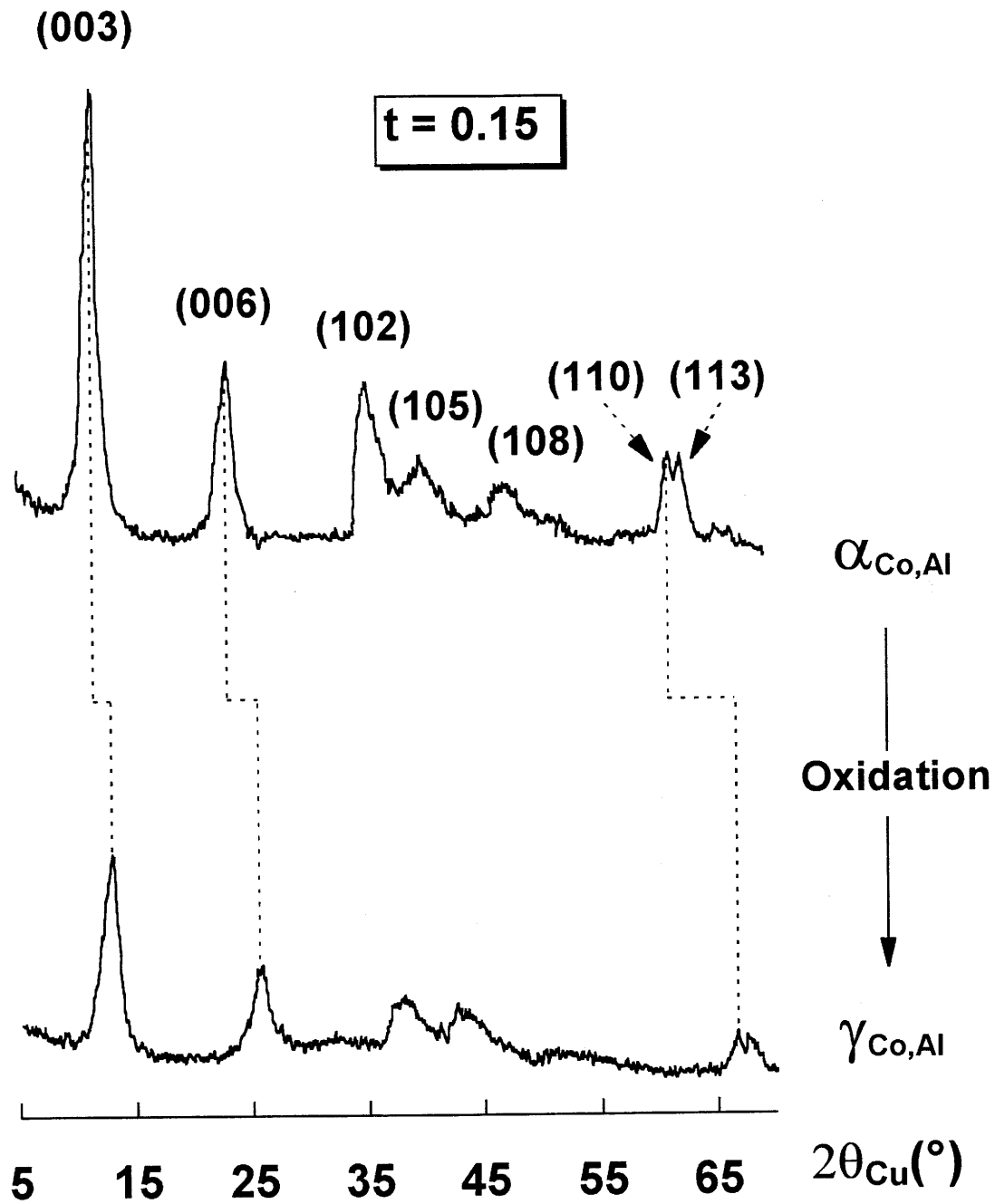


Fig. A-10 Diagrammes de diffraction X de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.15$) et de la phase $\gamma_{\text{Co,Al}}$ correspondante obtenue par oxydation chimique.

Note : de façon à faciliter l'analyse du diagramme de diffraction X de la phase γ , la phase α initiale a subi un prétraitement d'une semaine dans KOH 5M.

La distance intrafeuillelet diminue également ($d_{\text{intra}} = 2.8 \text{ \AA}$) du fait de la diminution du rayon ionique du nickel lors de son passage aux degrés d'oxydation supérieurs. D'après la remarque déjà utilisée pour les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$, les atomes d'oxygène forment également un empilement de type ABBCCA (type P3).

Les différents échanges ioniques intervenant lors de l'oxydation de la phase α en γ sont résumés de manière schématique sur la Fig. A-11. Devant l'impossibilité de rincer ces matériaux, il devenait exclu de pouvoir mener une analyse chimique, ainsi qu'une détermination du degré d'oxydation.

I-5-3) Caractérisation des phases $\alpha^{\text{R}}_{\text{Co,Al}}$

La réduction des oxyhydroxydes en hydroxydes, décelable au changement de couleur noir/vert, est quasiment instantanée. Le temps d'agitation (15 h) permet seulement une homogénéisation du matériau final, notamment au niveau de la nature des espèces anioniques intercalées.

Les diagrammes de diffraction X des phases de départ ($\alpha_{\text{Co,Al}}$), de la phase réduite ($\alpha^{\text{R}}_{\text{Co,Al}}$), et de ce même matériau après séjour d'une semaine dans KOH 5M ($\alpha^{\text{R}'}_{\text{Co,Al}}$) sont représentés sur la Fig. A-12. Le dernier diagramme permet de montrer que la phase obtenue après cyclage chimique est bien identique à la phase de départ, et qu'il n'y a pas eu par exemple départ de tout ou partie des ions trivalents substituants, auquel cas une phase interstratifiée ou une phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ eût été obtenue. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans le cas d'hydroxydes de nickel substitués au chrome(III). Quant au diagramme de la phase $\alpha^{\text{R}}_{\text{Co,Al}}$, il présente une évolution comparable à celle observée lors des tests de vieillissement d'une semaine dans KOH 5M, avec notamment une diminution de la largeur des raies (00 l) et (10 l), et un déplacement vers les grands angles des raies (00 l). Ce dernier point s'explique aisément. En effet, lors de la réduction, les cations alcalins (K^+ , Na^+) sont remplacés par les seules espèces anioniques présentes dans le milieu réactionnel, à savoir des ions hydroxyle et carbonate.

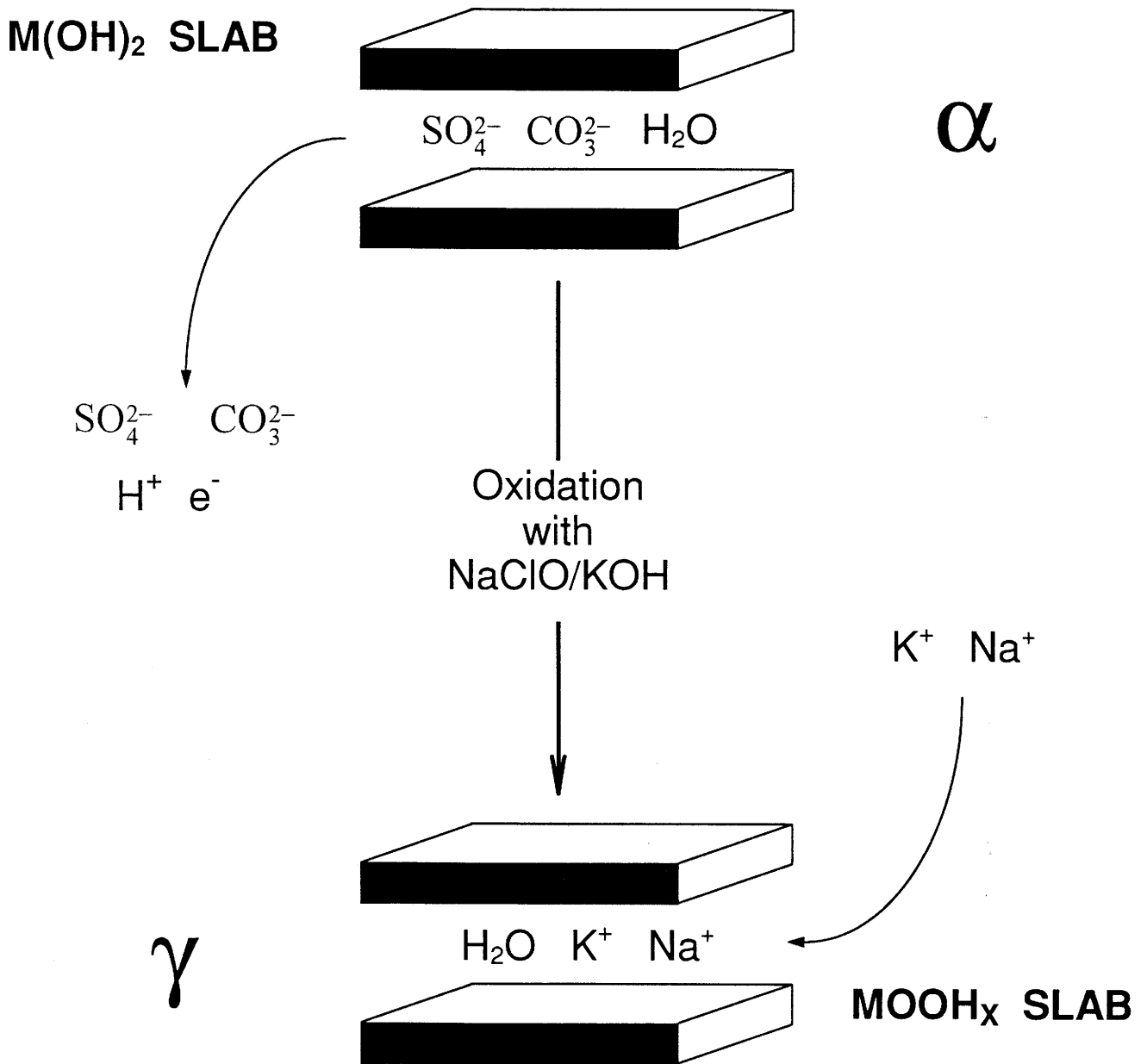


Fig. A-11 Représentation schématique des échanges ioniques lors de l'oxydation chimique d'une phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ en phase $\gamma_{\text{Co,Al}}$.

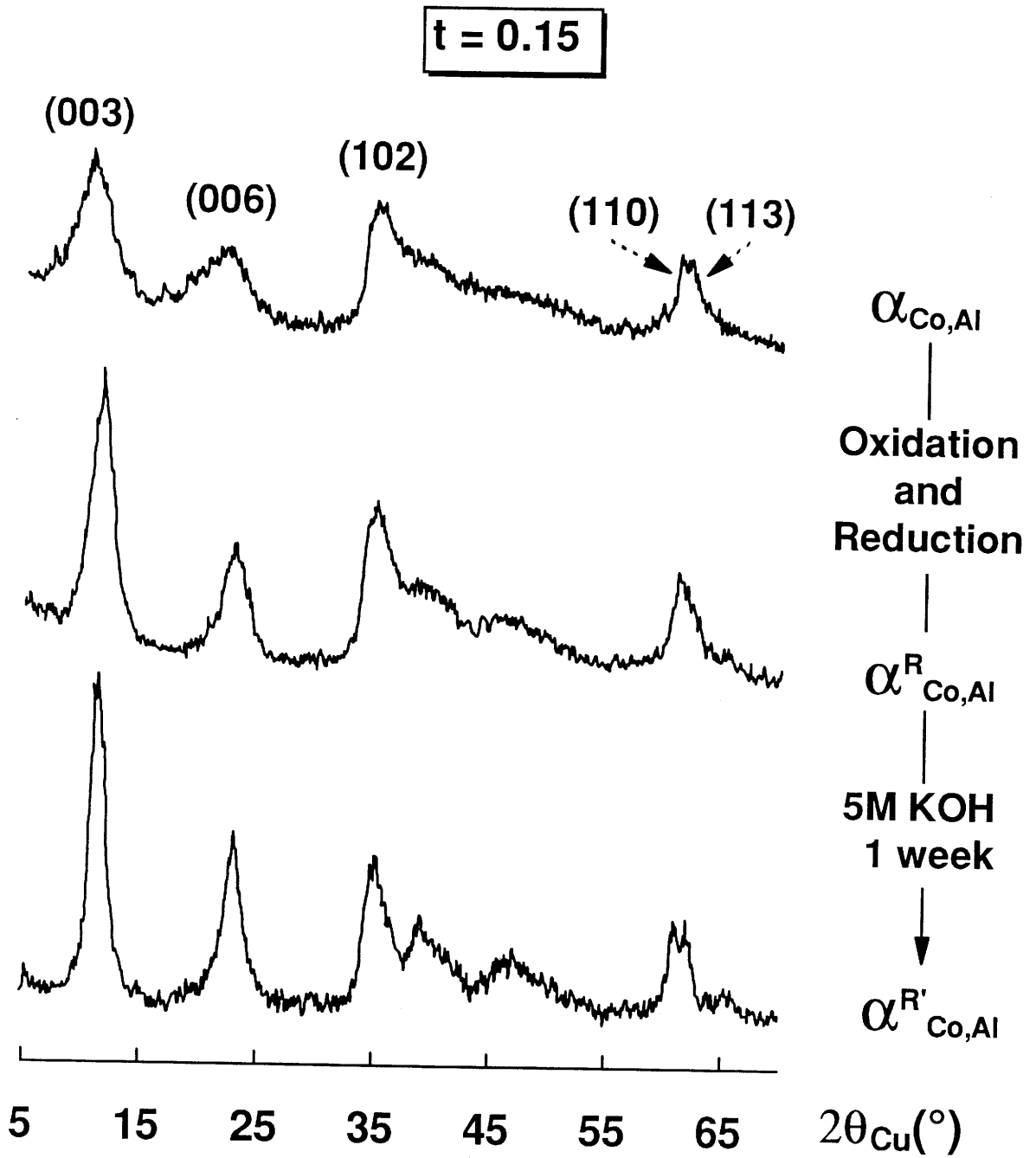


Fig. A-12 Diagrammes de diffraction X de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.15$), de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}^{\text{R}}$ obtenue après cyclage chimique, et de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}^{\text{R}'}$ obtenue après vieillissement de 7 jours de la phase réduite dans KOH 5M.

Du fait, de la sélectivité des espèces anioniques mentionnée précédemment (§ I-4-2), les ions carbonate sont préférentiellement intercalés, entraînant une diminution de la distance interfeuille par rapport à celle de la phase de départ, qui contenait initialement des ions carbonate et des ions sulfate.

L'amélioration de l'ordre cristallin (diminution de la largeur de certaines raies) est moins évident à appréhender. Les temps de réaction sont trop courts pour invoquer la possibilité d'une croissance des particules. Il semble donc que le simple échange carbonate/sulfate suffise, en relâchant les contraintes du réseau dans les plans normaux à l'axe \bar{c} , à affiner les raies (00 l) et (10 l). Un résultat similaire a d'ailleurs été récemment mis en évidence dans une étude de diffraction X in-situ, lors du cyclage électrochimique entre les phases α et γ substituées au cobalt [25]. A chaque cycle, la largeur des raies (00 l) augmente puis diminue réversiblement. Ce phénomène a été attribuée à une meilleure distribution des charges dans l'espace interfeuille de la phase α , par rapport à la phase γ . Cette meilleure répartition conduit en effet, comme dans le cas des ions carbonate, à un relâchement des contraintes de la structure, et donc à un rétrécissement des largeurs de raies.

I-6) CONCLUSION

Des hydroxydes de formule générale $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25-t}\text{Al}_t(\text{OH})_2(\text{X})_{0.125}(\text{H}_2\text{O})_{0.50}$ ($0.03 \leq t \leq 0.22$, $\text{X} = \text{CO}_3, \text{SO}_4$) ont été préparés par coprécipitation. Ces matériaux de type structural α se sont révélés stables en milieu électrolytique. Les séjours prolongés en milieu potassique induisent cependant un certain nombre de modifications (croissance des particules, échanges anioniques), lesquelles ont été clairement mises en évidence par spectroscopie IR et microscopie électronique.

Ces matériaux ont été cyclés chimiquement. A l'oxydation, des oxyhydroxydes γ ont été obtenus, et caractérisés structuralement en dépit de leur instabilité à l'air. Ils conduisent à la phase α de départ après réduction.

Ces observations sont valables sur tout le domaine de composition exploré. En conséquence, tous ces matériaux ont été ensuite caractérisés sur le plan électrochimique, en tant que matériau d'électrode positive dans un accumulateur Ni//Cd.

CHAPITRE II

Caractérisation électrochimique des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$

II-1) CONDITIONS EXPERIMENTALES

La caractérisation électrochimique des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ est basée sur l'interprétation des courbes de cyclage galvanostatique d'accumulateurs Ni//Cd, possédant ces phases comme matériau d'électrode positive. A cette fin, un système de tests informatisé a été développé dans les années 80 au laboratoire [26]. Ce système entièrement piloté par ordinateur comporte 80 voies-batteries, ce qui autorise une multiplication et une variété de tests pour un même matériau. Ce système a été constamment amélioré depuis et complété par de nouveaux matériels. Une description détaillée du système complet, ainsi que des nouveaux programmes réalisés pendant cette thèse sont fournis en Annexe.

II-1-1) Mise en oeuvre de l'électrode

L'hydroxyde de nickel est mélangé à du graphite (33% massique) de façon à améliorer la conductivité, et à du PTFE (1% massique) pour accroître la tenue mécanique de l'électrode. Le mélange est ensuite empâté sur une mousse de nickel SORAPEC, puis l'ensemble est pressé à 1t/cm^2 . La mousse de nickel joue à la fois le rôle de support mécanique et de collecteur électronique. L'électrode ainsi obtenue possède une surface de $4 \times 1\text{ cm}^2$ et une épaisseur d'environ 0.8 mm. Elle est insérée dans une cellule en acier nickelé, puis placée entre deux électrodes de cadmium, dont la taille et la capacité ont été délibérément surdimensionnées pour ne pas apporter de limitations supplémentaires. Les électrodes positives et négatives sont isolées par un séparateur microporeux, et baignent dans une solution de KOH 5M.

II-1-2) Le cyclage électrochimique

Les tests galvanostatiques sont réalisés au régime de C/5, c'est-à-dire que la capacité nominale (correspondant à l'échange d'un électron par atome de Ni + Co + Al) est atteinte en 5 heures. Le cyclage commence toujours par une charge, l'électrode de nickel étant à l'état réduit (forme de type α ou $\beta(\text{II})$), et l'électrode de cadmium à l'état oxydé ($\text{Cd}(\text{OH})_2$).

Le processus de cyclage est directement inspiré de celui utilisé par les fabricants d'accumulateurs :

- 1^{er} cycle : charge de 20 h, décharge jusqu'à 0.9 V,
- 2^{ème} cycle : charge de 15 h, décharge jusqu'à 0.9 V,
- 3^{ème} cycle : charge de 7h30, décharge jusqu'à 0.9 V.

Les deux cycles initiaux comportant des surcharges anormalement prolongées constituent les cycles de "formation" de l'électrode. Le 3^{ème} cycle est ensuite répété jusqu'à la fin du cyclage avec une surcharge de 50% en temps, rendue nécessaire du fait de la compétition avec la décomposition de l'électrolyte.

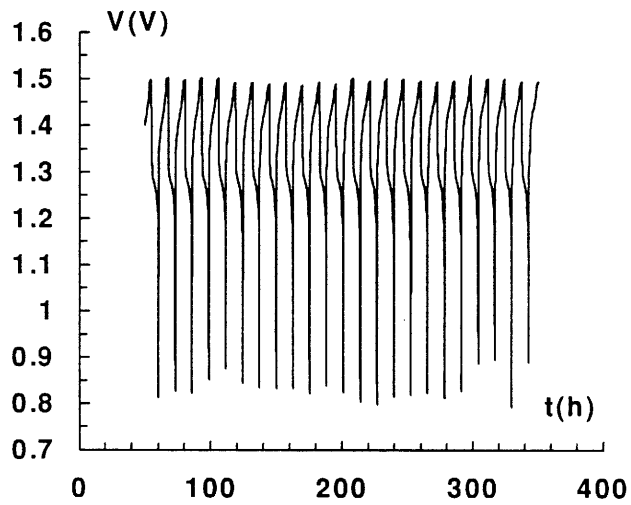
La Fig. A-13 représente les courbes de charge-décharge d'un accumulateur Ni//Cd. Sur le dernier graphique, la courbe de décharge est représentée en fonction du nombre d'électron échangé (NEE) par atome de Ni + Co + Al.

II-1-3) Propriétés

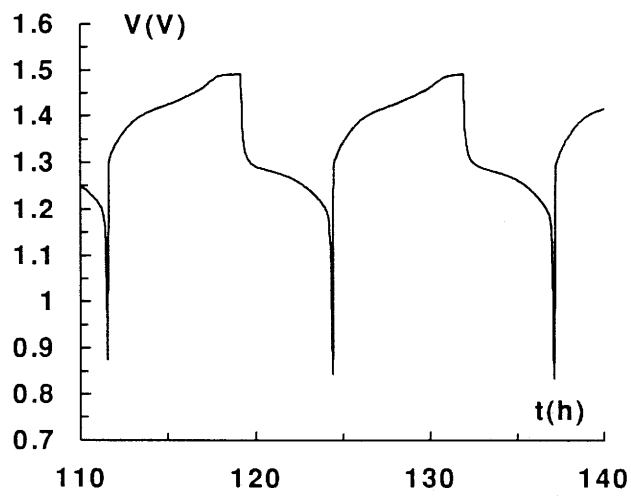
Afin de préciser les caractéristiques du comportement des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ en cyclage électrochimique, deux propriétés seront plus particulièrement étudiées : la capacité et le potentiel à mi-décharge.

II-1-3-1) La capacité (NEE)

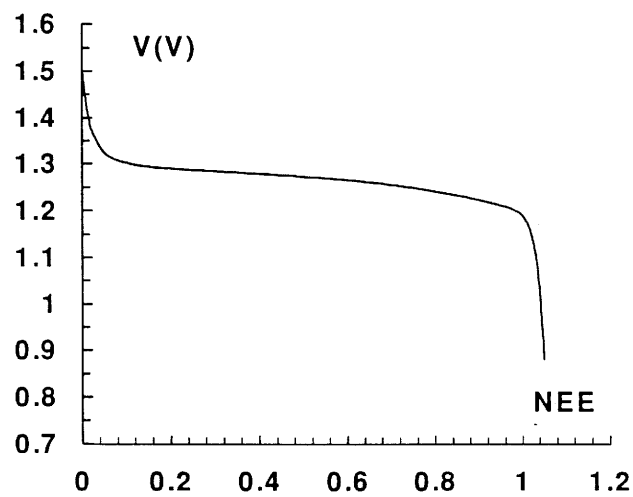
La capacité d'une électrode est donnée par la formule : $Q = \int_0^t I dt$. Le cyclage se déroulant à intensité de courant constante, on a donc $Q = I.t$, où t représente la durée de décharge et Q la capacité totale disponible.



(a)



(b)



(c)

Fig. A-13 Courbes de cyclage électrochimique classique au régime C/5 (a) et (b)
Courbe de décharge en fonction du nombre d'électron échangé (NEE) (c)

On peut relier cette capacité au nombre d'électron x mis en jeu lors de la réaction électrochimique. La loi de Faraday nous donne en effet :

$$Q = x \cdot \left(\frac{m}{M} \right) \cdot \left(\frac{\mathcal{F}}{3600} \right).$$

où : - \mathcal{F} : constante de Faraday valant 96500 C.

- m : masse de matériau actif

- M : masse molaire du matériau actif

- x : nombre d'électron échangé

Il s'en déduit la variation horaire du nombre d'électron échangé par unité formulaireire :

$$\frac{\Delta x}{h} = \frac{3600}{96500} \cdot \left(\frac{M}{m} \right) \cdot I$$

Cette grandeur est fondamentale pour connaître à tout moment le degré d'avancement de la réaction électrochimique.

II-1-3-2) Le potentiel à mi-décharge ($V_{1/2}$)

Le potentiel est également important puisqu'il intervient dans le calcul de l'énergie massique : $W = \frac{1}{m} \int_0^t U I dt$. Dans la suite, le potentiel à mi-décharge sera plus spécialement étudié pour comparer entre eux les différents matériaux.

II-2) RESULTATS

II-2-1) Variations du potentiel

Les courbes de cyclage obtenues au troisième cycle (après les deux cycles de formation de l'électrode) sont représentées sur la Fig. A-14 pour différentes valeurs du rapport Al/Co. Toutes les courbes ont une allure similaire, avec un seul "plateau" correspondant à la réaction du matériau d'électrode. Le potentiel correspondant à l'oxydation du matériau d'électrode (milieu du plateau en charge) augmente de façon significative avec le taux d'aluminium. La même évolution est d'ailleurs enregistrée sur les courbes de décharge.

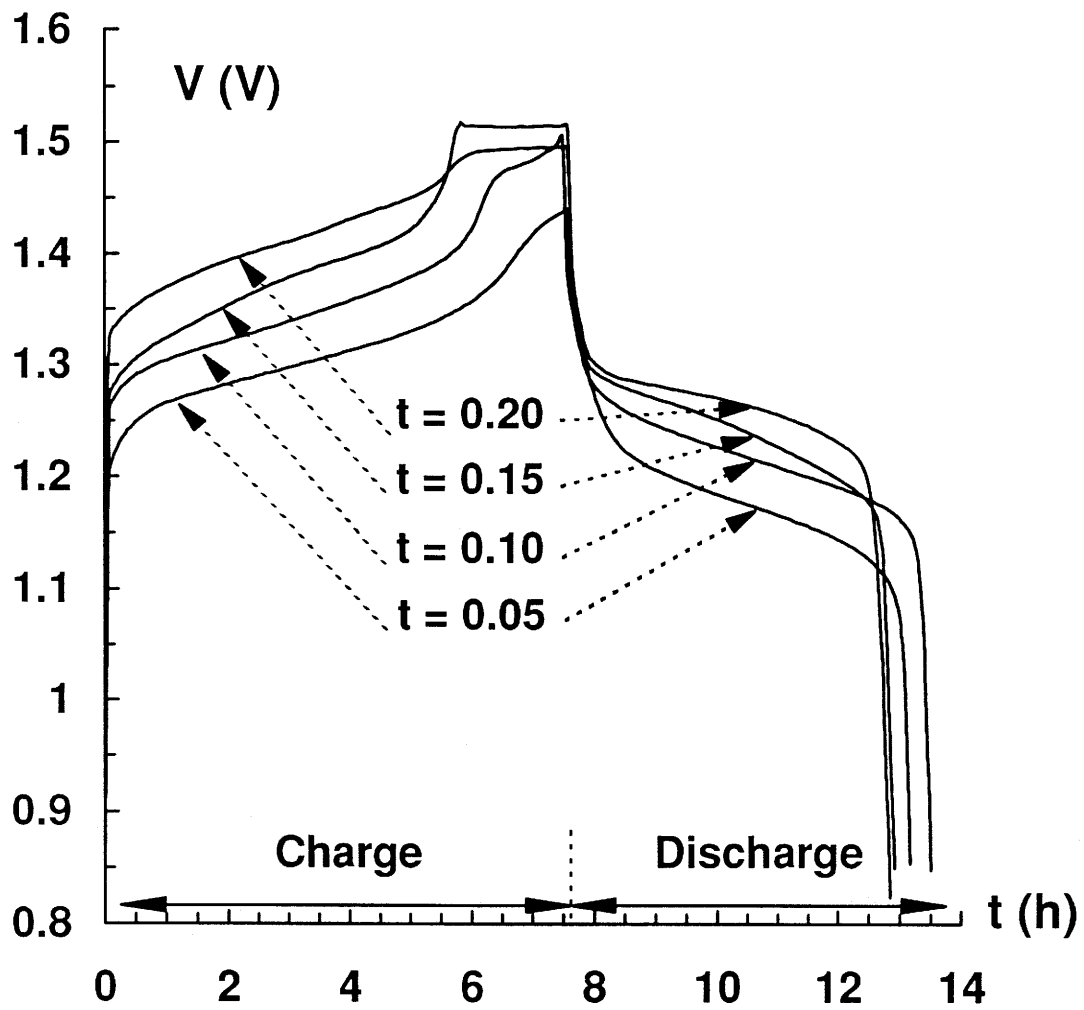


Fig. A-14 Courbes de cyclage obtenues au 3^{ème} cycle pour différentes phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.05$, $t = 0.10$, $t = 0.15$, $t = 0.20$).

Ceci indique que l'influence de l'aluminium sur le potentiel de la batterie est bien de nature thermodynamique, et non cinétique (polarisation, chute ohmique).

Pour quantifier ces évolutions du potentiel en fonction de la composition ou du nombre de cycles, le potentiel à mi-décharge ($V_{1/2}$) se révèle être une grandeur facile à appréhender et fiable dans le cas de courbes à point d'inflexion unique (i.e. lorsqu'un seul couple rédox est impliqué par la réaction). Afin de mettre en évidence les effets séparés du cobalt et de l'aluminium, les évolutions du potentiel à mi-décharge des phases α_{Al} ($0.05 \leq y \leq 0.35$) en fonction du taux d'aluminium sont représentés sur la Fig. A-15 en comparaison de celles obtenues pour les phases homologues substituées au cobalt [27]. $V_{1/2}$ augmente à taux d'aluminium croissant et diminue à taux de cobalt croissant.

Les variations de $V_{1/2}$ en fonction de la composition (t) pour les matériaux disubstitués (Fig. A-16) montrent que cobalt et aluminium ont effectivement des effets antagonistes sur le potentiel de la batterie, et donc sur le caractère oxydant des oxyhydroxydes γ . Ceci permet notamment d'expliquer l'instabilité à l'air des phases $\gamma_{Co,Al}$ les plus riches en aluminium lors des cyclages chimiques (§ I-5-2).

II-2-2) Evolution de la capacité (NEE)

L'évolution du nombre d'électron échangé (NEE) par atome de Ni + Co + Al est représentée en fonction du nombre de cycles pour plusieurs valeurs de (t) (Fig. A-17 et A-18). L'évolution de la capacité massique (Q en mAh.g^{-1}) en fonction du nombre de cycles est également représentée (Fig. A-17bis et A-18bis). Deux points méritent d'être précisés. D'abord, en observant les premiers cycles, il apparaît clairement que le NEE est d'autant plus fort que le taux d'aluminium (t) est faible. De 1.20 pour $t = 0.05$, il chute à 1.05 pour $t = 0.20$. Ensuite, lorsque le nombre de cycles augmente, le NEE est au contraire remarquablement stable pour les forts taux d'aluminium, tandis qu'il décroît peu à peu lorsque (t) est inférieur ou égal à 0.10.

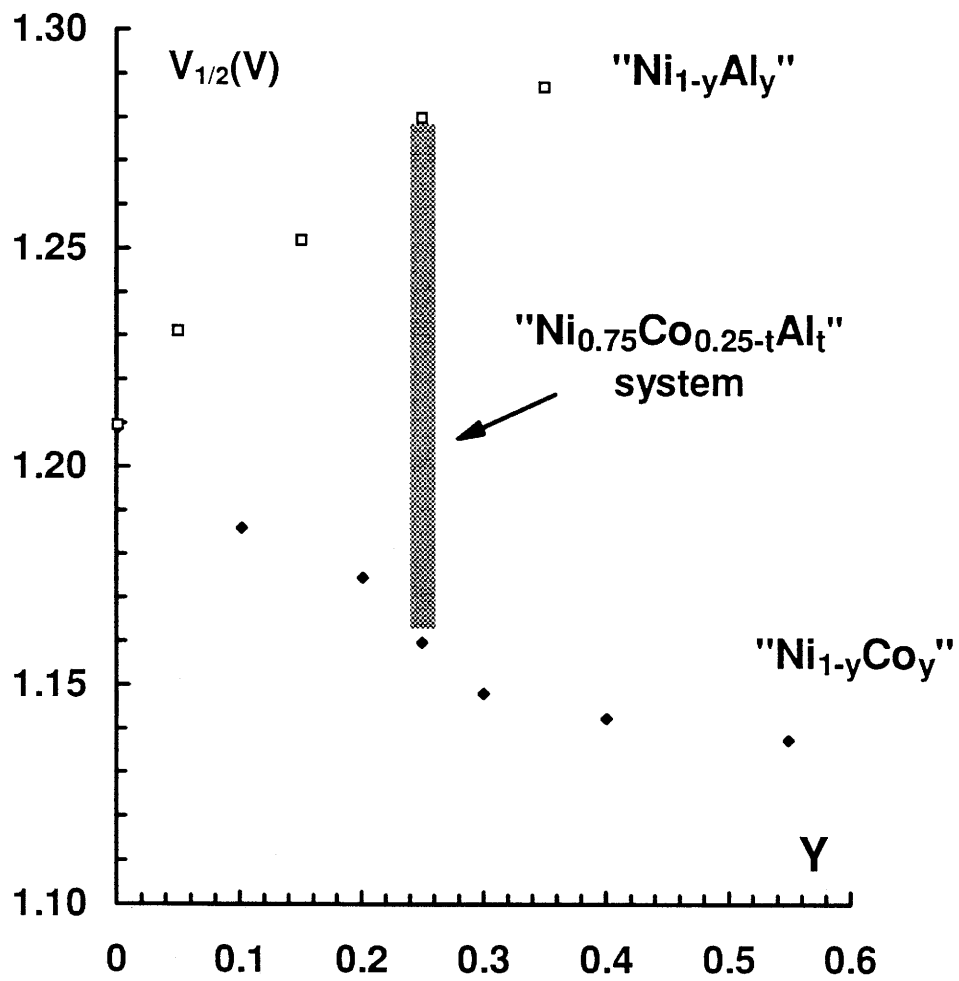


Fig. A-15 Evolution du potentiel à mi-décharge ($V_{1/2}$) en fonction du taux d'élément trivalent substituant dans des phases de type " $\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y$ " ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}$).

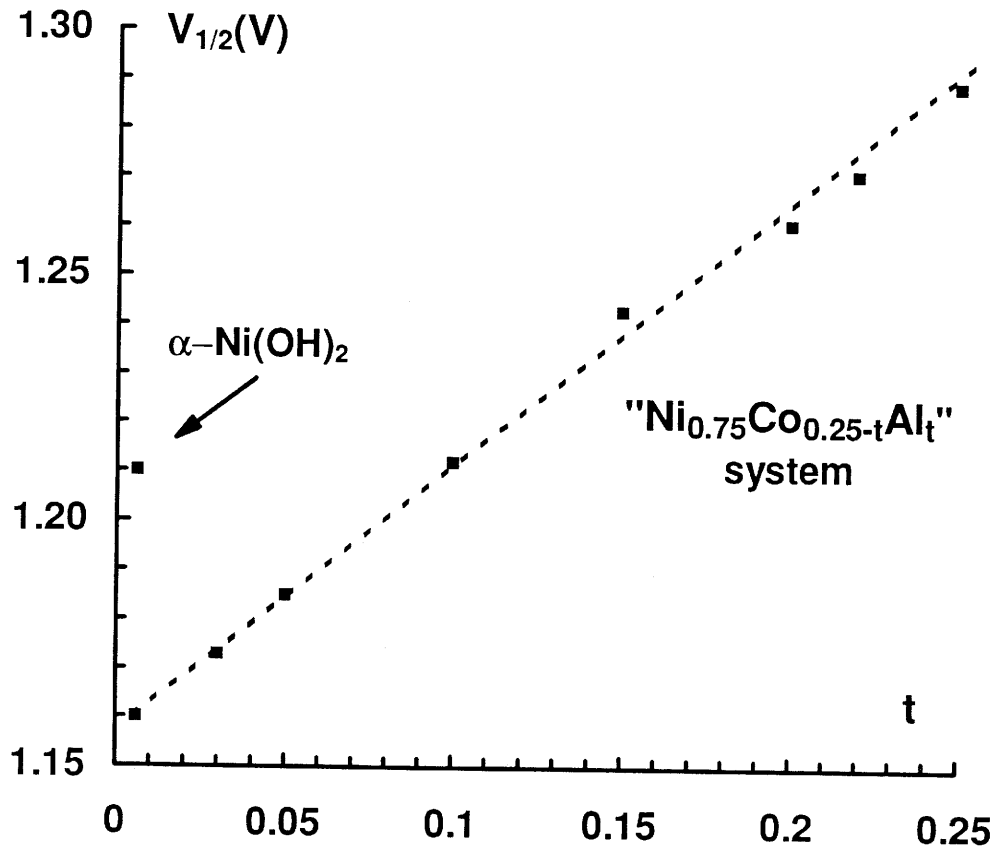


Fig. A-16 Evolution du potentiel à mi-décharge ($V_{1/2}$) en fonction du taux d'aluminium (t) dans les phases de type α du système " $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25-t}\text{Al}_t$ ".

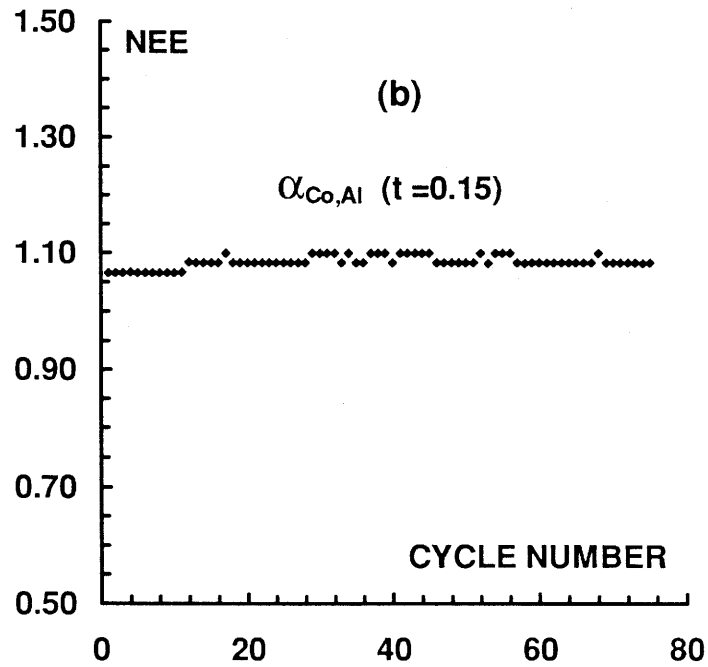
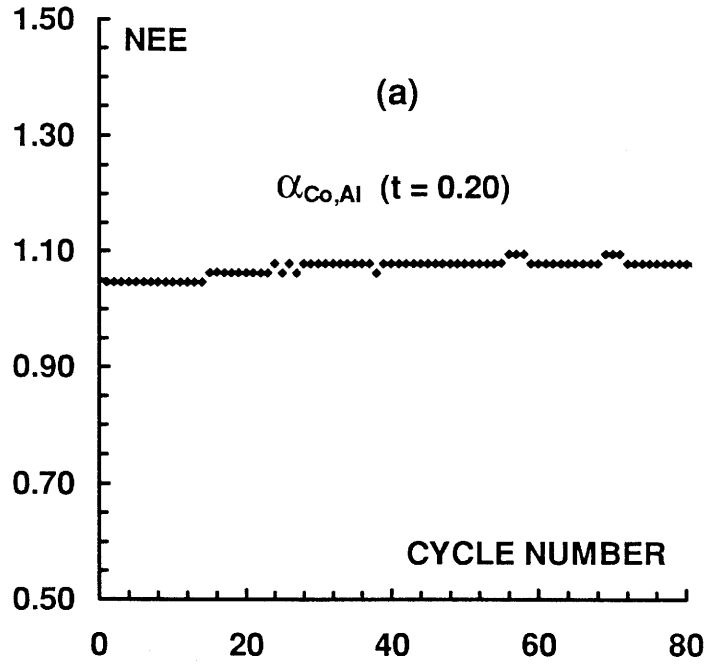


Fig. A-17 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.20$) (a) et ($t = 0.15$) (b).

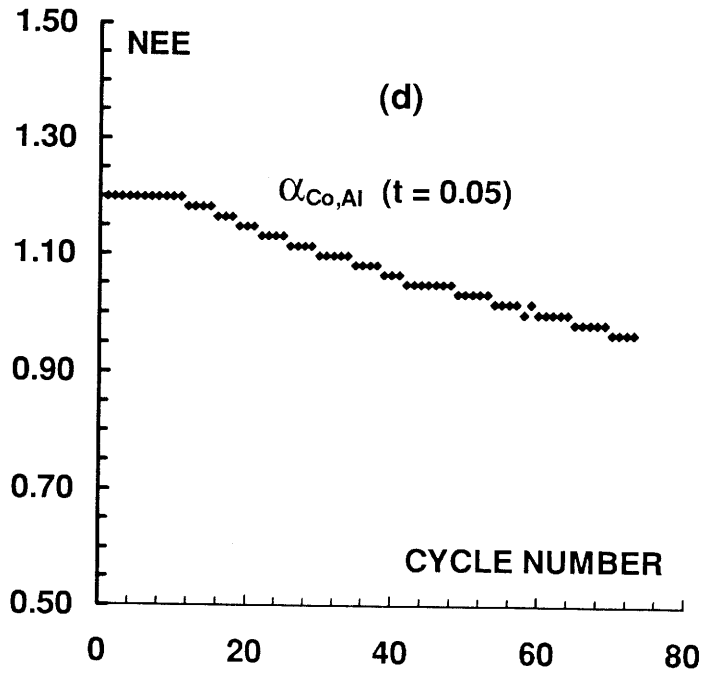
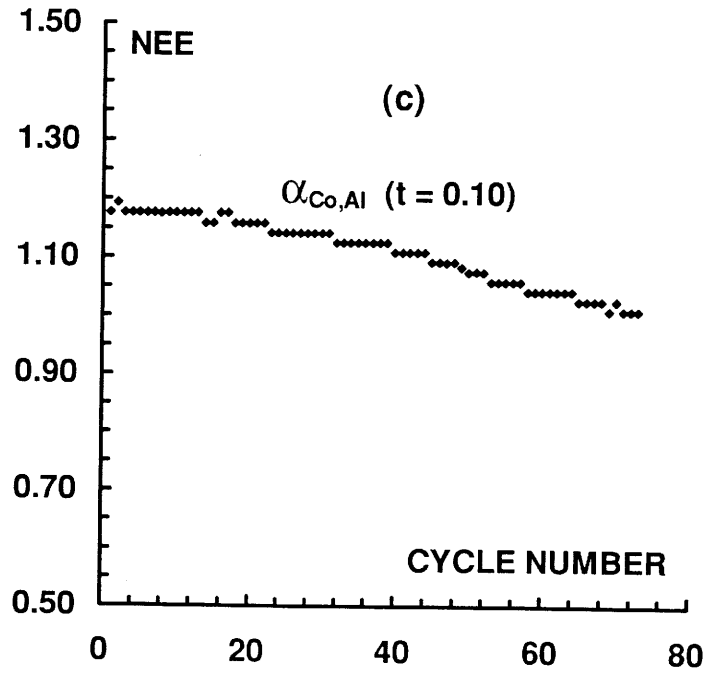


Fig. A-18 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour les phases $\alpha_{Co,Al}$ de composition (t = 0.10) (c) et (t = 0.05) (d).

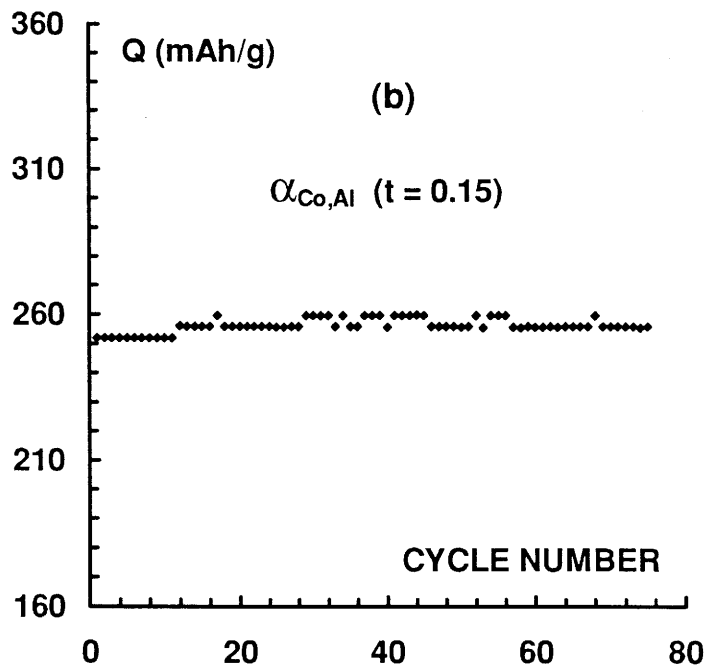
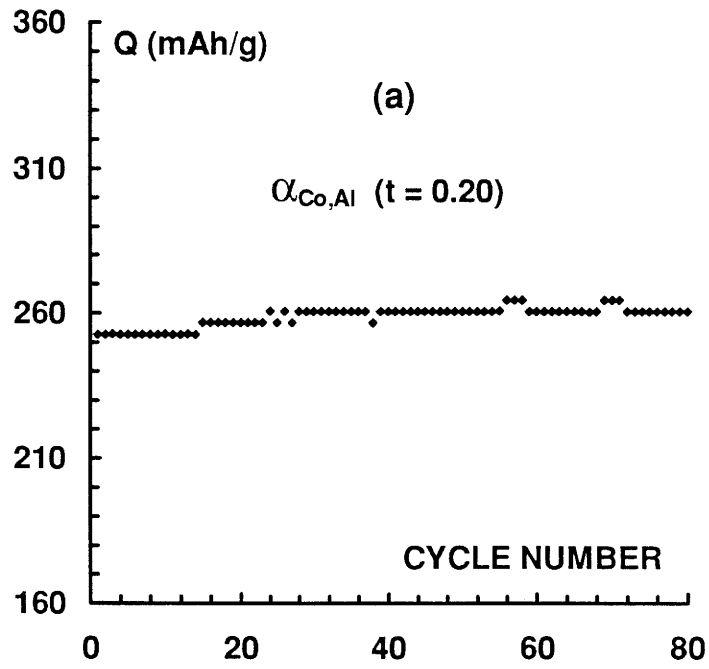


Fig. A-17bis Evolution de la capacité massique (Q) en fonction du nombre de cycles pour les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.20$) (a) et ($t = 0.15$) (b).

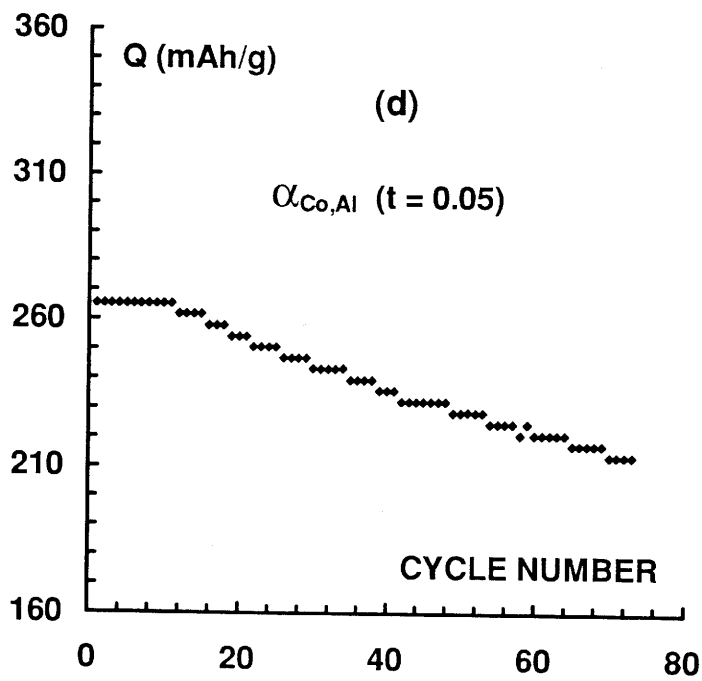
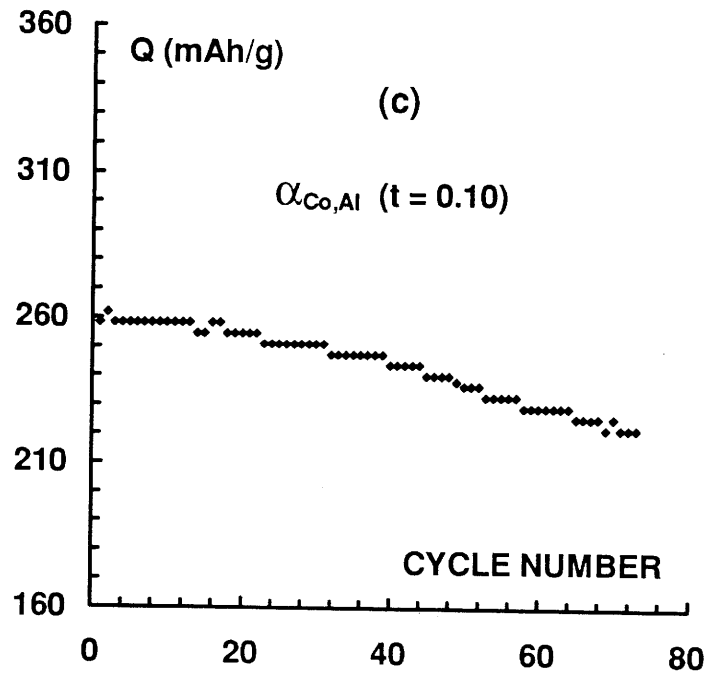


Fig. A-18bis Evolution de la capacité massique (Q) en fonction du nombre de cycles pour les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.10$) (c) et ($t = 0.05$) (d).

II-2-3) Evolution de la forme des courbes de cyclage

L'étude de la forme des courbes de cyclage permet souvent de relier les évolutions des performances électrochimiques d'une batterie (NEE, $V_{1/2}$) aux modifications structurales ou texturales du matériau d'électrode. Les courbes des 5^{ème} et 55^{ème} cycles sont représentées sur la Fig. A-19a pour la composition $t = 0.05$. Au 5^{ème} cycle, un seul "plateau" est présent sur la courbe de charge et de décharge. Au 55^{ème} cycle, un second "plateau" est apparu, nettement plus visible sur la courbe de charge que sur la courbe de décharge. Afin de bien mettre en évidence ces plateaux, il est souvent plus pratique de représenter la dérivée par rapport au potentiel de la courbe de cyclage intensiostatique (Fig. A-20). Nous avons délibérément choisi de ne représenter que la dérivée des courbes de décharge, de manière à s'affranchir du pic intense correspondant à la décomposition de l'électrolyte à 1.45 V, présent sur les dérivées des courbes de charge. Au début du cyclage (5^{ème} cycle), un seul pic est présent à 1.18 V, puis au 55^{ème} et 105^{ème} cycles, un second pic (correspondant au second plateau sur les courbes intensiostatiques) est observé à 1.26 V, aux dépens du premier pic.

En revanche, pour les forts taux d'aluminium ($t = 0.20$), les courbes intensiostatiques des 5^{ème} et 55^{ème} cycles, représentées sur la Fig. A-19b, sont quasiment superposables, ce qui tend à montrer la parfaite stabilité du système électrochimique impliqué au sein de l'électrode. Les courbes dérivées des décharges des 5^{ème}, 55^{ème} et 105^{ème} cycles (Fig. A-21) confirment cette stabilité, même si elles font apparaître un plus petit pic supplémentaire à bas potentiel, dont l'origine n'a pas été expliquée à ce jour.

II-2-4) Etude ex-situ des électrodes par diffraction X

La souplesse d'utilisation des cellules électrochimiques nous permet de récupérer le matériau d'électrode à différents moments du cyclage, et de le caractériser par diffraction X. Toutes les phases testées en accumulateur ont ainsi été récupérées selon la procédure suivante. Le cyclage est interrompu après la 60^{ème} charge. L'électrode est retirée de la cellule, et coupée en deux parties. L'une est analysée par diffraction X, tandis que l'autre est réinsérée dans la cellule, déchargée, puis également étudiée par diffraction X.

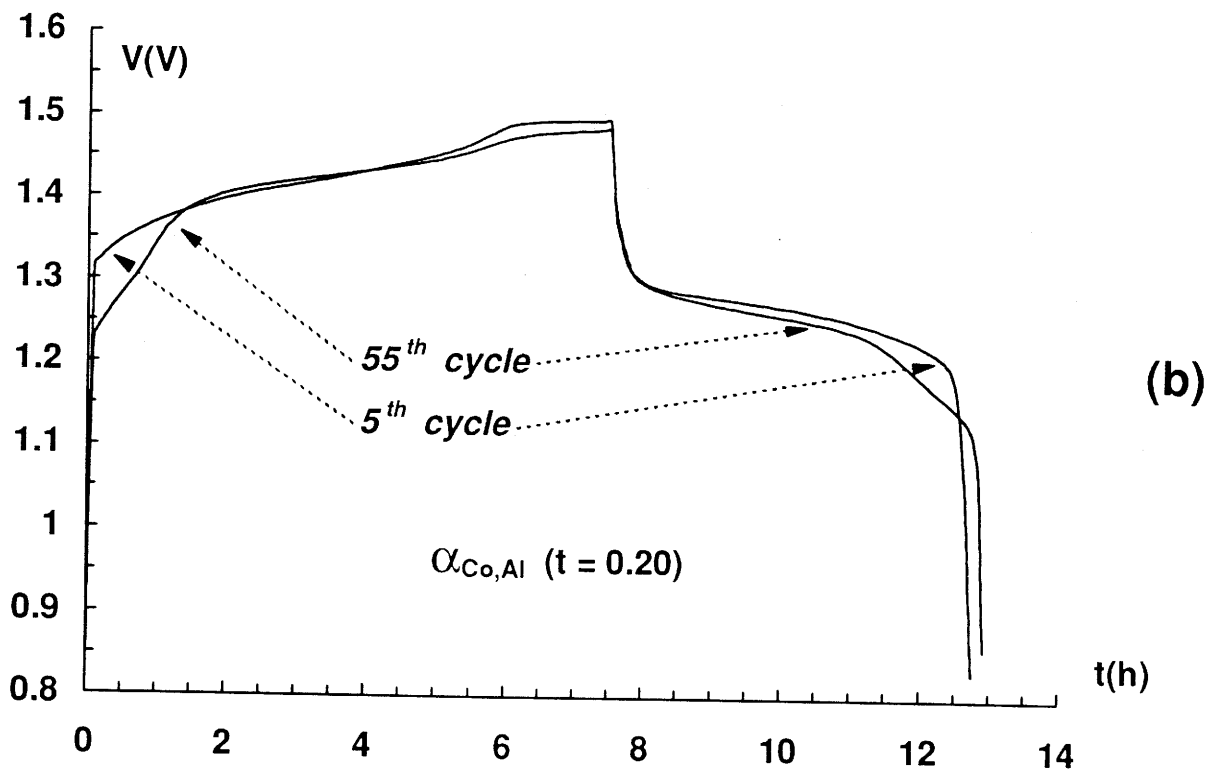
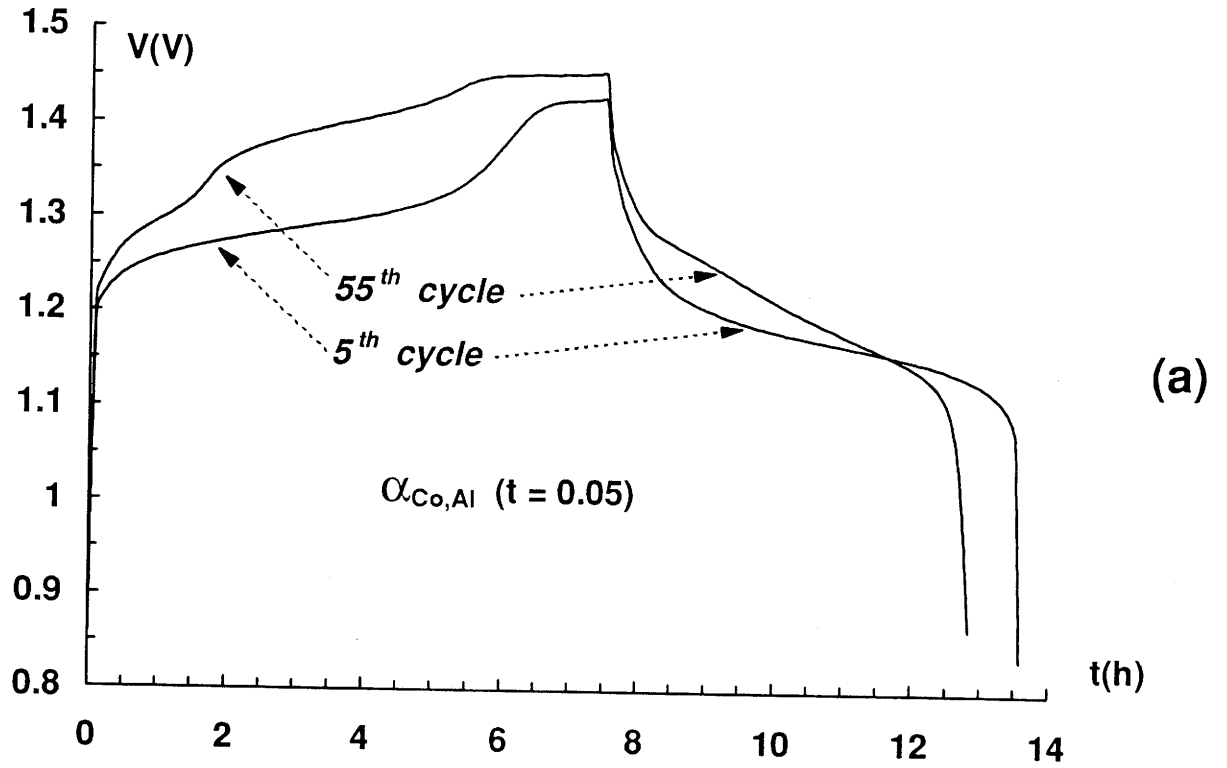


Fig. A-19 Evolution des formes de courbes de cyclage (aux 5^{ème} et 55^{ème} cycle), pour les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.05$) et ($t = 0.20$).

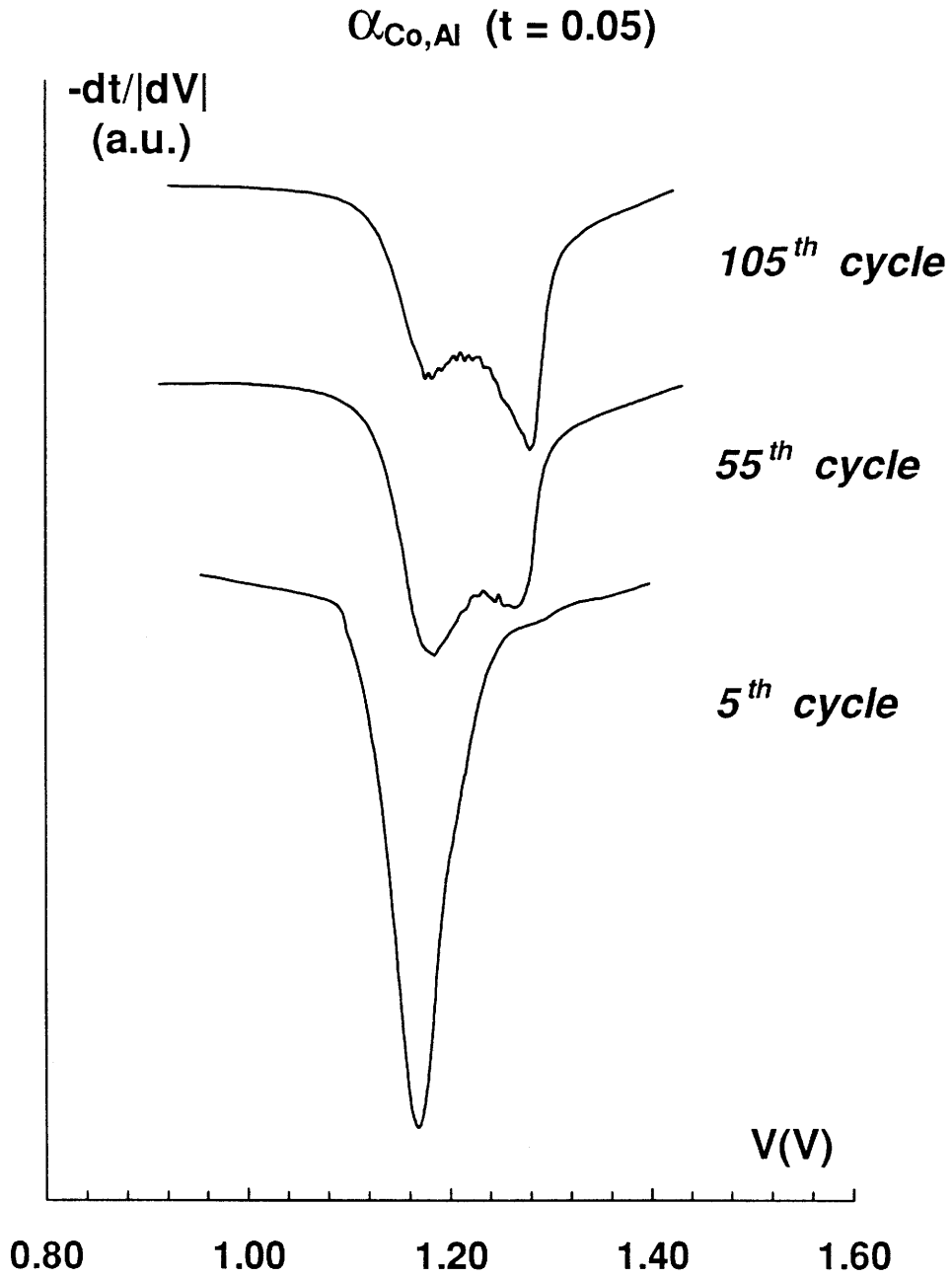


Fig. A-20 Evolution des dérivées des courbes de décharge par rapport au potentiel, pour la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.05$).

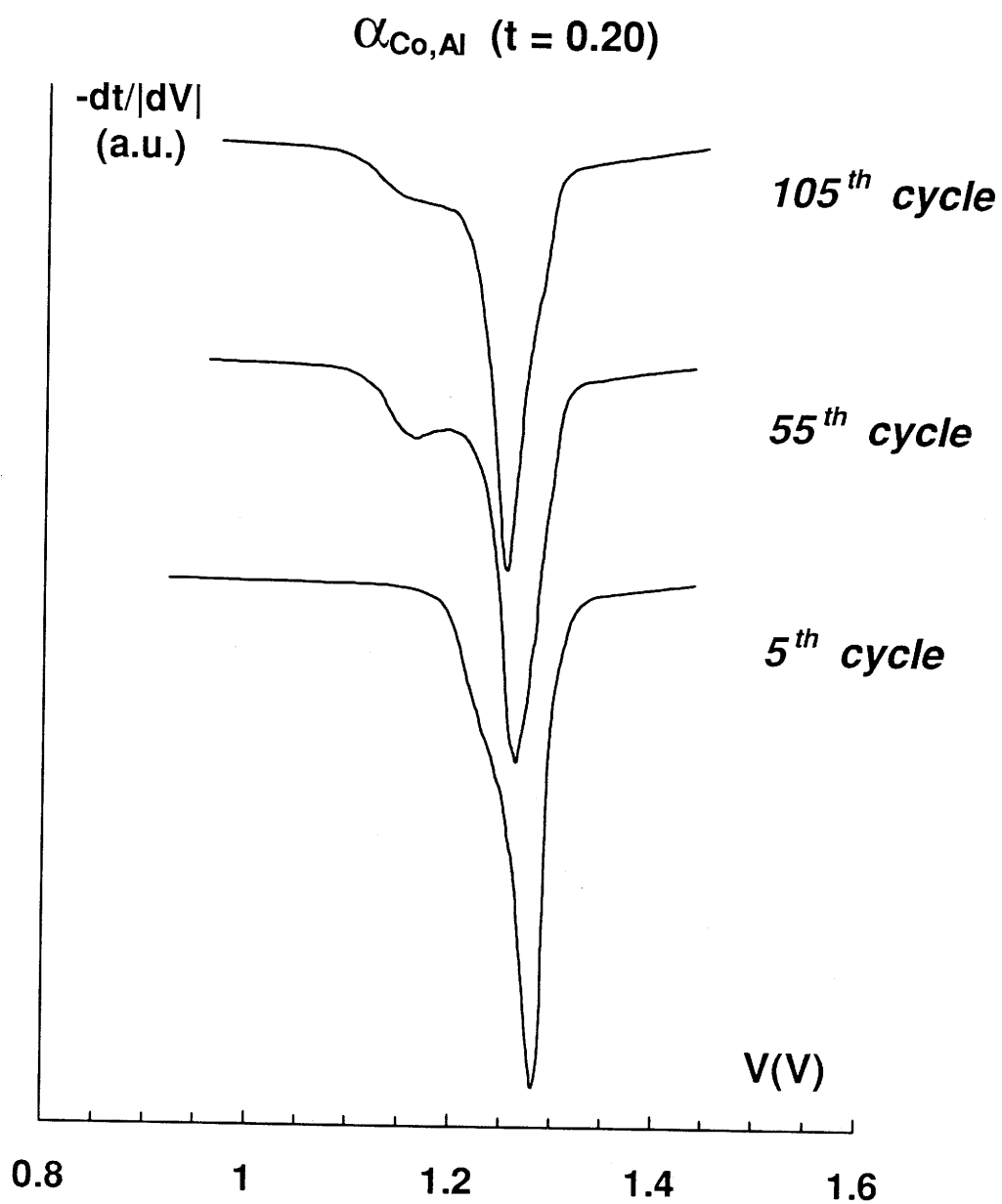


Fig. A-21 Evolution des dérivées des courbes de décharge par rapport au potentiel, pour la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.20$).

Les diagrammes RX de la phase de départ, et du matériau d'électrode dans les états chargé et déchargé sont représentés sur la Fig. A-22 pour la composition $t = 0.20$ sur le domaine angulaire $5-30^\circ$. Le matériau initial présente bien sûr la structure de type α , décrite au chapitre I. Pour toutes les phases riches en aluminium, un oxyhydroxyde γ pur est obtenu en fin de charge. De la même manière que pour les caractérisations lors du cyclage chimique, l'instabilité des phases $\gamma_{\text{Co,Al}}$ imposait de réaliser le diagramme de diffraction X dans les heures suivant l'arrêt de la batterie. Enfin, le matériau d'électrode à l'état déchargé a conservé la structure α du matériau de départ. Le matériau est évidemment bien mieux cristallisé, puisque 60 cycles correspondent environ (au régime C/5) à 5 semaines de séjour en milieu KOH 5M.

De même, une caractérisation systématique des matériaux d'électrode à l'état déchargé, après deux mois de cyclage au régime C/5 (soit 100 cycles environ) a été réalisée. Les diagrammes RX obtenus, présentés sur la Fig. A-23, montrent clairement qu'à taux de cobalt ($0.25-t$) croissant, l'intensité des pics correspondant à la phase α diminue, tandis qu'apparaît un pic large à 4.6 \AA . Pour les forts taux de cobalt ($t = 0.05$), la phase α a même totalement disparu.

II-3) DISCUSSION

Les variations du NEE en fonction du nombre de cycles et de la composition ont mis en évidence l'influence prépondérante du rapport Al/Co sur le comportement électrochimique des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$. L'évolution de la capacité en cours de cyclage, puis sa dépendance vis-à-vis de la composition (t) dans les cycles initiaux seront présentées et discutées successivement dans cette partie.

II-3-1) Evolution de la capacité en cyclage

Le comportement en cyclage de longue durée des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ semble fortement corrélé à la composition, et nous étudierons successivement le cas des phases riches en cobalt ($t < 0.15$) et des phases riches en aluminium ($t \geq 0.15$).

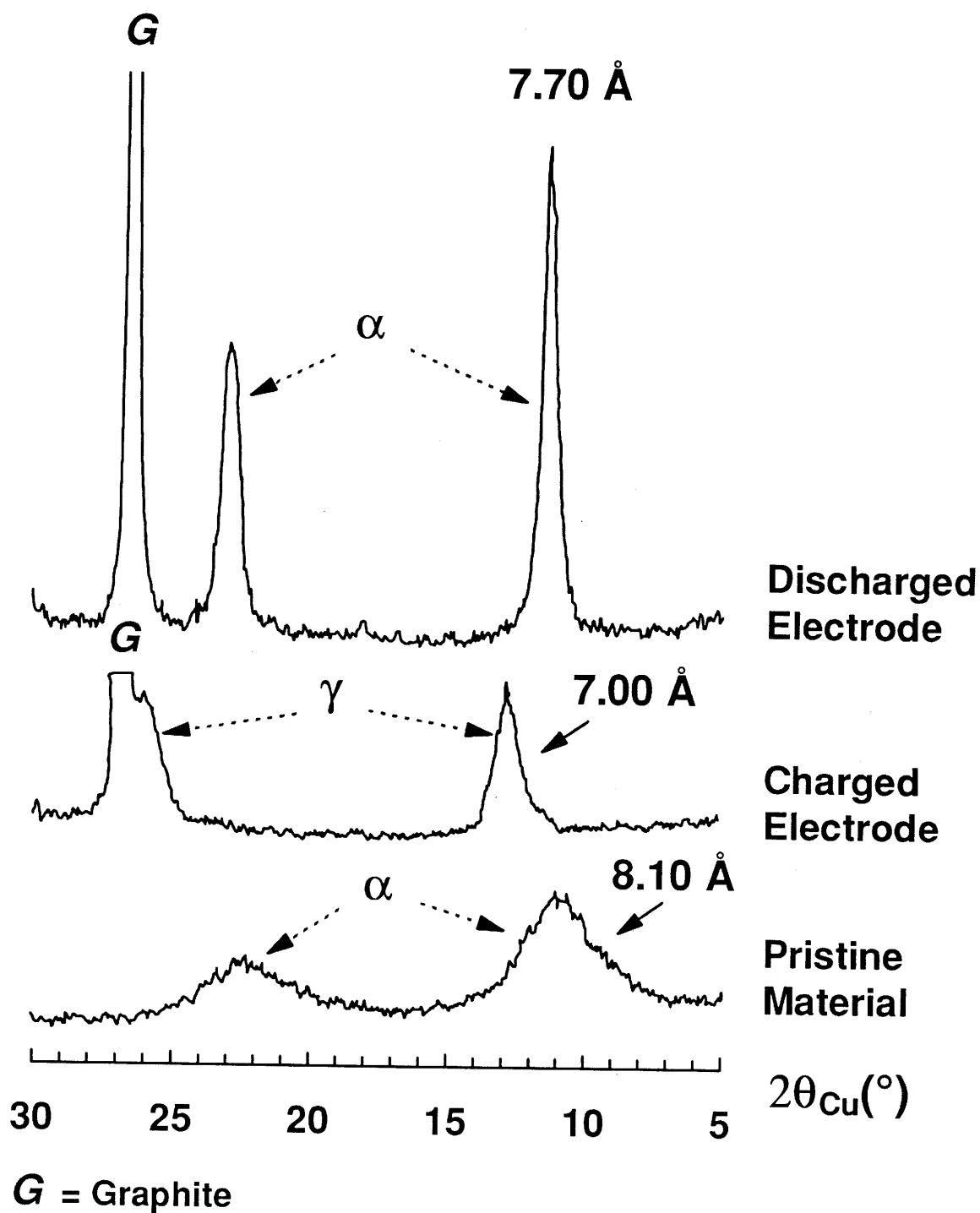


Fig. A-22 Diagrammes de diffraction X de la phase initiale $\alpha_{Co,Al}$ ($t = 0.20$), et des matériaux d'électrode récupérés à l'état chargé et à l'état déchargé.

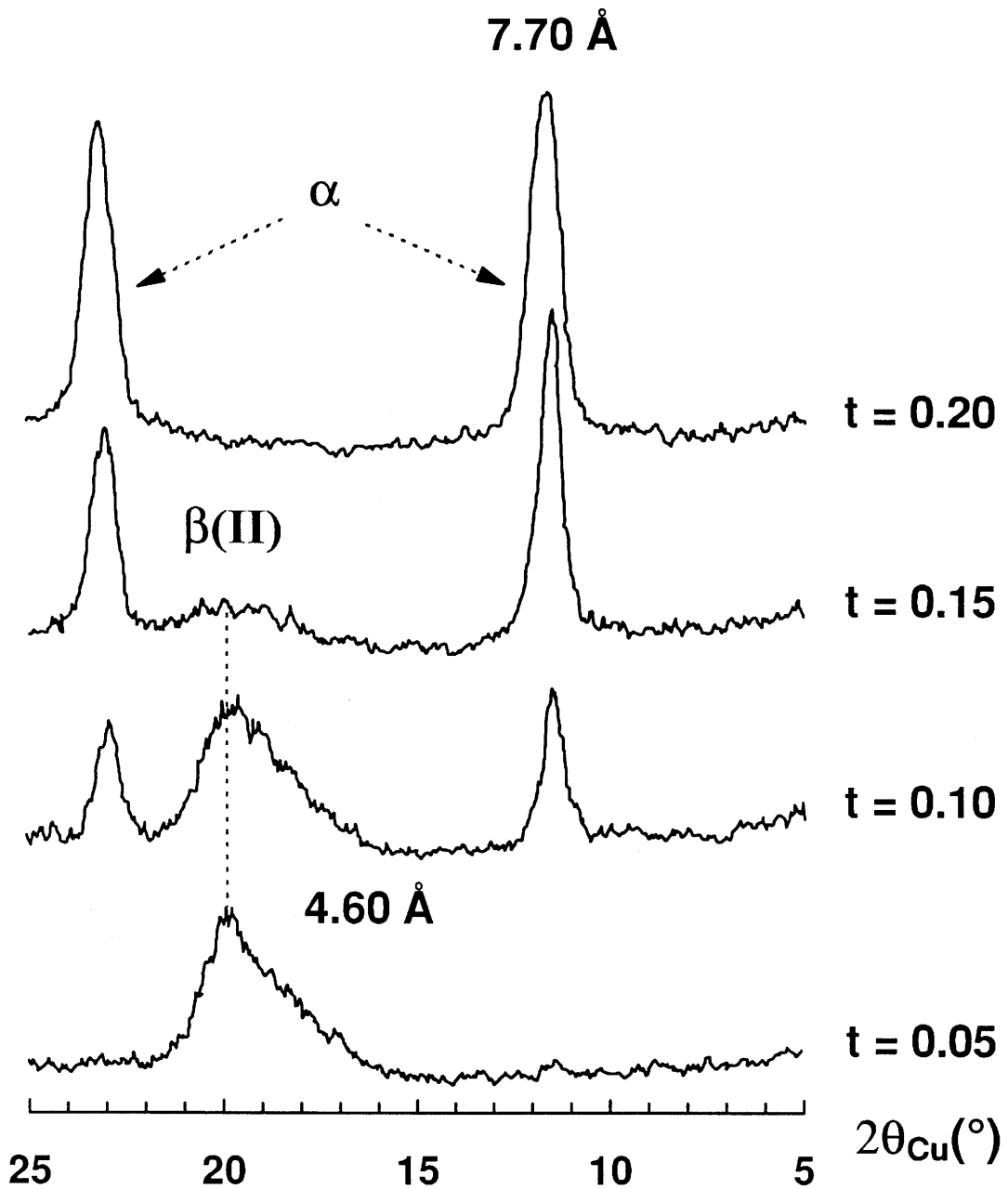


Fig. A-23 Diagrammes de diffraction X des matériaux d'électrode récupérés à l'état déchargé après 100 cycles pour les phases $\alpha_{Co,Al}$ ($t = 0.05$, $t = 0.10$, $t = 0.15$ et $t = 0.20$).

II-3-1-1) Matériaux à faibles taux d'aluminium ($t < 0.15$)

Lorsque le taux de cobalt devient supérieur à 10 %, la capacité chute d'une manière analogue à celle observée sur les phases homologues substituées au cobalt, et les courbes de cyclage deviennent plus complexes, impliquant plus d'un système rédox [27,28]. Ce comportement est directement lié à l'apparition d'une phase de type $\beta(\text{II})$ au cours du cyclage, qui se manifeste par la présence d'un pic de diffraction à 4.60 Å (Fig. A-23).

En fait, ce pic large et asymétrique est plutôt caractéristique d'un matériau interstratifié. Ces matériaux ont été déjà largement étudiés, notamment dans le domaine des hydroxydes de nickel substitués [29-31]. Ils sont formés lorsque le taux d'ions trivalent substituants est inférieur à 20 %. En effet, il n'y a alors plus assez d'espèces anioniques intercalées pour stabiliser la structure α en milieu alcalin concentré. Les anions ont alors tendance à se grouper, donnant lieu à une répartition aléatoire de motifs de type α et de type $\beta(\text{II})$. Ces phases se reconnaissent sur les diagrammes de diffraction X, à la position, mais surtout à la largeur et à l'asymétrie des raies ($00l$). La Fig. A-24 présente une simulation de diagrammes de diffraction X de phases interstratifiées réalisée à partir de la formule de Hendricks et Teller, pour différentes valeurs du taux r_β (r_β représente le rapport entre le nombre de motifs de type $\beta(\text{II})$ et le nombre total de motifs $\alpha + \beta(\text{II})$) [29-31]. Cette figure permet de montrer que la phase apparaissant sur la Fig. A-23 pourrait être davantage assimilée à une phase interstratifiée contenant au moins 80 % de motifs de type $\beta(\text{II})$, qu'à une phase $\beta(\text{II})$ pure. Cependant par simplification, cette phase sera notée $\beta(\text{II})$ et la phase oxydée correspondante $\beta(\text{III})$.

L'apparition de cette phase se manifeste également sur les courbes de cyclage sous la forme d'un "plateau" (Fig. A-19a) et sur les courbes dérivées sous forme d'un pic à 1.26 V (Fig. A-20) correspondant donc à la réaction du couple rédox $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$. Le fait que ce plateau soit situé à de plus hauts potentiels que les phases α/γ a déjà été signalé [32-37]. Il correspond à une déstabilisation des phases non-hydratées, résultant de distances interfeuillettes (4.6 Å / 4.7 Å) inférieures à celles des phases hydratées (7.8 Å / 7.0 Å) [38].

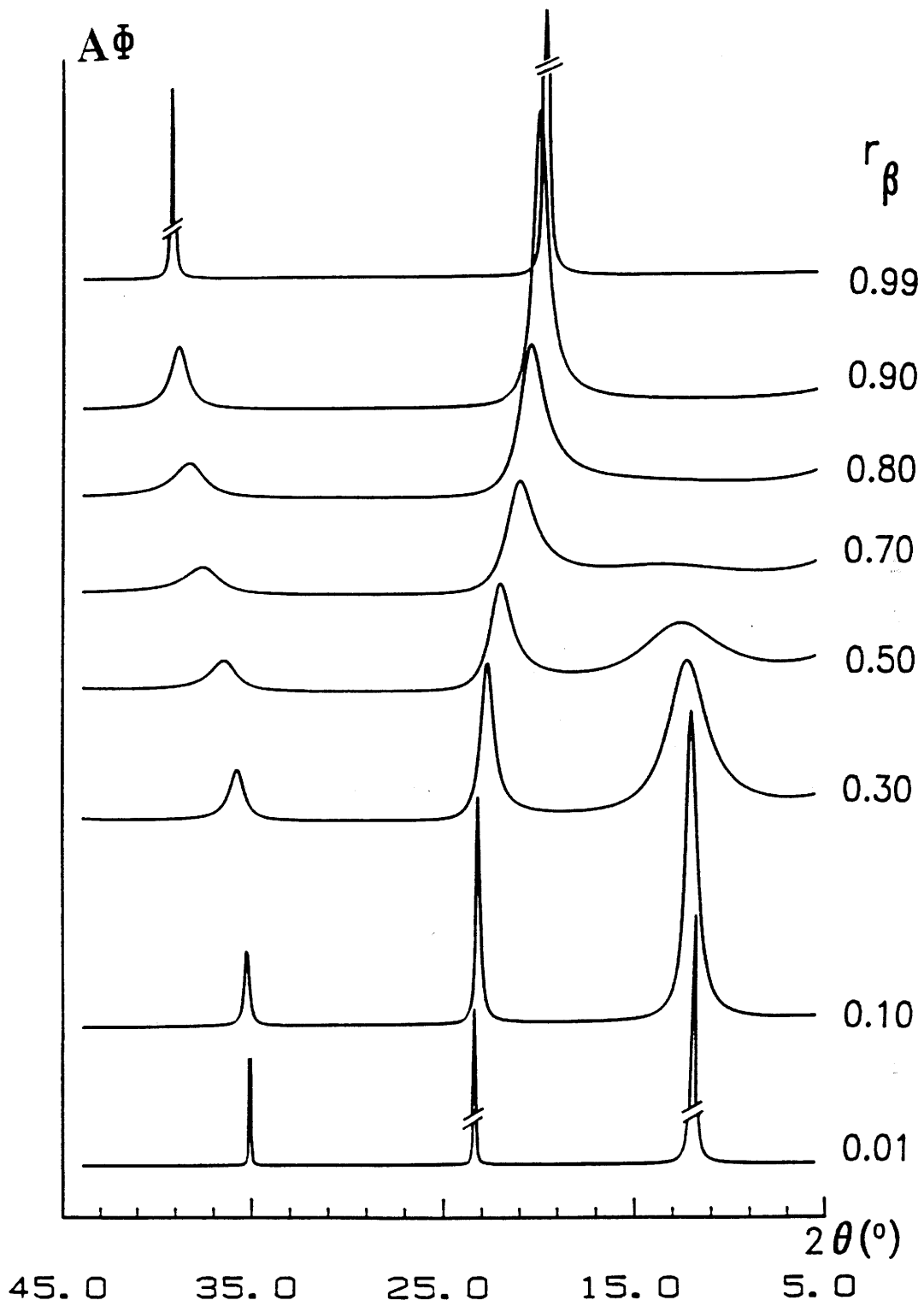


Fig. A-24 Variation de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction, calculée à partir de la formule d'Hendricks et Teller pour différentes valeurs du rapport molaire r_β ($r_\beta = \beta/(\alpha + \beta)$) [29-31].

Un maximum d'1 électron (0.75 dans le cas des phases substituées) peut être échangé lors de cette réaction. Mais du fait de limitations cinétiques, cette capacité est rarement atteinte, et contribue de ce fait à la chute de la capacité globale résultante du matériau d'électrode.

Pour expliquer la formation de cette phase interstratifiée, deux mécanismes peuvent être envisagés : soit une réduction partielle du cobalt(III) en cobalt (II), soit un départ du cobalt du feuillet.

Dans la première hypothèse, la réduction d'une partie du cobalt à la fin de la décharge conduirait à la formation partielle de motifs de type $\alpha_{\text{Co}^{2+}}$. N'ayant plus de charges positives à compenser, les anions seraient extraits de l'espace interfeuillet, et la phase $\alpha_{\text{Co}^{2+}}$ évoluerait en $\beta_{\text{Co}^{2+}}$. Une phase interstratifiée comportant des motifs de type α et β serait donc effectivement obtenue. Mais dès le début de la charge suivante, le cobalt divalent, instable, serait totalement réoxydé, conduisant à la formation de motifs de type $\beta_{\text{Co}^{3+}}$ (la phase $\beta_{\text{Co}^{2+}}$ est elle-même instable et, spontanément oxydée à l'air, elle conduit à une phase $\beta_{\text{Co}^{3+}}$ [24]). Une grande partie de cette phase serait oxydée en γ en fin de charge, ce qui permettrait de reformer la phase $\alpha_{\text{Co}^{3+}}$ en décharge. En conséquence, du fait de la réversibilité de la réduction du cobalt divalent dans cette gamme de potentiels, seule une faible partie du matériau d'électrode initial aurait effectivement été transformée au cours d'un cycle, et la chute de la capacité serait finalement assez lente.

Dans la seconde hypothèse, si le cobalt est extrait localement du feuillet (à partir de la surface des grains vraisemblablement), le processus est identique et conduit à la formation d'une phase interstratifiée avec des motifs de type $\alpha_{\text{Co}^{3+}}$ et des motifs de type β . Mais à la différence du mécanisme précédent, la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est irréversible. En effet, même si une partie des motifs de type β est effectivement oxydée en γ en fin de charge, aucun motif de type α ne sera reformé en décharge du fait de l'absence de cobalt dans cette partie du feuillet. La formation irréversible de la phase interstratifiée entraîne alors une chute progressive et continue de la capacité. Cette hypothèse est de plus supportée par une autre observation. Les diagrammes de diffraction X des matériaux récupérés après cyclage (Fig. A-23) montrent en effet un accroissement net de la taille

des particules. Une telle croissance, nous l'avons vu (§ I-4) implique nécessairement une étape de dissolution. Il est possible d'imaginer que lors de la reprecipitation, une demixtion puisse se produire. En supposant qu'elle soit totale, le nickel donnerait une phase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ et le cobalt une phase $\beta\text{-HCoO}_2$. Ces phases ont par ailleurs des spectres de diffraction X présentant de fortes analogies ($a_{\text{hex.}} = 3.126 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.}} = 4.605 \text{ \AA}$ pour $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ et $a_{\text{hex.}} = 2.855 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.}}/3 = 4.385 \text{ \AA}$ pour $\beta\text{-HCoO}_2$), et il est difficile de les séparer lorsque les matériaux ne sont pas très bien cristallisés [39]. Une demixtion partielle conduirait également à un mélange de phases : une phase interstratifiée majoritaire contenant de l'aluminium et encore un peu de cobalt, une phase $\beta\text{-HCoO}_2$, et peut-être déjà un peu de phase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Il est important de souligner que la phase $\beta\text{-HCoO}_2$ est inerte du point de vue électrochimique et ne peut contribuer en aucune façon à la capacité globale du matériau d'électrode. L'étude du phénomène de demixtion dans les phases cobaltées fera l'objet d'une étude approfondie dans la deuxième partie de ce mémoire.

II-3-1-2) Matériaux à forts taux d'aluminium ($t \geq 0.15$)

La capacité des batteries réalisées avec des phases riches en aluminium ($t \geq 0.15$) est remarquablement stable. Les diagrammes de diffraction X et l'évolution des courbes de cyclage permettent de confirmer la parfaite stabilisation du couple rédox α/γ . L'apparition d'un petit pic sur les courbes dérivées des courbes de décharge (Fig. A-21) n'a pu être reliée à la formation d'aucune phase sur les diagrammes réalisés en fin de décharge. Il ne peut en effet être attribué au couple rédox $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$, du fait de la trop faible valeur du potentiel (1.16 V). Le comportement de ces phases est analogue à celui obtenu avec les phases homologues substituées au fer, l'aluminium, cation irréductible, jouant le même rôle que le fer(III) dans les phases réduites [40].

Il faut néanmoins préciser que si nous privilégions la seconde hypothèse (ségrégation du cobalt) pour expliquer la transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ dans les phases riches en cobalt, cela impose de considérer que l'aluminium, à la différence du cobalt, reste dans le feuillet nickel. Auquel cas (et cette hypothèse sera étudiée dans la Partie B de ce mémoire), le rôle joué par l'aluminium dans la stabilisation du couple α/γ ne reposerait

pas sur son caractère irréductible, ainsi que nous l'avions supposé au début de ces travaux, mais plutôt sur le fait que la solution-solide "Ni-Al" soit plus stable en milieu alcalin concentré, que la solution-solide "Ni-Co". En conséquence, même si la démixtion est totale (départ de tout le cobalt) dans le cas des phases les plus riches en cobalt, la présence d'aluminium résiduel dans le feuillet conduira nécessairement à une phase interstratifiée et non à une phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ pure (Fig. A-23).

II-3-2) Influence du rapport Co/Al sur la capacité en cyclage α/γ

Le second point intéressant est la dépendance de la valeur de la capacité vis-à-vis du taux d'aluminium. Il est évident après la discussion précédente que seuls les premiers cycles doivent être pris en compte, afin de s'assurer que pour toutes les compositions (t), seul le couple α/γ est impliqué dans la réaction d'électrode.

La diminution du NEE à taux d'aluminium croissant peut-être reliée aux variations du $V_{1/2}$ reportées dans les Fig. A-15 et A-16. En effet, au cours de la charge d'un accumulateur à électrode de nickel, l'oxydation du matériau actif et la décomposition de l'électrolyte s'effectuent dans des domaines de potentiel voisin. En conséquence, la chargeabilité de la batterie est directement fonction de la proximité des potentiels de ces deux réactions. En substituant du cobalt, le potentiel de la réaction α/γ est abaissé, et celle-ci se trouve donc favorisée [27,28]. Au contraire, en substituant de l'aluminium, le potentiel de la réaction α/γ se trouve augmenté, et la charge devient alors moins efficace.

Les conséquences de ces variations de potentiel sur la capacité récupérée en décharge peuvent être significatives. Ainsi le NEE (1.20) obtenu pour la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.05$) est proche de la valeur théorique (1.25) déterminée en supposant que le degré d'oxydation de la phase $\gamma_{\text{Co,Al}}$ correspondante soit de 3.5, et celui de la phase réduite 2.25. En revanche, pour la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) le NEE est de 10 à 15 % inférieur. Pourtant, le diagramme X de la Fig. A-22 montre qu'une phase γ pure est récupérée en fin de charge. Ceci exclut donc l'hypothèse d'une réaction $\alpha \rightarrow \gamma$ incomplète. Par analogie avec les résultats obtenus par A. Rougier et al. par diffraction X in-situ sur les phases cobaltées, nous pouvons supposer que la phase γ admet un domaine de

solution-solide, correspondant à un degré d'oxydation compris entre 3.2 et 3.5 [25]. Dans le cas des phases les plus riches en cobalt, une bonne chargeabilité permet d'atteindre les plus hautes régions de domaine (3.5) tandis qu'en augmentant le taux d'aluminium, la chargeabilité est abaissée, et il devient de plus en plus difficile d'oxyder complètement la phase γ .

Ces résultats montrent donc qu'il est possible en modulant le rapport Co/Al, de fixer le potentiel de la batterie de manière fine entre 1.18 V et 1.30 V. Cette propriété revêt beaucoup d'importance, dans la mesure où elle intervient fortement sur la valeur de la capacité récupérée en décharge.

II-4) CONCLUSION

Les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($0.03 \leq t \leq 0.22$) ont été testées comme matériau d'électrode positive en accumulateur Ni//Cd. L'étude des variations de la capacité et du potentiel à mi-décharge en fonction du rapport Co/Al, a permis de montrer que l'aluminium et le cobalt avaient des effets antagonistes sur la capacité. En effet, contrairement au cobalt, la substitution d'aluminium dans le feuillet nickel tend à augmenter le caractère oxydant des oxyhydroxydes γ . En conséquence, la compétition entre l'oxydation effective du matériau d'électrode et la décomposition de l'électrolyte observée lors de la charge, conduit à une diminution de la capacité récupérée en décharge.

Par ailleurs, l'étude des variations de la capacité et des formes de courbes de cyclage, ainsi que des diagrammes de diffraction X réalisés en fin de cyclage, a permis de montrer que le couple rédox α/γ est parfaitement stabilisé pour des taux d'aluminium supérieurs à 15 %. Au contraire, dans le cas des phases plus riches en cobalt, il y a évolution du couple α/γ vers le couple $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$, et chute de la capacité au cours du cyclage. Le départ du cobalt du feuillet nickel semble être responsable de cette évolution. La partie B de ce mémoire sera d'ailleurs consacrée à la mise en évidence du phénomène de ségrégation dans les phases α_{Co} .

Bibliographie

Partie A

- (1) G.W. Brindley et S. Kikkawa, *Am. Mineral.*, 64 (1979) 836
- (2) D.L. Bish et G.W. Brindley, *Am. Mineral.*, 62 (1977) 458
- (3) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 23, (1975) 369
- (4) O. Clause, B. Rebours, E. Merlen, F. Trifiro et A. Vaccari, *J. Catal.*, 133, (1992) 231
- (5) K. Tekaiia Ehlissen, A. Delahaye-Vidal, P. Genin, M. Figlarz et P. Willmann, *J. Mater. Chem.*, 3(8), (1993) 883
- (6) C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier et P. Willmann, *J. Power Sources*, 35 (1991) 249
- (7) C. Faure, C. Delmas et P. Willmann, *J. Power Sources*, 35 (1991) 263
- (8) L. Demourgues-Guerlou et C. Delmas, *J. Power Sources*, 45 (1993) 281
- (9) C. Delmas, J.J. Braconnier, Y. Borthomieu et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 22 (1987) 741
- (10) L. Demourgues-Guerlou, J. J. Braconnier et C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, 104 (1993) 359
- (11) F.P. Kober, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 1064
- (12) F.P. Kober, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 215
- (13) M. Figlarz et S. Le Bihan, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 272 (1971) 580
- (14) C. Faure, Y. Borthomieu, C. Delmas et M. Fouassier, *J. Power Sources*, 36 (1991) 113

- (15) K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic et coordination compounds*, Wiley Ed., Interscience New-York (1963)
- (16) C. Delmas, C. Fouassier et P. Hagemuller, *Physica*, 99B, (1980) 81
- (17) R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751
- (18) P.G. Rouxhet et H.F.W. Taylor, *Chimia*, 23 (1969) 480
- (19) K. Hashi, S. Kikkawa et M Koizumi, *Clays Clay Miner.* 312 (1983) 152
- (20) G.J. Ross et H.Kodama, *Am. Mineral*, 52 (1967) 1037
- (21) A. Mendiboure et R. Schöllorn, *Rev. Chim. Min.*, 23 (1986) 816
- (22) C. Delmas et Y. Borthomieu, *J. Solid State Chem.*, 91 (1991) 271
- (23) A. Delahaye, *Thèse de l'Université d'Amiens-Picardie*, (1986)
- (24) C. Faure, *Thèse de l'Université de Bordeaux I*, (1990)
- (25) A. Rougier et C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, to be published
- (26) A. Mendiboure et C. Delmas, *Comput. Chem.* 11(3), (1987) 153
- (27) C. Faure, C. Delmas et P. Willmann, *J. Power Sources*, 36 (1991) 497
- (28) C. Delmas, C. Faure et Y. Borthomieu, *J. Mater. Sc. and Eng.*, B13 (1992) 89
- (29) Y. Borthomieu, *Thèse de l'Université de Bordeaux I* (1990)
- (30) L. Demourgues-Guerlou, *Thèse de l'Université de Bordeaux I* (1992)
- (31) Y. Borthomieu, L. Demourgues-Guerlou and C. Delmas, *Proceedings of the International Symposium "Soft Chemistry Route to New Materials"*, J. Rouxel, M. Tournoux and R. Brec Eds, Nantes 1993, Vol. 152/3, (1994) 201
- (32) N. Yu Uflyand, A.M. Novakovskii et S.A. Rozentsveig, *Electrokhimiya*, 3 (1967) 537

- (33) E.A. Kaminskaya, N. Yu Uflyand et S.A. Rozentsveig, Sbornik. Rab. Khim. Istochnikam Toka, 4(1969) 13
- (34) R. Barnard, C.F. Randell et F.L. Tye, J. Applied. Electrochem., 10 (1980) 109
- (35) R. Barnard, C.F. Randell et F.L. Tye, J. Applied. Electrochem., 10 (1980) 127
- (36) R. Barnard, C.F. Randell et F.L. Tye, J. Electroanal. Chem., 119 (1981) 17
- (37) R. Barnard, G.T. Crickmore, C.F. Randell et F.L. Tye, J. Applied. Electrochem., 10 (1980) 109
- (38) P. Oliva, J. Leonardi, J.F. Laurent, C. Delmas, J.J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet et A. de Guibert, J. Power Sources, 8 (1982) 229
- (39) Yu. D. Kondrashev et N. N. Fedorova, Dokl. Acad. SSSR, 18, (1954) 515
- (40) L. Demourgues-Guerlou et C. Delmas, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 713

PARTIE B

**ETUDE DES PHENOMENES DE DEMIXTION DANS
LES HYDROXYDES DE NICKEL SUBSTITUES
AU COBALT**

CHAPITRE III

Etude des phénomènes de démixtion dans les hydroxydes de nickel substitués au cobalt

III-1) INTRODUCTION

L'étude des hydroxydes de nickel substitués au cobalt et de leur utilisation comme matériau d'électrode positive dans les batteries nickel-cadmium a été successivement étudiée au Laboratoire de Chimie du Solide par J.J. Braconnier, Y. Borthomieu et C. Faure [1-3]. Leurs travaux réalisés sur des matériaux obtenus par chimie douce à partir de phases précurseurs de type $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ou par précipitation, ont mis en évidence la possibilité de stabiliser la phase de type structural α , pour des taux de cobalt substituant supérieurs ou égaux à 20 %. La cohésion de la structure est alors assurée par des interactions entre des anions intercalés entre les feuillets et les ions cobalt trivalents situés dans le feuillet d'hydroxyde. Lorsque le taux de substitution est inférieur à 20 %, des phases interstratifiées sont obtenues, constituées de motifs mixtes de type α et β (II) [2].

Quel que soit leur mode de préparation, ces matériaux possèdent une formule générale identique : $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{y/2}(\text{H}_2\text{O})_{0.50}$ ($0.20 \leq y \leq 0.50$). Par analogie avec la notation utilisée dans les chapitres précédents, ces phases seront désormais notées : α_{Co} (y = taux de substitution). Ces matériaux sont parfaitement stables en milieu KOH 5M, et ont été testés comme matériau d'électrode positive en accumulateurs Ni//Cd. Ils conduisent à des performances intéressantes, notamment sur le plan capacitif. La phase oxydée correspondante (γ_{Co}) présente en effet un degré d'oxydation voisin de 3.5, ce qui permet d'échanger théoriquement $(1.5 - y)$ électron par atome de (nickel + cobalt). De plus le cobalt ayant tendance à abaisser le potentiel

thermodynamique de la réaction d'électrode, la chargeabilité de la batterie se trouve favorisée. Il en résulte pour les compositions optimales ($y = 0.20$, $y = 0.30$) un gain en capacité et en énergie de près de 25-30 %, par rapport au cyclage sur le système $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ [4].

Toutefois pour des cyclages de longue durée, les phases préparées par précipitation et par des réactions de chimie douce présentent un comportement différent. Si les batteries réalisées avec ces dernières montrent une capacité remarquablement stable, celle des batteries réalisées avec des matériaux préparés par précipitation se détériore de manière continue après 20 cycles (Fig. B-1) [5]. Ces matériaux ayant des compositions identiques, seule leur taille de particules différente peut permettre d'expliquer cette différence de comportement en cyclage. En effet, si les matériaux préparés par chimie douce sont très bien cristallisés, les phases précipitées se caractérisent essentiellement par leur faible cristallinité [2,3]. Cette caractéristique est d'ailleurs un atout en cyclage électrochimique, puisque leur plus grande surface active conduit à des valeurs de la capacité effective plus proche de la capacité théorique. De la même manière, cette réactivité plus importante est sans doute liée à la détérioration de la capacité dans la suite du cyclage.

L'étude des formes de courbe de décharge réalisée par C. Faure a permis de mettre en évidence une transformation progressive du couple α/γ en $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ dans le cas des matériaux précipités (Fig. B-2) [3,6]. Cette transition est suffisante pour expliquer la baisse des performances électrochimiques, puisque ce système ne permet théoriquement d'échanger qu'un électron par atome de nickel. Une telle évolution n'est compréhensible que si l'on admet que le cobalt, pour une raison ou pour une autre, n'assure plus son rôle stabilisateur de la structure de type α . L'hypothèse d'une réduction du cobalt trivalent en cobalt divalent en fin de décharge a été proposée antérieurement [3,6]. Des travaux récents ont cependant montré que ni l'augmentation du potentiel-seuil de fin de décharge, ni la modulation du régime de cyclage (C/5, C/10, C/100) n'avaient d'influence sur la transformation $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ en cyclage.

La seule explication possible était donc d'envisager une ségrégation partielle ou totale du cobalt dans la structure. Cette hypothèse avait d'ailleurs été envisagée lors de travaux précédents pour des cyclages réalisés à haute température [7,1]. Ce chapitre est consacré à l'étude de ce phénomène dans les hydroxydes de nickel substitués au cobalt.

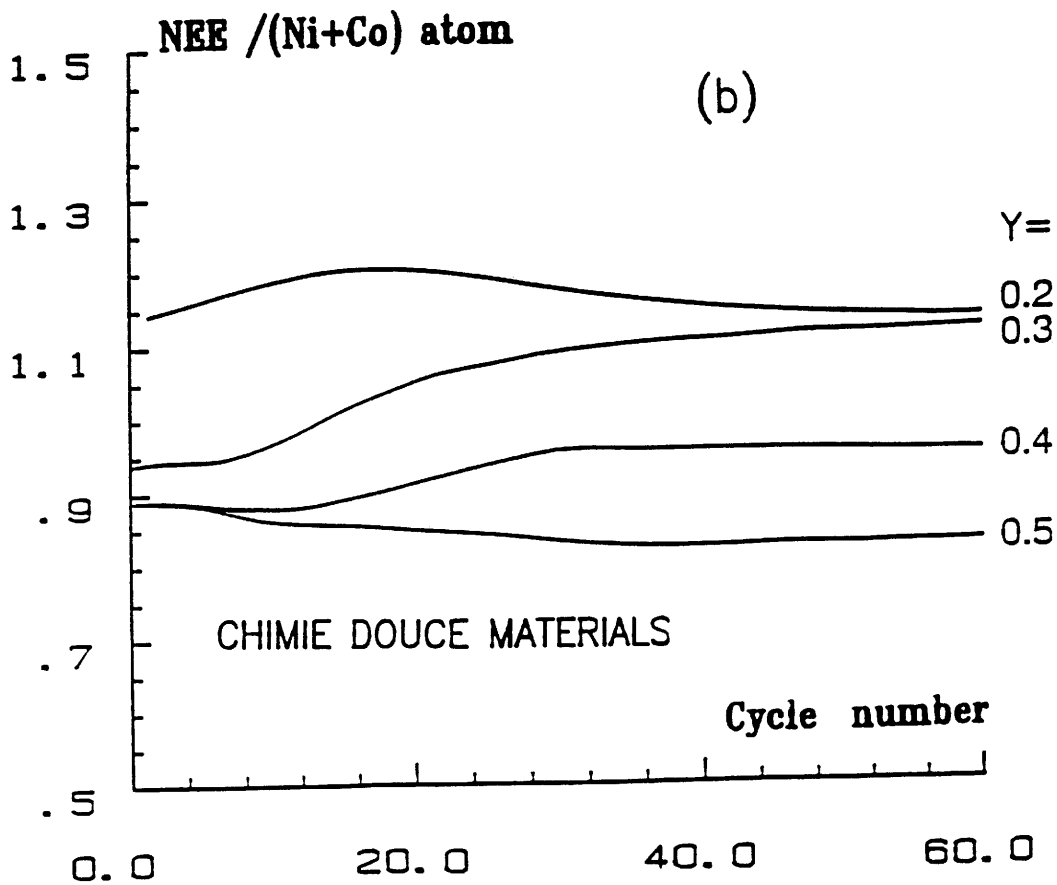
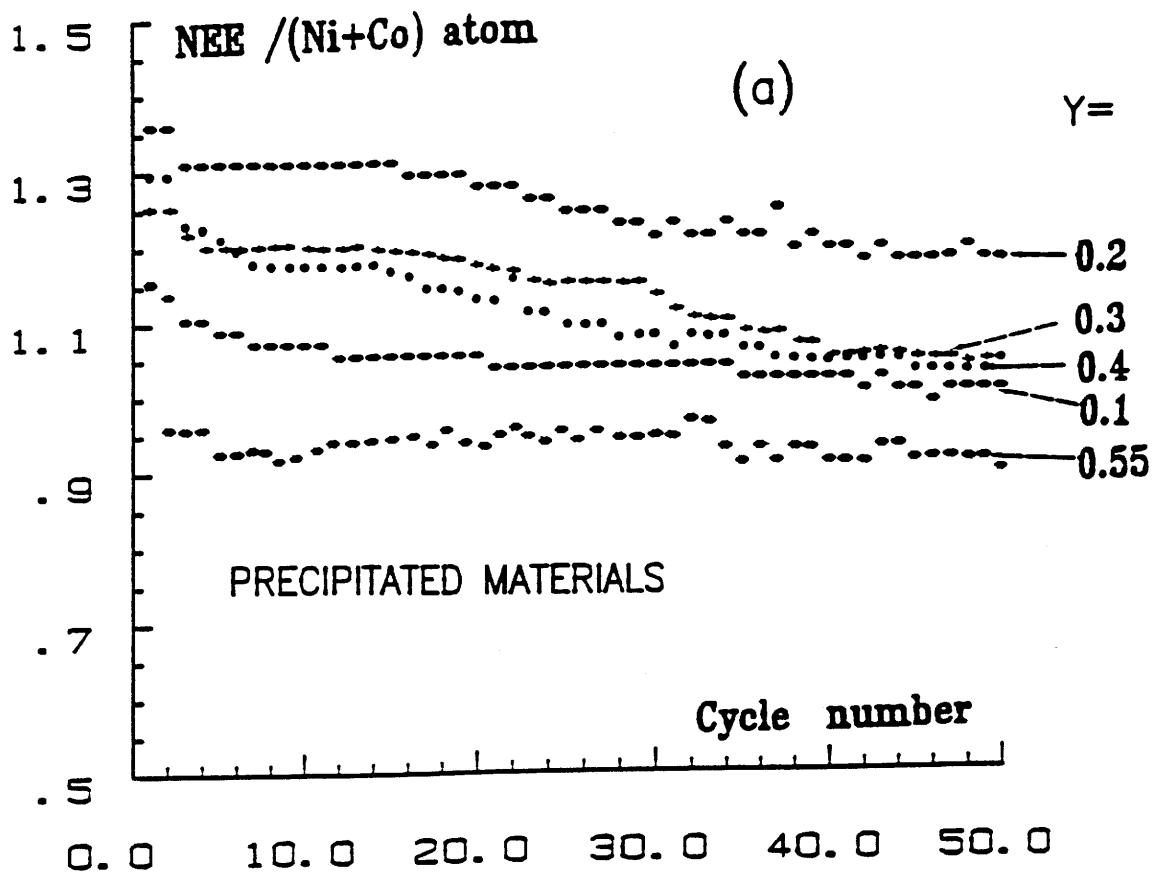


Fig. B-1 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour les hydroxydes de nickel substitués au cobalt préparés par précipitation (a) et par chimie douce (b) [5].

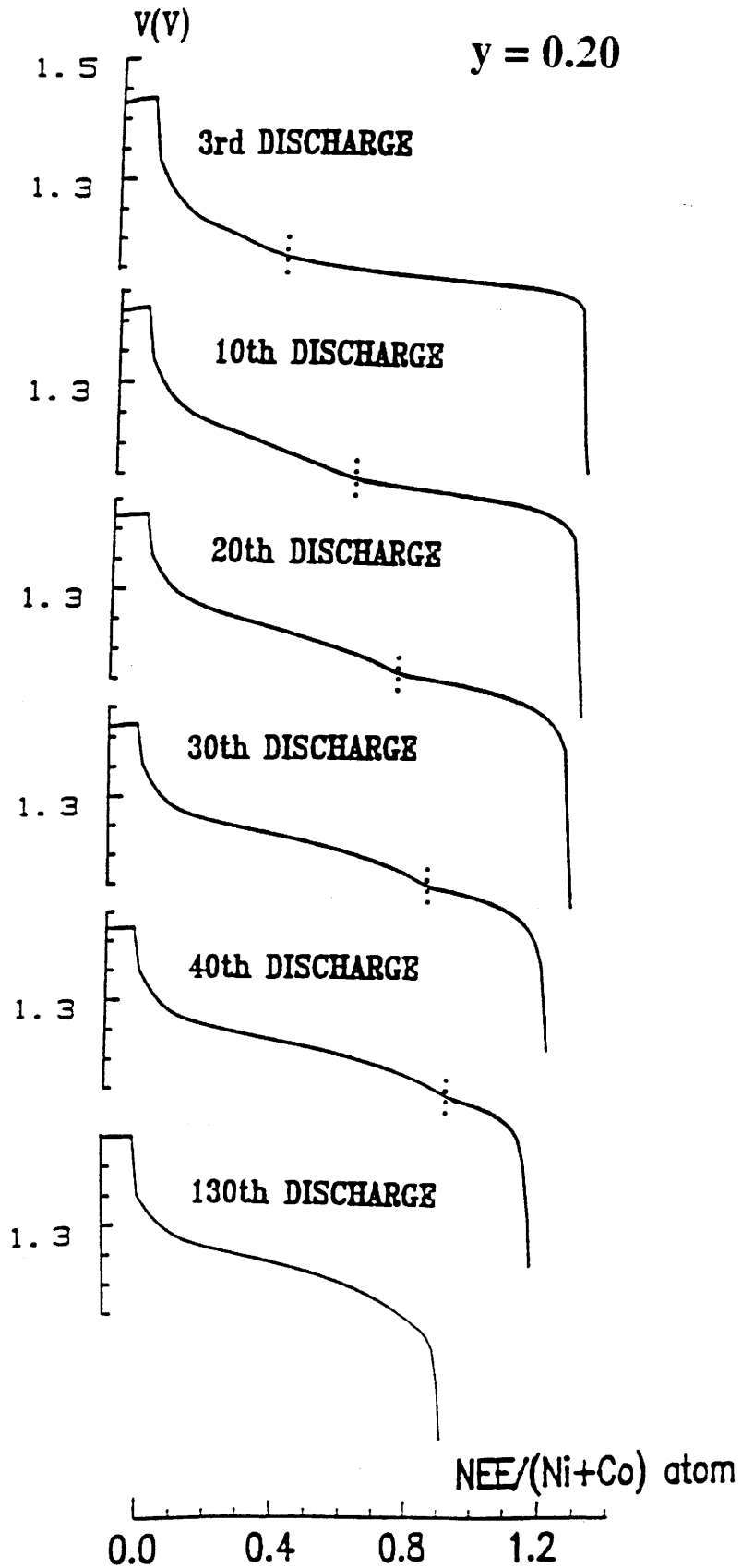


Fig. B-2 Evolution de la forme de courbe de décharge pour une phase α_{Co} ($y = 0.20$) [5].

Il s'articule autour de quatre parties. Dans un premier temps, des tests électrochimiques ont été repris de façon à montrer les conséquences d'une transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ sur diverses propriétés de la batterie. Ensuite, une étude systématique des conditions de stabilité des phases cobaltées a été conduite pour cerner l'influence de différents facteurs (durée du traitement, température, taille des particules initiales, concentration de la potasse). La troisième partie est consacrée à une étude détaillée des matériaux les plus démixés par diffraction X et microscopie électronique, de façon à identifier les différentes phases résultant de cette démixtion ; par des mesures de susceptibilité magnétique pour essayer de quantifier le phénomène de ségrégation ; et enfin par cyclage électrochimique pour comparer leur comportement à celui des phases initiales. La dernière partie permet d'appliquer les résultats obtenus dans cette étude à la compréhension du comportement électrochimique des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ étudiées dans les deux chapitres précédents.

III-2) COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE D'UN HYDROXYDE DE NICKEL SUBSTITUE AU COBALT

III-2-1) Mode opératoire

Un mode opératoire identique à celui décrit dans le chapitre II a été utilisé. Le matériau actif est une phase α_{Co} ($y = 0.30$) préparée par précipitation [8,9]. Il est mélangé à 1 % de téflon et à 33 % de graphite, puis empâté sur une mousse de nickel. La cellule en acier nickelé est placée entre deux électrodes de cadmium. Les trois électrodes baignent dans une solution de potasse 5M. Deux cycles de formation de 20 h et 15 h sont effectués avant le cyclage effectif (charge de 7h30, seuil-bas de décharge fixé à 0.9 V, régime C/5).

III-2-2) Résultats

A partir des courbes de décharge intensiostatique, les évolutions de la capacité, du potentiel à mi-décharge ($V_{1/2}$) et des courbes dérivées des courbes de décharge par rapport au potentiel sont plus particulièrement étudiées. Les variations de la capacité (exprimée en Nombre d'Electron Echangé par atome de nickel + cobalt) sont représentées sur la Fig. B-3a. La capacité est comprise entre 1.12 et 1.17 électron

échangé, puis elle décroît régulièrement à partir du 20^{ème} cycle jusqu'à 1.0 vers le 100^{ème} cycle.

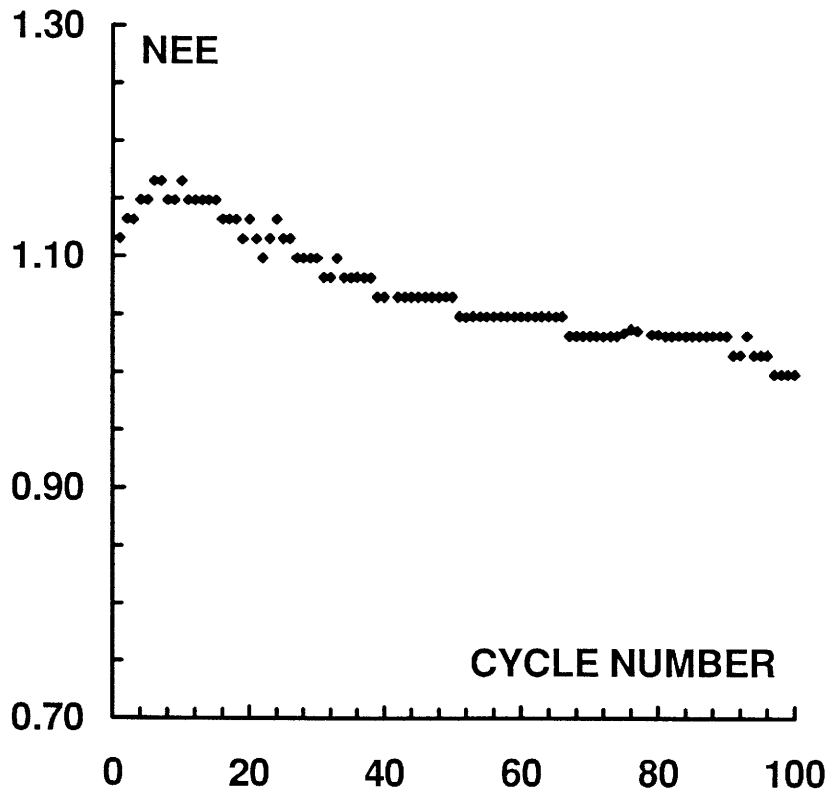
L'évolution du potentiel à mi-décharge ($V_{1/2}$) en fonction du nombre de cycles est représentée sur la Fig. B-3b. La courbe peut être approximativement décomposée en trois domaines. Dans un premier temps, $V_{1/2}$ est stable à 1.15 V jusqu'au 35^{ème} cycle. Entre le 35^{ème} et le 65^{ème} cycle, $V_{1/2}$ croît brusquement jusqu'à 1.23 V. Au-delà du 65^{ème} cycle, $V_{1/2}$ croît beaucoup plus lentement pour se stabiliser à 1.24 V vers le 100^{ème} cycle.

L'étude des dérivées des courbes de décharge entre le 10^{ème} et le 90^{ème} cycle permet d'expliquer l'évolution du potentiel à mi-décharge (Fig. B-4). En effet, si un seul pic est présent en début de cyclage, un second pic apparaît et croît régulièrement aux dépens du premier. Ce second pic est moins symétrique que le premier, mais il est toujours compris entre 1.25 et 1.30 V. En fin de cyclage, ce second pic est largement prédominant.

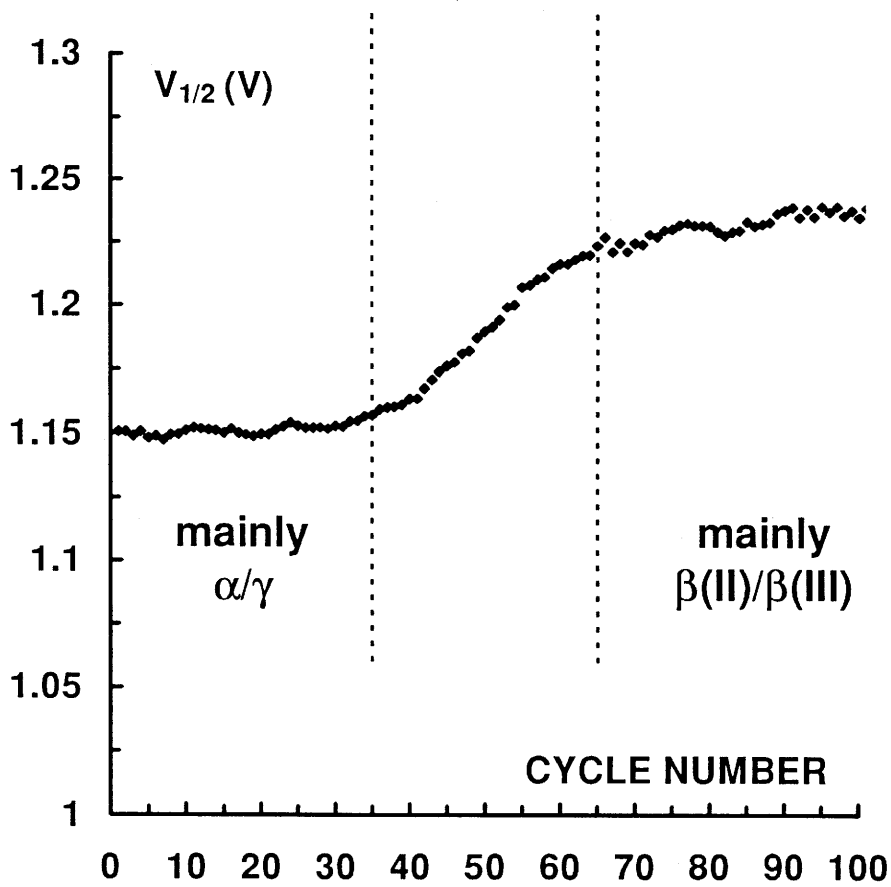
A la fin du cyclage, des diagrammes de diffraction X ont été réalisés sur les matériaux d'électrode à l'état déchargé. Les diagrammes de diffraction X du matériau de départ, de ce même matériau après 1 mois dans la potasse 5M, et du matériau d'électrode récupéré en décharge après 100 cycles sont représentés sur la Fig. B-5. La phase de départ est une phase de type α très mal cristallisée, mais sa cristallinité s'améliore après séjour en milieu potassique concentré (KOH 5M). La phase récupérée après cyclage est une phase β (II) (pic à 4.60 Å) également beaucoup mieux cristallisée. Il subsiste un peu de la phase α initiale, qui est restée très mal cristallisée.

III-2-3) Discussion

Toutes ces évolutions vont dans le même sens et montrent clairement l'apparition en cyclage d'une transition $\alpha \rightarrow \beta$ (II). Par analogie avec le chapitre II, la notation β (II) sera utilisée et étendue à toutes les phases interstratifiées comportant un nombre prédominant de motifs de type β (II). L'existence de cette transition est manifeste en fin de cyclage sur les diagrammes de diffraction X des matériaux d'électrode.



(a)



(b)

Fig. B-3 Evolution de la capacité (NEE) (a) et du potentiel à mi-décharge ($V_{1/2}$) (b) en fonction du nombre de cycles pour la phase α_{C_0} ($y = 0.30$).

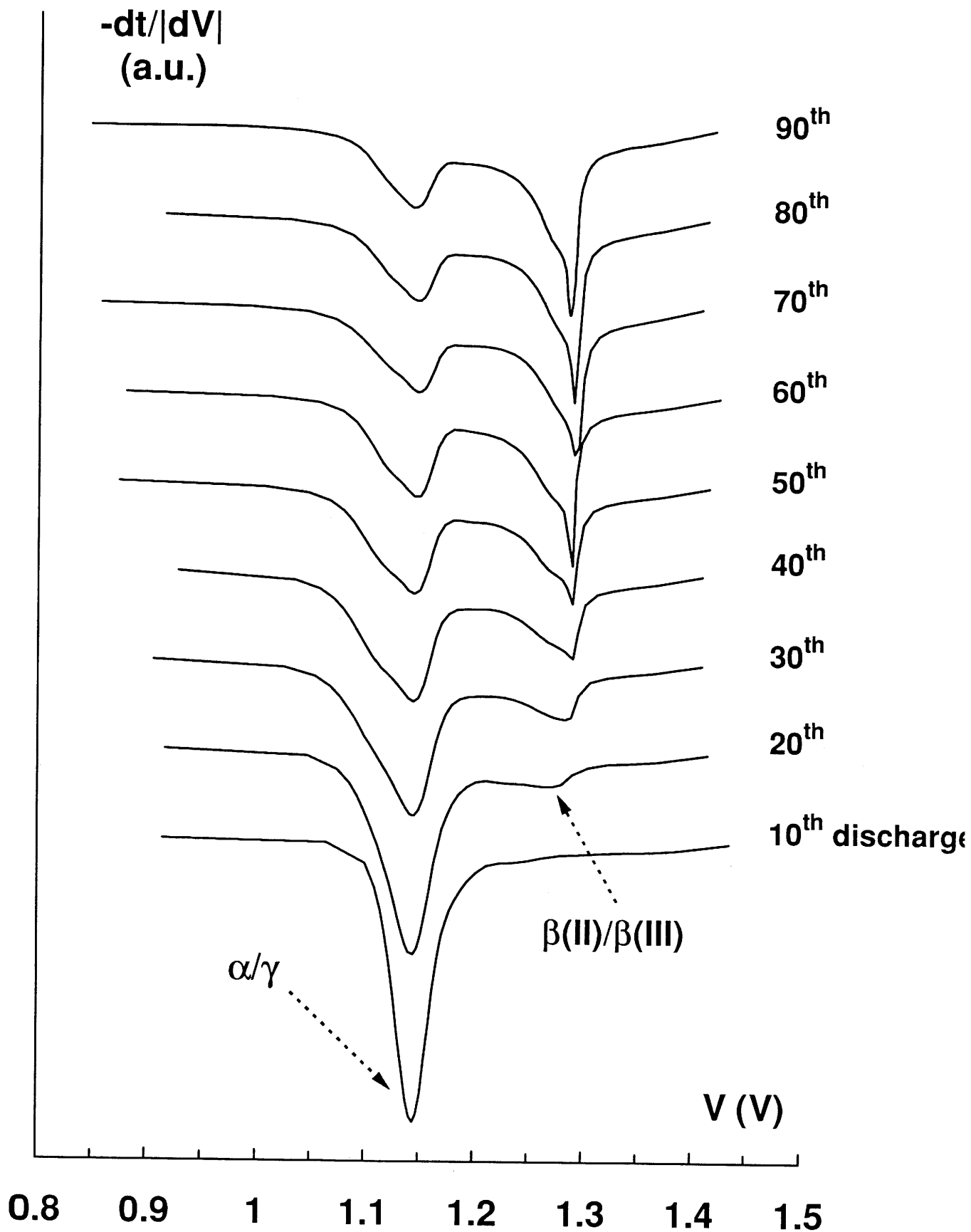


Fig. B-4 Evolution de la dérivée de la courbe de décharge en fonction du nombre de cycles pour la phase α_{Co} ($y = 0.30$).

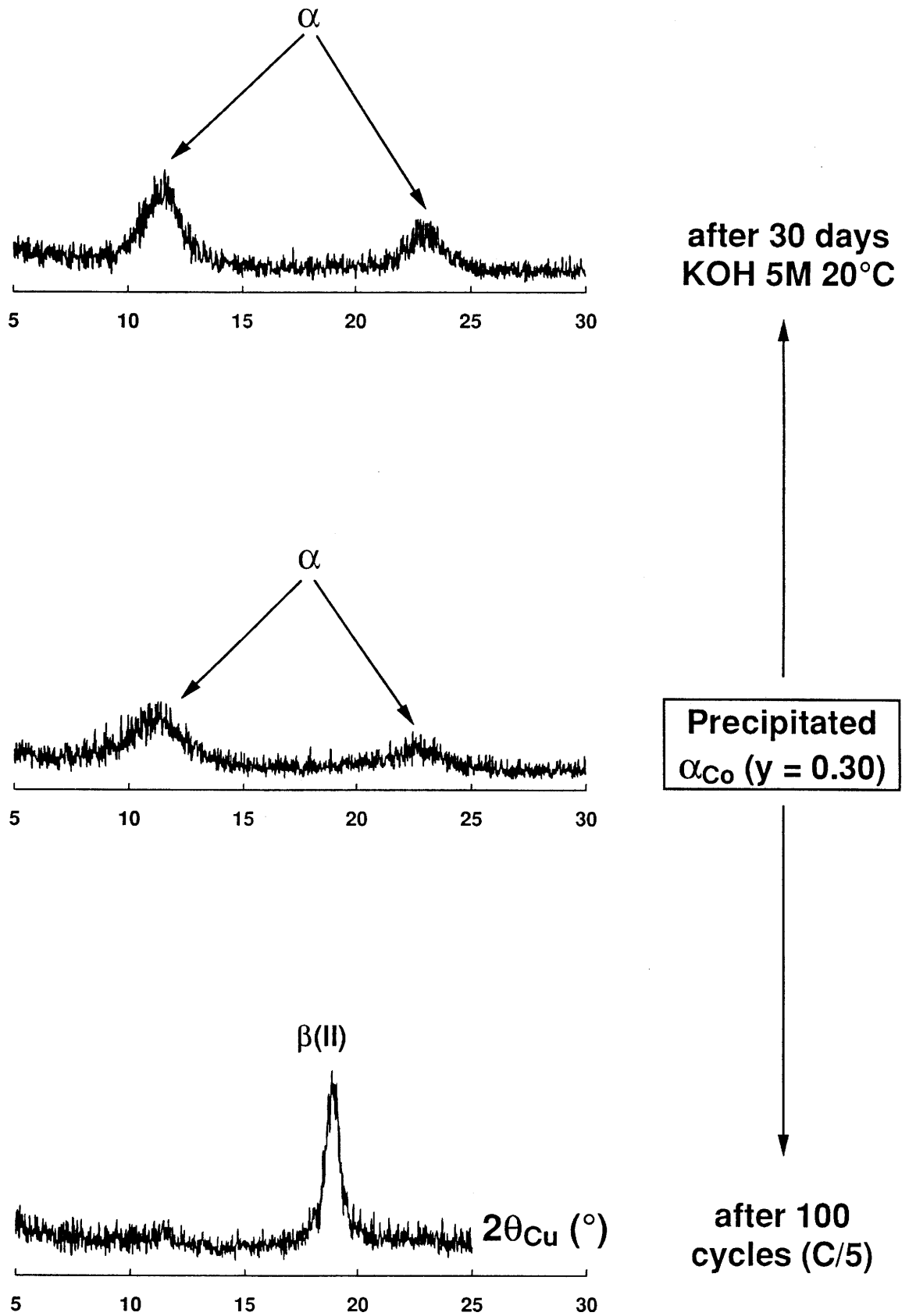


Fig. B-5 Diagrammes de diffraction X de la phase initiale $\alpha_{Co} (y = 0.30)$ préparée par précipitation, du matériau récupéré après 1 mois dans KOH 5M, et du matériau d'électrode récupéré à l'état déchargé après 100 cycles au régime C/5.

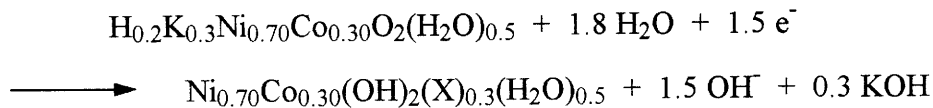
Son évolution peut également être suivie pendant le cyclage par l'étude des dérivées des courbes de décharge. Si le premier pic à 1.15 V est caractéristique de la réaction impliquant le couple α/γ , le second correspond en effet au système rédox $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ (cf § II-2-3). En l'absence d'ion cobalt substituant, la différence de potentiel entre les deux couples est de 40 mV [10]. Dans le cas présent, cet écart est encore plus important, car le cobalt abaisse encore le potentiel du couple α/γ . L'évolution croisée des intensités des pics correspondant aux couples α/γ et $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ est également mise en évidence sur l'évolution du potentiel à mi-décharge (Fig. B-3b).

Tant que le couple α/γ est prédominant, c'est la valeur du potentiel d'électrode de ce couple qui fixe la valeur du potentiel à mi-décharge. Celui-ci vaut alors 1.15 V, ce qui correspond à la valeur donnée sur le diagramme de la Fig. A-14. Lorsque les deux systèmes sont présents en proportions à peu près égales, l'évolution de $V_{1/2}$ suit alors le rapport entre les quantités respectives de chacun des deux couples. Ceci se traduit par une augmentation continue de $V_{1/2}$ entre le 35^{ème} et le 65^{ème} cycle. Ensuite, lorsque le couple $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ est prédominant, c'est son potentiel qui fixe la valeur du potentiel à mi-décharge. Celui-ci n'est toutefois pas parfaitement stable, car le potentiel du couple $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ continue d'évoluer.

Cette transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ a également une incidence sur l'évolution de la capacité. Si l'on fait l'hypothèse que la phase γ_{Co} ($y = 0.30$) a un degré d'oxydation moyen de 3.5, la capacité théorique du système α/γ est donc de 1.2 électron échangé. Cette valeur est quasiment atteinte en début de cyclage, où la valeur maximale du NEE est de 1.18. Mais ensuite, la capacité commence à décroître, lorsque le couple $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$, qui ne permet théoriquement d'échanger qu'un seul électron par atome de nickel, devient peu à peu prédominant.

Ces résultats mettent en évidence un comportement différent des phases α_{Co} ($y = 0.30$) en milieu alcalin en batterie et hors batterie. Dans les deux cas, ainsi qu'il l'a été montré dans la partie A, ces phases sont impliquées dans un mécanisme de recristallisation via un passage par la solution. Pourtant, dans un cas cette recristallisation conserve la structure de type α , tandis que dans le second cas, elle entraîne un changement structural. Plusieurs facteurs sont susceptibles d'influencer le processus de

dissolution-germination-croissance, au nombre desquels figurent notamment la température et la concentration du milieu alcalin. Les tests étant réalisés dans des conditions de température identiques, l'influence de celle-ci ne peut expliquer cette différence de comportement. En revanche, le pH peut être sujet à des variations lors de la réaction électrochimique. En effet, lors de la décharge, la réaction d'électrode libère des ions hydroxyle, qui peuvent localement augmenter le pH de manière significative :



C'est pourquoi, de façon à mettre en évidence l'influence d'une variation de la concentration d'ions hydroxyle sur la stabilité des phases α_{Co} , des tests de durée et de température variables ont été réalisés hors batterie pour différents taux de cobalt et différentes tailles de particules des matériaux initiaux.

III-3) ETUDE DE LA STABILITE DES PHASES SUBSTITUEES AU COBALT EN MILIEU ALCALIN

III-3-1) Mode opératoire

Des tests de stabilité de 7 et 30 jours, dans la potasse 5M et 8M, à température ambiante et à 40°C ont été réalisés sur des phases précipitées α_{Co} ($y = 0.20$, $y = 0.30$) et sur des phases préparées par chimie douce α_{Co}^* ($y = 0.30$). L'ensemble de ces matériaux a été synthétisé selon des processus mis au point par C. Faure et Y. Borthomieu [8,9,11]. A l'issue de ces différents tests menés à partir d'une phase "mère" identique pour chaque composition, les matériaux récupérés ont été caractérisés par diffraction X et spectroscopie d'absorption IR.

III-3-2) Résultats

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau B-I pour les phases préparées par précipitation, et dans le tableau B-II pour les phases préparées par chimie douce.

Tableau B-I

Résultats des tests de stabilité sur les phases α_{Co} précipitées.
(la phase majoritaire observée sur les diagrammes de diffraction X est soulignée).

Phase de départ	KOH 5M 20°C 7 j	KOH 5M 20°C 30 j	KOH 5M 40°C 7 j	KOH 8M 20°C 7 j	KOH 8M 20°C 30 j	KOH 8M 40°C 7 j	KOH 8M 40°C 30 j
α_{Co} ($y = 0.20$)	α	α	$\alpha + \underline{\beta(III)}$	$\underline{\alpha} + \beta(II)$	$\alpha + \underline{\beta(III)}$	$\beta(II)$	$\beta(II)$
α_{Co} ($y = 0.30$)	α	α	$\underline{\alpha} + \beta(II)$	α	$\underline{\alpha} + \beta(II)$	$\beta(II)$	$\beta(II)$

Tableau B-II

Résultats des tests de stabilité sur la phase α^*_{Co} préparée par chimie douce.

Phase de départ	3 j KOH 8M 40°C	7 j KOH 8M 40°C	15 j KOH 8M 40°C	30 j KOH 8M 40°C
α^*_{Co} ($y = 0.30$)	α	$\underline{\alpha} + \beta(II)$	$\alpha + \underline{\beta(III)}$	$\beta(II)$

- Phases préparées par précipitation

Les diagrammes de diffraction X et d'absorption IR d'une phase α_{Co} ($y = 0.30$) précipitée, et des matériaux issus de cette phase après 1 mois dans KOH 5M à température ambiante, 1 mois dans KOH 8M à température ambiante, et 1 mois dans KOH 8M à 40°C, sont présentés sur les Fig. B-6 et B-7 respectivement.

Après un mois dans la potasse 5M, la phase α est stable et un peu mieux cristallisée que la phase de départ. Ceci est confirmé par le spectre IR qui montre la présence des bandes caractéristiques d'ions OH liés, et d'ions carbonate intercalés. Les bandes caractéristiques des ions sulfate disparaissent après séjour dans la potasse du fait de l'échange sulfate/carbonate décrit dans la partie A.

Après 1 mois dans la potasse 8M à température ambiante, le diagramme de diffraction X fait apparaître un pic à 4.6 Å caractéristique de la phase $\beta(II)$. Lorsque le même test est réalisé à 40°C, la phase α initiale a totalement disparu sur le diagramme de diffraction X. Elle est remplacée par une phase $\beta(II)-Ni(OH)_2$ beaucoup mieux cristallisée. D'autre part, plusieurs pics apparaissent en plus de la phase $\beta(II)$. Malgré la mauvaise qualité du diagramme de diffraction X, il est possible d'identifier la phase $HCoO_2$ [12] (cf. § III-4-2). Ceci semble donc confirmer l'hypothèse d'une démixtion de la phase α_{Co} initiale en $\beta(II)-Ni(OH)_2$ et $HCoO_2$. Sur le spectre IR correspondant, la transition $\alpha \rightarrow \beta(II)$ est également manifeste. Le pic correspondant à la vibration $\nu(OH)$ à 3650 cm^{-1} est prédominant. De plus, les bandes correspondant aux modes de déformation $\delta(OH)$ et $\gamma(OH)$ sont toutes deux déplacées vers les plus basses fréquences. Ce comportement est dû au renforcement de la liaison O—H, lié à la disparition des liaisons hydrogène entre les ions hydroxyle des feuillets et les molécules d'eau intercalées dans le matériau initial. La liaison antagoniste Ni—O est par ailleurs simultanément affaiblie, ce qui se traduit par un déplacement du pic correspondant $\nu(NiO)$ vers les basses fréquences (455 cm^{-1}), qui devient ainsi apparent. Il subsiste néanmoins des bandes d'intensité atténuée correspondant aux modes de vibrations $\nu(H_2O)$ et $\nu_3(CO_3)$. Ces bandes révèlent ainsi la présence d'eau et d'anions adsorbés sur ce matériau de grande surface spécifique.

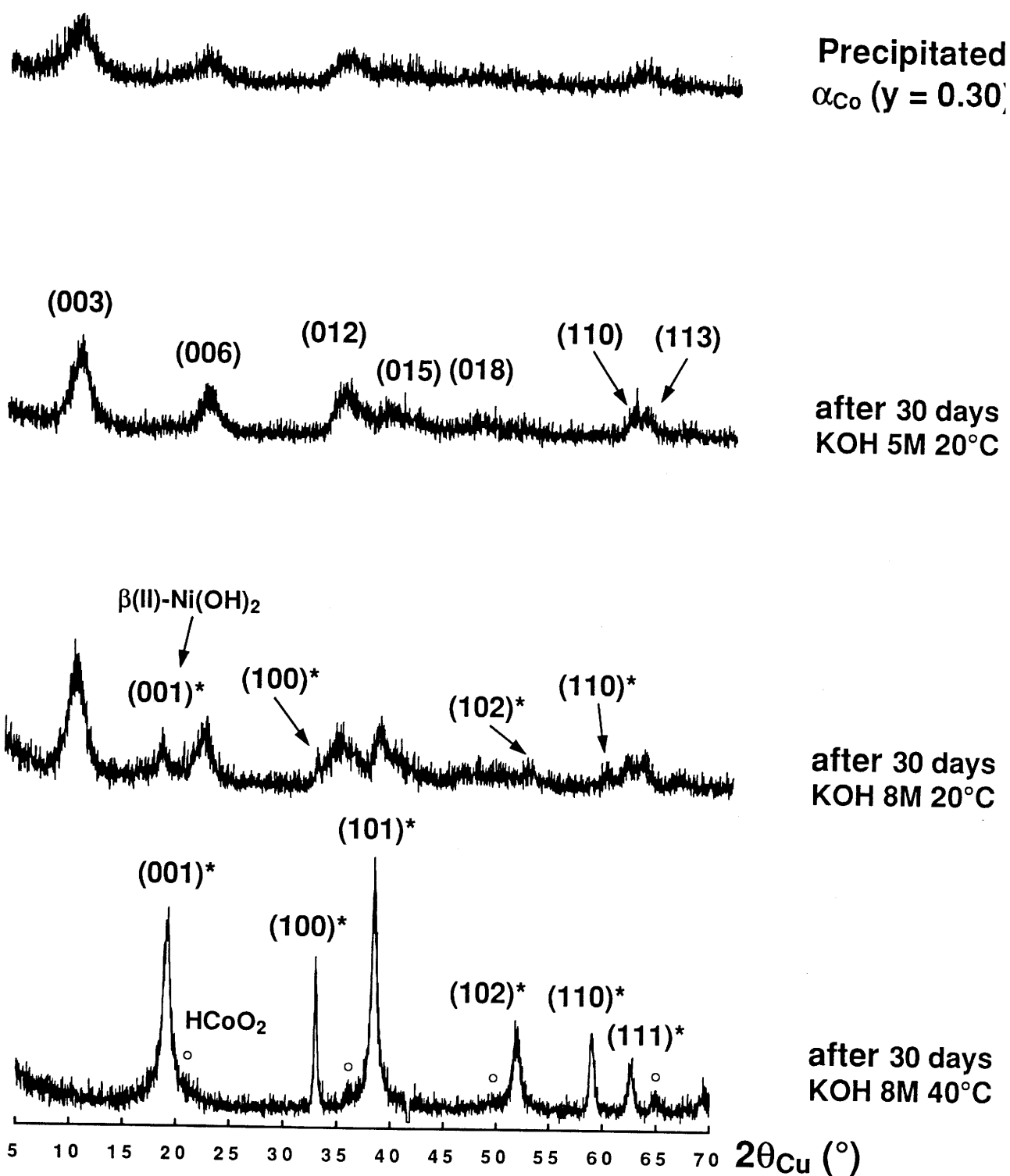


Fig. B-6 Diagrammes de diffraction X de la phase α_{Co} ($y = 0.30$) initiale et des matériaux récupérés après différents traitements en milieu alcalin.

(* $\beta(II)-Ni(OH)_2$, ° HCoO₂)

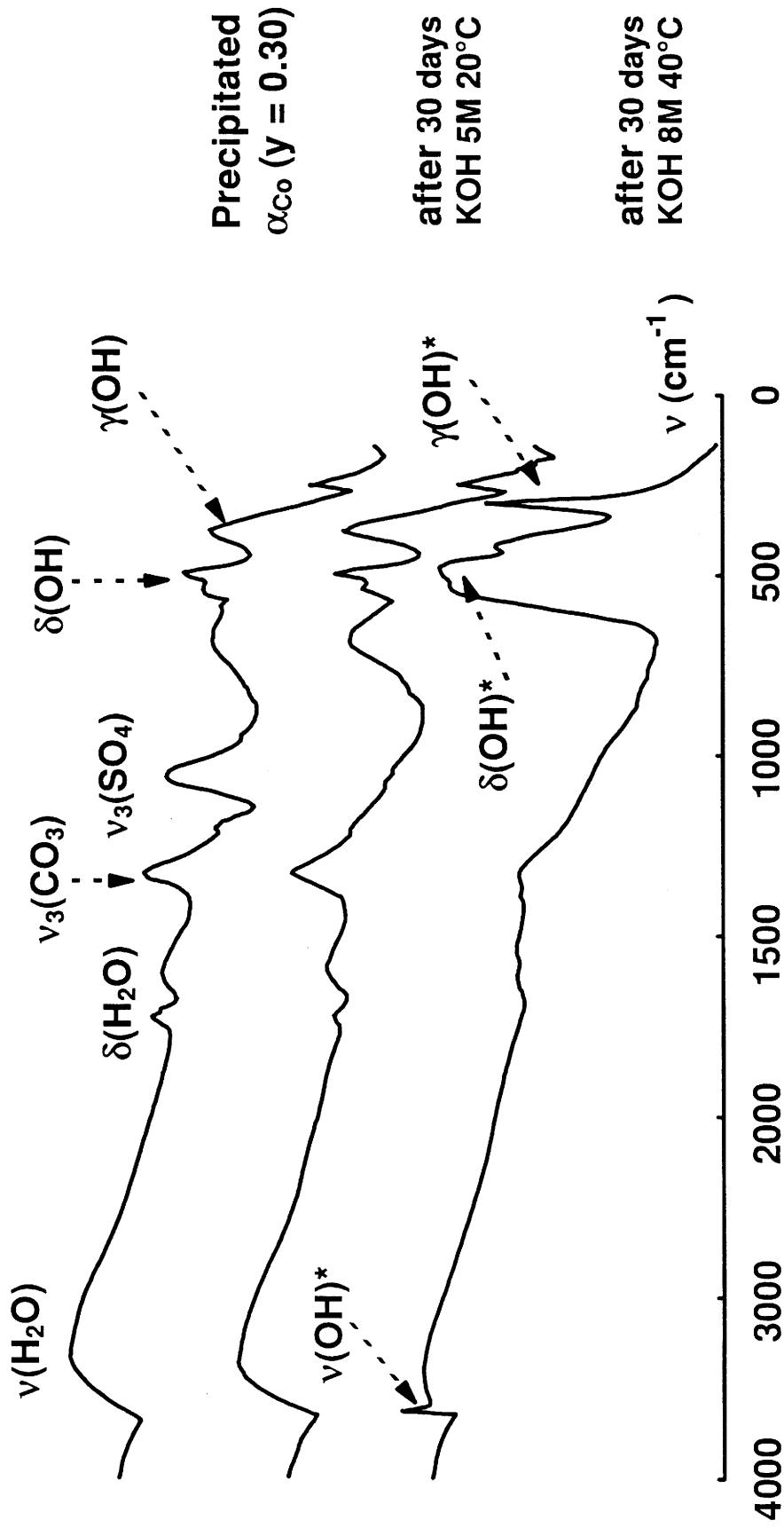


Fig. B-7 Spectres IR de la phase α_{Co} ($y = 0.30$) initiale, et des matériaux récupérés à l'issue de différents traitements en milieu alcalin.

D'autre part, le spectre IR de la phase HCoO_2 pure ne fait apparaître qu'une seule bande fine intense à 580 cm^{-1} , attribuée au mode de vibration $\nu(\text{CoO})$ [13]. L'apparition de cette phase supplémentaire ne modifie donc pas le spectre IR de la phase récupérée après le test, puisque cette bande était déjà présente à $570\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ dans la phase initiale.

- Phases préparées par chimie douce

Des tests identiques ont été réalisés sur une phase de même composition mais préparée par chimie douce à partir de la phase précurseur $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. Les tests réalisés à température ambiante n'ont pas montré d'évolution ; la phase α^* est parfaitement stable. En revanche, les diagrammes de diffraction X (Fig. B-8) des matériaux récupérés après séjour d'une semaine et d'un mois dans la potasse 8M à 40°C font apparaître une transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ partielle après 7 et 14 jours, mais totale après 30 jours. De plus, comme dans le cas de la phase précipitée, les pics de diffraction caractéristiques de la phase HCoO_2 apparaissent après le test d'un mois dans KOH 8M à 40°C (Fig B-8).

Les spectres IR de la phase de départ et de la phase récupérée après un mois dans la potasse 8M à 40°C sont représentés sur la Fig. B-9. Les mêmes modifications que celles observées dans le cas des phases précipitées peuvent être relevées. Cependant ici, du fait d'une taille de particules largement supérieure, les espèces adsorbées sont en quantités négligeables. Ceci se traduit sur le spectre IR par la disparition totale des bandes caractéristiques de l'eau ($\nu(\text{H}_2\text{O})$) et des ions carbonate ($\nu_3(\text{CO}_3)$ et $\nu_4(\text{CO}_3)$). Les valeurs des fréquences de vibration (exprimée en cm^{-1}) correspondant aux différentes phases observées sur les spectres IR de la Fig B-9 sont rassemblées dans le tableau B-III.

III-3-3) Discussion

- Influence de la taille des particules

Il ne s'agit pas d'une étude très fine, car nous n'avons pas comparé des phases précipitées plus ou moins bien cristallisées, mais seulement deux types de matériaux extrêmes (phases précipitées et phases préparées par chimie douce).

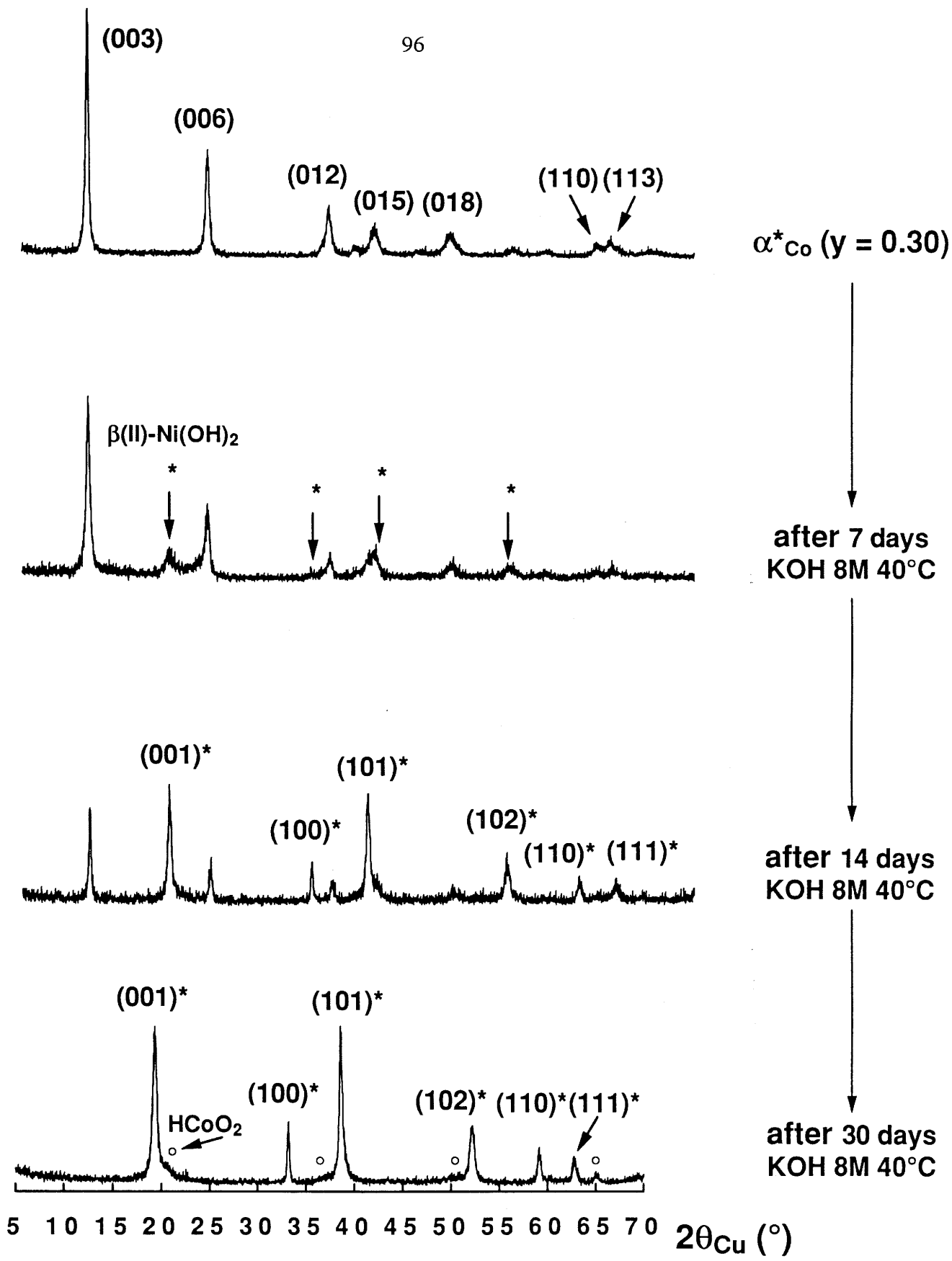


Fig. B-8 Diagrammes de diffraction X de la phase $\alpha^*_{Co} (y = 0.30)$ initiale préparée par chimie douce et des matériaux récupérés après 7, 14 et 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C.
 (* $\beta(II)-Ni(OH)_2$, $^\circ HCoO_2$)

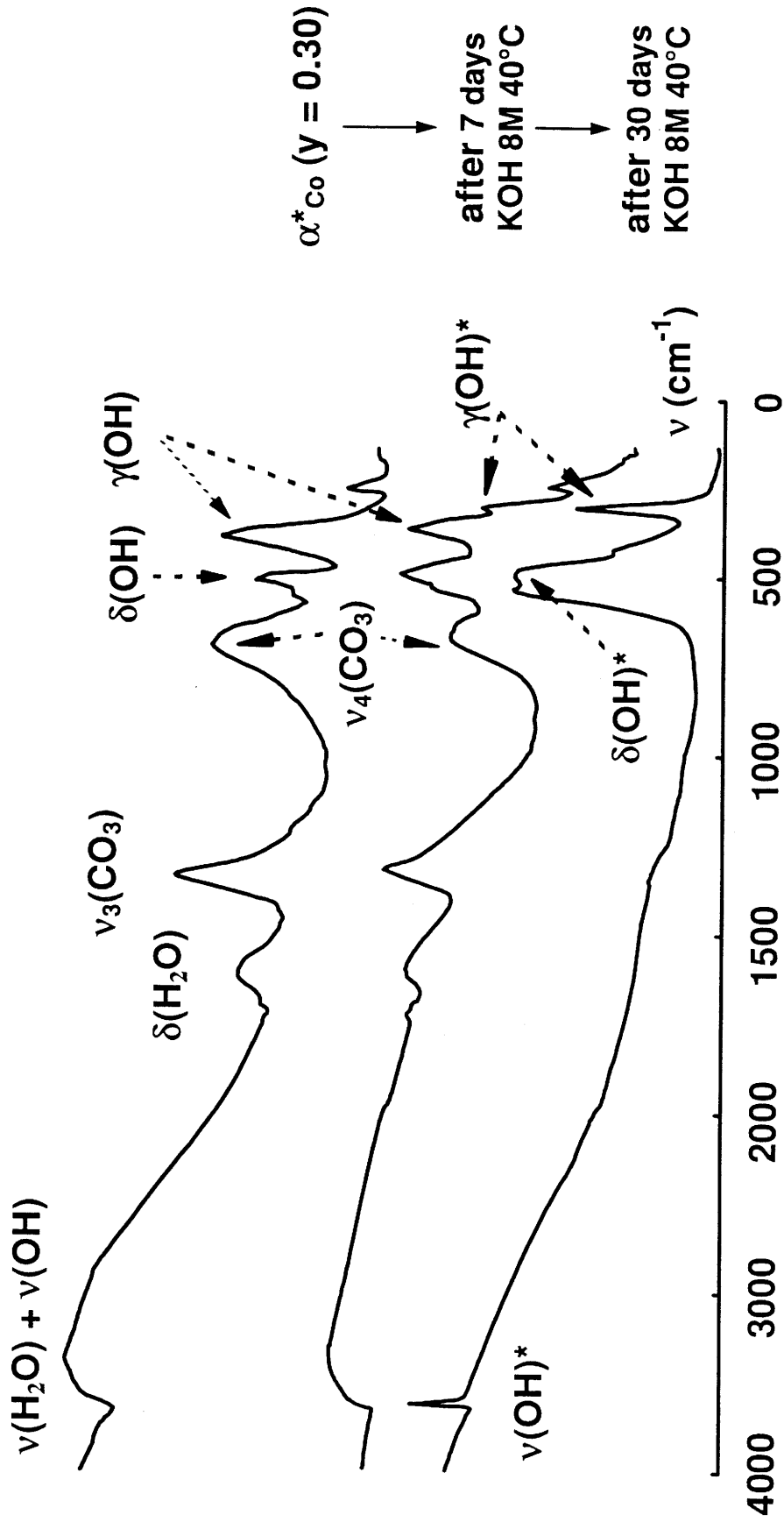


Fig. B-9 Spectres IR de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) initiale, et des matériaux récupérés après 7 et 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C.

Tableau B-III

Fréquences des modes de vibration observés dans le matériau initial (α^*_{Co} ($y = 0.30$)), et dans le matériau démixé ($\beta(II)-Ni(OH)_2 + HCoO_2$)

Mode de vibration	Fréquence (cm^{-1})	
	Matériau initial	Matériau démixé
$\nu(OH)$	3400-3500	3650
$\nu(H_2O)$	3300-3400	-
$\delta(H_2O)$	1630	-
$\nu_3(CO_3)$	1360	-
$\nu_4(CO_3)$	720	-
$\nu(CoO)$	575	575
$\delta(OH)$	540	525
$\nu(NiO)$	470	455
$\gamma(OH)$	420	345

Deux points importants méritent cependant d'être évoqués. D'une part, ainsi que l'hypothèse en avait été faite dans l'introduction, la plus grande réactivité des phases précipitées liée à leur mauvais état de cristallisation est évidente. Celles-ci évoluent beaucoup plus rapidement vers la phase $\beta(II)$ que leurs homologues préparées par chimie douce. Ainsi, après 7 jours dans KOH 8M à 40°C, la transition $\alpha \rightarrow \beta(II)$ est totale pour la phase α_{Co} ($y = 0.30$) et seulement amorcée dans le cas de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$).

D'autre part, contrairement à ce qui était supposé, les phases préparées par chimie douce ne sont pas indéfiniment stables en milieu alcalin. La transition $\alpha \rightarrow \beta(II)$ est seulement retardée par rapport à ce qui est observé dans le cas des phases préparées par

précipitation. Les phases préparées par chimie douce étant mieux cristallisées, leur plus faible surface active tend en effet à inhiber la réaction de dissolution.

Ces tests permettent donc d'interpréter la différence de comportement des phases précipitées et "chimie douce" en cyclage électrochimique. En effet, si la transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ est quasiment totale après 100 cycles (environ 2 mois de cyclage) pour une phase précipitée, il est permis de penser à partir des résultats précédents, que cette transition n'intervienne qu'après 400 ou 500 cycles pour les phases "chimie douce", soit 8 à 10 mois de cyclage. De telles études n'ont pour l'instant pas été réalisées dans notre Laboratoire.

- Influence de la température

L'influence de la température est évidente, bien que l'écart pratiqué entre les deux tests soit peu élevé. A concentration de potasse et durée équivalentes (5M, 7 jours), les phases α_{Co} ($y = 0.20$, $y = 0.30$) se comportent différemment à température ambiante (la phase α est stable) et à 40°C (la phase $\beta(\text{II})$ apparaît). De même, seuls les tests réalisés à 40°C ont permis de mettre en évidence une transformation $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ pour les phases préparées par chimie douce.

L'influence de la température s'exerce essentiellement au niveau de l'étape de dissolution de l'hydroxyde lors du processus de recristallisation. Par conséquent, en accroissant la solubilité de l'hydroxyde, la température augmente notablement la vitesse globale de la démixtion.

- Influence de la concentration du milieu alcalin

La concentration de la potasse joue un rôle équivalent à celui de la température. Ainsi, à température et durée de test identiques, les phases précipitées sont stables dans la potasse 5M, mais évoluent vers la phase $\beta(\text{II})$ dans la potasse 8M. De même, seuls les tests menés dans la potasse 8M ont permis d'observer une transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ pour les matériaux préparés par chimie douce.

L'influence de la concentration de la potasse intervient également au niveau de l'étape de dissolution, où une augmentation de pH permet d'accroître la solubilité de l'hydroxyde, et donc d'activer le processus de démixtion. Des tests dans des solutions de

potasse encore plus concentrée n'ont pas été menés. Les concentrations utilisées ici correspondent au domaine le plus couramment utilisé par les fabricants de batteries dans les accumulateurs alcalins. Comme pour la température, il est important de noter que même des écarts limités (température ambiante/40°C, 5M/8M) ont des conséquences importantes au niveau de la stabilité des hydroxydes de nickel substitués au cobalt.

- Influence du taux de cobalt

Il est délicat de mener des conclusions sur l'influence du taux de cobalt substituant à partir de deux compositions seulement. Il est toutefois possible d'observer une tendance à l'augmentation de la stabilité de la phase initiale à taux de cobalt croissant.

Cette tendance peut s'observer dans les tests de 7 jours à 40°C dans KOH 5M, à l'issue desquels la phase α est encore prédominante pour la composition ($y = 0.30$), tandis que la phase $\beta(\text{II})$ est déjà prédominante pour la composition ($y = 0.20$). De même, après 7 jours dans KOH 8M à température ambiante, la phase α_{Co} ($y = 0.30$) est parfaitement stable alors que la phase α_{Co} ($y = 0.20$) a déjà un peu évolué en phase $\beta(\text{II})$. Ce résultat peut s'interpréter en considérant que l'augmentation du taux de cobalt dans le feuillet accroît les interactions cations(feuillet)-anions(interfeuillet), et conduit donc à une cohésion supérieure de la structure de type α .

III-3-4) Conclusion

Ces tests montrent clairement qu'en dehors de tout processus rédox, les phases substituées au cobalt peuvent évoluer plus ou moins rapidement vers une phase $\beta(\text{II})$, en fonction de la durée du traitement en milieu alcalin, de la température, de la concentration de la potasse, de la taille des particules et du taux de cobalt initiaux. Puisque l'hypothèse d'une réduction du cobalt ne peut plus être invoquée ici, seul un départ du cobalt hors du feuillet nickel peut permettre d'expliquer la transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$. Cette hypothèse est confirmée par les diagrammes de diffraction X où apparaissent les raies caractéristiques de la phase HCoO_2 . Il reste toutefois à déterminer si ce processus

de démixtion est total dans les tests les plus sévères, et si tout le cobalt se retrouve sous la forme HCoO_2 .

III-4) CARACTERISATION DES MATERIAUX DEMIXES

Dans la partie précédente, nous avons montré l'influence de certains paramètres sur la stabilité des hydroxydes de nickel de type α substitués au cobalt. La transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ observée dans certains cas résulte d'une démixtion de la phase initiale. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux matériaux présentant une démixtion maximale, afin de caractériser complètement les phases issues de la démixtion sur les plans qualitatif et quantitatif.

III-4-1) Mode opératoire

Pour cela, nous avons repris les tests les plus sévères utilisés dans la partie précédente. Des phases précipitées α_{Co} ($y = 0.20$, $y = 0.30$, $y = 0.50$) et une phase préparée par chimie douce α^*_{Co} ($y = 0.30$) ont donc été soumises au test suivant : 4 g de phase initiale sont introduits dans 600 ml d'une solution de KOH 8M à 40°C, puis maintenus sous agitation pendant un mois dans un bécher en téflon. Les pertes de solution sont compensées par des adjonctions d'eau distillée. Le matériau final est récupéré par filtration, puis rincé à l'eau distillée et à l'acétone, avant d'être séché à 50°C pendant 24 h.

III-4-2) Caractérisation par diffraction X

De façon à faciliter l'identification des phases dans le matériau final, les diagrammes de diffraction X ont été obtenus en réalisant une acquisition à déroulement lent de 0.5°/min (par pas de 0.02° en 2θ), au lieu des 6°/min habituels. Les diagrammes obtenus pour les phases précipitées α_{Co} ($y = 0.20$, $y = 0.30$, $y = 0.50$) sont représentés sur la Fig. B-10. D'autre part, à titre de référence, les diagrammes de la phase de départ préparée par chimie douce (α^*_{Co} ($y = 0.30$)), et des matériaux récupérés après 7 et 30 jours de test sont représentés sur la Fig. B-11.

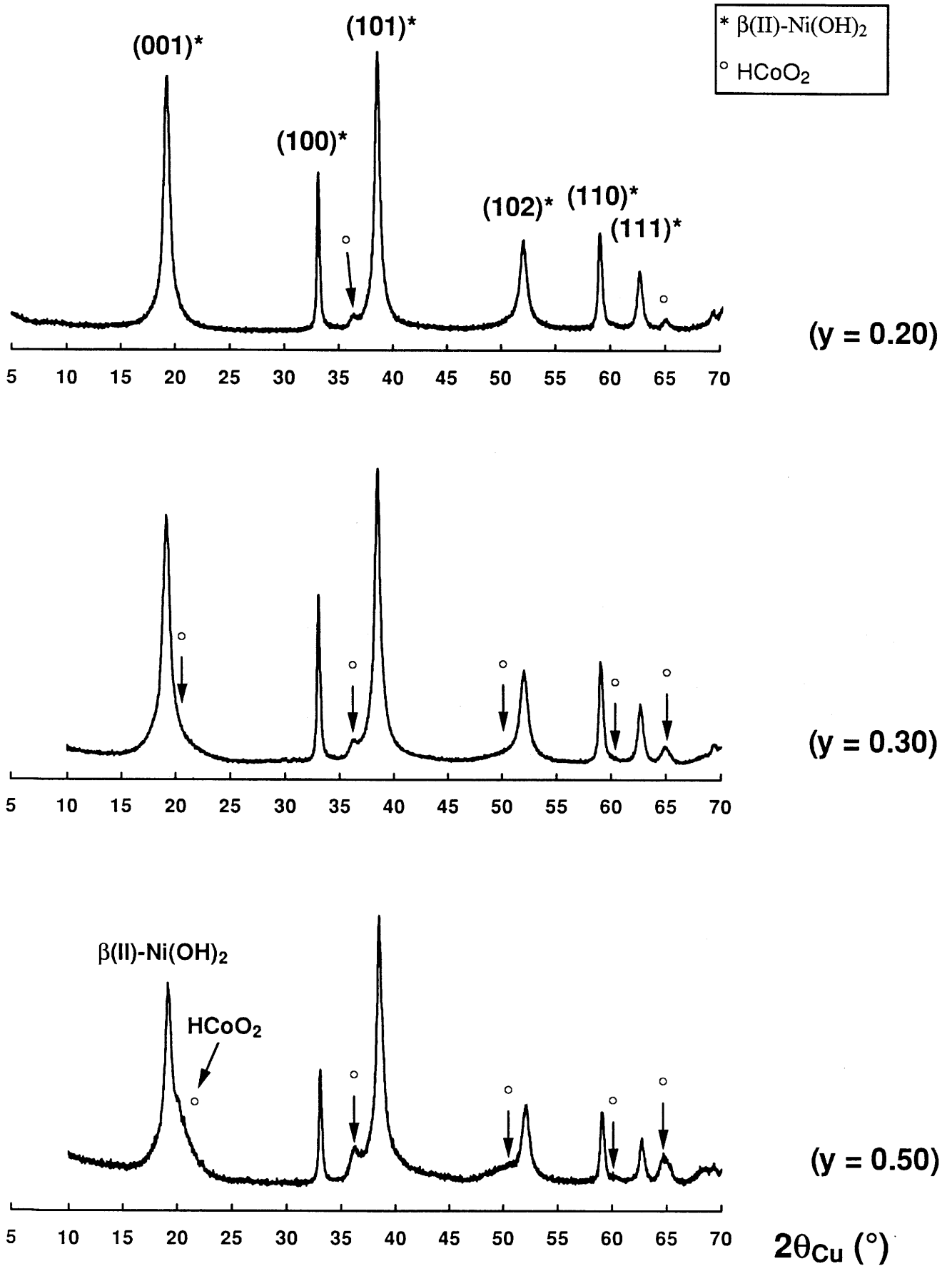


Fig. B-10 Diagrammes de diffraction X des matériaux issus des phases précipitées α_{Co} ($y = 0.20$, $y = 0.30$ et $y = 0.50$) après 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C,

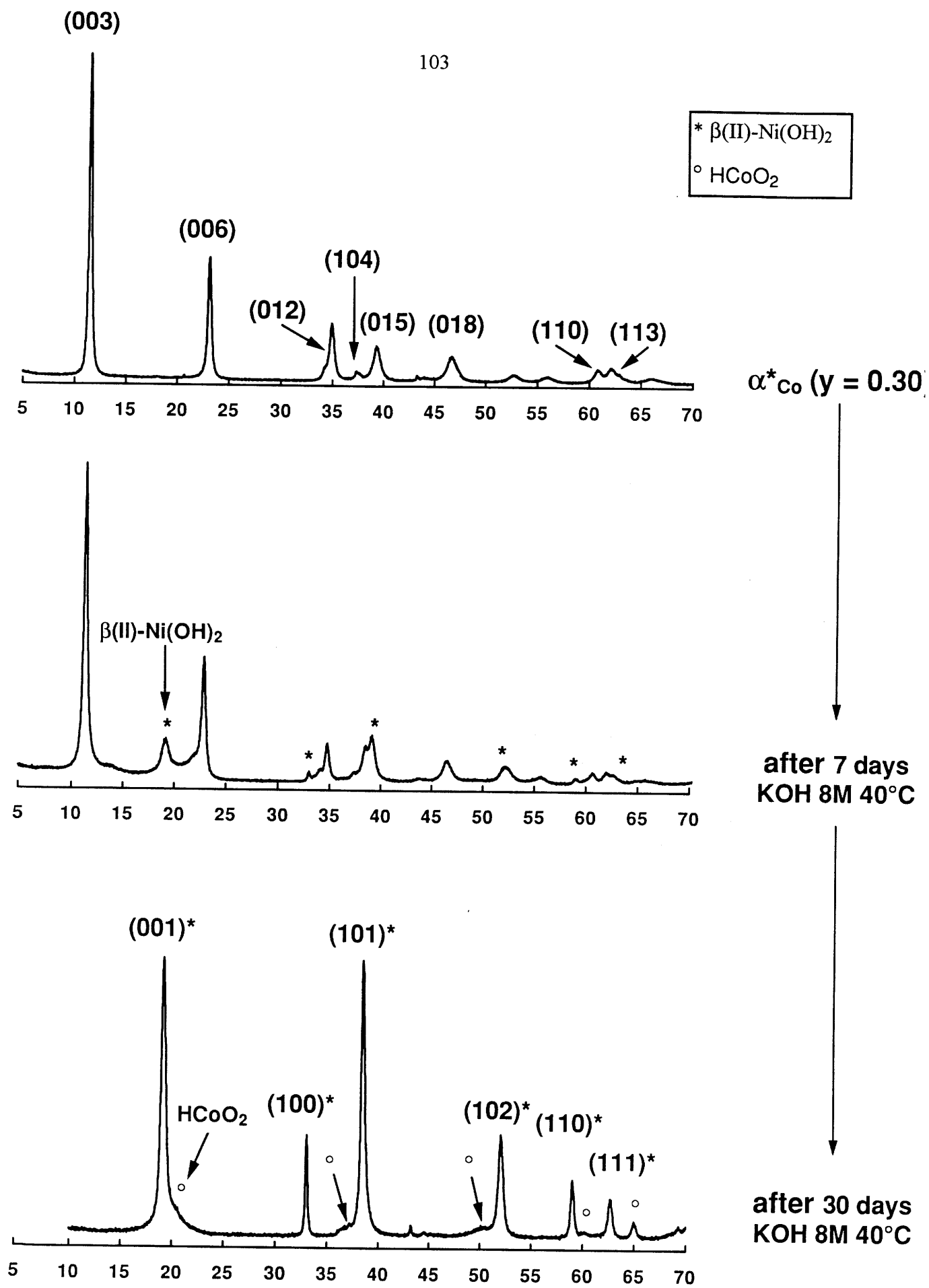


Fig. B-11 Diagrammes de diffraction X de la phase $\alpha^*_{\text{Co}} (y = 0.30)$ et des matériaux récupérés après 7 et 30 jours dans KOH 8M à 40°C.

La première série de diagrammes fait clairement apparaître deux phases : une phase $\beta(\text{II})$ bien cristallisée, et une phase HCoO_2 dont les raies sont au contraire beaucoup plus larges. La liste des distances interréticulaires obtenues après indexation de ces diagrammes est reportée dans le tableau B-IV, accompagnée de celle des phases $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et HCoO_2 publiées dans la littérature (seules les raies présentant une intensité relative supérieure à 10 % ont été reportées dans ce tableau).

Tableau B-IV

Comparaison des distances interréticulaires observées sur les diagrammes des matériaux démixés avec celles des phases $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et HCoO_2 .

Matériau démixé $\text{ex-}\alpha_{\text{Co}} (y = 0.50)$	$\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$		HCoO_2	
	$d_{\text{ASTM}} (\text{Å})$	(h k l)	$d_{\text{ASTM}} (\text{Å})$	(h k l)
4.61	4.605	0 0 1		
4.40			4.384	0 0 3
2.707	2.707	1 0 0		
2.45			2.429	1 0 1
2.338	2.334	1 0 1		
			2.314	0 1 2
1.79			1.803	0 1 5
1.757	1.754	1 0 2		
1.565	1.563	1 1 0		
1.50			1.497	1 0 7
1.482	1.480	1 1 3		
1.43			1.427	1 1 0

La phase HCoO_2 , dont une étude détaillée de la structure est donnée dans la chapitre C, possède donc un diagramme présentant de fortes analogies avec celui de la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Seule la raie (110) assez peu intense à 1.43 Å est isolée du diagramme de la phase au nickel et permet une identification aisée. Ceci explique donc pourquoi sur des matériaux très mal cristallisés telles que les phases précipitées récupérées après cyclage électrochimique, il soit totalement impossible de mettre en

évidence la phase HCoO_2 . L'intensité relative de la raie (110) de la phase HCoO_2 augmente régulièrement avec le taux de cobalt présent dans la phase initiale. Ceci n'exclut cependant pas qu'une partie du cobalt demeure dans la phase $\beta(\text{II})$ à faible taux.

Quant aux tests réalisés sur la phase "chimie douce" α^*_{Co} ($y = 0.30$), le diagramme de diffraction X réalisé après 7 jours de test montre la présence de la phase initiale et de la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (Fig. B-11). La phase HCoO_2 n'est cependant pas encore visible. En revanche, après un mois de test, la phase α^* initiale a totalement disparu. Le diagramme de diffraction X montre alors très clairement la présence de la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et de la phase HCoO_2 .

III-4-3) Analyse chimique

Tous les matériaux étudiés dans cette partie ont été analysés par spectrométrie d'émission atomique. Les pourcentages massiques de nickel et de cobalt sont reportés dans le tableau B-V pour la composition $y = 0.20$.

Tableau B-V

Pourcentages massiques de nickel et de cobalt présents dans les matériaux issus de la phase α_{Co} ($y = 0.20$).

Matériaux	Pourcentages massiques absolus			Pourcentages molaires relatifs Ni/Co	
	Ni	Co	Ni + Co	Ni	Co
Phase initiale α_{Co} ($y = 0.20$)	38.22	9.91	48.13	79.5	20.5
KOH 5M 30 j 20°C	40.60	10.32	50.92	79.8	20.2
KOH 8M 30 j 40°C	48.51	12.41	60.92	79.7	20.3

Ces résultats mettent en relief deux traits importants. D'une part, le rapport des pourcentages molaires respectifs du nickel et du cobalt est conservé après les tests. Ceci signifie donc que l'étape de dissolution de l'hydroxyde est suivie d'une reprécipitation quantitative des différents ions. Dans un cas (KOH 5M, 20°C) cette reprécipitation conserve la structure de la phase de départ, et l'on peut parler de recristallisation. Dans l'autre cas (KOH 8M, 40°C) il y a reprécipitation sélective du nickel et du cobalt, et donc démixtion. Il n'y a donc pas de passage en solution préférentiel de l'un des ions, comme cela fut observé dans le cas d'hydroxydes de nickel substitués au chrome trivalent. Celui-ci était oxydé en chrome hexavalent lors de l'oxydation, et quittait le feuillet nickel en passant en solution sous forme d'ions chromate, qui demeurent dans la solution.

D'autre part, après le test dans la potasse 5M à température ambiante, il n'y a pas de modification significative des pourcentages massiques de cobalt et de nickel. La légère augmentation est juste due à la diminution du nombre d'espèces adsorbées, et à l'échange entre les ions carbonate et les ions sulfate. En revanche, après le test dans KOH 8M à 40°C, il y a cette fois une nette augmentation des pourcentages massiques cumulés de nickel et de cobalt. Cette augmentation est liée à la transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$, qui s'effectue entre une phase de départ (α) hydratée possédant des anions intercalés, et deux phases ($\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et HCoO_2) non hydratées. Les pourcentages massiques cumulés de nickel et de cobalt déduits de formules idéales sont respectivement de 52.5 % pour la phase de départ, et de 63.5 % pour le matériau démixé (en supposant une démixtion totale). Ces matériaux comportant toujours un certain nombre d'espèces adsorbées, les résultats donnés par l'analyse tendent à montrer que le matériau récupéré après le test à 40°C dans KOH 8M n'est pas loin d'être totalement démixé.

III-4-4) Etude des propriétés magnétiques

Cette étude a pour but essentiel d'essayer de quantifier le taux de cobalt résiduel dans les phases $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ à l'issue de la démixtion. Il est en effet important de vérifier si après démixtion, le cobalt est bien entièrement sous forme de HCoO_2 , ou bien si une partie du cobalt est encore présente dans le feuillet nickel, sous la forme d'une phase de type β_{Co} . Cette distinction repose sur le fait que les ions cobalt trivalents possèdent une configuration de spin différente selon la nature de la structure hôte. En

effet, dans un cas, les ions cobalt trivalents sont en configuration spin faible, la phase HCoO_2 étant totalement diamagnétique, tandis que dans l'autre (phase β_{Co}), ils sont majoritairement en configuration spin fort [3].

De façon à disposer d'un élément de comparaison, des phases β_{Co} ($0 \leq y \leq 0.40$) ont été préparées par précipitation de sels de nickel et de cobalt [3]. Bien que le cobalt soit à l'état trivalent, les conditions de préparation ne permettent pas à des espèces anioniques de s'intercaler et de conduire à la phase α_{Co} . Dans ce cas, la compensation de charge résulte d'une déprotonation partielle [3]. L'intérêt de préparer cette famille de matériaux est de pouvoir disposer d'un matériau de référence contenant du cobalt en configuration spin fort, et ce pour différentes compositions.

Dans les phases α_{Co} , le cobalt trivalent est essentiellement en configuration spin faible. Cette différence de comportement magnétique entre les phases α_{Co} et β_{Co} est directement liée à la structure de ces matériaux. En effet, dans les phases α_{Co} , les ions hydroxyle des feuillets sont impliqués dans un réseau de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau intercalées. En conséquence de l'affaiblissement de la liaison O—H, la liaison M—O antagoniste est renforcée. L'augmentation résultante du champ cristallin au sein de l'octaèdre MO_6 permet donc de stabiliser l'essentiel des ions cobalt trivalents du feuillet en configuration spin faible [3].

En effectuant des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température, il est donc possible en déterminant les valeurs de constante de Curie, d'évaluer la proportion de cobalt présent dans la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Pour chaque composition, ($y = 0.20$, $y = 0.30$, $y = 0.50$) des mesures de susceptibilité magnétiques ont été effectuées sur la phase de départ (α_{Co}), sur une phase de composition identique mais de structure β (β_{Co}), et enfin sur le matériau démixé obtenu après 30 jours dans KOH 8M à 40°C. Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées sur un domaine de température de 4 à 300 K, avec un susceptomètre DSM5 (Manics).

Les variations thermiques de la susceptibilité molaire réciproque sont représentées sur la Fig. B-12 pour la composition ($y = 0.20$) à titre d'exemple.

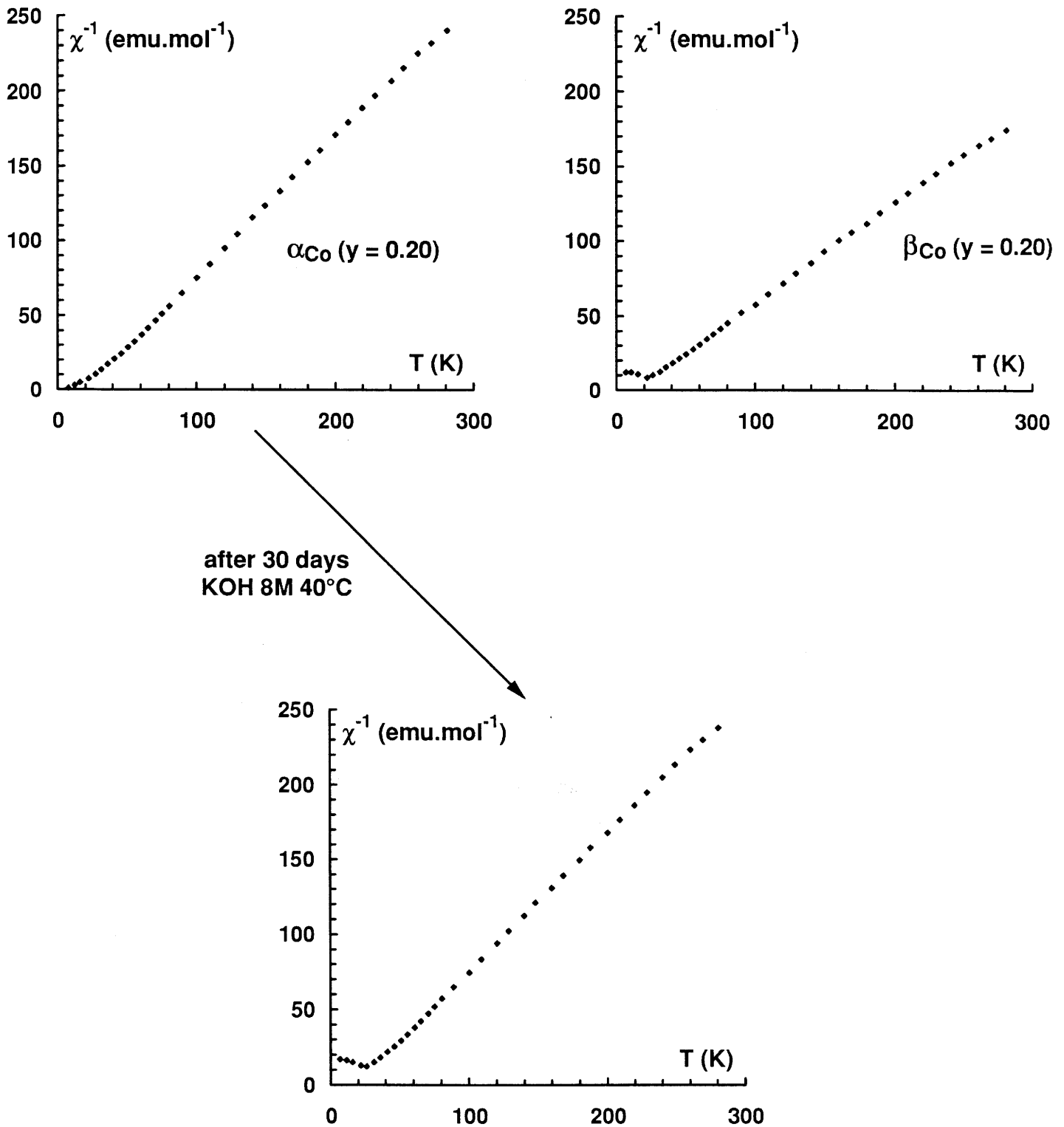


Fig. B-12. Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour la phase $\alpha_{\text{CoO}} (y = 0.20)$, le matériau récupéré à l'issue d'un traitement de 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C, et la phase $\beta_{\text{CoO}} (y = 0.20)$.

Tableau B-VI

Valeurs des constantes de Curie expérimentales comparées aux valeurs des constantes de Curie théoriques calculées pour différentes compositions :

- des phases α_{Co} ,
- des matériaux issus de la démixtion des phases α_{Co} ,
- des phases β_{Co} .

Comparaison des valeurs des constantes de Curie relatives aux seuls ions cobalt $C(Co)$ expérimentales et théoriques, pour l'ensemble de ces matériaux.

Taux de cobalt (y)	Matériau	$C_{exp.}$	$C_{théor.}$		$C(Co)$	
			Co^{III} (LS)	Co^{3+} (HS)	$C_{exp.}$	$C_{théor.}$
(y = 0.20)	Phase α_{Co}	1.06	0.80	1.40	0.58	0 (LS)
	↓ Matériau démixé	1.08	0.80	1.40	0.16	0 (LS)
	Phase β_{Co}	1.52	0.80	1.40	2.40	3 (HS)
(y = 0.30)	Phase α_{Co}	1.16	0.70	1.60	1.11	0 (LS)
	↓ Matériau démixé	1.06	0.70	1.60	0.45	0 (LS)
	Phase α^*_{Co}	1.05	0.70	1.60	0.75	0 (LS)
	↓ Matériau démixé	1.13	0.70	1.60	0.69	0 (LS)
	Phase β_{Co}	1.64	0.70	1.60	2.43	3 (HS)
(y = 0.50)	Phase α_{Co}	0.84	0.50	2.00	0.50	0 (LS)
	↓ Matériau démixé	0.79	0.50	2.00	0.25	0 (LS)

- Phase de départ : α_{Co} ($y = 0.20$)

Ainsi qu'il l'a été montré dans les travaux antérieurs, la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ suit une loi de Curie-Weiss ($C = 1.06$, $\theta_p = 19$ K), et ne présente pas d'ordre magnétique apparent [3]. Un tel résultat était prévisible dans la mesure où la présence de molécules d'eau et d'anions dans l'espace interfeuillet atténue notablement les interactions magnétiques interfeuillets [14,3].

La valeur de la constante de Curie paramagnétique indique une prédominance du caractère ferromagnétique au sein du feuillet. Ce comportement est essentiellement dû au couplage $e_g-p\sigma-p\sigma'-e_g$ entre les ions Ni^{2+} [2,3].

- Phase de référence : β_{Co} ($y = 0.20$)

La courbe $\chi^{-1} = f(T)$ suit une loi de Curie-Weiss sur le domaine paramagnétique ($C = 1.52$, $\theta_p = 14$ K), et contrairement à la phase α_{Co} , présente un point d'ordre magnétique tridimensionnel ($T_N = 22$ K), résultant de la plus courte distance interfeuillet, qui permet aux interactions antiferromagnétiques de s'établir. [14,3]. La plus forte valeur de la constante de Curie provient de la présence d'ions cobalt trivalent à l'état spin fort.

- Matériau démixé

La courbe $\chi^{-1} = f(T)$ présente la même allure que celle de la phase β_{Co} ($y = 0.30$), ce qui était attendu du fait de l'identité structurale de ces deux phases non hydratées. Cependant, la valeur de la constante de Curie est cependant nettement différente ($C = 1.08$).

- Discussion

Les valeurs de l'ensemble des constantes de Curie expérimentales et calculées pour les deux configurations possibles du cobalt sont reportées dans le tableau B-VI. D'autre part, ce tableau rassemble également les valeurs de la constante de Curie relative aux seuls ions cobalt $C(Co)$, calculées à partir de la relation simple suivante :

$$C_{exp.}(Co) = 1/y \cdot [C_{exp.} - (1-y) \cdot C_{exp.}(Ni)]$$

Ces valeurs sont alors comparées aux valeurs théoriques déterminées pour le cobalt trivalent en configuration spin-faible ($C_{\text{théor.}}(\text{Co}) = 0$) et spin-fort ($C_{\text{théor.}}(\text{Co}) = 3$). Cette formule peut être utilisée pour chaque type de phases en injectant la valeur de la constante de Curie relative aux ions nickel divalent, déterminées expérimentalement sur les phases α ($C_{\text{exp.}} = 1.18$) et $\beta(\text{II})$ ($C_{\text{exp.}} = 1.31$) non substituées. Ce raisonnement fait évidemment l'hypothèse que la contribution des ions nickel divalent est identique dans les phases cobaltées et non-cobaltées. En conséquence, ce calcul n'est pas rigoureux, mais il donne une tendance significative.

Si nous reprenons l'exemple de la phase α_{Co} ($y = 0.20$), une valeur de 0.58 est obtenue pour la constante de Curie relative aux ions cobalt. Cette valeur témoigne d'une large prédominance d'ions cobalt trivalents en configuration spin faible. En revanche, dans le cas de la phase β_{Co} , la valeur de 2.40 témoigne d'une large prédominance d'ions cobalt trivalents en configuration spin fort. En ce qui concerne le matériau démixé, la valeur de la constante de Curie relative aux ions cobalt est faible (0.16), ce qui montre que la quasi-totalité des ions cobalt trivalents est à l'état spin faible, et donc sous la forme d'une phase HCoO_2 . Ceci est d'ailleurs confirmé par la Fig. B-13, qui représente la superposition des courbes $\chi^{-1} = f(T)$ obtenues pour ce matériau démixé, pour un mélange de phases $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et HCoO_2 dans la proportion 80/20, et pour la phase β_{Co} ($y = 0.20$). Les deux courbes relatives au matériau démixé et au mélange sont complètement superposables, la constante de Curie paramagnétique du mélange valant 1.05.

Pour la composition ($y = 0.30$), la constante de Curie relative aux ions cobalt est de 0.45 pour le matériau démixé issu de la phase précipitée, et de 0.69 pour celui issu de la phase préparée par chimie douce. Ceci indique que le cobalt est essentiellement en configuration spin faible dans HCoO_2 , mais qu'une faible partie du cobalt est encore présente dans l'hydroxyde de nickel $\beta(\text{II})$ à l'état spin fort. Il semble donc que pour cette composition, la démixtion ne soit pas totale. Ce résultat confirme donc totalement la tendance observée dans les tests de stabilité (cf. § III-3). Les phases les plus riches en cobalt sont plus stables du fait des plus fortes interactions cation(feuillet)-anion(interfeuillet).

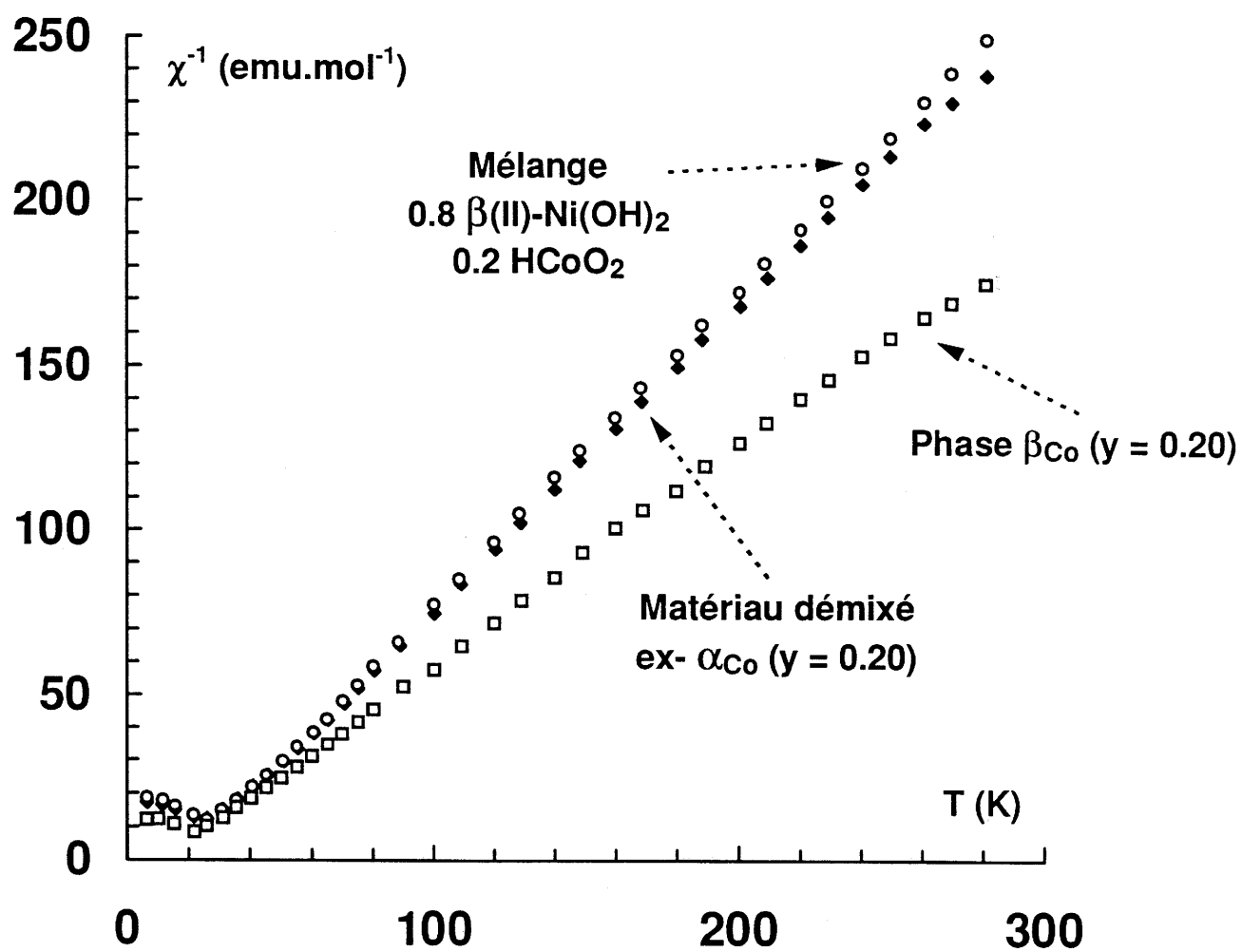


Fig. B-13 Evolution comparée de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le matériau issu de la phase α_{Co} ($y = 0.20$) après 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C, pour un mélange de 80 % de phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et de 20 % de phase HCoO_2 , et pour la phase β_{Co} ($y = 0.20$).

Pour la composition ($y = 0.50$), la valeur de la constante de Curie relative aux ions cobalt pour le matériau démixé est cette fois faible (0.25), indiquant une ségrégation plus marquée que pour la composition ($y = 0.30$). Ce fait est important car il montre que la stabilité des phases cobaltées n'est pas une fonction simple du taux de cobalt, et ne peut être totalement décrite sur la seule considération du renforcement des interactions électrostatiques entre les feuillets. Une explication plus globale sera proposée en conclusion de ce chapitre.

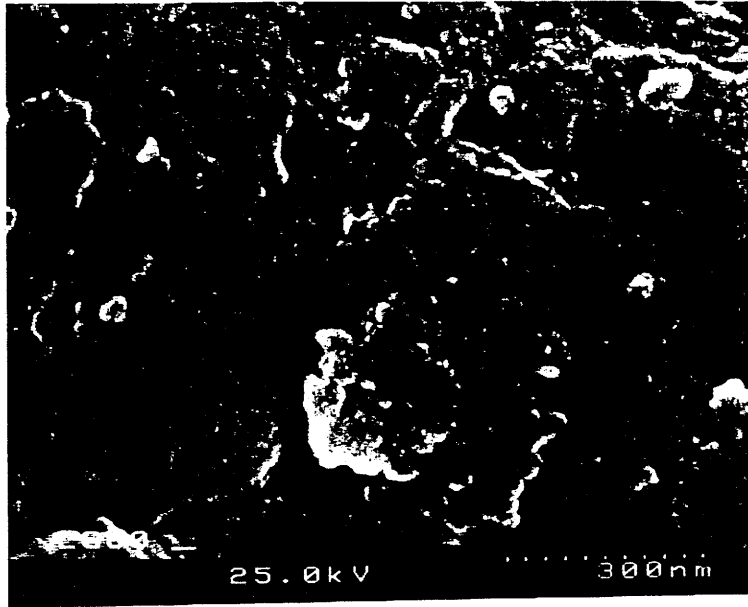
L'étude des variations thermiques de la susceptibilité réciproque confirment donc totalement l'hypothèse d'une démixtion des phases cobaltées en hydroxyde de nickel $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et en oxyhydroxyde de cobalt HCoO_2 . De plus, il est possible à partir des valeurs des constante de Curie paramagnétique d'estimer le taux de cobalt résiduel présent dans l'hydroxyde de nickel. Ces résultats montrent qu'après un mois dans KOH 8M à 40°C, la démixtion est presque totale quelle que soit la composition.

III-4-5) Etude par microscopie électronique

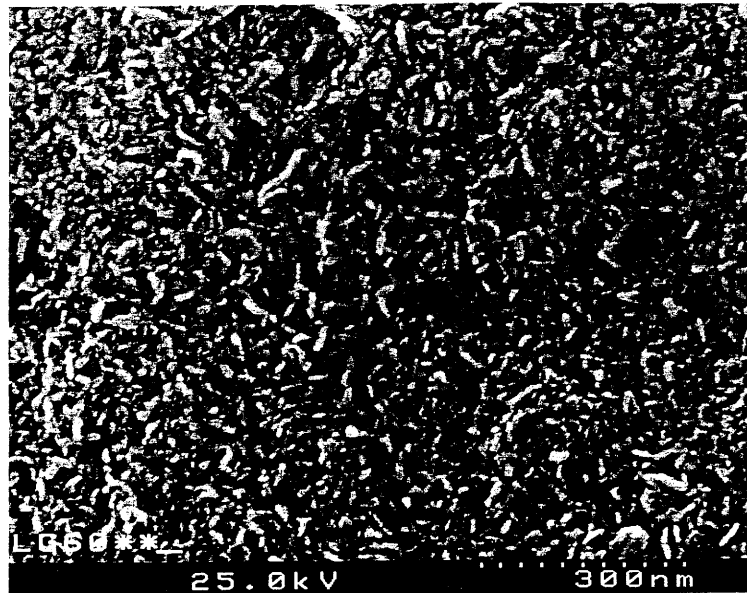
L'étude texturale des matériaux démixés a pu être réalisée en utilisant un microscope à balayage à effet de champ, dans le cadre d'une collaboration avec G. Nabias, au Laboratoire des Matériaux et Procédés Membranaires de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. Toutes les compositions ont été étudiées, mais à titre d'illustration, nous ne présentons ici que les clichés relatifs aux phases de composition ($y = 0.30$) préparées par précipitation et par chimie douce, dont les diagrammes de diffraction X et les spectres IR ont été présentés dans la partie III-3-2 de ce chapitre.

- Phase α_{Co} ($y = 0.30$) précipitée

Un seul cliché ($\times 100000$) est présenté pour cette phase sur la Fig. B-14 (cliché (a)). Comme pour les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ présentées dans la Partie A, cette phase précipitée est très mal cristallisée. La taille des cristallites est à la limite de résolution de l'appareil.



(a)



(b)

Fig. B-14 Clichés de microscopie électronique à balayage de la phase α_{Co} ($y = 0.30$) avant (a) et après (b) séjour d'un mois en milieu KOH 5M.

Les particules ne présentent aucune forme définie, ce qui est caractéristique d'une phase α turbostratique. La caractérisation texturale de ce matériau nécessiterait une étude par microscopie électronique à transmission [15].

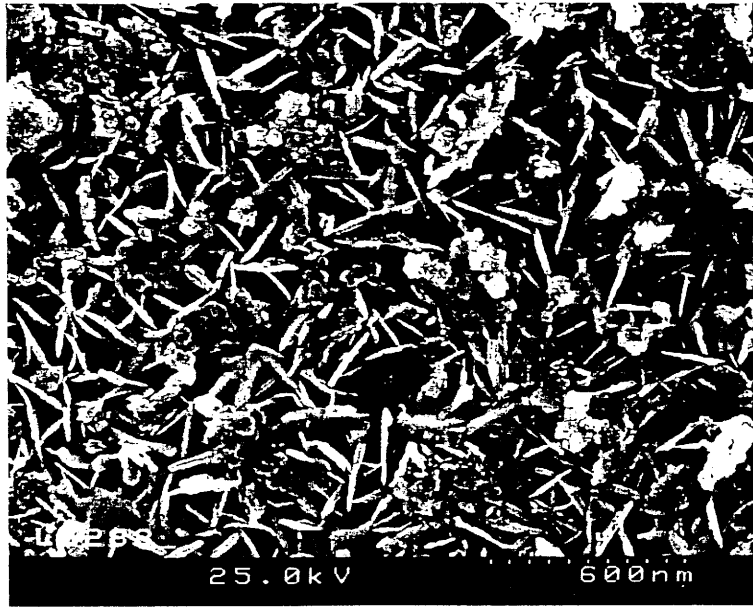
- Phase α_{Co} ($y = 0.30$) après 30 jours dans KOH 5M

Le cliché (b) ($\times 100000$) de la Fig. B-14 montre clairement une croissance des particules, accompagnée par un changement de morphologie. Ce cliché peut là aussi être rapproché de ceux obtenus après un test identique sur les phases $\alpha_{Co,Al}$ (Fig A-8 et A-9). De manière identique, il y a eu recristallisation de la phase initiale de type α , via un passage par la solution. Cependant, ainsi que le montre le diagramme de diffraction X de la Fig. B-6, les phases α cobaltées sont beaucoup moins bien cristallisées que les phases homologues substituées au cobalt et à l'aluminium. Ceci explique pourquoi la morphologie (petites plaquettes hexagonales épaisses) est moins nettement identifiable ici. Apparemment, un seul type de particules est présent ici, ce qui confirme la parfaite stabilité de la phase α_{Co} ($y = 0.30$) dans la potasse 5M.

- Matériau démixé après 30 jours dans KOH 8M à 40°C

Trois clichés avec trois grossissements différents sont proposés sur les Fig. B-15 et B-16. Le cliché (a) ($\times 50000$) présente une vue d'ensemble du matériau. Les clichés (b) et (c) ($\times 100000$) montrent très clairement la présence de deux types de particules différents.

Le premier type de particules se présente sous la forme de très larges plaquettes hexagonales assez fines et principalement orientées sur la tranche. Cette morphologie est tout à fait caractéristique de l'hydroxyde de nickel de type $\beta(II)$ [15,16]. Leur diamètre apparent est assez variable mais peut atteindre 2000 Å. Leur épaisseur est comprise entre 100 et 150 Å. Ces dimensions sont intermédiaires entre celles observées dans le cas d'une phase $\beta(II)$ préparée en autoclave (2000-4000 Å \times 400 Å), et celles observées dans le cas d'un hydroxyde $\beta(II)$ préparée de manière classique (100 Å \times 50 Å) [15,16,3].



(a)



(b)

Fig. B-15 Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α_{Co} ($y = 0.30$) après 1 mois en milieu KOH 8M à 40°C.



(c)

Fig. B-16 Cliché de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α_{Co} ($y = 0.30$) après 1 mois en milieu KOH 8M à 40°C.

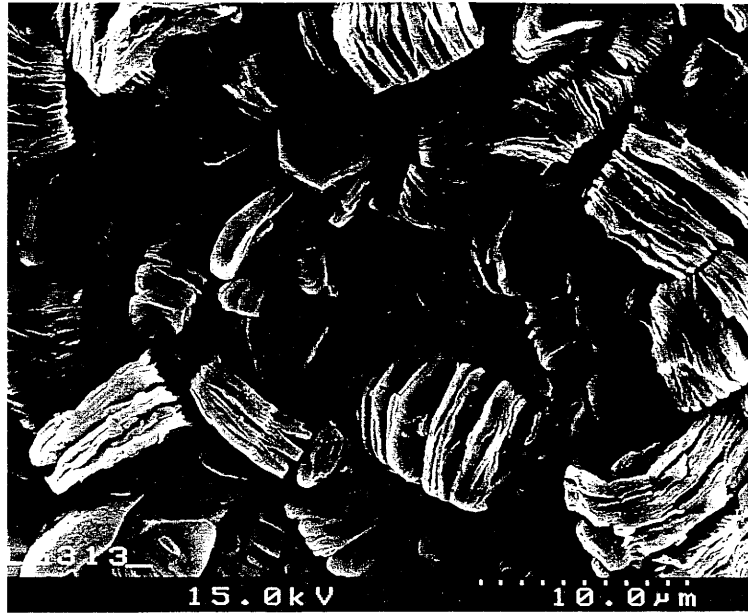
Les dimensions déterminées à partir des clichés sont toutefois supérieures à celles déterminées au moyen de la formule de Scherrer ($400 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$) à partir des diagrammes de diffraction X. Ceci tend à montrer que les particules ne sont pas monolithes, ou bien que la dispersion de tailles des particules (surtout au niveau du diamètre) est assez large.

Le second type de particules se présente sous la forme de petites plaquettes groupées en amas sur les plus larges plaquettes de $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Ces particules correspondent vraisemblablement à la phase HCoO_2 . Ceci est confirmé par deux faits expérimentaux. D'une part, la plus faible taille des particules est en accord avec les diagrammes de diffraction X qui avaient montré que cette phase présentait des raies beaucoup plus larges que celles de la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (Fig. B-10). D'autre part, la quantité de ces petites particules observées sur les clichés augmente proportionnellement avec le taux de cobalt dans la phase initiale. Pour la composition ($y = 0.50$), elles recouvrent même totalement les plaquettes de $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

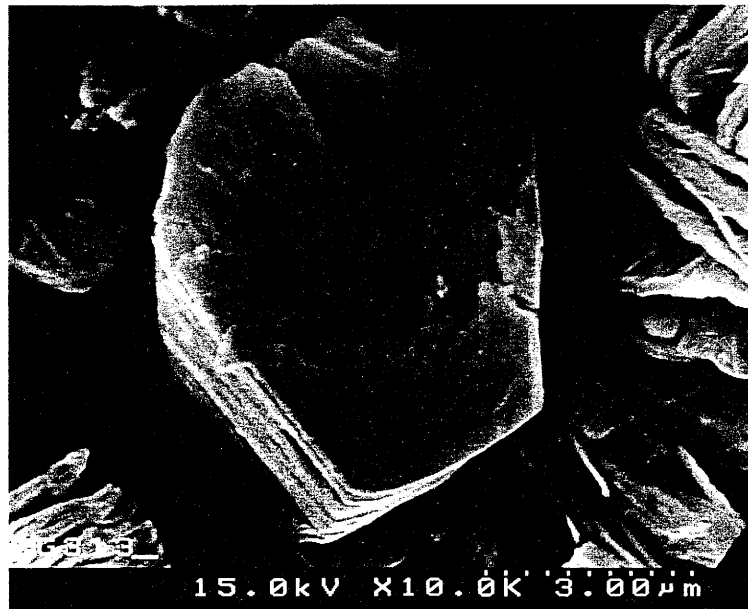
Ces clichés confirment donc parfaitement l'évidence d'une transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$. Celle-ci s'effectue effectivement via une dissolution locale de la phase initiale (changement de morphologie entre les plaquettes de type α et les plaquettes de type $\beta(\text{II})$), suivie d'une réprécipitation sélective des ions nickel en $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$, et des ions cobalt en HCoO_2 . Ainsi que nous le montrerons plus loin, il s'agit d'une dissolution à l'échelle microscopique et non d'un passage classique par la solution.

- Phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) préparée par chimie douce

Quatre clichés à différents grossissements de cette phase sont présentés sur les Fig. B-17 et B-18. Le cliché (a) de la Fig. B-17 ($\times 3000$) présente une vue d'ensemble de plusieurs "cristaux". Ceux-ci sont en fait des amas se présentant sous la forme de "cylindres feuilletés" de section hexagonale. La morphologie hexagonale provient de la phase précurseur $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. Elle est conservée lors des réactions topotactiques d'hydrolyse oxydante, puis de réduction, qui permettent de préparer la phase α^*_{Co} (réactions de chimie douce). Toutefois, les contraintes énormes auxquelles sont soumises les cristallites lors de ces réactions d'échange (variations des paramètres de maille, glissements de plans) sont à l'origine de l'exfoliation observée.

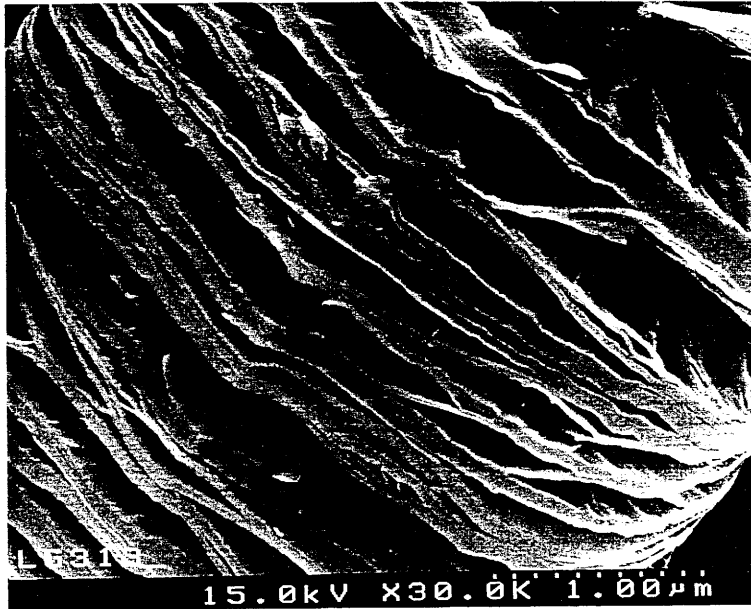


(a)

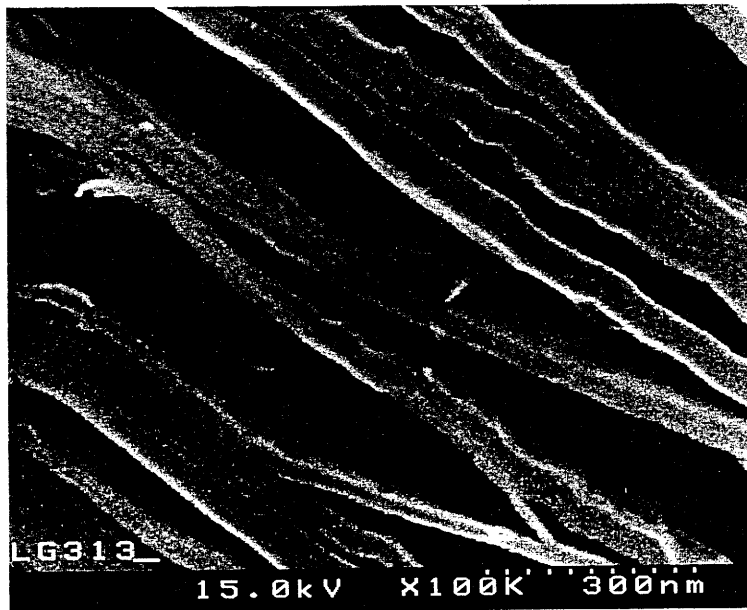


(b)

Fig. B-17 Clichés de microscopie électronique à balayage de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$).



(c)



(d)

Fig. B-18 Clichés de microscopie électronique à balayage de la phase $\alpha^*_{Co_0.30}$ ($y = 0.30$).

Une vue de dessus (cliché (b), $\times 10000$) d'un cristal est présenté sur la Fig. B-17. Deux vues de la tranche d'un amas (cliché (c) ($\times 30000$), cliché (d) ($\times 100000$)) sont également présentées sur la Fig. B-18. Ces clichés sont similaires à ceux déjà publiés pour les phases α^* au cours de travaux antérieurs [1].

Matériau démixé après 7 jours dans KOH 8M à 40°C

Quatre clichés à différents grossissements de ce matériau présentant une démixtion partielle sont présentés sur les Fig. B-19 et B-20. Les clichés (a) et (b) de la Fig. B-19 présentent une vue du dessus d'un amas. Sur le cliché (a) ($\times 8000$) la surface est très nettement altérée par rapport au cliché (b) de la Fig. B-17. Le second cliché ($\times 100000$) fait en effet apparaître de nombreuses plaquettes disposées sur la tranche. Ces plaquettes sont tout à fait caractéristiques de la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Leur diamètre (600-800 Å) est toutefois inférieur à celui mesuré sur les clichés de la Fig. B-15 et B-16 pour la phase précipitée. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque dans le cas présent il s'agit d'un test de stabilité de durée inférieure (7 jours au lieu de 30 jours), qui n'a pas permis aux particules de $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ de croître suffisamment. Ceci est d'ailleurs cohérent avec les largeurs observées des pics de diffraction X correspondant à la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (Fig. B-10 et B-11).

Les clichés (c) ($\times 30000$) et (d) ($\times 100000$) de la Fig. B-20 présentent deux vues de la tranche d'un amas. La surface de la tranche s'est également nettement altérée lors de cette démixtion partielle, avec une exfoliation encore accrue. En revanche, les strates parallèles originales semblent conservées, ce qui permet de maintenir une morphologie globale encore très proche de celle de l'amas initial.

La comparaison des clichés (c) de la Fig. B-18 et B-20 montrent que la dissolution est extrêmement locale puisque les cavités dues à l'exfoliation sont conservées. On peut penser que cette microdissolution s'accompagne d'un simple transfert ionique à la surface des amas, ce qui permet ainsi de conserver l'orientation cristallographique.

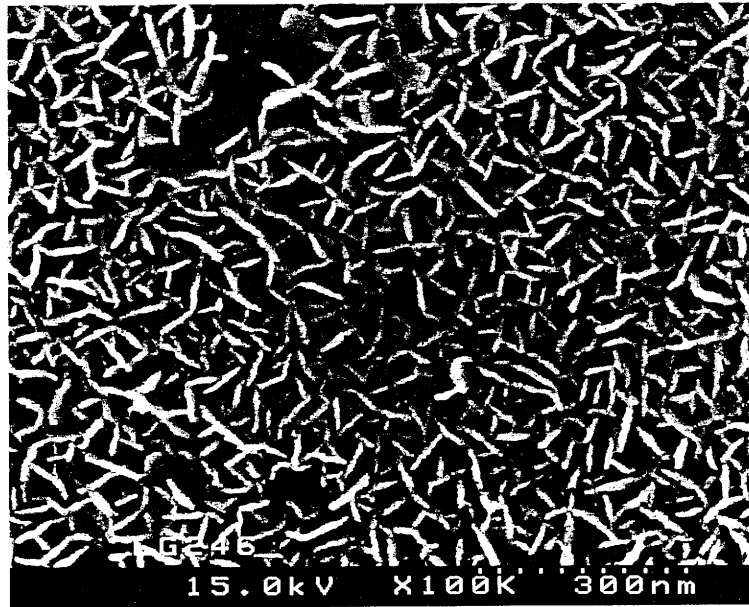
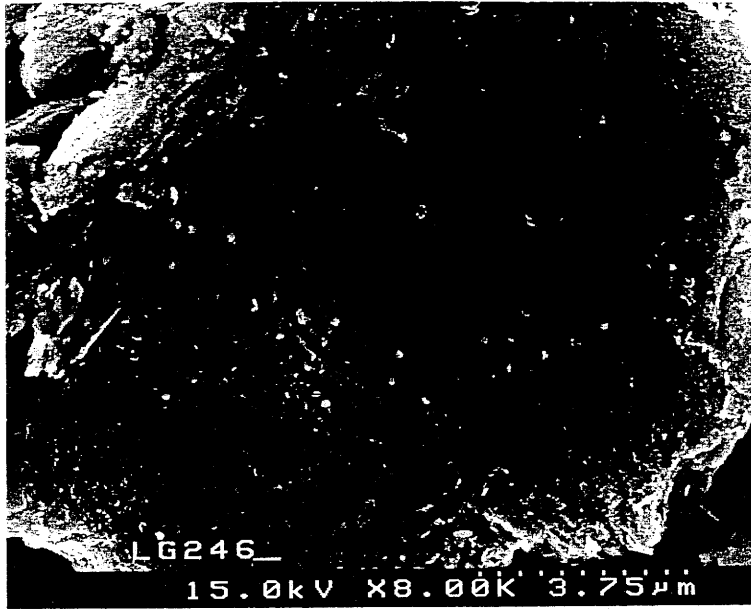
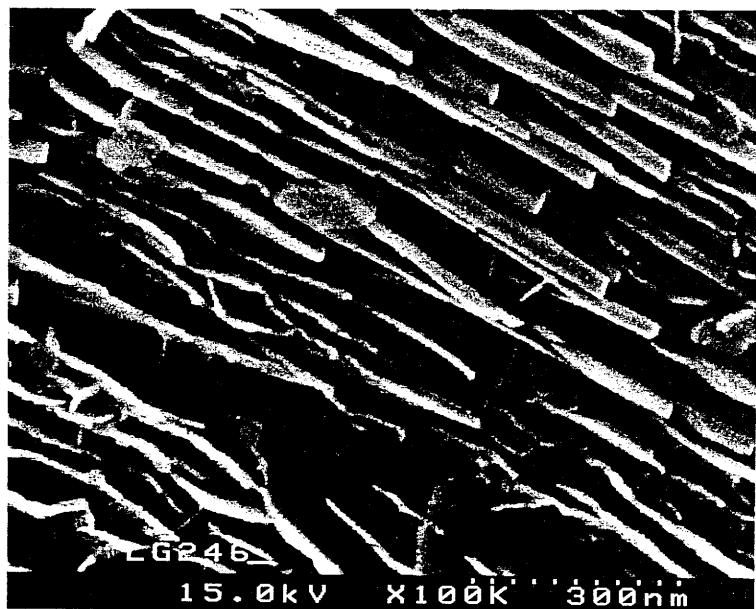


Fig. B-19 Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) après 7 jours en milieu KOH 8M à 40°C.



(c)



(d)

Fig. B-20 Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) après 7 jours en milieu KOH 8M à 40°C.

Ainsi, lors de l'étape de reprécipitation, les plaquettes de $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ se redéposeront naturellement parallèlement aux strates environnantes non encore attaquées. De proche en proche, la structure stratifiée sera reproduite, au fur et à mesure de l'avancée du processus de dissolution-reprécipitation. Au contraire, sur le dessus de l'amas, les plaquettes de $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ se déposent de façon désordonnée, en majeure partie sur la tranche, comme dans le cas des phases précipitées.

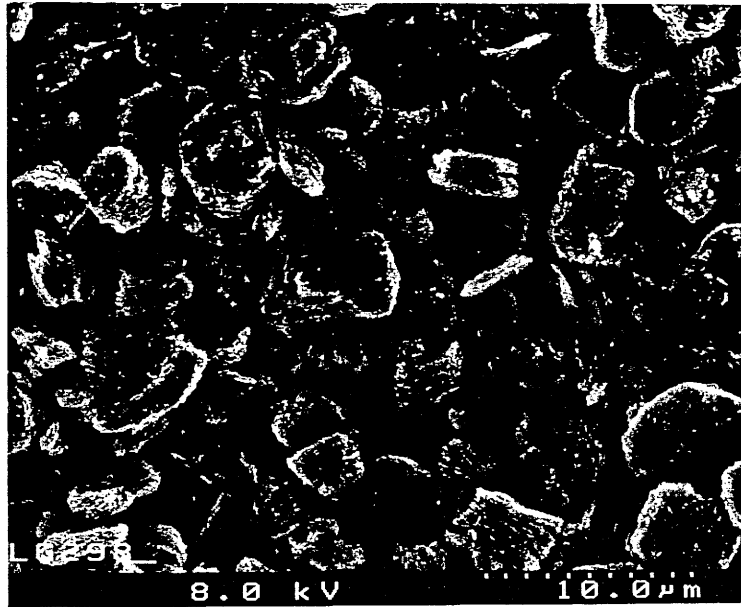
En comparant ces clichés aux diagrammes de diffraction X (Fig. B-8 et B-11), il est bien clair que le processus de démixtion ne concerne que la surface de ces amas, le coeur étant toujours constitué de particules de phase α^*_{Co} initiale.

Matériau démixé après 30 jours dans KOH 8M à 40°C

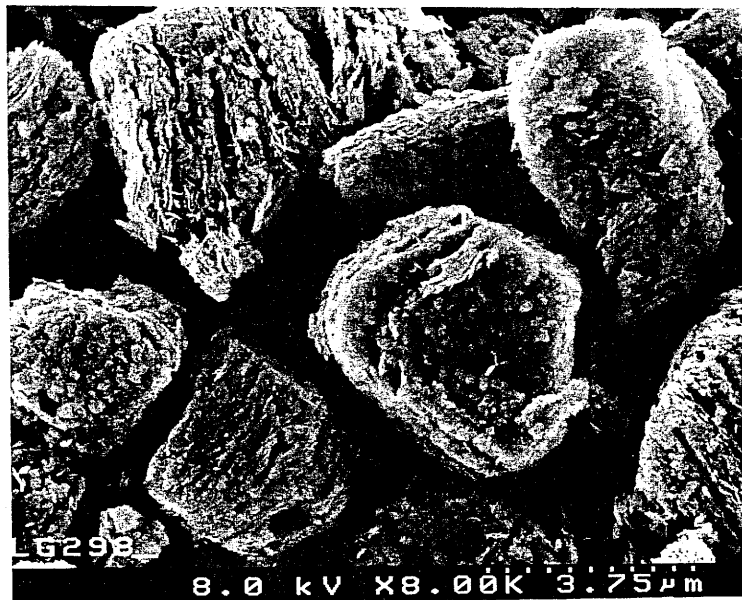
Six clichés à différents grossissements de ce matériau présentant une démixtion totale sont présentés sur les Fig. B-21, B-22 et B-23. Les clichés (a) ($\times 3000$) et (b) ($\times 8000$) de la Fig. B-21 présentent une vue d'ensemble des amas. Ceux-ci ont été très nettement érodés lors du processus de démixtion. Pourtant la majorité d'entre eux présente encore une forme rappelant celle du matériau initial.

Les clichés (c) et (d) de la Fig. B-22 présentent une vue de la tranche ($\times 30000$) de l'un de ces cristaux. L'état des strates s'est très nettement détérioré lors du processus de démixtion, totale à l'issue de ce test. Leur surface est recouverte de larges plaquettes dont une vue agrandie est présentée sur les clichés de la Fig. B-23.

Les clichés (e) et (f) ($\times 100000$) de la Fig. B-23 présentent une vue de la tranche et du dessus d'un amas. Toutes les plaquettes sont posées à plat, ce qui ne facilite pas leur identification. Quelques plaquettes hexagonales très bien définies sont cependant reconnaissables et tout à fait caractéristiques de la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Leur diamètre est d'environ 1800 \AA , ce qui est proche de celui mesuré sur les clichés des matériaux démixés à partir de matériaux précipités (Fig. B-16). Ce résultat est un peu surprenant dans la mesure où les diagrammes de diffraction X présentaient des raies un peu plus fines dans le cas des matériaux démixés issus des phases "chimie douce". Ceci peut s'expliquer en supposant une distribution plus étroite des diamètres réels des particules dans les matériaux démixés issus des phases préparées par chimie douce.

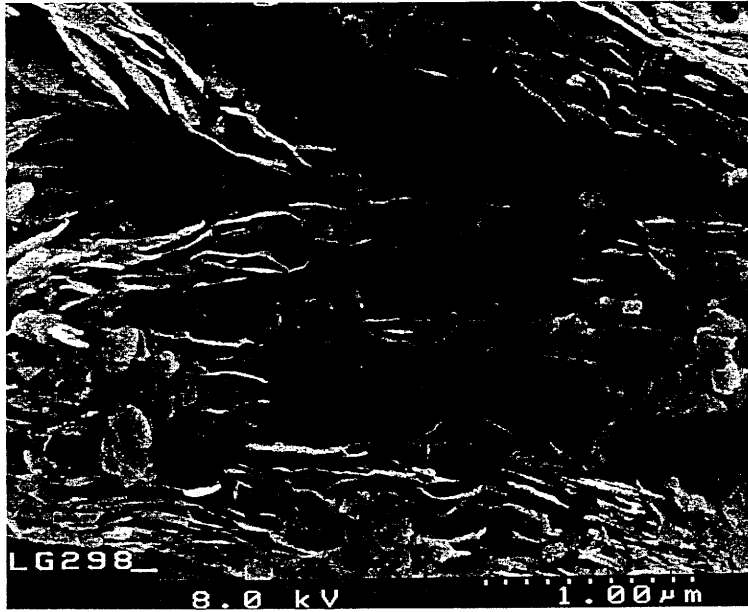


(a)



(b)

Fig. B-21 Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) après 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C.



(c)

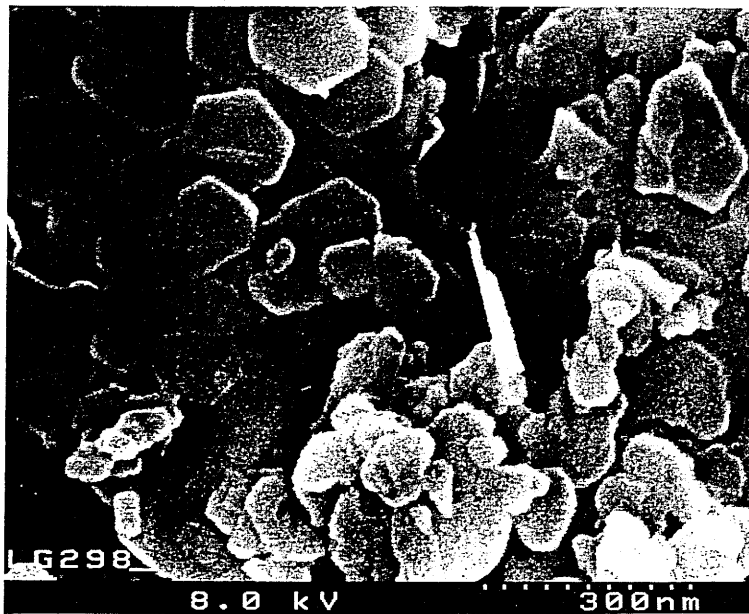


(d)

Fig. B-22 Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) après 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C.



(e)



(f)

Fig. B-23 Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) après 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C.

D'autre part, il n'est pas du tout évident que les particules de $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ soient mieux cristallisées dans ce cas, car la démixtion s'effectue plus lentement que dans le cas des phases précipitées et par conséquent, le temps de mûrissement des particules est plus court.

Les particules correspondant à la phase HCoO_2 sont beaucoup moins identifiables que dans le cas des matériaux démixés issus de phases précipitées. Cependant, elles se distinguent ici des plaquettes de $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ par leur plus faible taille et des formes moins bien définies (contours et angles moins nets).

Un mécanisme identique est donc à l'origine de la démixtion des phases $\alpha^*\text{Co}$. Le fait que la forme générale des amas initiaux soit conservée met en évidence le caractère très localisé de la dissolution et de la réprécipitation, qui conduisent, comme dans le cas des phases précipitées, à un mélange intime des phases $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et HCoO_2 .

III-4-6) Comportement électrochimique des matériaux démixés

Le but de cette étude est de vérifier que le comportement électrochimique d'un matériau démixé en début de cyclage est identique à celui d'une phase précipitée α_{Co} en fin de cyclage. En d'autres termes, il s'agit de comparer l'état du matériau récupéré après un test de stabilité de 30 jours dans KOH 8M à 40°C avec celui d'une phase récupérée après 100 cycles électrochimiques au régime C/5 (soit environ deux mois). Ceci peut être réalisé en comparant l'allure des courbes dérivées des courbes de décharge de batteries réalisées avec chacun de ces matériaux.

En effet, la valeur des potentiels de réaction est fortement corrélée au type structural (α ou $\beta(\text{II})$), mais également au taux de cobalt présent dans la structure. Pour cela deux séries de batteries ont été réalisées :

- Batteries (1) avec un matériau démixé issue de la phase α_{Co} ($y = 0.20$), cyclée pendant 3 cycles.
- Batteries (2) avec une phase α_{Co} ($y = 0.20$), cyclée pendant 100 cycles.

La dérivée de la courbe de décharge de la batterie (1) au 3^{ème} cycle est comparée à celles de la batterie (2) au 3^{ème} cycle (Fig. B-24a) et au 100^{ème} cycle (Fig. B-24b). Les valeurs des potentiels dans cette partie sont tous exprimés par rapport à une électrode de référence à oxyde mercurique (Hg/HgO).

En début de cyclage, la dérivée de la courbe de décharge de la batterie (2) présente un seul pic à 0.28 V tout à fait caractéristique d'une réaction d'électrode impliquant le couple α/γ . La dérivée de la courbe de décharge de la batterie (1) présente au contraire un pic à 0.35 V, caractéristique d'une réaction impliquant le couple $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$.

En fin de cyclage, la batterie (2) présente une dérivée de la courbe de décharge assez complexe, mais présentant un pic prédominant, à 0.36 V. Cette valeur de potentiel est tout à fait en accord, avec celle obtenue pour le matériau démixé en début de cyclage (batterie (1)). Ceci indique donc, qu'après 100 cycles, une grande partie de la phase initiale se trouve donc démixée. Si l'on compare ce résultat avec ceux décrits précédemment (§ III-2-2) pour la phase α_{Co} ($y = 0.30$), il semble donc que la phase à 20 % de cobalt se soit démixée plus rapidement, puisque qu'après 100 cycles, la dérivée ne fait plus apparaître de pic correspondant au couple α/γ . Ce résultat est parfaitement cohérent avec ceux obtenus lors des différents tests de stabilité, qui ont montré que la stabilité de la phase α augmentait avec le taux de cobalt.

Cependant, le pic de la courbe dérivée est assez large, ce qui rend compte d'une démixtion inhomogène. Plusieurs épaulements sont en effet visibles à plus bas potentiel, et correspondent à des phases $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ contenant encore du cobalt résiduel. Cette inhomogénéité du processus de démixtion peut avoir plusieurs origines. Contrairement aux tests de stabilité, le matériau est ici empâté sur une mousse de nickel et non dispersé dans l'ensemble de la solution électrolytique. En conséquence, tous les grains d'hydroxyde ne sont pas "équivalents" en terme de réactivité. En effet, si nous reprenons l'hypothèse du § III-3-3, le processus de démixtion en cyclage électrochimique pourrait être activé par l'augmentation locale du pH, liée à la libération d'ions hydroxyle lors de la décharge de la batterie. Or il semble évident qu'en dépit d'une collection efficace des électrons par la mousse de nickel, et d'une bonne percolation de l'électrolyte, tous les grains d'hydroxyde n'évolueront pas exactement à la même vitesse.

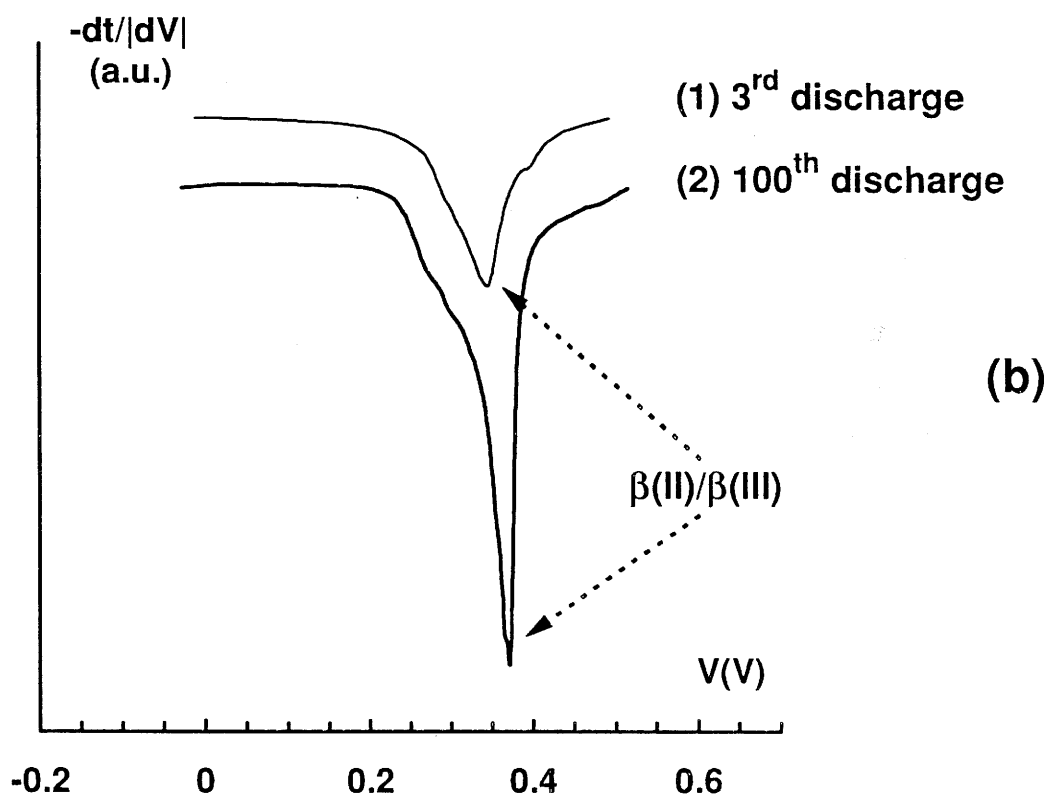
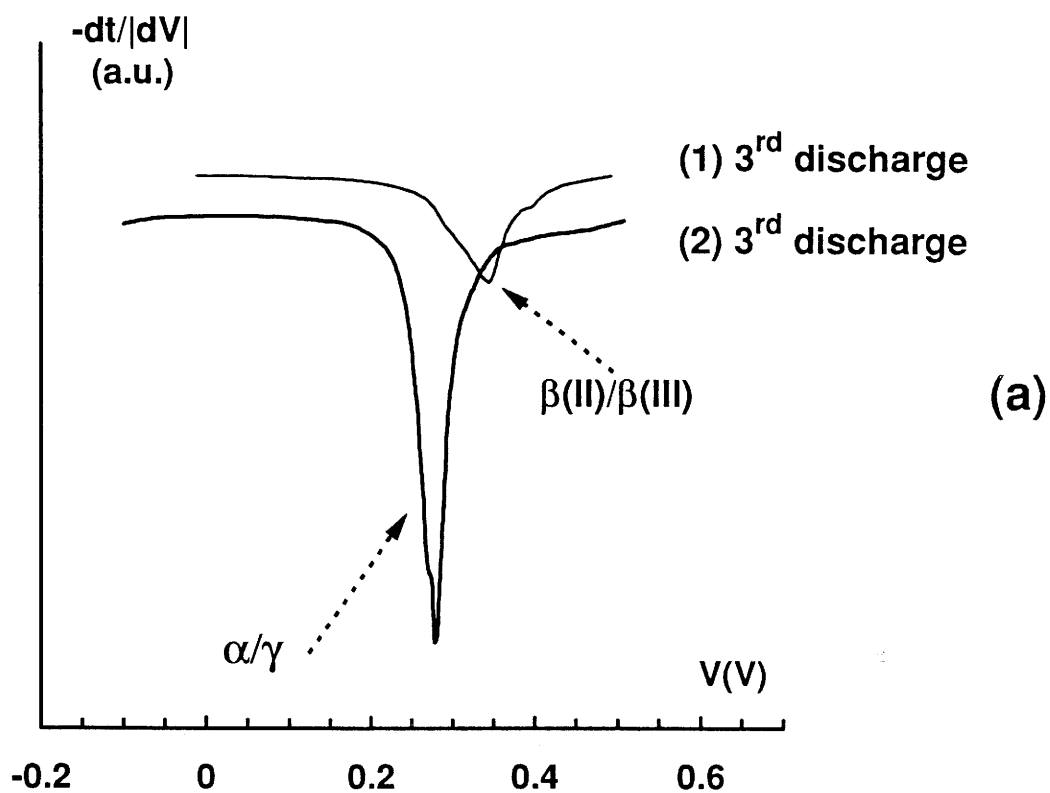


Fig. B-24 Superposition des dérivées par rapport au potentiel des courbes de décharge de la batterie (2) au 3^{ème} cycle (a) et au 100^{ème} cycle (b), avec celle de la batterie (1) au 3^{ème} cycle.

Il s'ensuit donc une distribution de compositions pour tous les grains d'hydroxyde. La valeur du potentiel étant fortement corrélée au taux de cobalt présent dans la structure, cette distribution de composition se traduit par une courbe de dérivée assez large, constituant une enveloppe de l'ensemble des pics de dérivée relatifs à ces différentes compositions.

III-5) APPLICATION AU CAS DES PHASES MIXTES $\alpha_{\text{Co,Al}}$

Dans le chapitre II, les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ont montré un comportement électrochimique fortement corrélé au rapport entre le taux de cobalt et le taux d'aluminium présent dans la structure. Pour les phases les plus riches en cobalt, les performances des batteries se détérioraient de la même manière que dans le cas des phases cobaltées. Cette partie a donc pour but d'appliquer les conclusions de l'étude précédente aux phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$, et de vérifier notamment si le processus de démixtion est identique dans les deux systèmes. Pour cela, des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($0.05 \leq t \leq 0.20$) ont été soumises à un test de 7 jours en milieu KOH 8M à 40°C. Les diagrammes de diffraction X des matériaux de composition ($t = 0.10$) et ($t = 0.15$) récupérés à l'issue du test sont présentés sur la Fig. B-25 à titre d'illustration.

La phase la plus riche en aluminium a conservé sa structure de type α . En revanche, pour la composition ($t = 0.10$), une partie de la phase initiale a été transformée en phase $\beta(\text{II})$. De même que pour les phases cobaltées, ce test reproduit donc assez bien (en accéléré) les résultats obtenus en cyclage électrochimique (cf. Fig. A-22). Il semble vraisemblable que le même processus (ségrégation du cobalt) soit responsable de la transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ observée ici pour la composition ($t = 0.10$).

La parfaite stabilité de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.15$) montre donc que le cobalt et l'aluminium ont des comportements différents lors du test de stabilité. Le passage par la solution s'accompagne en effet d'une réprécipitation du cobalt sous forme de HCoO_2 , tandis que l'aluminium et le nickel réprécipitent de manière homogène sous forme d'un hydroxyde mixte. En effet, même si la démixtion est totale, le rapport Ni/Al reste de 4:1, ce qui est suffisant pour stabiliser la structure de type α .

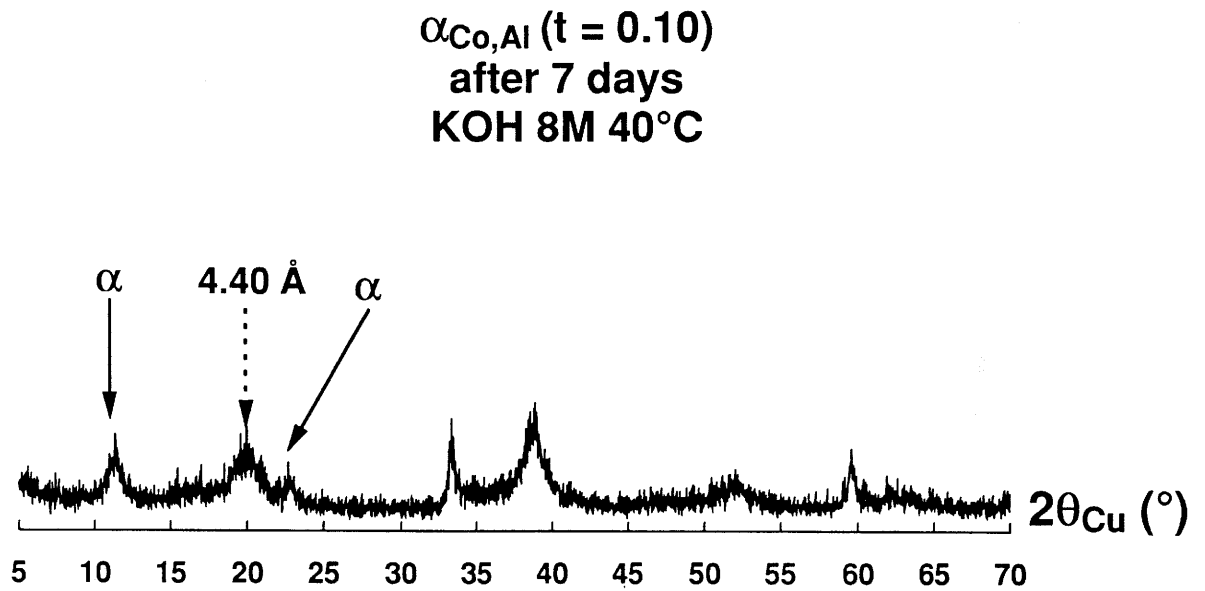
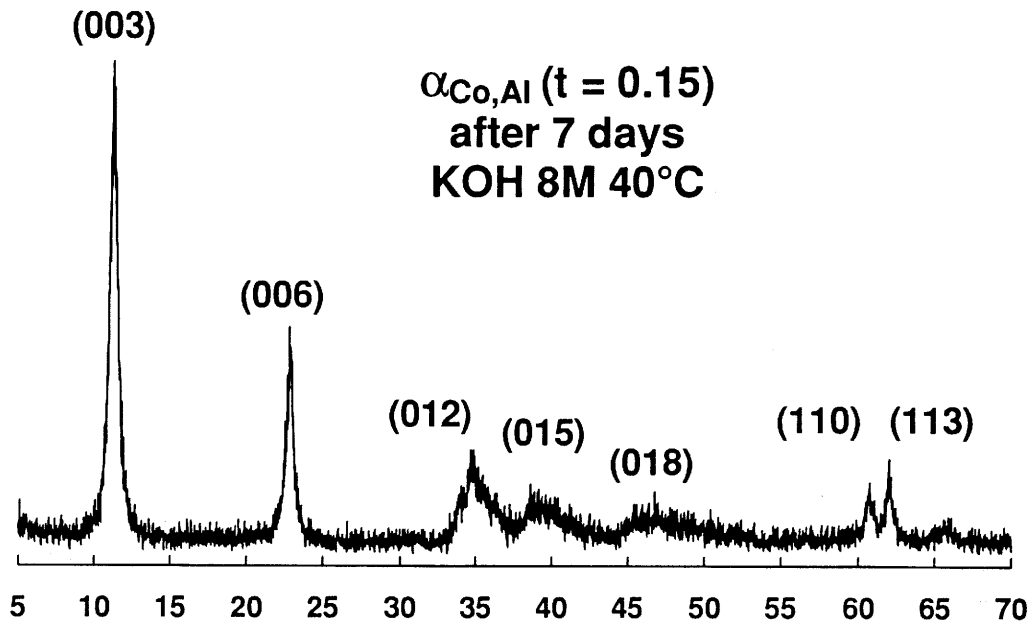


Fig. B-25 Diagrammes de diffraction X des matériaux issus des phases $\alpha_{\text{Co,Al}} (t = 0.15)$ et $\alpha_{\text{Co,Al}} (t = 0.10)$ après 7 jours en milieu KOH 8M à 40°C.

Ce résultat est d'ailleurs tout à fait en accord avec les résultats obtenus sur les hydroxydes de nickel substitués à l'aluminium étudiés au Laboratoire de Chimie et de Réactivité des Solides d'Amiens [17].

Pour la composition ($t = 0.10$), il ne reste cette fois pas suffisamment d'aluminium pour stabiliser la totalité de la phase α initiale. Cependant, la présence d'aluminium dans le feuillet semble ralentir le phénomène de démixtion, puisqu'une partie seulement du matériau initial est transformée en phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$, alors que dans le cas des phases cobaltées, la transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ était totale à l'issue de ce test (cf. tableau B-I). Cette transition partielle ne peut être attribuée à une inhomogénéité de la phase initiale, car l'aluminium est bien présent dans les deux phases récupérées à l'issue du test, et pas seulement dans la phase α résiduelle. En effet, le pic à 4.40 Å est tout à fait caractéristique d'une phase interstratifiée présentant encore un certain nombre de motifs de type α , et non d'une phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ pure [2,18,19].

Les tests effectués sur les autres compositions confirment totalement cette évolution et montrent que la composition ($t = 0.15$) est une composition-limite en deçà de laquelle, les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ sont instables. Les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ présentent donc une tendance identique à celle des phases cobaltées à la ségrégation du cobalt dans la structure. En revanche, l'aluminium reste dans le feuillet nickel, ce qui permet de stabiliser la structure α , lorsque le taux d'aluminium (t) est supérieur à 15 %. Ce résultat permet donc de comprendre l'évolution des performances électrochimiques des batteries décrites dans le chapitre II.

III-6) CONCLUSION

L'ensemble de ces résultats montre très clairement que la transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ est due à un phénomène de démixtion liée à une ségrégation du cobalt dans le feuillet d'hydroxyde. Cette démixtion conduit lorsqu'elle est totale à un mélange de deux phases : un hydroxyde de nickel $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$, et un oxyhydroxyde de cobalt HCoO_2 .

La différence de morphologie entre la phase α_{Co} initiale et le mélange final implique nécessairement un passage par la solution. L'étape de dissolution est fonction d'un certains nombres de facteurs : durée du traitement, température, concentration de la

potasse, taille des particules ; elle constitue l'étape cinétique limitante du processus de démixtion. Des tests de stabilité systématiques ont montré que même de faibles variations de la température et de la concentration du milieu alcalin avaient de fortes conséquences sur la stabilité des phases cobaltées. Ceci a permis notamment d'expliquer la différence de comportement des phases précipitées et des phases préparées par chimie douce en cyclage électrochimique.

Le lien entre les tests de stabilité et le cyclage électrochimique n'a cependant pas été clairement établi. De nombreux travaux ont été réalisés en modifiant les conditions de cyclage (régime, durée de surcharge, profondeur de décharge), mais aucun résultat n'a permis de mettre en évidence l'influence prédominante d'un paramètre particulier. On peut néanmoins considérer que l'augmentation locale du pH lors de la décharge peut être suffisante pour activer le processus de démixtion.

Si les conditions de la ségrégation du cobalt ont été à peu près clairement cernées, les causes d'un tel processus n'ont pas fait l'objet d'une étude spécifique. Les travaux réalisés sur les hydroxydes de nickel substitués au fer ou à l'aluminium ont en effet montré que le couple α/γ était parfaitement stable en cyclage électrochimique [20,21]. Il semble donc que la tendance à la ségrégation soit un comportement spécifique aux ions cobalt.

L'influence d'un cation trivalent substituant sur la stabilité de la structure de type α s'exerce à deux niveaux.

D'une part, la présence de cations trivalents dans le feuillet, et d'anions qui viennent compenser ces charges positives excédentaires dans l'espace interfeuillet, crée des interactions électrostatiques qui vont tendre à stabiliser la structure. Cette stabilisation d'origine électrostatique est manifeste, puisqu'une phase α -Ni(OH)₂ évolue vers une phase β (II)-Ni(OH)₂ en quelques heures en milieu KOH 5M, et en quelques jours dans l'eau pure [22,23,16,3]. Cette stabilité croît donc avec le taux d'ions trivalents substituants, jusqu'à ce que l'ensemble des sites anioniques de l'espace interfeuillet soit occupé (soit un taux d'ions trivalents substituants compris entre 30 et 40 % environ) (Fig. B-26). Cette influence est a priori identique pour tous les ions trivalents tels que le cobalt, le fer et l'aluminium.

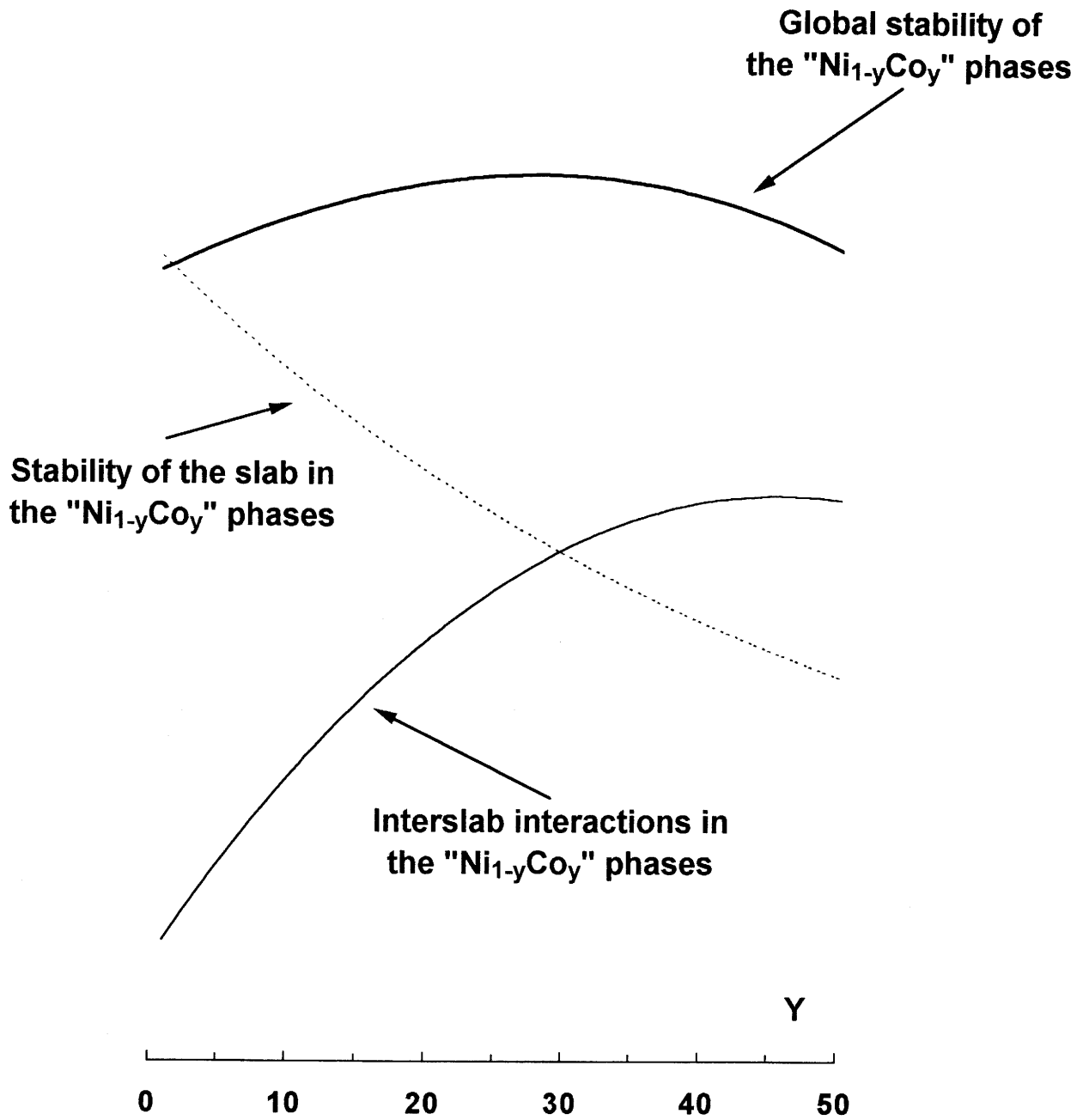


Fig. B-26 Représentation schématique des différentes influences du taux de cobalt substituant sur la stabilité des phases cobaltées en milieu alcalin.

D'autre part, le cation substituant modifie la solubilité du feuillet d'hydroxyde de nickel. En effet, les grains d'hydroxydes sont en permanence impliqués dans un équilibre solide-solution dans le milieu réactionnel (solution alcaline).

Dans le cas du cobalt, la solubilité des feuillets est vraisemblablement augmentée (les hydroxydes de cobalt sont plus solubles que les hydroxydes de nickel en milieu alcalin [24]), alors qu'elle n'est sans doute pas significativement modifiée par l'aluminium et le fer (Fig. B-26).

La stabilité de la structure de type α est donc le résultat de ces deux effets. Une représentation schématique de l'influence de ces deux paramètres sur la stabilité de la structure de type α est proposée sur la Fig. B-26 sous la forme d'une courbe-somme. Celle-ci passe par un maximum vers 25-35 %, ce qui est cohérent avec les résultats des tests de stabilité, qui ont montré que les phases α_{Co} ($y = 0.20$) et ($y = 0.50$) avaient une tendance à la démixtion plus marquée que les phases α_{Co} ($y = 0.30$). En ce qui concerne la substitution d'aluminium et du fer, il est permis de penser que la courbe de stabilité du feuillet soit simplement décalée vers le haut, et que des conditions de tests encore plus sévères conduisent également à une ségrégation. Des tests à 90°C dans KOH 8M ont d'ailleurs montré l'existence d'une transition $\alpha \rightarrow \beta(II)$ pour des phases α_{Al} [17].

Bibliographie

Partie B

- (1) J. J. Braconnier, Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1983)
- (2) Y. Borthomieu, Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1990)
- (3) C. Faure, Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1990)
- (4) C. Delmas, Y. Borthomieu and C. Faure, "Proceedings of the Symposium on the Nickel Hydroxide Electrode", D.A. Corrigan and A.H. Zimmerman Eds, Hollywood U.S.A. (1990) 119
- (5) C. Delmas, C. Faure and Y. Borthomieu, J. Mater. Sci. and Eng., B13 (1992) 89
- (6) C. Faure, C. Delmas and P. Willmann, J. Power Sources, 36, (1991) 497
- (7) A. de Guibert, Communication privée
- (8) C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier et P. Willmann, J. Power Sources, 35 (1991) 249
- (9) C. Faure, C. Delmas et P. Willmann, J. Power Sources, 35 (1991) 263
- (10) P. Oliva, J. Leonardi, J.F. Laurent, C. Delmas, J.J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet et A. de Guibert, J. Power Sources, 8 (1982) 229
- (11) C. Delmas, J.J. Braconnier, Y. Borthomieu et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 22 (1987) 741

- (12) Yu. D. Kondrashev and N. N. Fedorova, Dokl. Acad. SSSR, 18 (1954) 515
- (13) R.G. Delaplane, J.A. Ibers, J.R. Ferraro and J.J. Rush, J. of Chem. Phys., 50(5) (1969) 1920
- (14) S. Le Bihan, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI, (1974)
- (15) S. Le Bihan et M. Figlarz, J. Cryst. Growth, 13-14 (1972) 458
- (16) A. Delahaye, Thèse de l'Université d'Amiens, (1986)
- (17) K. Tekaiia Ehlissen, A. Delahaye-Vidal, P. Genin, M. Figlarz et P. Willmann, J. Mater. Chem., 3(8), (1993) 883
- (18) L. Demourgues-Guerlou, Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1992)
- (19) Y. Borthomieu, L. Demourgues-Guerlou and C. Delmas, Proceedings of the International Symposium "Soft Chemistry Route to New Materials", J. Rouxel, M. Tournoux and R. Brec Eds, Nantes 1993, Vol. 152/3, (1994) 201
- (20) L. Demourgues-Guerlou et C. Delmas, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 713
- (21) L. Gautier et C. Delmas, J. Power Sources, submitted
- (22) S. Le Bihan, J. Guénot et M. Figlarz, C. R. Acad. Sc. Paris, 270 (1970) 2131
- (23) S. Le Bihan et M. Figlarz, J. Cryst. Growth, 13/14 (1972) 458
- (24) P. Pascal, "Traité de Chimie Minérale" Masson Ed., 10 (1933) 306

PARTIE C

**SYNTHESE ET CARACTERISATION
DES OXYHYDROXYDES DE COBALT**

CHAPITRE IV

Synthèse et caractérisation des oxyhydroxydes de cobalt

IV-1) INTRODUCTION

Comparés à leurs homologues au nickel, les hydroxydes et oxyhydroxydes de cobalt ont été assez peu étudiés par le passé. Les premiers travaux réalisés par des électrochimistes ont en effet rapidement mis en évidence le peu d'intérêt de ces composés en tant que matériau d'électrode positive. Aucune des phases du système ne permet en effet d'obtenir un cyclage réversible intéressant sur le plan capacitif [1].

Pourtant depuis Edison, l'addition de cobalt est rapportée par de nombreux auteurs, pour son rôle joué dans l'amélioration des performances de l'électrode de nickel. Ainsi, depuis 1920, les fabricants de batteries ont eu régulièrement recours à l'addition de faibles quantités de cobalt (5-10 %) pour améliorer la capacité et la durée de vie des électrodes positives dans les accumulateurs nickel-fer ou nickel cadmium [2,3].

Du fait du fort coût du cobalt, les premières études menées à l'initiative de grands groupes industriels de l'aéronautique et de l'espace, visaient essentiellement à déterminer le taux optimal de cobalt nécessaire [4-6]. Les premières études fondamentales menées à la fin des années 70, mirent en évidence deux des effets essentiels du cobalt : d'une part il abaisse le potentiel moyen du matériau actif lors de la charge de la batterie, d'autre part il augmente le potentiel de décomposition de l'électrolyte. Il en résulte une augmentation de la chargeabilité de l'électrode, et par conséquent un gain en capacité. Toutefois, les explications divergeaient d'un auteur à l'autre. Pour Yasuda et al., le cobalt permettrait d'éviter la diminution de la surface active du matériau d'électrode, liée à la recristallisation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en milieu potassique [7,8]. En maintenant un caractère désordonné à la structure, le cobalt favoriserait ainsi la diffusion protonique. Pour

Oshitani et al., la possibilité pour le cobalt de présenter plusieurs valences serait responsable de l'amélioration de la conduction des protons [9]. Les études menées au Laboratoire au début des années 80 permirent de comprendre que l'amélioration des performances de l'électrode de nickel était en fait liée à la stabilisation du couple α/γ , à la place du couple $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ [10-14]. L'étude systématique de phases mixtes préparées par précipitation et par chimie douce a en effet mis en évidence la possibilité de stabiliser le couple α/γ en cyclage électrochimique, pour des taux de cobalt substituant supérieurs à 20 %.

Toutefois, ces études n'explicitaient qu'une partie des propriétés du cobalt : en tant que substituant, pour des taux de 20 à 30 %, le cobalt permet, en stabilisant le couple rédox α/γ , d'abaisser le potentiel thermodynamique de la réaction d'électrode. Ainsi qu'il l'a été montré dans la partie B, ces résultats ne peuvent être étendus au cyclage de longue durée, que dans le cas de matériaux très bien cristallisés. Les travaux de Pickett et al. réalisés sur des films électrodéposés de nickel contenant seulement 10 % de cobalt, avaient sans doute mis en évidence d'autres propriétés du cobalt [15]. Ainsi ont-ils observé que ces faibles quantités de cobalt suffisaient pour améliorer significativement la cinétique réactionnelle, ainsi que la réversibilité en cyclage. De même Armstrong et al. ont observé qu'en augmentant le taux de cobalt (> 50 %), la capacité globale de la batterie chutait, puisque seul le nickel participe à la réaction (le cobalt étant supposé demeurer au degré III), mais que l'efficacité (rapport entre les charges délivrée et récupérée) restait constante [16]. Ils attribuaient ce fait surprenant aux propriétés conductrices du cobalt, sans qu'un mécanisme soit pour autant proposé. En outre, les conditions expérimentales décrites dans ces différents travaux (films électrodéposés, séjour des matériaux dans la potasse concentrée à 40°C) nous incitent à penser que dans la majorité des cas, une partie importante du cobalt ait déjà été extraite de l'hydroxyde de nickel avant la caractérisation électrochimique. Pour toutes ces raisons, la stabilisation du couple α/γ pour expliquer les bonnes performances de l'électrode de nickel ne peut plus être invoquée, et il faut bien convenir que le cobalt puisse également avoir une influence non plus comme cation substituant dans la structure, mais comme conducteur électronique à la surface des grains d'hydroxydes de nickel. C'est d'ailleurs dans ce sens que s'oriente la majorité des brevets déposés dans les années 80 par les fabricants d'accumulateurs [17,18].

Cependant, l'incertitude entourant les mécanismes et les formes sous lesquelles le cobalt était susceptible d'être impliqué demeurait, du fait de la mauvaise connaissance du système des hydroxydes et oxyhydroxydes de cobalt. D'après des travaux récents d'Oshitani, quelle que soit la façon dont le cobalt est incorporé à l'électrode de nickel (CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$), la conductivité serait assurée par un oxyhydroxyde de cobalt de degré supérieur à 3 [19]. Les caractérisations par diffraction X des matériaux démixés présentées dans la partie B de ce mémoire, ont permis d'identifier l'une des formes sous lesquels le cobalt apparaissait en milieu alcalin dans la gamme de potentiels utilisée pour l'électrode de nickel. Si cet oxyhydroxyde (HCoO_2) est bien connu dans la littérature, les autres ont été en revanche peu ou pas étudiés.

Dans un premier temps, il était donc impératif de répertorier les différents hydroxydes et oxyhydroxydes de cobalt mis en évidence dans les travaux antérieurs. Ceci nous a amené à clarifier la nomenclature, et à proposer de nouvelles dénominations s'inspirant de celles utilisées pour les hydroxydes de nickel. Deux types d'oxyhydroxydes ont été alors étudiés : les phases $\beta(\text{III})$ et $\gamma\text{-CoOOH}$. Ces matériaux ont été synthétisés par chimie douce, puis caractérisés sur le plan structural et de la formulation chimique. Leurs propriétés de conductivité électronique ont été étudiées en détail. Enfin, une étude électrochimique de ces matériaux en tant que matériau d'électrode positive et en tant qu'additif dans les électrodes de nickel a été réalisée. Elle a permis d'expliquer une partie des mécanismes de fonctionnement de ces matériaux en tant que collecteur de charges.

IV-2) DESCRIPTION DES HYDROXYDES ET OXYHYDROXYDES DE COBALT

Les hydroxydes de cobalt ont été étudiés par Bode, en parallèle avec ses travaux sur les hydroxydes de nickel [20]. Les deux systèmes présentent en effet de nombreuses similarités. Ainsi il existe deux variétés (α et β) d'hydroxydes de cobalt(II), dont la structure est apparentée à celle des hydroxydes de nickel correspondants. Ce sont en effet des phases lamellaires qui peuvent être décrites comme un empilement de feuillets $\text{Co}(\text{OH})_2$ le long de l'axe \bar{c} . La phase $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2 \cdot z(\text{H}_2\text{O})$ de couleur bleue est préparée par électrodéposition de sels de cobalt. Elle possède des molécules d'eau intercalaires, ainsi que l'atteste une distance interfeuille de 8.4 Å. Cette phase est cependant instable à

l'air et en milieu alcalin. Elle est alors transformée en β -Co(OH)₂, de couleur rose. Cette phase qui peut également être préparée par précipitation à l'abri de l'air, est isotype de la phase β -Ni(OH)₂ et possède une distance interfeuille de 4.65 Å.

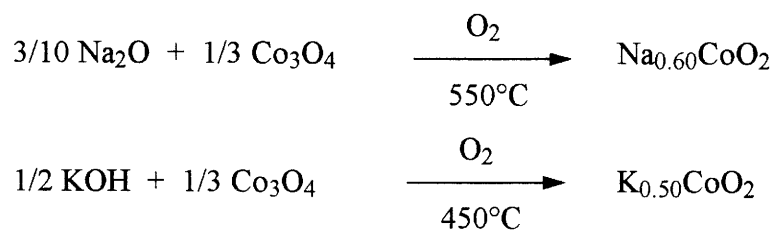
Benson et al. ont mis en évidence l'existence de plusieurs types d'oxyhydroxydes de cobalt. Ainsi par oxydation à l'air, les variétés α - et β -Co(OH)₂ évoluent spontanément en milieu alcalin pour donner la phase notée HCoO₂ [21]. Cette transformation est par ailleurs activée par la température et la concentration de la solution alcaline. Cet oxyhydroxyde possède une distance interfeuille de 4.4 Å, et se révèle inerte sur le plan chimique et électrochimique. En conséquence, ce matériau apparaît comme le plus stable de toutes les phases du système. Par oxydation anodique de la phase α -Co(OH)₂, un mélange de phases possédant une distance interfeuille commune de 6.8 Å a été obtenu [21]. Ces phases n'ont pas été caractérisées précisément sur le plan structural. Des mesures de conductivité à température ambiante ont toutefois montré que ces phases se révèlent être de bons conducteurs électroniques [1]. Ces matériaux ne présentent pas d'intérêt sur le plan électrochimique, du fait de la difficulté à les oxyder [21].

Par ailleurs, quelques études par voltamétrie cyclique se sont attachées à préciser les transitions de phases impliquées lors de l'oxydation du cobalt métallique en milieu potassique concentré. Ces travaux souffrent cependant de ne s'appuyer sur aucune caractérisation structurale [22-24].

IV-3) PREPARATION DES MATERIAUX

La plupart des travaux précédents se sont trouvés confrontés à la difficulté de caractériser des matériaux mal cristallisés, le plus souvent sous forme de films minces obtenus par électrodéposition. Il devenait souhaitable de disposer d'une technique de synthèse permettant de disposer de matériaux très bien cristallisés qui puissent être utilisés comme modèles, pour les caractérisations structurales et physico-chimiques. La chimie douce se révèle être l'outil adéquat, et a d'ailleurs été utilisée avec succès pour préparer les différents hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel à partir de NaNiO₂, NaNi_{1-y}Co_yO₂ ou NaNi_{1-y}Fe_yO₂ [25-29]. Dans le cas présent, les précurseurs utilisés sont des cobaltates de potassium et de sodium [29,30]. Ces matériaux très bien

cristallisés sont préparés à haute température à partir des oxydes correspondants (Co_3O_4 , Na_2O , KOH) suivant les réactions ci-dessous :



Les réactions de chimie douce menées sur ces phases précurseurs impliquent des mécanismes faiblement énergétiques qui permettent de conserver intact les feuillets CoO_2 , tout en modifiant le contenu de l'espace interfeuillelet en fonction du milieu réactionnel (pH ; milieu oxydant, réducteur ; nature, taille et charge des espèces ioniques ; etc...).

Préparation de l'oxyhydroxyde γ - CoOOH par hydrolyse oxydante

1 g de phase précurseur est introduit dans une solution oxydante (KOH 4M, NaClO 0.8M). Le produit final est récupéré par filtration après 20 h d'agitation. Il est séché 24 h à l'étuve à 80°C .

Préparation de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})$ - CoOOH par hydrolyse acide

1 g de phase précurseur est introduit dans 400 ml d'un mélange de HCl 2M et de H_2O_2 0.5M. Le pH est maintenu inférieur à 3 pendant les 20 h d'agitation. Le produit final est récupéré par filtration, puis séché 24 h à 80°C . La même méthode a été utilisée en remplaçant le mélange HCl - H_2O_2 par une solution d' HNO_3 2M. Dans la suite de la discussion, ces deux phases seront notées $\beta(\text{III})$ - CoOOH (H_2O_2) et $\beta(\text{III})$ - CoOOH (HNO_3) respectivement.

Par ailleurs, afin de disposer d'un matériau de référence, la phase $\beta(\text{III})$ - CoOOH a également été préparée par précipitation de sels de cobalt(II) par une solution de soude 2M. La phase β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ est formée dans un premier temps, mais évolue rapidement vers l'oxyhydroxyde par oxydation spontanée à l'air.

Une représentation schématique des échanges ioniques intervenant au niveau de l'espace interfeuillelet lors des réactions de chimie douce est présenté Fig. C-1.

IV-4) CARACTERISATION DES PHASES PRECURSEURS

IV-4-1) Choix du précurseur

Les phases utilisées comme précurseur dans la synthèse des oxyhydroxydes γ - et β (III)-CoOOH doivent répondre à plusieurs critères. Des travaux antérieurs réalisés sur les oxydes lamellaires de type A_xMO_2 ont en effet montré l'existence d'une forte corrélation entre le type d'empilement des atomes d'oxygène dans la phase hydrolysée et dans la phase précurseur [31-32]. Ainsi, si la phase précurseur présente un empilement de type P3, P'3, O3 ou O'3, la phase hydrolysée présentera systématiquement un empilement de type P3. La même observation peut être faite pour les phases de type P2 ou O2 qui, une fois hydrolysées, présenteront un empilement de type P2. Les transitions au sein d'une même "famille" sont en effet rendues possibles car chaque type d'empilement peut se déduire de l'autre par des glissements relatifs des feuillettes (O'3→P3 par exemple). Ces glissements de plans n'impliquent que des mécanismes faiblement énergétiques, et peuvent donc être obtenus à température ambiante. En revanche, il est impossible d'avoir une transition entre deux familles d'empilement (O3→P2 par exemple), car en plus des glissements, il est nécessaire de modifier la configuration des octaèdres des feuillettes (rotation des octaèdres dans un feuillet sur deux).

Or les études structurales publiées antérieurement indiquent un empilement de type P3 pour la phase β (III)-CoOOH, et par analogie avec les résultats obtenus sur l'hydrolyse de $NaNiO_2$, il était raisonnable d'attendre un empilement identique pour la phase γ -CoOOH [31].

L'étude des systèmes Na_xCoO_2 et K_xCoO_2 nous indique par conséquent que seules quatre phases présentent le type d'empilement requis : $K_{0.50}CoO_2$ (P3), $Na_{0.60}CoO_2$ (P3), $Na_{0.77}CoO_2$ (O'3) et $NaCoO_2$ (O3) [29,30]. Cependant pour diverses raisons, seules les deux phases les plus désintercalées ont finalement été retenues. En effet, l'espace interfeuillelet est plus large du fait des plus fortes répulsions entre les couches oxygénées, ce qui favorise l'intercalation des molécules d'eau.

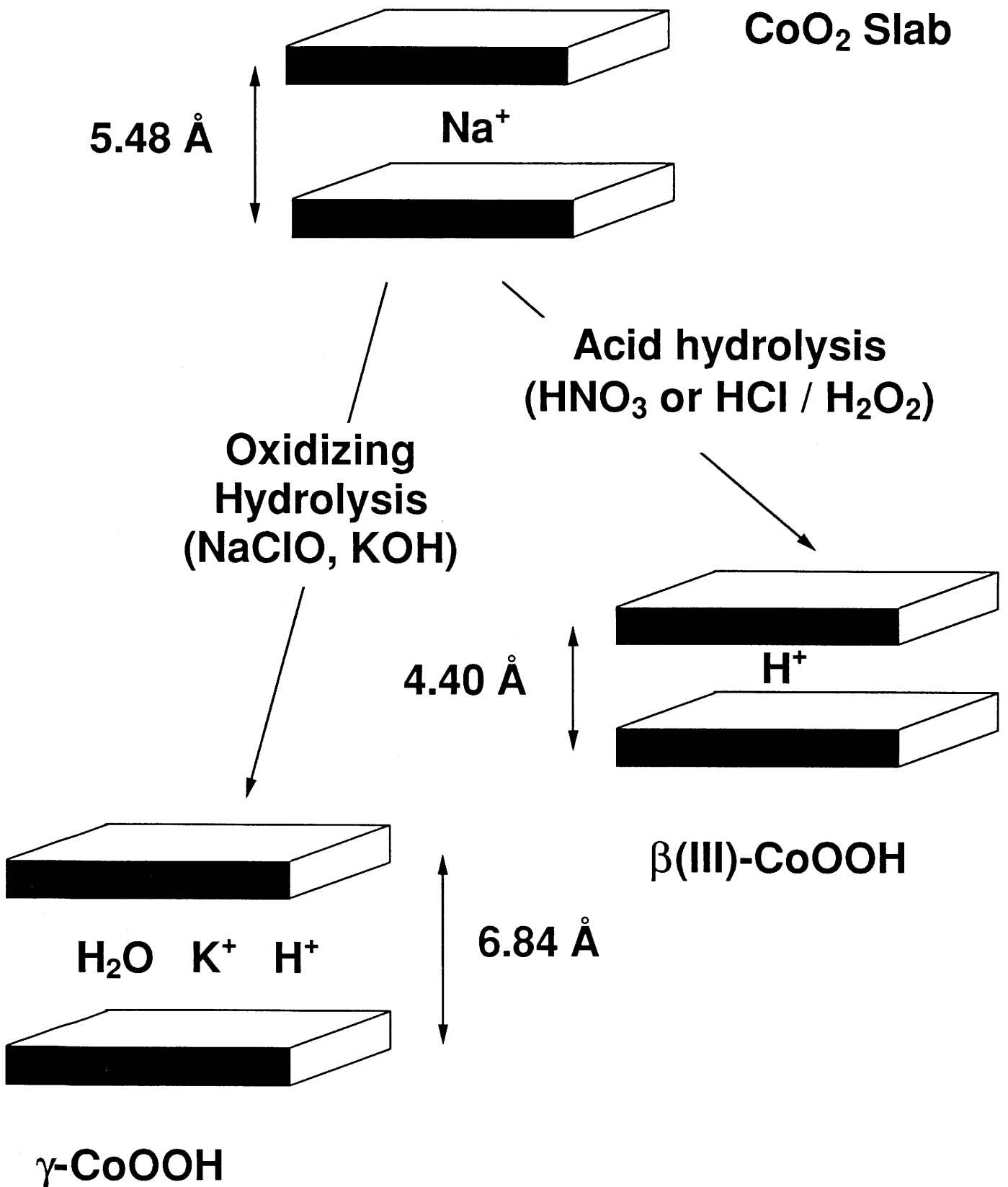


Fig. C-1 Représentation schématique des différents échanges ioniques intervenant au niveau de l'espace interfeuillet lors de l'hydrolyse oxydante et de l'hydrolyse acide de la phase précurseur $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.

Les échanges ioniques sont par ailleurs favorisés par la présence de lacunes dans l'espace interfeuillet. Enfin, les degrés d'oxydation moyens du cobalt (3.4 dans $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et 3.5 dans $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$) sont plus proches de ceux attendus pour la phase hydrolysée.

IV-4-2) Etude structurale

L'étude structurale des phases $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ a déjà été signalée précédemment [23,29,30]. Elles cristallisent dans le système rhomboédrique (S.G. R3m) avec un empilement des atomes d'oxygène de type P3 (ABBCCA). Les feuillets CoO_2 sont constitués d'octaèdres CoO_6 à arêtes communes, l'espace interfeuillet de sites prismatiques triangulaires, partiellement occupé par les cations alcalins correspondants (Na^+ , K^+). Le diagramme de diffraction X de la phase $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ est présenté à titre d'exemple sur la Fig. C-2. L'indexation des diagrammes dans le système hexagonal fournit les paramètres cristallins reportés dans le tableau C-I.

Tableau C-I

Paramètres calculés dans une maille hexagonale pour les phases
précurseurs $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$.

Phase précurseur	$a_{\text{hex.}}(\text{Å})$	$c_{\text{hex.}}(\text{Å})$	$d_{\text{interfeuillet}}(\text{Å})$
$\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$	2.829 ± 0.001	16.46 ± 0.02	5.487 ± 0.007
$\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$	2.830 ± 0.001	18.66 ± 0.02	6.221 ± 0.007

Le paramètre a est identique dans les deux phases et correspond à une distance métal-métal assez courte, du fait de la présence de cobalt tétravalent. La distance interfeuillet ($c_{\text{hex.}}/3$) est plus grande dans la phase $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ du fait de la taille du cation. Les répulsions entre les couches oxygénées dans la phase la plus désintercalée sont également un peu plus fortes.

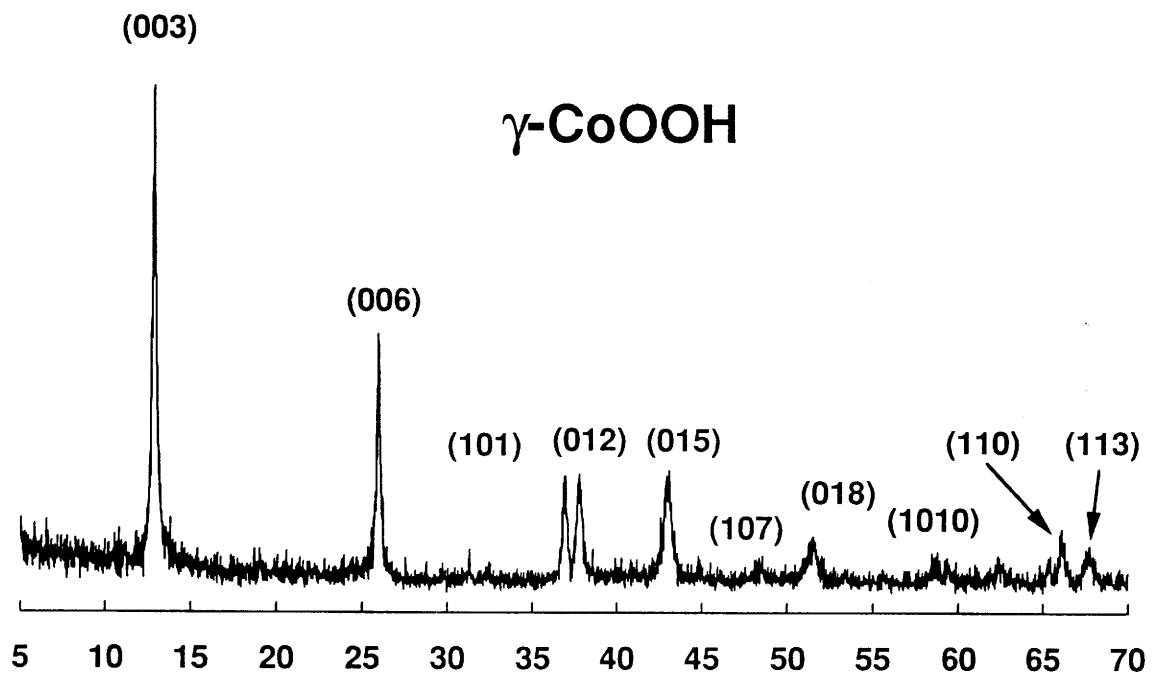
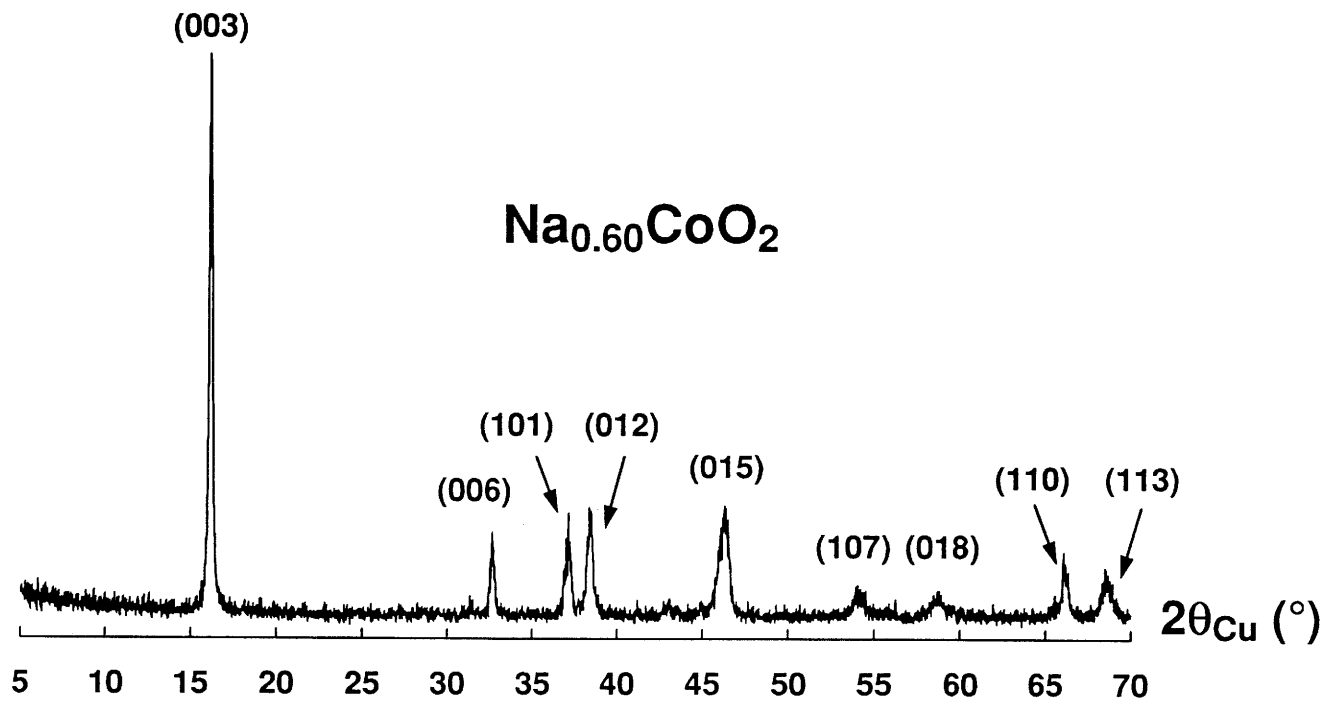


Fig. C-2 Diagrammes de diffraction X de la phase précurseur $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenue par hydrolyse oxydante.

IV-5) CARACTERISATION DES OXYHYDROXYDES γ -CoOOH

IV-5-1) Analyse chimique

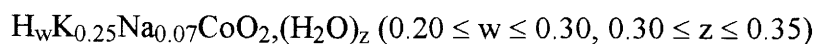
Les phases γ -CoOOH obtenues par hydrolyse des précurseurs $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ ont été analysées par spectroscopie d'émission atomique au Laboratoire d'Analyse Élémentaire du CNRS à Vernaison. Les pourcentages massiques des éléments présents dans ces matériaux sont reportés dans le tableau C-II.

Tableau C-II

Pourcentages massiques des éléments présents dans les oxyhydroxydes γ -CoOOH

Élément	γ -CoOOH	γ -CoOOH
	ex- $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$	ex- $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$
Co	53.1	52.0
K	9.2	8.2
Na	1.5	1.0
H	0.7	0.7

Ces pourcentages sont des valeurs moyennes représentatives de l'ensemble des matériaux préparés au cours de ces travaux. Aucune différence significative n'est décelable en fonction de la nature de la phase précurseur. Le degré d'oxydation moyen du cobalt déterminé par iodométrie est compris entre 3.4 et 3.5. Cette valeur est comparable à celle obtenue pour les phases γ -NiOOH. Ces résultats nous permettent de proposer la formule générale suivante pour la phase γ -CoOOH ex- $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$:



Cette formule est très proche de celle établie pour la phase homologue γ -NiOOH : $\text{H}_{0.20}\text{K}_{0.22}\text{Na}_{0.10}\text{NiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.48}$ [29]. Par ailleurs, elle correspond assez bien

à celle déterminée par Briggs et al. pour l'une des phases obtenue par oxydation anodique de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ [21].

IV-5-2) Etude par diffraction X

Le diagramme de diffraction X (Cu $K\alpha$) de l'oxyhydroxyde $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenu par hydrolyse oxydante de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ est représenté sur la Fig. C-2. Les diagrammes de diffraction X des oxyhydroxydes $\gamma\text{-CoOOH}$ peuvent être indexés dans le système rhomboédrique (S.G. R3m). Les paramètres cristallins déterminés dans une maille hexagonale sont reportés dans le tableau C-III.

Tableau C-III

Paramètres déterminés dans une maille hexagonale pour les oxyhydroxydes $\gamma\text{-CoOOH}$

$\gamma\text{-CoOOH}$	$a_{\text{hex.}}(\text{Å})$	$c_{\text{hex.}}(\text{Å})$	$d_{\text{interfeuille}}(\text{Å})$
ex-$\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$	2.826	20.55	6.85
ex-$\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$	2.825	20.76	6.92

Le paramètre a est identique à celui observé dans les phases précurseurs, ce qui était prévisible puisque le degré d'oxydation moyen du cobalt n'a que peu varié. Il faut rappeler que cette valeur est proche de la distance minimale entre deux atomes d'oxygène ($r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ Å}$), et par conséquent le réseau est quasiment compact dans le plan des feuillets et n'accepte pas de contraction supplémentaire [33].

Lors de l'hydrolyse oxydante des phases $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$, la valeur de la distance interfeuille augmente respectivement de 5.48 à 6.85 Å et de 6.22 à 6.90 Å. Cette dilatation de l'espace interfeuille est bien sûr due à l'intercalation de molécules d'eau, mais surtout à l'augmentation des répulsions entre les couches oxygénées lorsque les cations alcalins sont remplacés par des protons de plus faible taille.

Une comparaison des distances interréticulaires observées et calculées dans une maille hexagonale est donnée dans le tableau C-IV. Les rapports des intensités des raies (104) et (015) confirment que l'empilement de type P3 est bien conservé (cf § I-3-2).

Tableau C-IV

Comparaison des distances interréticulaires observées et calculées pour une maille hexagonale.

(h k l)	$d_{\text{calc.}}(\text{Å})$	$d_{\text{obs.}}(\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$
0 0 3	6.86	6.85	100
0 0 6	3.43	3.43	50
1 0 1	2.430	2.431	23
0 1 2	2.381	2.380	23
1 0 4	2.210	2.201	3
0 1 5	2.103	2.097	24
1 0 7	1.881	1.873	7
0 1 8	1.773	1.773	11
1 0 10	1.575	1.570	8
0 1 11	1.486	1.489	7
1 1 0	1.413	1.413	8
1 1 3	1.383	1.383	9

IV-5-3) Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxyhydroxydes $\gamma\text{-CoOOH}$ ont été déterminées par des mesures de conductivité électronique ainsi que par des mesures du pouvoir thermoélectrique, afin de connaître la nature des porteurs majoritaires.

Les mesures de conductivité électronique ont été réalisées entre 70 et 300 K avec la méthode des quatre pointes [34]. Les deux pointes extrêmes servent à imposer le

courant I , tandis que les deux autres permettent d'effectuer la mesure de tension. La conductivité (σ) est déduite de la relation $\sigma = KI/V$, où K , le facteur de forme, rend compte des dimensions de la pastille. Du fait de leur instabilité au-dessus de 150°C , ces matériaux ne peuvent être frittés. Aussi, pour garantir une reproductibilité des mesures, les pastilles ont toutes été élaborées dans les conditions identiques : 300 mg de poudre pressés à 0.5 t/cm^2 . Cette méthode présente cependant l'inconvénient d'introduire une incertitude sur les valeurs absolues de la conductivité.

L'évolution de la conductivité électronique (σ) en fonction de la température est représentée sur la Fig. C-3 pour les phases $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenues à partir des phases précurseurs $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ et $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$. Dans les deux cas, les courbes témoignent du caractère métallique de ces matériaux, au moins sur un domaine allant de 70 à 200 K. Au-delà de cette température, la conductivité augmente légèrement avec la température, et rend compte d'un mécanisme thermiquement activé. Les valeurs des énergies d'activation déterminées à partir de la loi d'Arrhenius ainsi que les valeurs de la conductivité à température ambiante sont reportées dans le tableau C-V. Les énergies d'activation sont très faibles et il est raisonnable de parler d'un comportement pseudo-métallique à température ambiante.

Tableau C-V

Energie d'activation et conductivité à température ambiante des oxyhydroxydes $\gamma\text{-CoOOH}$

Matériau	E_a (290 K) (eV)	σ (290 K) ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
$\gamma\text{-CoOOH}$ ex- $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$	≤ 0.01	22
$\gamma\text{-CoOOH}$ ex- $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$	≤ 0.01	18

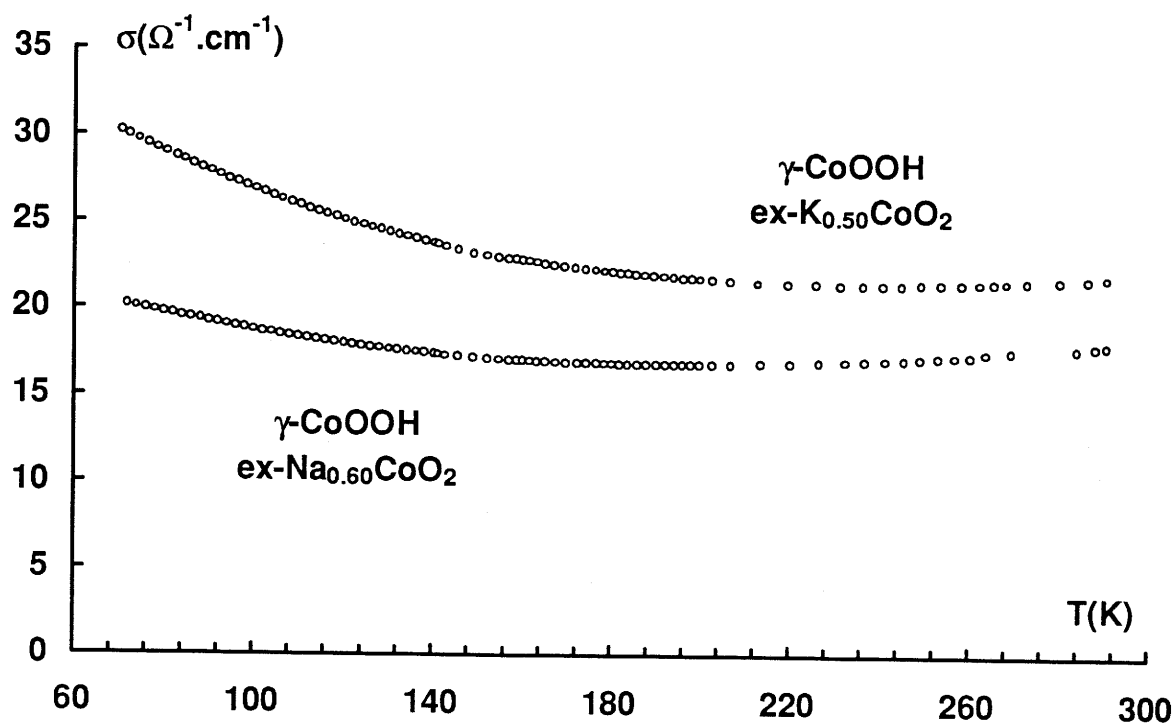


Fig. C-3 Evolution de la conductivité électronique en fonction de la température pour les phases $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenues par hydrolyse oxydante de $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ et de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.

Les mesures du pouvoir thermoélectrique (α) ont été réalisées sur un domaine de température variant de 20 à 300 K, à l'aide d'un appareillage mis au point au laboratoire par P. Dordor [35].

L'évolution du pouvoir thermoélectronique en fonction de la température est représentée sur la Fig. C-4 pour l'une des phases γ -CoOOH (ex- $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$). Les valeurs du coefficient de Seebeck sont positives et indiquent que les porteurs majoritaires impliqués dans le mécanisme de conduction électronique sont des trous. Les valeurs faibles du pouvoir thermoélectrique ainsi que sa variation relativement linéaire dans le domaine 20-150 K, témoignent d'un comportement métallique.

Les feuillets des oxyhydroxydes de type γ sont constitués d'octaèdres CoO_6 partageant des arêtes. A l'intérieur des feuillets CoO_2 , un recouvrement direct (t_2 - t_2) des orbitales d des ions cobalt est possible à travers les arêtes communes de ces octaèdres. Ce recouvrement direct conduit à une délocalisation si deux conditions sont remplies :

- $d_{M-M} < R_c$, où R_c se déduit de la formule de Goodenough [36] :

$$R_c = 3.05 - 0.03(Z - Z_{Ti}) - 0.04S(S+1) \text{ où :}$$

Z numéro atomique du métal de transition M

Z_{Ti} numéro atomique du titane

S spin électronique du métal de transition M

- orbitales t_2 du métal de transition non complètement remplies.

Dans le cas des oxyhydroxydes γ , la présence de cobalt tétravalent permet de vérifier ces deux conditions puisque d'une part, la distance moyenne cobalt-cobalt est inférieure à R_c ($d_{\text{Co-Co}} = 2.826 \text{ \AA}$ et $R_c = 2.885 \text{ \AA}$), et d'autre part la bande t_2 est non totalement remplie ($\text{Co}^{\text{III}} t_2^6, e^0$; $\text{Co}^{\text{IV}} t_2^5, e^0$). La délocalisation électronique consécutive à cette interaction entre les orbitales d du cobalt conduit donc à un comportement de type métallique. Toutefois, la présence de cations dans l'espace interfeuillelet, situés dans une partie des sites prismatiques partageant une face avec l'un des deux octaèdres des feuillets voisins, induit un désordre structural qui entraîne une très légère localisation.

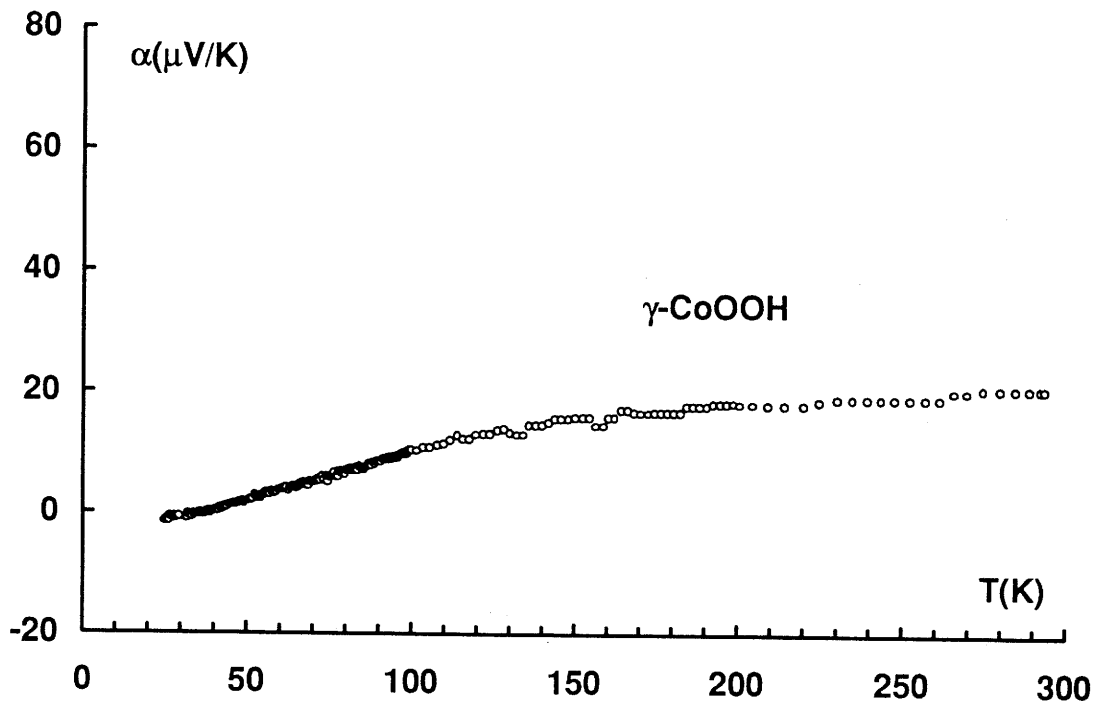


Fig. C-4 Evolution du pouvoir thermoélectrique (α) en fonction de la température pour une phase $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenue par hydrolyse oxydante de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.

Cette localisation est suffisante pour affaiblir le caractère métallique de la conduction électronique, et permet d'expliquer la très légère localisation observée au-dessus de 200 K.

IV-6) CARACTERISATION DES OXYHYDROXYDES β (III)-CoOOH

IV-6-1) Généralités

Cette phase désignée par la formule HCoO_2 ou CoHO_2 dans la littérature a été la plus étudiée de tous les hydroxydes et oxyhydroxydes de cobalt. Ainsi que nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce chapitre, cette phase sera notée β (III)-CoOOH dans la suite de la discussion. Elle est couramment préparée en portant à ébullition une suspension alcaline d'hydroxyde de cobalt(II). Sa structure a été déterminée par Kondrashev et Fedorova [37]. La phase β (III)-CoOOH cristallise en symétrie rhomboédrique (S.G. $\bar{R}3m$), avec un empilement des atomes d'oxygène de type ABCCA (P3). Le feuillet CoO_2 est identique à celui décrit pour les phases précurseurs et les phases γ -CoOOH. L'espace interfeuillet est lui constitué de sites prismatiques. Les paramètres de maille déterminés dans une maille hexagonale ($a_{\text{hex.}} = 2.855 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 13.16 \text{ \AA}$) font apparaître l'une des singularités de ce matériau. La distance interfeuillet ($d_{\text{interfeuillet}} = 4.385 \text{ \AA}$) est en effet l'une des plus courtes enregistrées pour les hydroxydes ou oxyhydroxydes dérivant de la structure de type CdI_2 . Cette forte compacité de l'espace interfeuillet est directement liée à la position originale du proton dans l'espace interfeuillet. Des études de spectroscopie infrarouge et de diffraction des neutrons ont en effet montré l'absence de liaisons O—H, mais au contraire l'existence d'un pont O—H—O de 2.50 \AA , comparable à celui observé dans la phase HCrO_2 [38-40]. D'après ces travaux, cette liaison est parfaitement symétrique, ce qui situe le proton non pas au centre du site prismatique, mais au milieu de chacune des arêtes du prisme, à égale distance des deux atomes d'oxygène. Une représentation de la maille ($2 \times a, 2 \times b, c$) déterminée par Kondrashev et al. est donnée sur la Fig. C-5 [37]. Il est à noter que du fait de la position originale du proton, le site prismatique est vacant, et il n'y a donc pas abaissement de la symétrie. Par conséquent l'empilement de type P3 peut être décrit ici dans le groupe d'espace $\bar{R}3m$ (cf. § I-3-2).

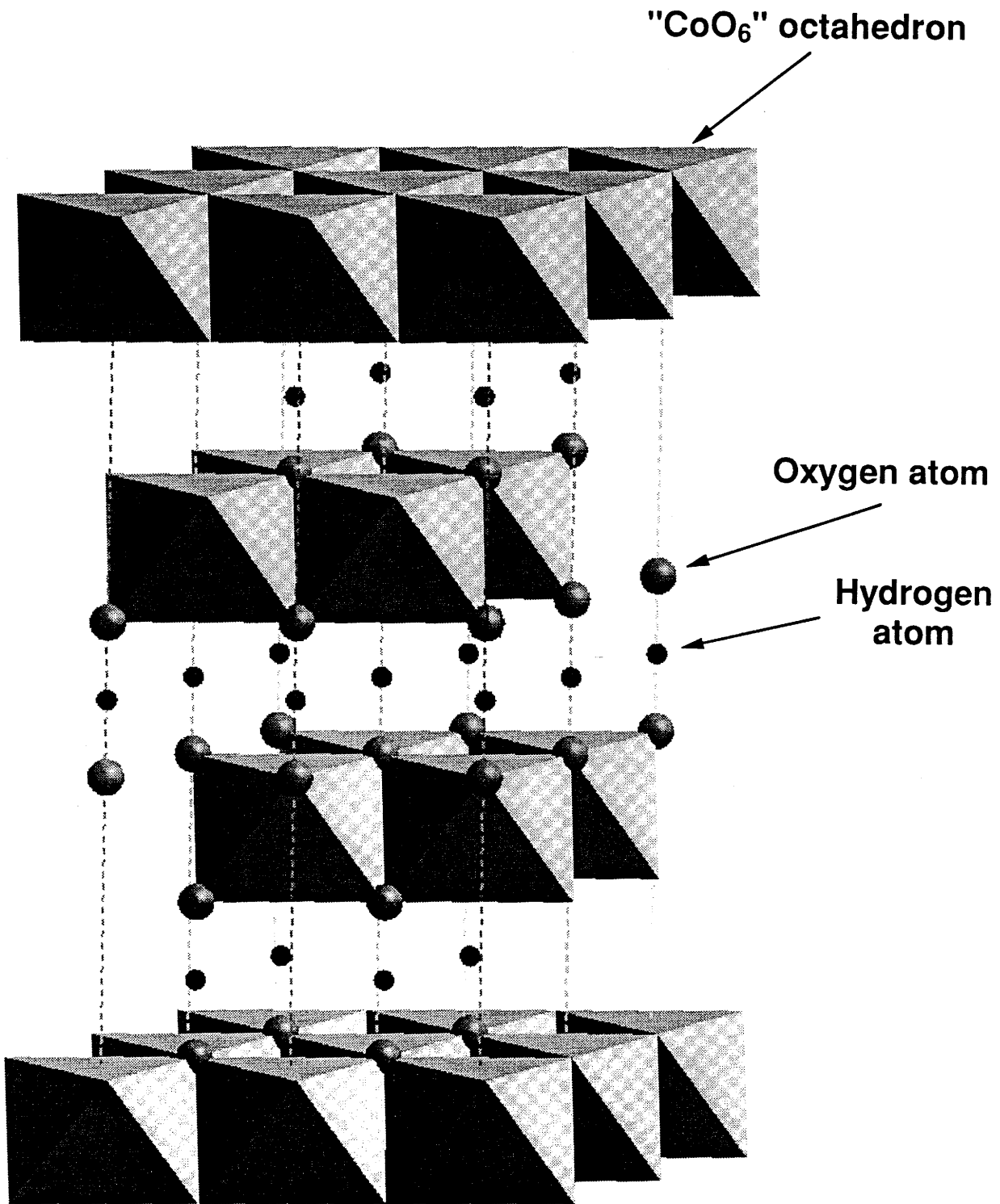


Fig. C-5 Représentation schématique de la structure de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ ($2a \times 2b \times c$).

IV-6-2) Analyse chimique

Les différentes phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ préparées par hydrolyse (HNO_3 , H_2O_2), et par précipitation ont été analysées par spectrométrie d'absorption atomique. Le degré d'oxydation moyen du cobalt a été déterminé par iodométrie. Les résultats rassemblés dans le tableau C-VI montrent la présence d'ions cobalt tétravalents dans les phases hydrolysées, tandis que la phase précipitée ne contient que des ions cobalt trivalents.

Tableau C-VI

Degré d'oxydation moyen du cobalt dans les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$

Phase	Degré d'oxydation moyen
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ hydrolysé (HNO_3)	3.15-3.20
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ hydrolysé (H_2O_2)	3.05-3.10
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipité	3.00

Ce phénomène provient des conditions insuffisamment réductrices lors de l'hydrolyse. Il est particulièrement marqué dans la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3) (15-20 % de cobalt tétravalent) du fait du plus fort caractère oxydant de l'acide nitrique. Les quantités variables de cobalt tétravalent se reflètent d'ailleurs dans la couleur de ces phases, qui varie du brun moyen pour la phase précipitée au noir pour la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3). La présence de cobalt tétravalent dans le feuillet implique nécessairement un déficit protonique dans l'espace interfeuillet. Ces résultats montrent clairement l'existence d'un domaine de solution solide étroit pour la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$. La formule générale suivante peut-être proposée : H_xCoO_2

($0.80 \leq x \leq 1.00$). Il est cependant permis de supposer, que la limite supérieure de la solution solide puisse être encore repoussée en utilisant un milieu plus oxydant que l'acide nitrique lors de l'hydrolyse.

IV-6-3) Etude par diffraction X

Les diagrammes de diffraction X des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipitées et hydrolysées sont représentés sur la Fig. C-6. Les trois diagrammes peuvent être indexés dans une maille hexagonale. Les paramètres correspondant à chacune des phases sont reportés dans le tableau C-VII.

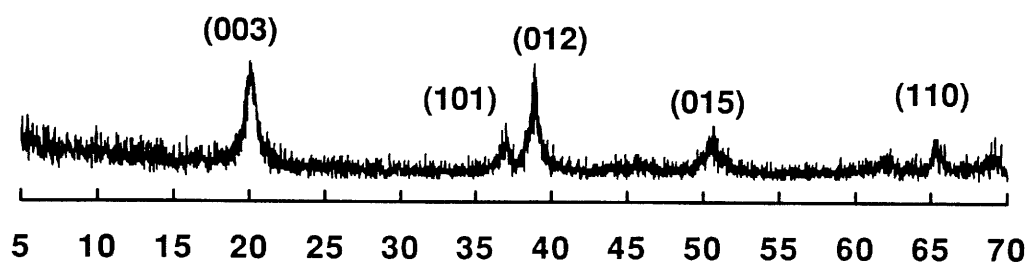
Tableau C-VII

Paramètres déterminés dans une maille hexagonale unitaire de trois couches pour les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$.

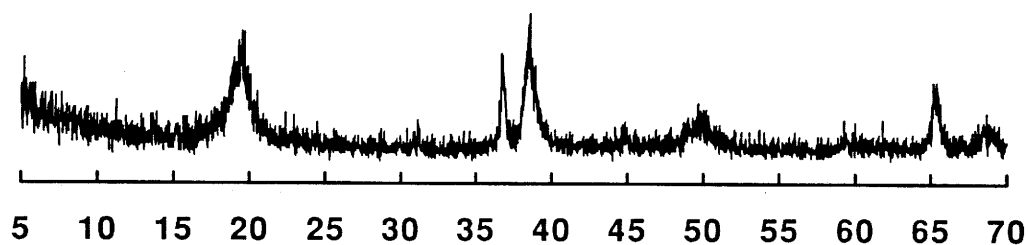
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$	$a_{\text{hex}} (\text{Å})$	$c_{\text{hex}} (\text{Å})$	$d_{\text{interfeuille}} (\text{Å})$
Précipité	2.854	13.16	4.39
Hydrolysé (HNO_3)	2.854	13.41	4.47
Hydrolysé (H_2O_2)	2.854	13.55	4.52

Bien que les phases hydrolysées aient été obtenues à partir de phases précurseurs bien cristallisées, leurs diagrammes de diffraction X ne sont pas beaucoup mieux résolus que celui de la phase précipitée qui sert de référence. Les raies (10 l) et (11 l) sont certes un peu mieux définies, mais la raie (003) semble au contraire un peu plus large. Ceci peut s'expliquer par le léger déficit en proton détecté par l'analyse chimique. En effet, l'espace interfeuille est très compact et l'empilement de type P3, avec des atomes d'oxygène se faisant face, entraîne d'importantes contraintes du réseau. Lorsqu'une partie des protons n'assure plus l'effet d'écran entre ces couches oxygénées, l'augmentation des répulsions et des contraintes du réseau se traduit par un élargissement des pics de diffraction correspondant aux plans normaux à l'axe \bar{c} (raie (003)). Le paramètre c se trouve également légèrement augmenté du fait de ces répulsions (tableau C-VII).

**Precipitated
 $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$**



**Hydrolysed (H_2O_2)
 $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$**



**Hydrolysed (HNO_3)
 $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$**

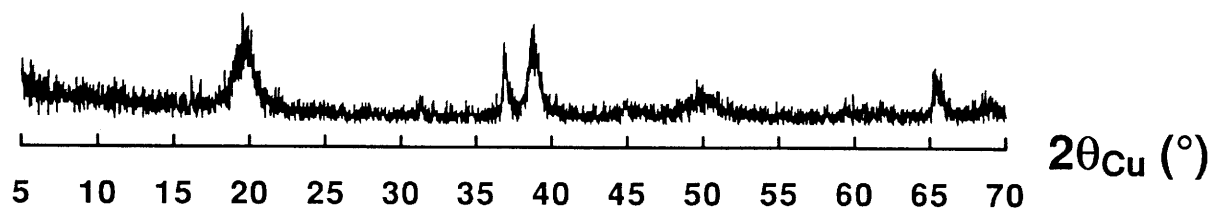


Fig. C-6 Diagrammes de diffraction X des différentes phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par précipitation et par hydrolyse acide de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.

Bien que la synthèse de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ par hydrolyse acide des phases $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ n'ait jamais été signalée auparavant, cette méthode de préparation est directement inspirée de celle employée pour préparer la phase $\beta(\text{III})\text{-NiOOH}$ à partir de NaNiO_2 [29]. Le mécanisme est d'ailleurs semblable. Contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'hydrolyse oxydante réalisée en milieu basique, les basses valeurs du pH ($2 \leq \text{pH} \leq 3$) permettent de poursuivre l'échange $\text{Na}^+(\text{K}^+)/\text{H}^+$ jusqu'à ce que la totalité des cations alcalins soit extraite de l'espace interfeuillet. La structure "s'effondre" alors pour donner la phase stable $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$.

IV-6-4) Propriétés électriques

Les mesures de la conductivité électronique et la détermination du coefficient de Seebeck ont été effectuées dans des conditions identiques à celles utilisées pour les phases $\gamma\text{-CoOOH}$.

L'évolution du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$) est représentée sur la Fig. C-7 pour les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ hydrolysées. En ce qui concerne la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipitée, la conductivité électronique est si faible que seules des mesures à température ambiante ont pu être réalisées. L'allure des deux courbes rend compte d'un comportement de type semi-conducteur, avec cependant de grandes différences entre les pentes et les valeurs absolues de la conductivité. Les valeurs des énergies d'activation déterminées à partir de la loi d'Arrhenius, ainsi que les valeurs de la conductivité à température ambiante sont reportées dans le tableau C-VIII. La valeur de la conductivité de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipitée est également donnée à titre de comparaison.

Les trois phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ présentent des propriétés électriques très différentes. La phase précipitée est très mauvaise conductrice. Ce résultat est tout à fait conforme à ceux de travaux précédents qui ont décrit la phase HCoO_2 comme isolante du point de vue électrique [21]. Ce comportement était d'ailleurs attendu dans la mesure où l'analyse chimique n'a décelé que la présence de cobalt trivalent.

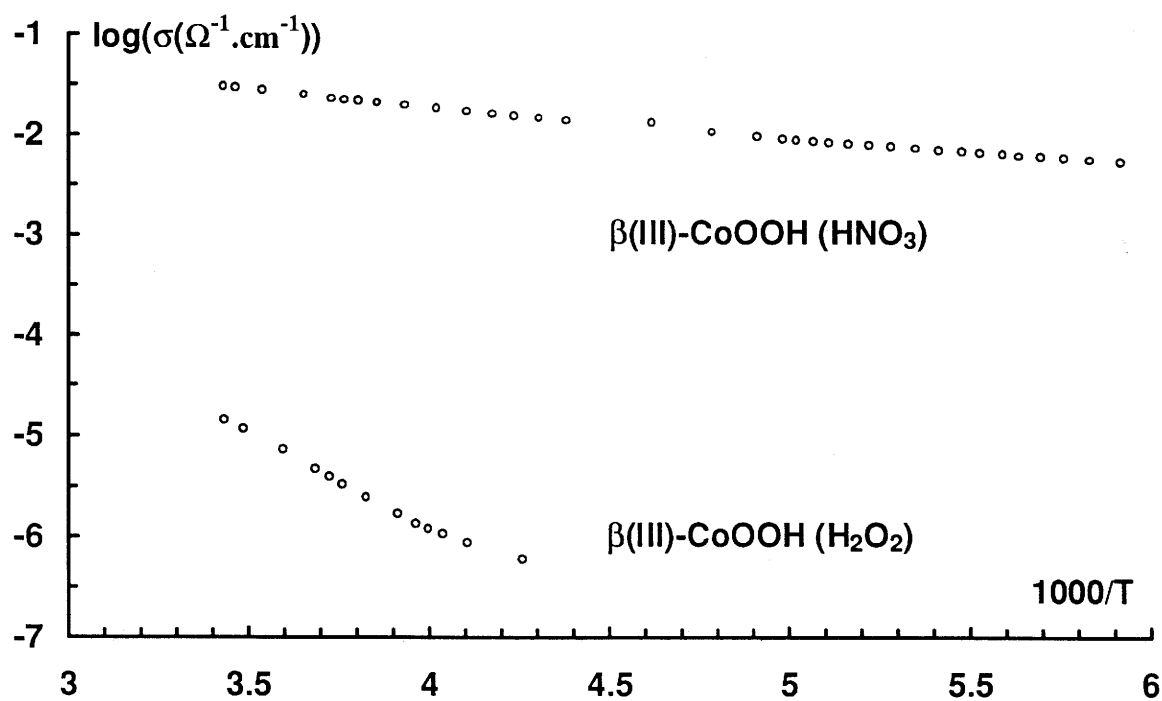


Fig. C-7 Evolution du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température réciproque pour les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par hydrolyse acide de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.

Des mesures magnétiques ont par ailleurs montré que le cobalt trivalent est en configuration spin faible, avec par conséquent une bande t_2 totalement remplie. Dans ces conditions, aucune délocalisation électronique n'est permise, et le matériau est isolant électrique.

En revanche, dans le cas de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3), l'énergie d'activation est très faible (0.07 eV) et la valeur de la conductivité 10^7 fois supérieure. Ce comportement coïncide bien sûr avec la présence d'ions cobalt tétravalents (15-20 %) dans le feuillet, lesquels participent à la conduction selon un mécanisme identique à celui décrit pour les phases $\gamma\text{-CoOOH}$ (cf §-IV-5-3). Les variations du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température (Fig. C-8) confirment que les trous sont bien les porteurs de charges majoritaires. La plus forte valeur absolue du pouvoir thermoélectrique, par rapport à celle observée dans le cas de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$, est caractéristique d'une plus forte localisation électronique.

Tableau C-VIII

Energie d'activation et conductivité électronique à température ambiante des oxyhydroxydes $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$

Phase	E_a (290 K) (eV)	σ (290 K) ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ hydrolysé (HNO_3)	0.07	3.10^{-2}
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ hydrolysé (H_2O_2)	0.38	7.10^{-6}
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipité	-	1.10^{-9}

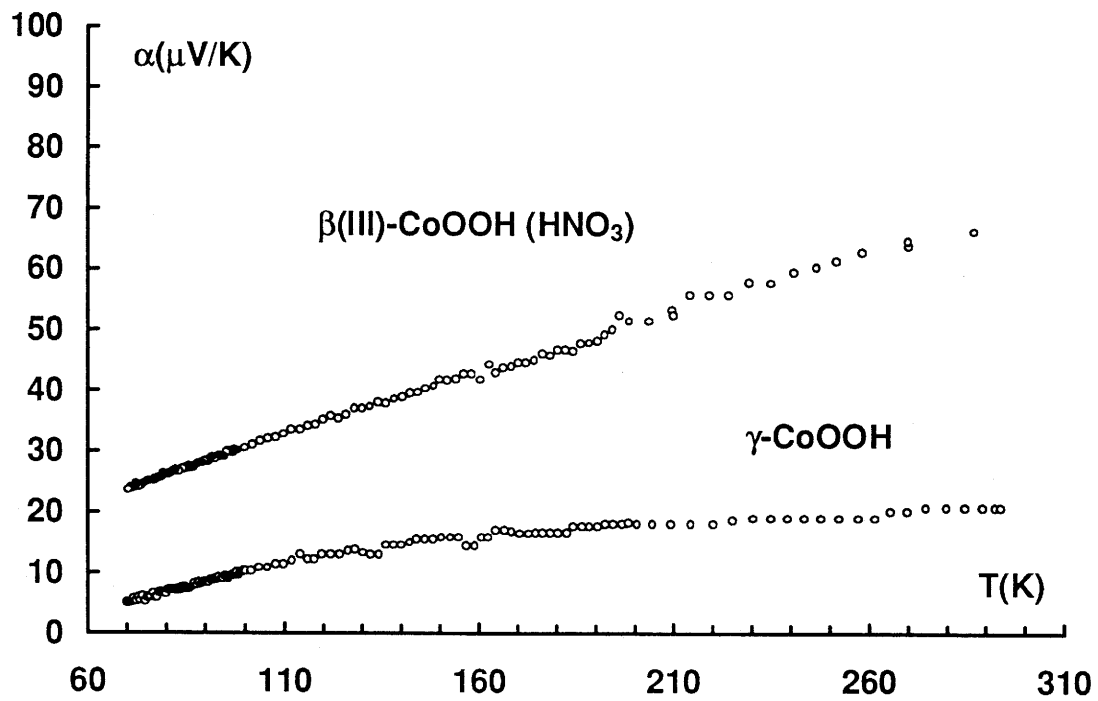


Fig. C-8 Evolution thermique comparée du pouvoir thermoélectrique (α) des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3\text{)}$ et $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenues par hydrolyse de la phase $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.

La phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (H_2O_2) présente un comportement intermédiaire. La conductivité est certes $10^3\text{-}10^4$ fois plus forte que celle de la phase précipitée, mais le faible taux de cobalt tétravalent ne permet pas d'atteindre le niveau de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3). La plus forte valeur de l'énergie d'activation ne permet d'effectuer les mesures de conductivité que sur un intervalle de température restreint, et exclut de pouvoir conduire une détermination du coefficient de Seebeck.

Ces résultats illustrent la forte corrélation existant entre la composition des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et leurs propriétés électriques. L'étude de celles-ci est donc un instrument efficace de caractérisation, permettant en effet la distinction des différentes variétés qui se révélait délicate par la seule étude des diagrammes de diffraction X. Par ailleurs, cette étude n'a été rendue possible que par le choix d'une méthode de synthèse (chimie douce) qui a permis de préparer ces différentes variétés, à partir de la même phase précurseur.

IV-7) CYCLAGE CHIMIQUE

Comme dans le cas des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$, il était intéressant de simuler ex-situ le comportement électrochimique des phases $\beta(\text{III})$ et $\gamma\text{-CoOOH}$ par oxydation et réduction chimiques à l'aide de réactifs appropriés.

IV-7-1) Réduction de $\gamma\text{-CoOOH}$

Une méthode analogue à celle employée dans la réduction des phases $\gamma_{\text{Co,Al}}$ a été utilisée : 1 g de $\gamma\text{-CoOOH}$ est introduit dans 200 ml d'une solution de H_2O_2 0.5M. Après agitation de 72 h, le produit final est récupéré par filtration, puis rincé et séché à 50°C .

Les diagrammes de diffraction X de la phase de départ et du produit final (Fig. C-9) montrent qu'une phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ mal cristallisée est récupérée après réduction, confirmant ainsi que cette phase est bien la plus stable de tout le système des hydroxydes de cobalt. Contrairement à ce qui a été observé sur les hydroxydes de nickel, il n'est pas donc pas possible de revenir à l'hydroxyde de cobalt(II).

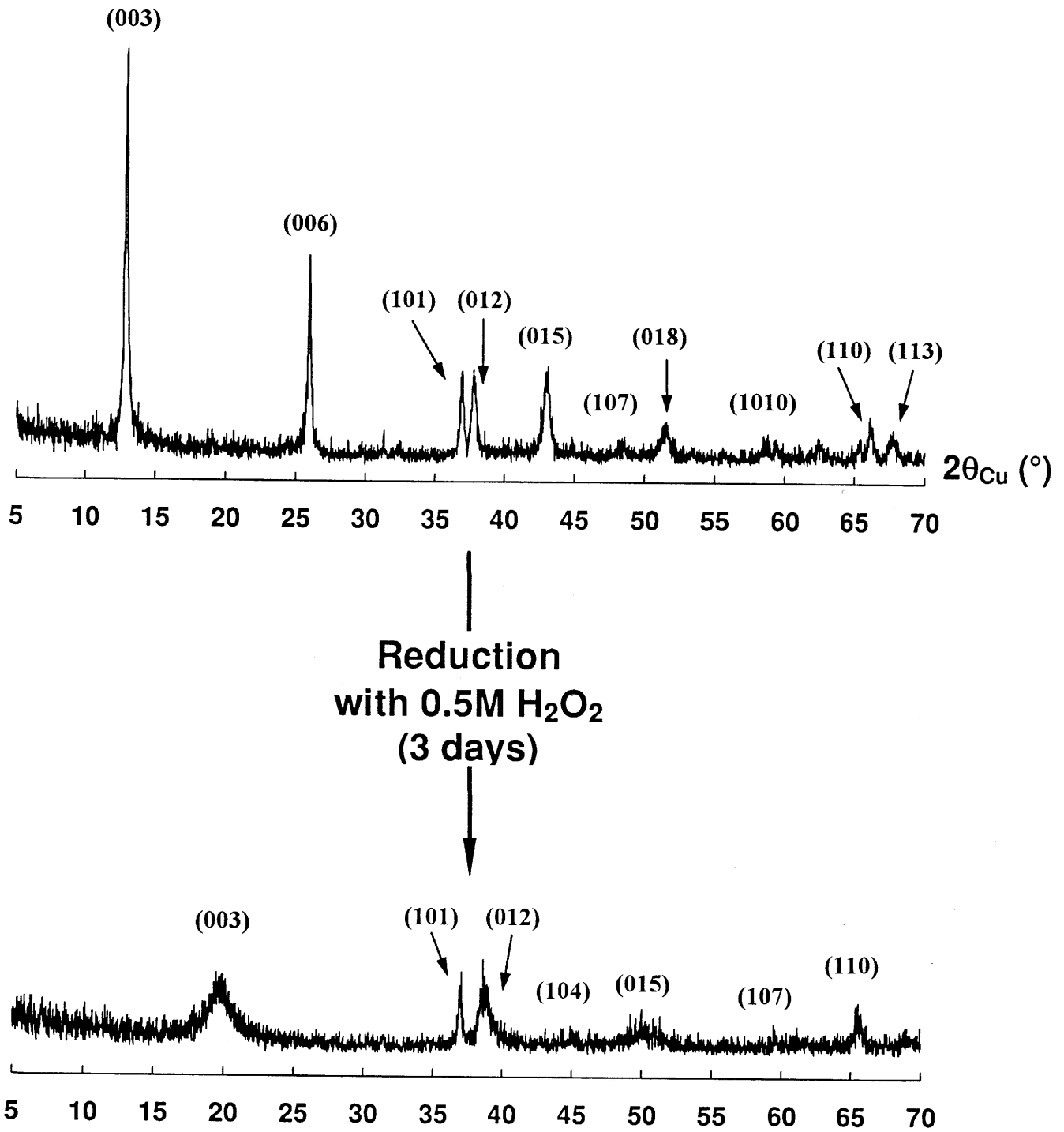


Fig. C-9 Diagrammes de diffraction X d'une phase γ -CoOOH et de la phase β (III)-CoOOH obtenue après réduction chimique.

Une durée de réaction de 3 jours est nécessaire pour obtenir une phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ pure. Ceci est liée à la faible réactivité des phases obtenues par chimie douce qui présentent des cristallites de forte taille.

Par ailleurs, les mesures de conductivité menées sur la phase réduite montrent un comportement proche de celui de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue par précipitation, avec une conductivité électronique de $1.10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

IV-7-2) Oxydation de $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$

L'oxydation de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ a été réalisée par des traitements successifs de 1 à 4 jours dans des volumes variant de 100 à 500 ml de NaClO pur (48° chlorométriques). Quelles que soient les quantités de réactifs et les temps de réaction utilisés, il s'est révélé impossible d'oxyder la phase $\beta(\text{III})$ en $\gamma\text{-CoOOH}$.

Cependant, bien qu'aucune différence entre la phase initiale et la phase oxydée ne soit décelable sur les diagrammes de diffraction X, les mesures de conductivité menées sur la phase oxydée ont mis en évidence que celle-ci présentait une conductivité électronique nettement plus forte que la phase de départ (tableau C-IX). Du fait de cette modification sensible des propriétés électriques, et de façon à clarifier les discussions ultérieures, la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue par oxydation chimique sera notée $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$.

L'évolution du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$) est représentée sur la Fig. C-10 pour la phase $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$. La forme de la courbe est identique à celle obtenue précédemment pour les phases hydrolysées, et est caractéristique d'un mécanisme de conduction thermiquement activé. L'énergie d'activation à température ambiante ($E_a = 0.15\text{eV}$), déduite de la formule d'Arrhenius, est environ deux fois plus forte que celle de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3). L'oxydation chimique a donc permis de former suffisamment de cobalt tétravalent pour augmenter de manière significative la conductivité du matériau à température ambiante. Ce fait est important, car l'oxydation par NaClO reproduit à peu près les conditions d'une oxydation lors de la charge d'un accumulateur nickel-cadmium.

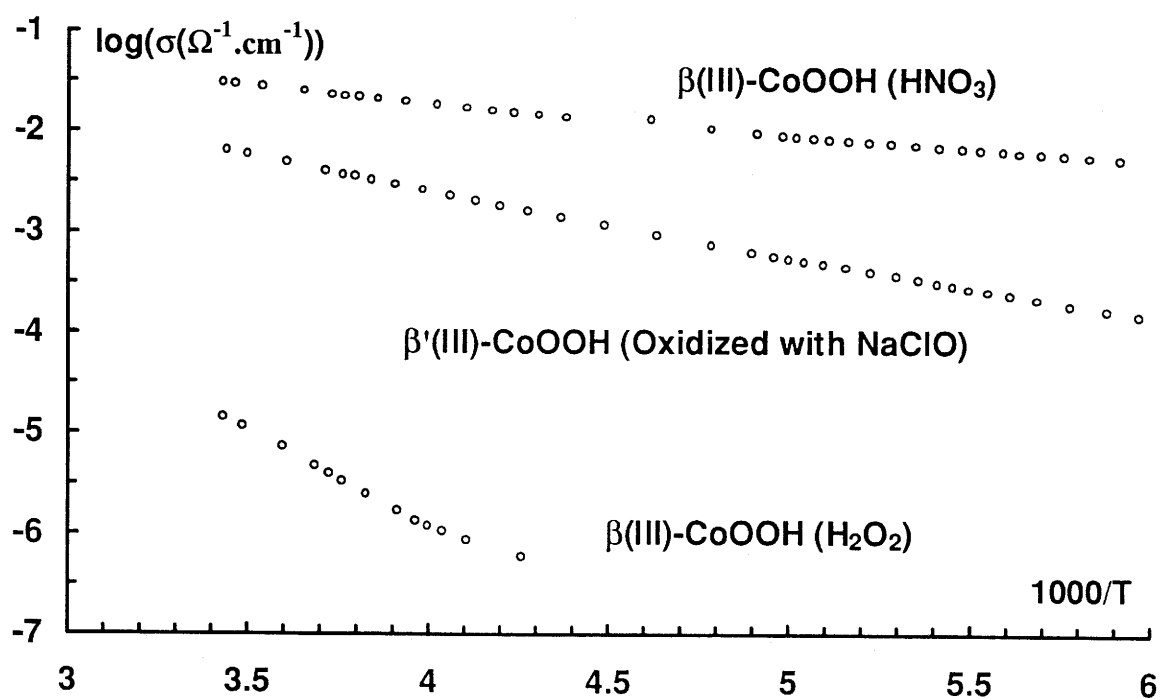


Fig. C-10 Evolution du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température réciproque pour la phase $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$ préparée par oxydation chimique, comparée avec celles des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ préparées par hydrolyse acide.

Il est donc permis d'envisager l'utilisation de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipitée comme additif à l'électrode de nickel, pour en améliorer la conduction électronique.

Tableau C-IX

Energie d'activation et conductivité à température ambiante des oxyhydroxydes $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$

Matériau	E_a (290 K) (eV)	σ (290 K) ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ hydrolysé (HNO_3)	0.07	$3 \cdot 10^{-2}$
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ hydrolysé (H_2O_2)	0.38	$7 \cdot 10^{-6}$
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipité	-	$1 \cdot 10^{-9}$
$\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$ oxydé (NaClO)	0.14	$6.4 \cdot 10^{-3}$

IV-8) COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES OXYHYDROXYDES DE COBALT

IV-8-1) Etude du système $\gamma/\beta(\text{III})$

Dans cette partie, il s'agit d'étudier le rôle des oxyhydroxydes de cobalt non pas comme conducteur électronique post-rapporté à l'hydroxyde de nickel, mais comme matériau d'électrode positive intrinsèque, de façon à préciser les domaines de stabilité en potentiel de chacune des phases, la réversibilité en cyclage, la capacité récupérée en décharge, etc...

IV-8-1-1) Mode opératoire

L'étude du comportement électrochimique du système $\gamma/\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ repose sur l'interprétation des courbes de cyclage intensiostatique d'accumulateur cobalt-cadmium. L'électrode positive est identique à celle décrite au § II-1-2, mais l'hydroxyde de nickel est remplacé par la phase $\gamma\text{-CoOOH}$. Le téflon est conservé pour assurer une bonne tenue mécanique, ainsi que le graphite pour s'affranchir des problèmes de conductivité inhérents.

D'autre part, une électrode de cadmium est utilisée comme contre-électrode, et une électrode à oxyde mercurique (Hg/HgO) comme électrode de référence. Dans toute cette partie, les valeurs des potentiels seront toutes exprimées par rapport à cette électrode de référence. L'écart de potentiel avec l'électrode de cadmium est de 0.9 V environ. A titre d'exemple, la réaction d'oxydation d'un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni(OH)}_2$ s'effectue à 0.35-0.40 V par rapport à Hg/HgO (1.25-1.30 V par rapport à l'électrode de cadmium).

Les différentes batteries ont d'abord été cyclées entre les potentiels de décomposition de l'électrolyte (0.55 V et -0.90 V). Après quelques études préliminaires, le seuil bas de décharge a finalement été fixé à -0.35 V (le choix de cette valeur sera justifié dans la suite de la discussion). Deux régimes de cyclage ont été utilisés : C/5 pour les tests de routine visant à mettre en évidence l'évolution des propriétés sur un grand nombre de cycles (forme des courbes, capacité,...), et C/100 pour les tests destinés aux caractérisations fines (transitions de phases, potentiels de réaction,...).

IV-8-1-2) Evolution en cyclage

La courbe de cyclage intensiostatique d'une phase $\gamma\text{-CoOOH}$ au régime de C/5 est présentée sur la Fig. C-11a. La charge est limitée en temps (50 % de surcharge) et la décharge est limitée en potentiel (seuil bas de -0.35 V). L'évolution de la capacité récupérée en décharge (exprimée en Nombre d'Electron Echangé par atome de cobalt) en fonction du nombre de cycles est représentée sur la Fig. C-11b.

La valeur du potentiel-seuil de fin de décharge a été déterminée de façon à obtenir une réduction totale de γ en $\beta(\text{III})$. Pour cela, le potentiel de fin de décharge a été diminué par pas de 0.05 V entre -0.25 et -0.40 V. Des diagrammes de diffraction X ont alors été réalisés sur le matériau d'électrode après chaque première décharge.

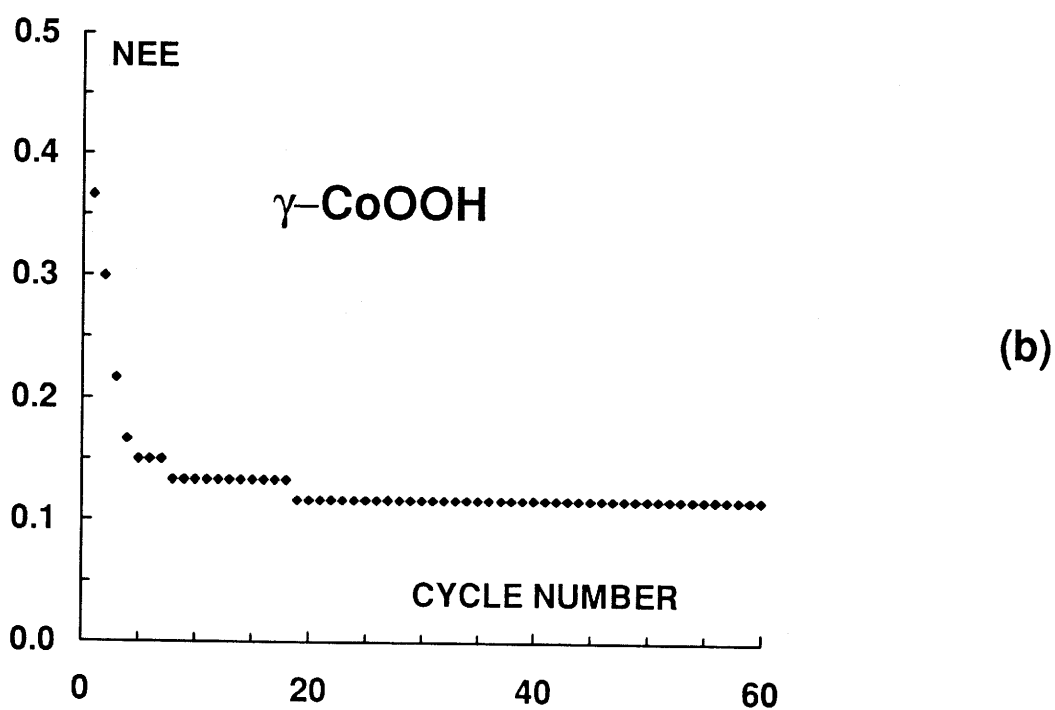
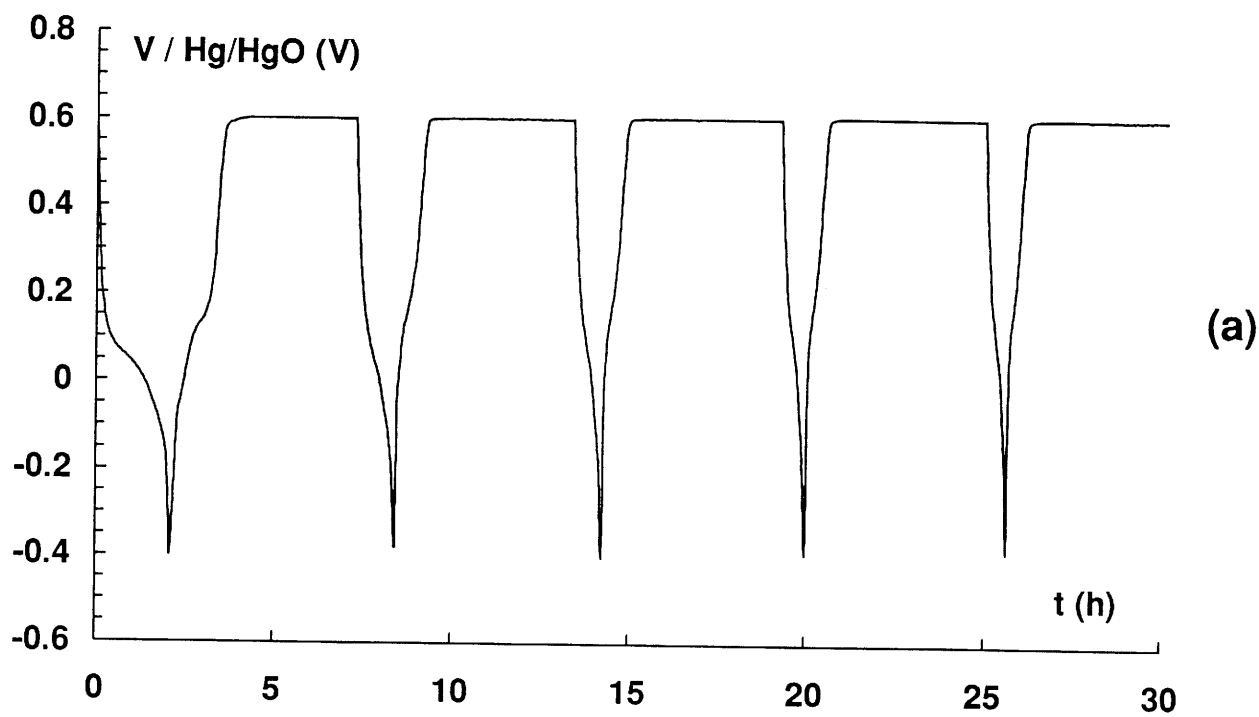


Fig. C-11 Courbe de cyclage électrochimique d'une phase $\gamma\text{-CoOOH}$ au régime C/5 (a).

Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour une phase $\gamma\text{-CoOOH}$ (b).

Les diagrammes de diffraction X du matériau de départ (γ -CoOOH ex- $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$) et de la phase récupérée après une décharge jusqu'à -0.35 V sont représentés sur la Fig. C-12. Ils montrent clairement que la transformation $\gamma \rightarrow \beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ est totale pour cette valeur de seuil en potentiel.

La courbe de décharge correspondante, effectuée au régime C/100, ainsi que sa dérivée par rapport au potentiel, sont représentées sur les Fig. C-13a et C-13b. Ces figures montrent clairement l'existence d'une réaction principale s'effectuant à 0.06 V. Un pic de très faible intensité est également visible à plus bas potentiel.

Après cette première décharge, les cycles sont tous identiques à celui représenté sur la Fig. C-14a. La durée de décharge est limitée à 10 h environ, ce qui correspond à C/100 à une capacité de 0.1 électron échangé. Cette courbe de cyclage est très proche de celle obtenue pour une phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipitée, représentée sur la Fig. C-14b.

IV-8-1-3) Discussion

L'évolution des courbes de cyclage à C/5 ainsi que celle de la capacité récupérée montrent clairement qu'une modification importante du système électrochimique intervient dès les premiers cycles. La courbe de première décharge à C/100 ainsi que sa dérivée mettent en évidence l'existence d'une réaction s'effectuant à 0.06 V, et qui peut être attribuée à la réduction de γ en $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, ainsi que le montre le diagramme de diffraction X de la Fig. C-12. La capacité récupérée lors de cette décharge ($\text{NEE} = 0.45$) correspond bien à la différence de degré d'oxydation du matériau de départ ($\gamma\text{-CoOOH}$: 3.45) et du matériau déchargé ($\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$: 3.00).

Après cette première décharge, la capacité chute de 0.45 à 0.10 environ. Ceci semble indiquer que le cyclage ne s'effectue plus qu'entre deux phases de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$: une phase vraisemblablement stoechiométrique semblable à la phase préparée par précipitation, et une phase légèrement désintercalée (entre 0.05 et 0.1 proton par atome de cobalt), semblable à la phase oxydée par NaClO ($\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$). Cette hypothèse est vérifiée par la similitude de la courbe de cyclage obtenue au 5^{ème} cycle, avec celle obtenue en partant directement d'une phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipitée (Fig. C-14). Les légères différences dans les allures de courbes peuvent être attribuées à la différence de cristallinité entre les deux matériaux d'électrode qui sont comparés.

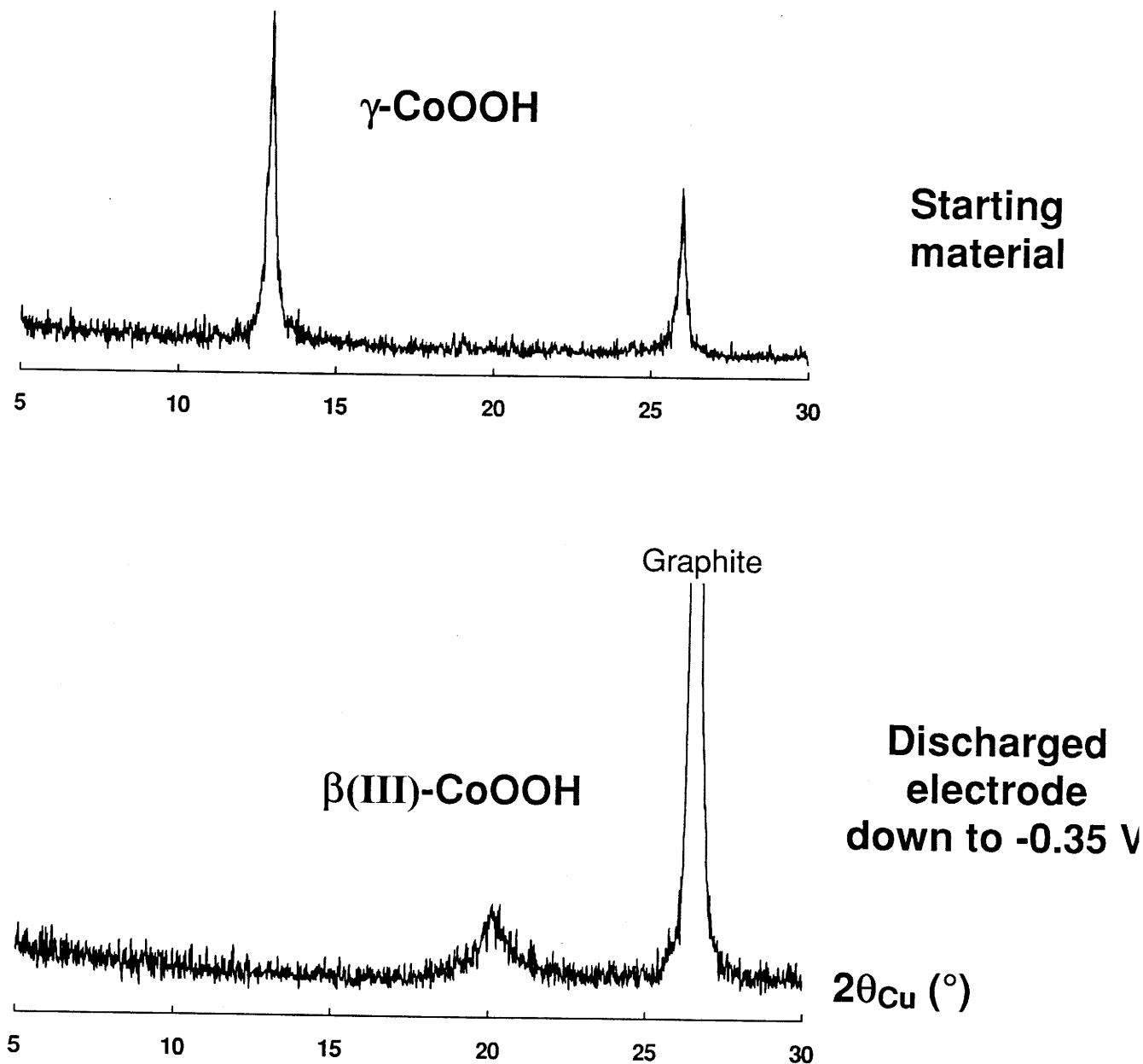


Fig. C-12 Diagrammes de diffraction X du matériau de départ (phase $\gamma\text{-CoOOH}$) et du matériau d'électrode (phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$) récupéré après une décharge jusqu'à -0.35 V au régime C/100.

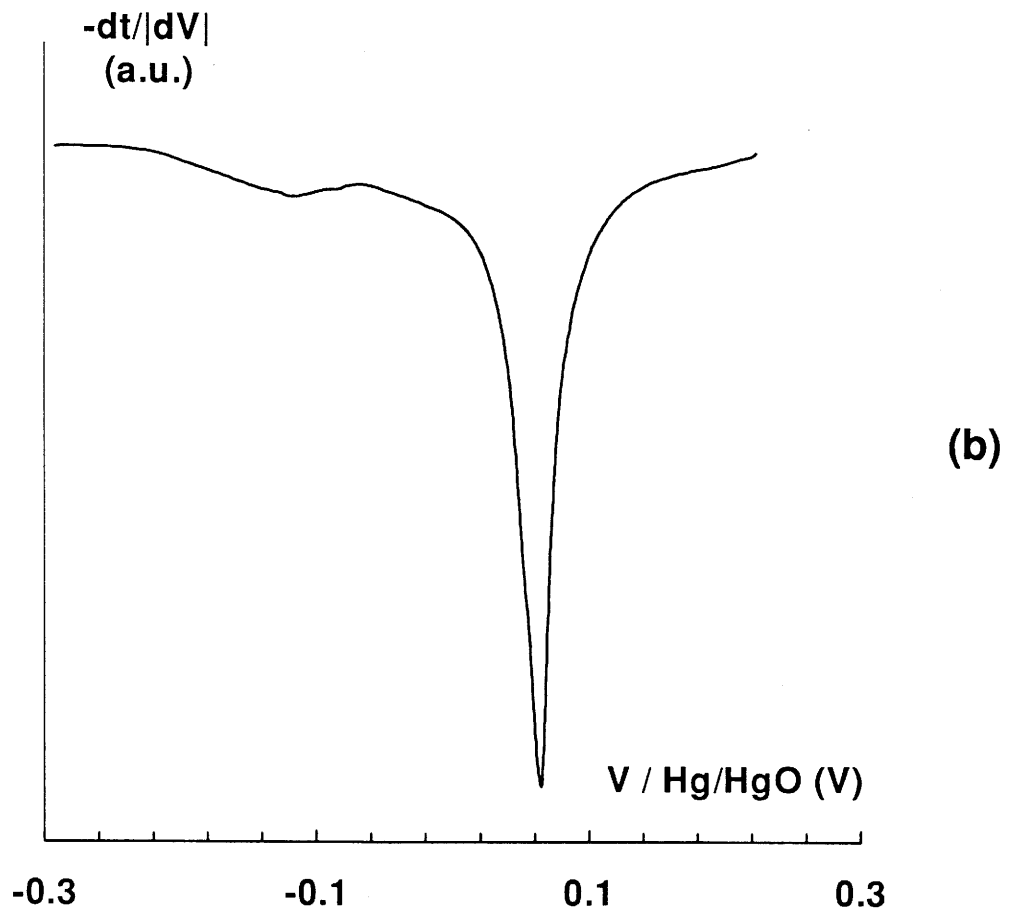
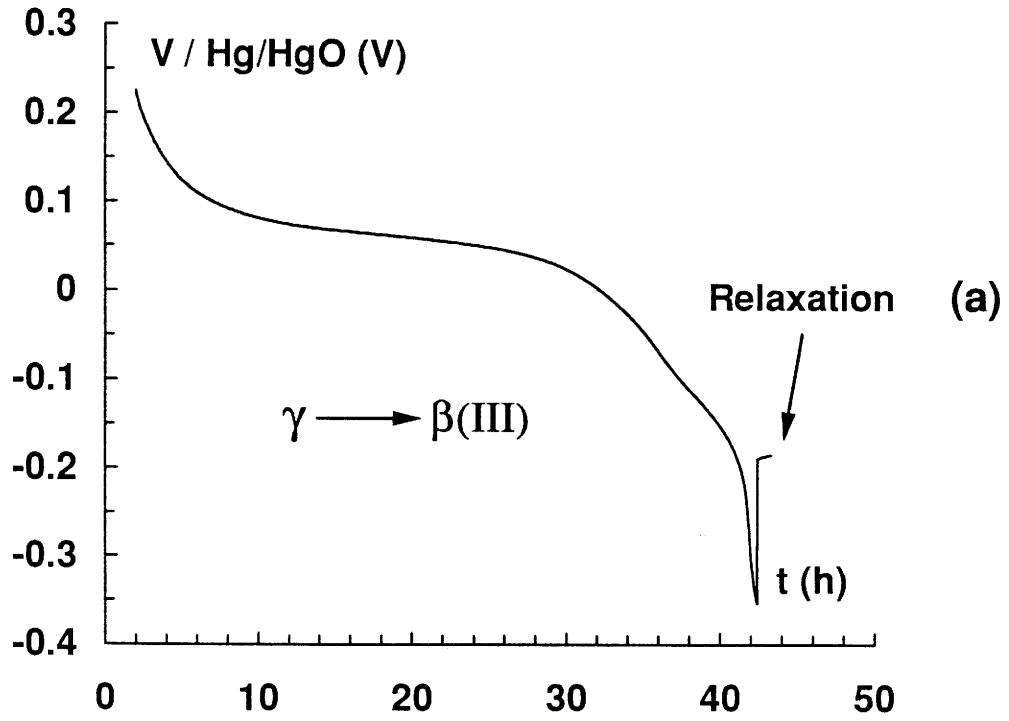


Fig. C-13 Courbe de première décharge d'une phase γ -CoOOH au régime C/100 (a)
 Dérivée par rapport au potentiel de la courbe de première décharge d'une phase
 γ -CoOOH au régime C/100 (b)

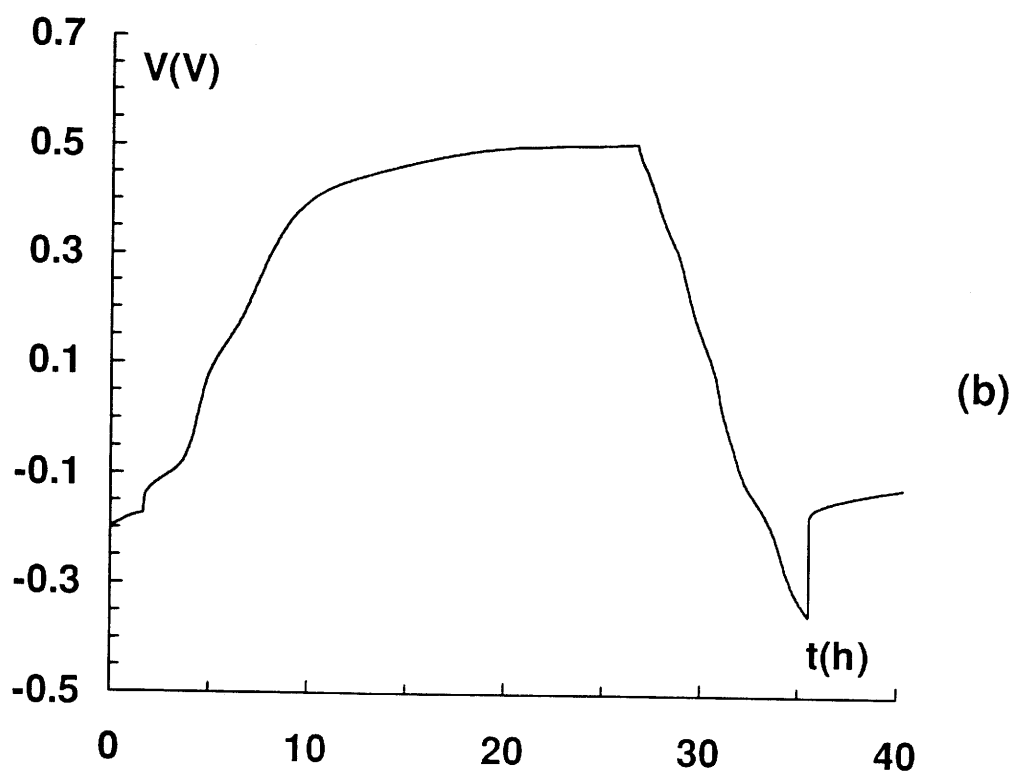
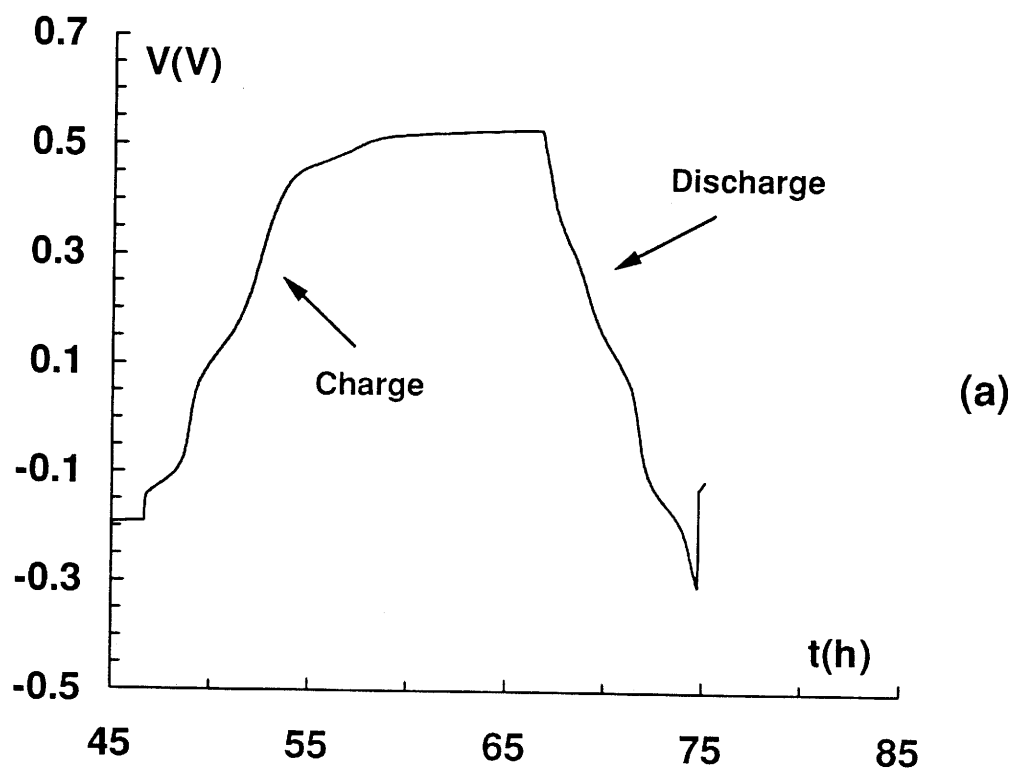


Fig. C-14 Courbe de cyclage (2^{ème} cycle) d'une phase γ -CoOOH au régime C/100 (a)
Courbe de cyclage (1^{er} cycle) d'une phase $\beta(III)$ -CoOOH précipitée, au régime C/100 (b)

Dans le premier cas, il s'agit en effet d'une phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue à partir d'une phase $\gamma\text{-CoOOH}$ préparée par chimie douce (Fig. C-14a); alors que dans le second (Fig. C-14b), il s'agit d'une phase préparée par précipitation à température ambiante.

Bien que les changements structuraux soient relativement limités pendant le cyclage électrochimique d'une telle phase, les courbes de cyclage (Fig.C-14a et 14b) deviennent assez complexes, présentant trois "plateaux" en charge et en décharge. Du fait du caractère très isolant de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ à l'état réduit, il est possible que ces plateaux soit davantage le reflet de mécanismes réactionnels de surface, plutôt que du matériau massif. Aucune explication n'a cependant été trouvée à ce jour. Des études complémentaires par diffraction X in-situ sont actuellement en cours au Laboratoire.

Remarque : la chute de capacité observée lors du cyclage électrochimique d'une phase $\gamma\text{-CoOOH}$ est plus lente au régime C/5, qu'au régime C/100 à seuil-bas de potentiel de décharge identique. Cette différence de comportement est liée à la différence de polarisation inhérente à chaque régime de cyclage. La composante de polarisation dans la valeur globale du potentiel d'électrode est en effet particulièrement forte en fin de réaction. En conséquence, au régime C/5, la valeur du potentiel-seuil de fin de décharge (-0.35 V) ne coïncide pas exactement avec la valeur réelle du potentiel correspondant à la fin de la réaction (réduction de $\gamma\text{-CoOOH}$ en $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$). La réduction n'est donc pas totale après la première décharge, et il faut plusieurs cycles avant de voir disparaître la phase $\gamma\text{-CoOOH}$. D'autre part, par analogie avec la phase $\gamma\text{-NiOOH}$, il n'est pas exclu que la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ admette un étroit domaine de solution-solide sur lequel un cyclage réversible puisse être réalisé.

IV-8-2) Etude de l'addition des oxyhydroxydes de cobalt à l'électrode de nickel

Les variétés $\gamma\text{-}$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ ont été testées en tant que conducteur électronique post-rapporté dans une électrode à hydroxyde de nickel. Pour cela, chacune des phases a été mélangée mécaniquement à une phase $\beta(\text{II})\text{-Ni(OH)}_2$ dans des proportions identiques à celles utilisées précédemment avec le graphite (33 % massique).

Les batteries ont alors été cyclées selon le mode opératoire décrit au § II-1-2. Les variations de la capacité (NEE par atome de nickel) récupérée en décharge pour les batteries ainsi réalisées sont représentées sur la Fig. C-15, en comparaison avec l'évolution du NEE enregistré pour une batterie classique ($\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ + 33 % de graphite).

Par analogie avec la norme utilisée par les fabricants de batteries, le taux de conducteur électronique à base de cobalt peut également être exprimé en pourcentage massique de cobalt métal par rapport à la masse d'hydroxyde de nickel. Dans nos travaux, l'addition de 33 % massique d'oxyhydroxyde γ - et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ correspond respectivement à 26.5 % et 30 % de cobalt métal ajouté.

IV-8-2-1) Addition de $\gamma\text{-CoOOH}$

Lorsque la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ est ajoutée à l'hydroxyde de nickel, la capacité récupérée est comprise entre 1.05 et 1.10 électron échangé (Fig. C-15a). La capacité est relativement élevée en début de cyclage, puis décroît très lentement. Elle reste cependant toujours largement supérieure à celle récupérée lorsque le graphite est utilisé comme conducteur électronique (environ 0.9 électron échangé).

La forte valeur de la capacité peut s'expliquer en tenant compte de la contribution de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ à la capacité globale. Si l'on suppose que cette phase admet un étroit domaine de solution-solide (correspondant à un degré d'oxydation moyen compris entre 3.2 et 3.5), 0.25 électron peut être échangé par atome de cobalt, soit ici une contribution supplémentaire d'environ 0.09 électron à la capacité récupérée lors du cyclage de l'hydroxyde de nickel.

La décroissance de la capacité peut s'expliquer en considérant les résultats obtenus sur la stabilité de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$. Celle-ci est en effet transformée en $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ vers 0.06 V, soit une valeur de potentiel située juste au-dessus du potentiel-seuil de fin de décharge (0 V / (Hg-HgO)) d'une batterie nickel-cadmium (Fig. C-16). En conséquence, une faible partie de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ sera réduite en $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ à la fin de chaque décharge.

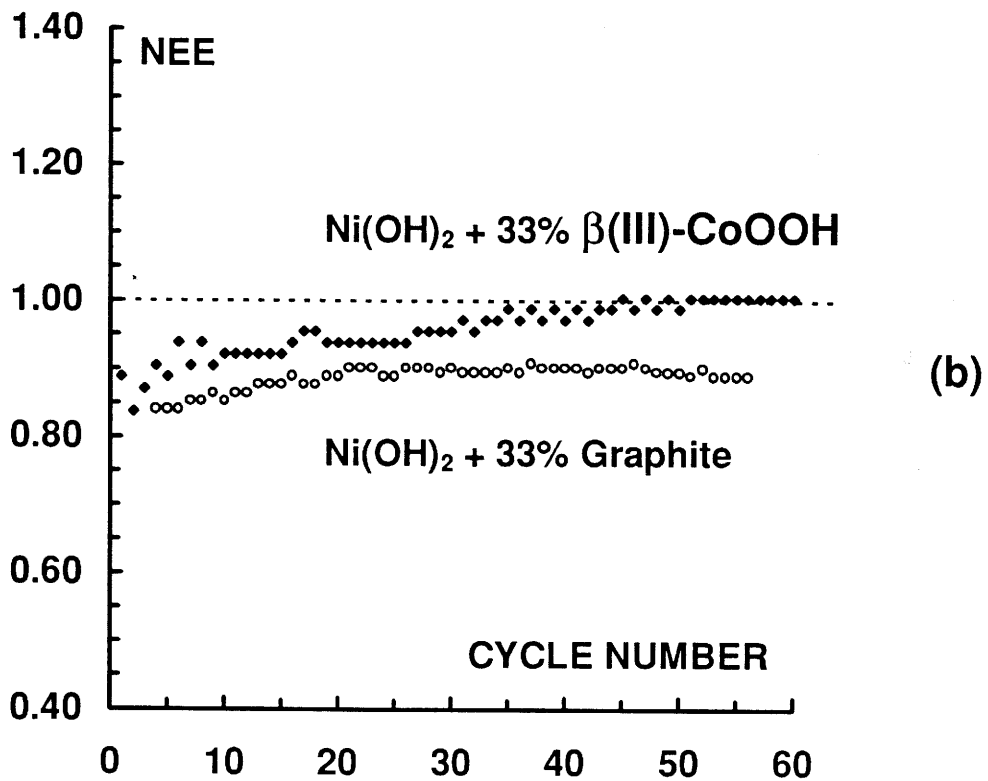
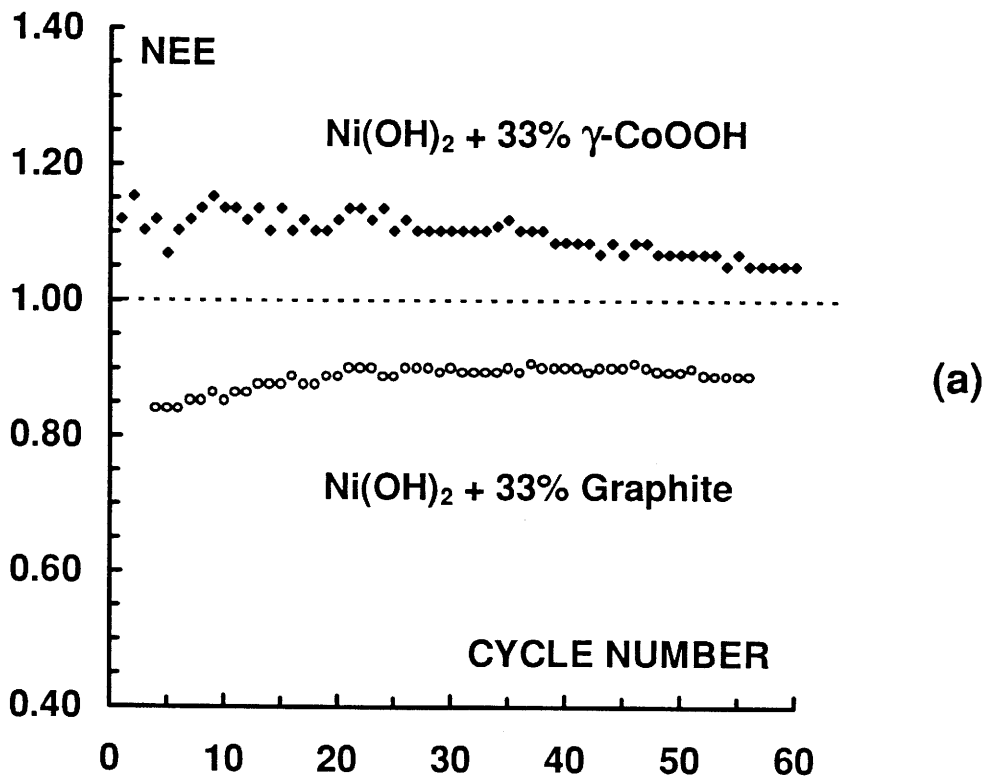


Fig. C-15 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni(OH)}_2$ avec addition de phase $\gamma\text{-CoOOH}$ (a) ou de phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (b) comme conducteur électronique.

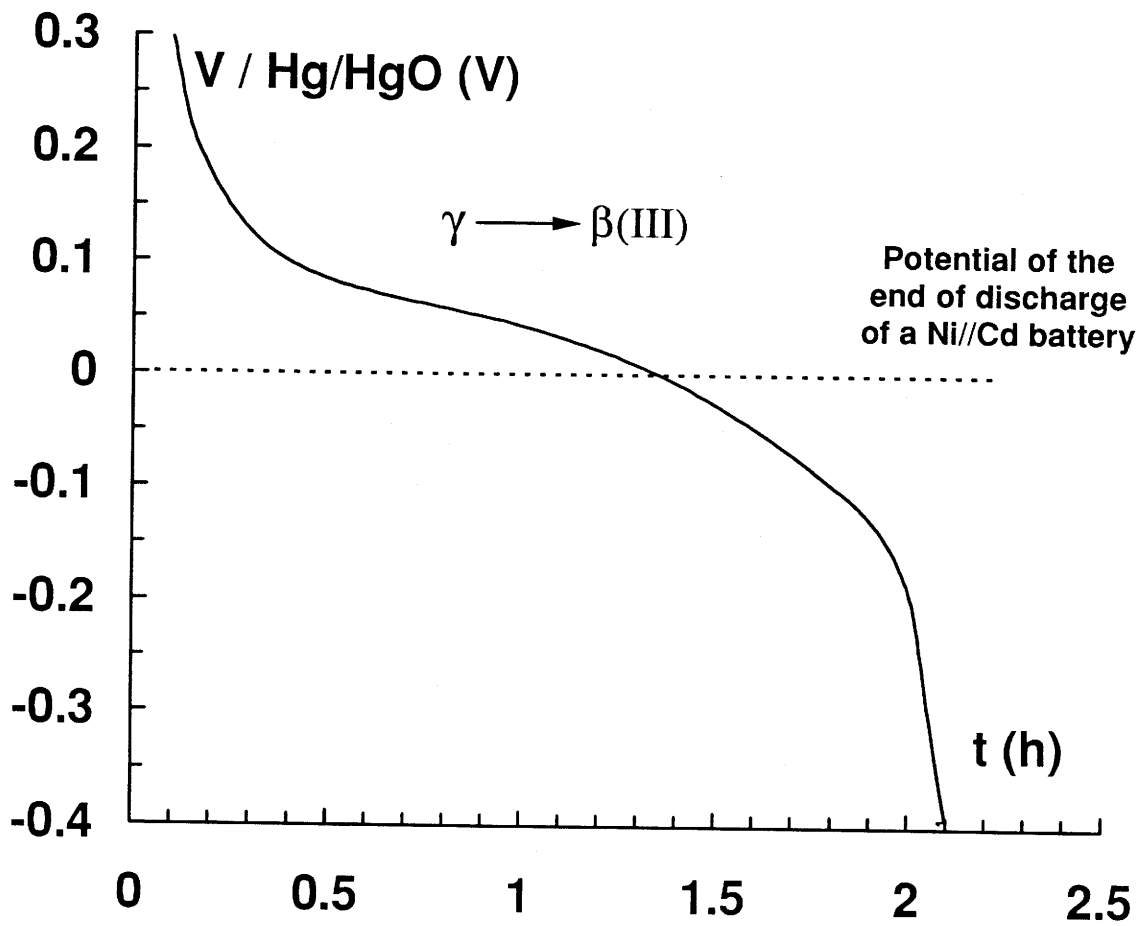


Fig. C-16 Courbe de première décharge d'un oxyhydroxyde $\gamma\text{-CoOOH}$ au régime C/5.

Les diagrammes de diffraction X réalisés sur les matériaux d'électrode à l'état déchargé après plus de 100 cycles ont montré qu'effectivement environ la moitié de la phase γ -CoOOH initiale était transformée en β (III)-CoOOH.

Après un très grand nombre de cycles, c'est donc le couple rédox β (III)/ β' (III)-CoOOH qui est mis en jeu au sein de l'électrode positive. Le système se retrouve donc un état identique à celui décrit dans la partie suivante.

IV-8-2-2) Addition de β (III)-CoOOH

Lorsque que la phase β (III)-CoOOH précipitée est ajoutée à l'hydroxyde de nickel, la capacité est faible au départ (< 0.8 électron échangé), puis croît régulièrement pour se stabiliser à 1 électron échangé après 30 cycles (Fig. C-15b). La capacité est supérieure à celle récupérée lorsque le graphite est utilisé comme conducteur électronique, mais reste inférieure à celle obtenue précédemment avec la phase γ -CoOOH.

L'évolution du NEE en fonction du nombre de cycles peut s'expliquer par une activation progressive du conducteur électronique. Au début du cyclage, la phase β (III)-CoOOH est très isolante ($1.10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et ne permet qu'une médiocre collection du courant. Dès la première charge (surcharge de 20 h), une partie de la phase β (III)-CoOOH est oxydée en β' (III)-CoOOH, qui est suffisamment bon conducteur pour assurer une collection correcte des électrons. Or, en décharge cette phase ne sera pas réduite à l'état initial (β (III)-CoOOH), puisque le potentiel de cette réaction de réduction est vraisemblablement situé en-dessous du potentiel-seuil de fin de décharge de la batterie Ni//Cd. De ce fait, au cours du cyclage, une partie croissante de l'oxyhydroxyde de cobalt va devenir bon conducteur, permettant donc à chaque nouveau cycle d'augmenter la quantité d'hydroxyde de nickel participant à la réaction. L'activation de la totalité du matériau d'électrode est obtenue après une trentaine de cycles. La capacité tend alors à se stabiliser à 1 électron échangé, valeur théorique de la capacité permise par le système β (II)/ β (III) nickel. Cette valeur est cependant inférieure à celle de la capacité récupérée par addition de la phase γ -CoOOH. Ce résultat était prévisible dans la mesure où la conductivité intrinsèque de la phase β' (III)-CoOOH est encore de 1000 à 3000 fois

inférieure à celle des oxyhydroxydes de type γ . De plus, la contribution à la capacité globale du cyclage sur le couple $\beta(\text{III})/\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$ peut être tenue pour négligeable.

IV-9) CONCLUSION

L'objet de cette étude était d'identifier et de caractériser des oxyhydroxydes de cobalt susceptibles d'être utilisés comme conducteur électronique dans l'électrode de nickel. Ces oxyhydroxydes sont des phases lamellaires, qui ont pu être préparés par chimie douce à partir de précurseurs bien cristallisés, afin de faciliter les caractérisations physico-chimiques. Deux types de phases ont retenu notre attention.

La phase $\gamma\text{-CoOOH}$ possède une structure proche de celle de la phase $\gamma\text{-NiOOH}$, avec des molécules d'eau et des cations alcalins intercalés. Le feuillet CoO_2 contient environ 50 % d'ions cobalt tétravalents, ce qui confère au matériau un caractère quasi-métallique.

La phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ est au contraire une phase non-hydratée, qui lorsqu'elle ne contient que du cobalt trivalent, présente un caractère très isolant. Par oxydation chimique ou dans certaines conditions de préparation (hydrolyse acide), il est cependant possible en désintercalant des protons de former suffisamment de cobalt tétravalent pour que la conductivité électronique de cette phase soit multipliée par 10^7 .

L'étude électrochimique de ces phases a montré que la réduction de $\gamma\text{-CoOOH}$ en $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ s'effectuait dans un domaine de potentiel inférieur à celui observé pour les phases homologues au nickel. De plus, la réduction en $\beta\text{-Co(OH)}_2$ n'a jamais lieu dans la gamme de potentiels utilisée habituellement lors du cyclage des batteries Ni//Cd. En conséquence, ces matériaux ont été testés comme additif dans l'électrode de nickel.

L'utilisation de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ comme additif à l'hydroxyde de nickel n'a a priori pas d'autre avenir que celui de modèle pour la compréhension du rôle du cobalt comme conducteur électronique. Son mode de synthèse est en effet beaucoup trop lourd pour être réalisé à l'échelle industrielle. D'autre part, l'étude réalisée ici a montré qu'après un grand nombre de cycles, cette phase était entièrement transformée en $\beta(\text{III})'\text{-CoOOH}$ dans les conditions de cyclage usuelles d'une batterie nickel-cadmium.

En revanche, la phase β (III)-CoOOH présente un intérêt réel. D'après les études sur les propriétés chimiques du cobalt en milieu alcalin, réalisées précédemment et au cours de cette thèse, il semble en effet que, quel que soit le mode d'addition du cobalt, (Co métal, oxydes de cobalt ou sels de cobalt) cette phase soit formée après des étapes de dissolution et de reprecipitation. Des travaux complémentaires demeurent donc pour mettre au point la méthode d'addition la plus efficace en termes de capacité récupérée, de masse ajoutée et de coût. La méthode la plus efficace est bien-sûr celle permettant la meilleure dispersion du cobalt, ainsi qu'une "peinture" optimale des grains d'hydroxydes de nickel. Au cours de cette étude, les quantités d'oxyhydroxydes de cobalt ajoutées (25-30 % de cobalt métal) sont bien entendu trop importantes pour prétendre à une application industrielle. Des études complémentaires actuellement en cours, semblent montrer qu'il est possible de diviser la masse ajoutée par 3 sans pénaliser la capacité récupérée en cyclage.

Quant au mécanisme réel d'action du cobalt, une explication a été proposée par Oshitani, qui suppose que le cobalt forme une solution solide (Co-Ni)OOH très riche en cobalt, sur une très faible épaisseur à la surface des grains d'hydroxyde de nickel [17]. L'étude des phénomènes de démixtion dans les phases cobaltées, réalisée au cours de ces travaux, va plutôt à l'encontre d'un tel modèle. En revanche, il semble que l'oxyhydroxyde de cobalt puisse avoir une influence non seulement sur la conduction électronique, mais également sur la conduction protonique. La forte analogie structurale entre les oxyhydroxydes de cobalt et les hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel ne peut qu'améliorer la diffusion des protons lors des réactions d'intercalation successives, par rapport à d'autres additifs tels que le graphite ou la poudre de nickel métallique.

Le succès du cobalt comme collecteur de charges dans les électrodes de nickel provient donc de deux propriétés spécifiques, que lui confère sa place particulière dans le tableau périodique des éléments. D'une part, voisin du nickel, il conduit à des matériaux (hydroxydes, oxyhydroxydes) présentant de fortes analogies structurales avec les matériaux homologues au nickel, ce qui permet de garantir une homogénéité des processus de diffusion. D'autre part, c'est la possibilité d'obtenir des ions cobalt tétravalents présentant des orbitales t_2 non complètement remplies, qui confèrent leurs propriétés de bonne conduction électronique à certaines phases cobaltées.

Bibliographie

Partie C

- (1) P. Benson, G.W.D. Briggs and W.F.K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 281.
- (2) S.U. Falk and A.J. Salkind, "Alkaline Storage Batteries", John Wiley and Sons, New-York (1969).
- (3) A.J. Salkind, "The Electrochemical Society Extended Abstracts", Spring Meeting, Toronto, Canada (1975)
- (4) P.R. Herman, S. Lerner and M.N. Seiger, NASA Technical Report, TR-71128 (1966)
- (5) D.W. Mauer and R.L. Beauchamp, "The Electrochemical Society Extended Abstracts", Fall Meeting, Cleveland, Ohio (1971)
- (6) H.H. Kroger, Air Force Technical Report, AFAPL-TR-71-21 (1971)
- (7) H. Yasuda, K. Iwai and G. Takeshima, *G.S. News*, 36 (1977) 31
- (8) H. Yasuda, K. Iwai and G. Takeshima, *G.S. News*, 37 (1978) 18
- (9) M. Oshitani, Y. Sasaki and K. Takashima, *J. Power Sources*, 12 (1984) 219
- (10) C. Delmas, J.J. Braconnier, Y. Borthomieu and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 22 (1987) 741
- (11) C. Delmas, Y. Borthomieu and C. Faure, "Proceedings of the Symposium on the Nickel Hydroxide Electrode", D.A. Corrigan and A.H. Zimmerman Eds, Hollywood U.S.A. (1990) 119
- (12) P. Willmann, C. Delmas and C. Faure, "Proceedings of the European Space Power Conference", Florence Italy (1991) 451

- (13) C. Faure, C. Delmas and P. Wilmann, *J. Power Sources*, 36 (1991) 497
- (14) C. Delmas, C. Faure and Y. Borthomieu, *J. Mater. Sci. and Eng.*, B13 (1992) 89
- (15) D.F. Pickett and J.T. Maloy, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (7) (1978) 1026
- (16) R.D. Armstrong, G.W.D. Briggs and E.A. Charles, *J. of Applied Electrochem.*, 18 (1988) 215.
- (17) M. Oshitani, Japanese Patent JP 62 222 566 (1987)
- (18) M. Oshitani, European Patent EP 89 30 3952 (1989)
- (19) M. Oshitani, K. Takashima and Y. Matsumara, "Proceedings of the Symposium on Nickel Hydroxide Electrode", D.A. Corrigan and A.H. Zimmerman Eds, Hollywood U.S.A. (1990) 197
- (20) H. Bode, K. Dehmelt and J. Witte, *Electrochim. Acta*, 11(8) (1966) 1079
- (21) P. Benson, G.W.D. Briggs and W.F.K. Wynne-Jones, *Electrochim acta*, 9 (1964) 275.
- (22) R.D. Cowling and A.C. Riddiford, *Electrochimica Acta*, 14 (1968) 981
- (23) W.K. Behl and J.E. Toni, *J. Electroanal. Chem.*, 31 (1971) 63
- (24) V.V. Klepikov, V.V. Sysoeva, N.N. Milyutin and R.V. Boldin, *Zh. Priklad. Kh.*, 50 (10) (1977) 2162
- (25) J.J. Braconnier, Thèse de l'Université de Bordeaux I, 1984
- (26) C. Delmas, Y. Borthomieu, C. Faure, A Delahaye and M. Figlarz,, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 104
- (27) L. Demourgues-Guerlou, J.J. Braconnier and C. Delmas, *J. of Solid State Chem.*, 104 (1993) 359
- (28) C. Delmas and Y. Borthomieu, *J. of Solid State Chem.*, 104 (1993) 345
- (29) Y. Borthomieu, Thèse de l'Université de Bordeaux I (1990)

- (30) C. Delmas, Thèse de l'Université de Bordeaux I (1976)
- (31) C. Delmas, J.J. Braconnier, C. Fouassier and P. Hagemuller, *Solid State Ionics*, 3/4 (1981) 209
- (32) C. Delmas, Proceeding of the MRS "Solid State Ionics" Meeting, G. Nazri, D. Shriver, R. Huggins, M. Balkanski, Eds., 210 (1991) 335.
- (33) R.D. Shannon, *Acta Cryst. A*32 (1976) 751
- (34) L. Laplume, *L'onde électrique*, 335 (1955) 116
- (35) P. Dordor, E. Marquestaut et G. Villeneuve, *Rev. Phys. Appl.*, 15 (1980) 1607
- (36) R.G. Egdell, J.B. Goodenough, A. Hammett et C.C. Naish, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 79 (1983) 983
- (37) Yu. D. Kondrashev and N .N. Fedorova, *Dokl. Acad. SSSR*, 18 (1954) 515
- (38) A. Benoit, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 2011
- (39) R.G. Delaplane, J.A. Ibers, J.R. Ferraro and J.J. Rush, *J. of Chem. Phys.*, 50(5) (1969) 1920
- (40) F.P. Temme and T.C. Waddington, *J. of Chem. Phys.*, 59(2) (1973) 817

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études réalisées sur les hydroxydes de nickel hydratés utilisables comme matériau d'électrode positive dans les accumulateurs nickel-cadmium. Des études antérieures ont en effet montré que la stabilisation du couple de phases α et γ permettait une amélioration importante des performances électrochimiques de l'électrode de nickel.

Une telle stabilisation passe par la préparation de phases mixtes contenant entre 20 et 30 % de cations trivalents ou tétravalents. La phase réduite non-substituée α -Ni(OH)₂ n'est en effet pas stable en milieu alcalin, mais l'établissement d'interactions électrostatiques entre les charges positives excédentaires amenées par les cations substituants et les charges négatives des anions intercalés permet d'assurer la cohésion de l'empilement des feuillets.

En plus de cette stabilisation structurale, les cations substituants ont une influence directe sur le comportement du matériau d'électrode en cyclage électrochimique.

- Le taux d'ions substituants affecte directement la capacité théorique. Dans l'ensemble des systèmes étudiés, le degré d'oxydation de la phase γ est invariant (3.5). En conséquence, la capacité théorique sera directement fonction du degré d'oxydation cationique moyen de la phase réduite. En pratique, cela conduit à limiter le taux de substitution à 20-30 % pour un cation trivalent (10-15 % pour le Mn(IV)).

- La nature de l'ion substituant permet de moduler la valeur du potentiel thermodynamique de la réaction d'électrode. Celle-ci étant concurrente de la réaction de décomposition de l'électrolyte, il est impératif que la substitution abaisse cette valeur de potentiel, afin d'obtenir une bonne chargeabilité de la batterie et des valeurs de la capacité effective proches des valeurs théoriques. Le cobalt et le manganèse ont plutôt tendance à abaisser le potentiel de la réaction d'électrode, tandis que l'aluminium et le fer ont tendance à l'augmenter.

- La nature de l'ion substituant a également une influence sur la tension de dégagement de l'oxygène (décomposition de l'électrolyte). Le fer a tendance à abaisser cette tension tandis que le manganèse et l'aluminium ont plutôt tendance à l'augmenter. Dans le cas du fer, l'écart de potentiel entre la réaction du matériau d'électrode et celle de décomposition de l'électrolyte est donc fortement réduit, ce qui entraîne une faible chargeabilité de la batterie et des rendements capacitifs faibles. Dans le cas de l'aluminium, l'augmentation de la surtension de dégagement d'oxygène permet de compenser dans une certaine mesure l'augmentation du potentiel de la réaction d'oxydation du matériau actif et de ne pas être trop pénalisant sur le plan capacitif.

La préparation de phases mixtes de formule générale idéale $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25-t}\text{Al}_t(\text{OH})_2(\text{X})_{0.125}(\text{H}_2\text{O})_{0.50}$ ($0.03 \leq t \leq 0.22$, $\text{X} = \text{CO}_3, \text{SO}_4$) a permis de montrer qu'il était possible en combinant les différentes influences du cobalt et de l'aluminium d'optimiser les performances électrochimiques du matériau d'électrode. Les résultats obtenus pour ces différents matériaux sont rassemblés sur la Fig. 1, et comparés à ceux obtenus pour un hydroxyde de nickel non substitué. Les progrès technologiques réalisés ces dernières années sur les hydroxydes de nickel de type $\beta(\text{II})$ ont permis des gains en capacité significatifs. A titre de comparaison, nous donnons donc les valeurs de capacité massique obtenues selon deux technologies, différant par la nature du conducteur électronique ajouté (graphite (NEE = 0.85) ou CoOOH (NEE = 1)).

En ce qui concerne les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$, la capacité massique théorique augmente avec le taux d'aluminium du fait de la baisse de la masse molaire de l'hydroxyde de nickel substitué. En revanche, l'écart entre la capacité effective et la capacité théorique diminue avec le taux d'aluminium du fait de l'augmentation de la chargeabilité de l'électrode à taux de cobalt croissant.

Bien que la masse molaire des hydroxydes de type $\alpha_{\text{Co,Al}}$ soit supérieure (102.9 à $107.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à celle d'une phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ($92.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), les valeurs du NEE sont suffisantes pour maintenir la capacité massique supérieure à celle obtenue pour la phase non substituée $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$, dans le cas où le conducteur électronique est du graphite. Ceci n'est toutefois plus vrai si la capacité théorique du couple $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ est atteinte (NEE = 1) par adjonction de CoOOH comme conducteur électronique.

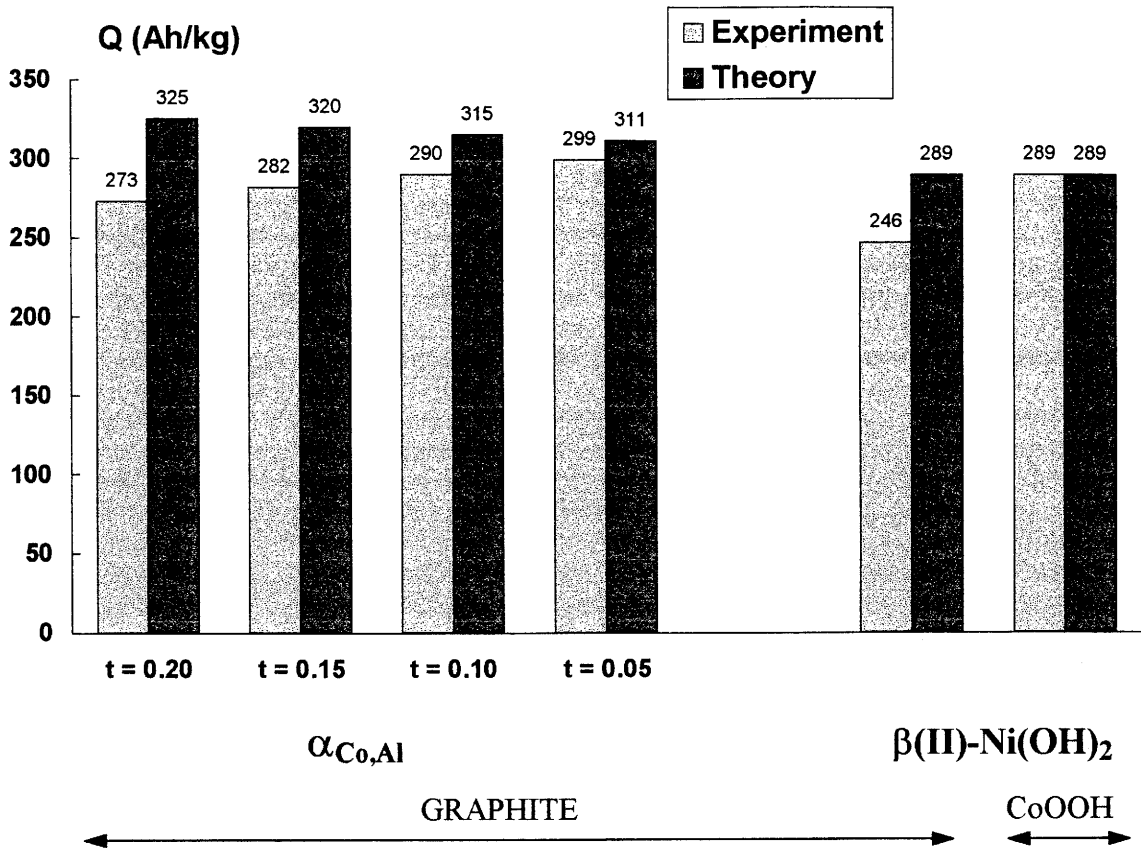


Fig. 1 Comparaison des performances capacitives obtenues avec les phases substituées $\alpha_{\text{Co,Al}}$ et un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})$. Le conducteur électronique est soit du graphite soit de l'oxyhydroxyde de cobalt CoOOH .

A cela il faut ajouter que les valeurs des capacités massiques des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ne sont stables en cyclage de longue durée que dans le cas de taux d'aluminium supérieurs à 15 %. En effet, dans les phases les plus riches en cobalt ($t = 0.10$, $t = 0.05$), il se produit une évolution progressive du couple α/γ vers le couple $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$.

Un tel comportement est identique à celui observé dans le cas des phases cobaltées. Une étude systématique des conditions de stabilité de ces phases a permis de montrer que la transition $\alpha \rightarrow \beta(\text{II})$ dépendait d'un certain nombre de facteurs tels que la

température, la concentration du milieu alcalin, ainsi que de la taille des particules et le taux de cobalt du matériau initial. Une étude par diffraction X a montré qu'une telle transformation n'était pas due à une réduction du cobalt trivalent en cobalt divalent, mais à une ségrégation du cobalt, qui entraîne une démixtion du matériau d'électrode. Il a de plus été montré par microscopie électronique qu'un tel phénomène impliquait un passage nécessaire par la solution.

Cette étude a permis de comprendre le comportement électrochimique des phases cobaltées, et d'appliquer ces résultats à celui des phases mixtes $\alpha_{\text{Co,Al}}$. Selon la composition du matériau initial, cette démixtion conduit à des résultats différents. Lorsque le taux d'aluminium (t) est supérieur à 15 %, le départ du cobalt hors du feuillet nickel n'empêche pas la stabilisation du couple α/γ . En conséquence, les performances électrochimiques sont relativement stables lors des cyclages de longue durée. Lorsque ce taux est plus faible, une phase de structure interstratifiée est obtenue après démixtion. Plus le taux d'aluminium dans le matériau initial est faible, plus cette phase interstratifiée se rapprochera d'une phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ pure. Une chute progressive des performances électrochimiques est alors observée. Dans tous les cas, le cobalt se retrouve sous la forme d'un oxyhydroxyde de cobalt de formule HCoO_2 . En revanche, l'aluminium ne manifeste pas de tendance à la ségrégation dans les conditions usuelles de fonctionnement des accumulateurs Ni//Cd.

La formation de l'oxyhydroxyde de cobalt HCoO_2 en milieu alcalin nous a conduit à nous intéresser aux possibilités d'utilisation des oxyhydroxydes de cobalt comme additif post-rapporté à l'électrode de nickel. Dans ce cas, le cobalt n'intervient plus comme substituant dans l'hydroxyde de nickel, mais comme collecteur de charges.

Deux types de matériau ont été préparés : une phase de type $\gamma\text{-CoOOH}$ et une phase notée $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, dont la phase HCoO_2 constitue la forme stoechiométrique. L'étude des propriétés électriques de ces matériaux a permis de montrer que la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ présentait un comportement quasi-métallique à température ambiante, et que la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ une fois oxydée présentait également de bonnes propriétés de conducteur électronique.

L'emploi de ces matériaux comme additif à un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ a été étudié. Les premiers résultats montrent que de tels matériaux conduisent à des performances électrochimiques prometteuses. Lorsque la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ est utilisée comme conducteur électronique, la capacité massique se stabilise à 290-300 mAh.g^{-1} . Lorsque la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ est utilisée comme conducteur électronique, la capacité massique atteint 320 mAh.g^{-1} en début de cyclage puis décroît pour se stabiliser à 290-300 mAh.g^{-1} . Cette décroissance est due à une transition irréversible $\gamma \rightarrow \beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ qui s'effectue à une valeur de potentiel voisine du potentiel-seuil de fin de décharge de l'hydroxyde de nickel. Ces valeurs sont toutefois supérieures à celles obtenues avec les collecteurs de charges usuels tels que le graphite (voir Fig. 1). De telles performances s'expliquent à la fois par les bonnes propriétés de conduction électronique de ces matériaux, mais également sans doute par leur rôle joué au niveau de la diffusion protonique, du fait de la forte analogie structurale entre les oxyhydroxydes de cobalt et les hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel. Les oxyhydroxydes de cobalt permettent ainsi d'augmenter les transferts de charges intergranulaires, et par conséquent d'augmenter les rendements énergétiques et capacitifs.

Cette démarche semble actuellement privilégiée par les industriels qui s'orientent de plus en plus vers les supports d'électrode de type mousse pour remplacer l'électrode de nickel frittée. Cette évolution imposant de trouver des voies pour améliorer la collection électronique du matériau actif vers le support, l'addition de cobalt est actuellement couramment utilisée à cette fin.

Légendes des figures

- Fig. 1** Représentation schématique du diagramme de Bode et de la structure des différentes phases réduites et oxydées.
- Fig. 2** Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour les hydroxydes de nickel substitués au cobalt préparés par précipitation (a) et par chimie douce(b) [18].
- Fig. 3** Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour les hydroxydes de nickel substitués au fer préparés par chimie douce (a) et par précipitation (b) [19].
- Fig. 4** Représentation schématique du nombre d'électrons théoriquement échangés en fonction du taux d'ions trivalents substituants lors du cyclage électrochimique.
- Fig. A-1** Diagrammes de diffraction X des phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.10$, $t = 0.20$) comparés avec celui d'une phase α_{Co} turbostratique et celui d'une phase α'_{Co} présentant un empilement ordonné le long de l'axe \bar{c} .
- Fig. A-2** Spectres IR de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) et d'une phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$.
- Fig. A-3** Diagrammes de diffraction X de la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.10$), et des phases obtenues après vieillissement d'une semaine et d'un mois dans KOH 5M.

- Fig. A-4** Représentation schématique des empilements O3 et P3.
- Fig. A-5** Comparaison de la position d'un ion intercalé (A) dans un site octaédrique (empilement de type O3) et dans un site prismatique (empilement de type P3).
- Fig. A-6** Représentation schématique d'une maille ($2a \times 2b \times 2c$) correspondant à une phase de type A_xMO_2 avec des positions atomiques générées dans les groupes d'espace $R3m$ et $R\bar{3}m$.
- Fig. A-7** Spectres IR de la phase $\alpha_{Co,Al}$ ($t = 0.20$) avant et après séjour d'un mois dans KOH 5M.
- Fig. A-8** Clichés de microscopie électronique à balayage de la phase $\alpha_{Co,Al}$ ($t = 0.10$) avant (a) et après (b) séjour d'un mois en milieu KOH 5M.
- Fig. A-9** Clichés de microscopie électronique à balayage de la phase $\alpha_{Co,Al}$ ($t = 0.20$) avant (a) et après (b) séjour d'un mois en milieu KOH 5M.
- Fig. A-10** Diagrammes de diffraction X de la phase $\alpha_{Co,Al}$ ($t = 0.15$) et de la phase $\gamma_{Co,Al}$ correspondante obtenue par oxydation chimique.
- Fig. A-11** Représentation schématique des échanges ioniques lors de l'oxydation chimique d'une phase $\alpha_{Co,Al}$ en phase $\gamma_{Co,Al}$.
- Fig. A-12** Diagrammes de diffraction X de la phase $\alpha_{Co,Al}$ ($t = 0.15$), de la phase $\alpha^R_{Co,Al}$ obtenue après cyclage chimique, et de la phase $\alpha^{R'}_{Co,Al}$ obtenue après vieillissement de 7 jours de la phase réduite dans KOH 5M.

- Fig. A-13** Courbes de cyclage électrochimique classique au régime C/5 (a) et (b)
 Courbe de décharge en fonction du nombre d'électron échangé (NEE) (c)
- Fig. A-14** Courbes de cyclage obtenues au 3^{ème} cycle pour différentes phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$
 ($t = 0.05$, $t = 0.10$, $t = 0.15$, $t = 0.20$).
- Fig. A-15** Evolution du potentiel à mi-décharge ($V_{1/2}$) en fonction du taux d'élément
 trivalent substituant dans des phases de type " $\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y$ " ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}$).
- Fig. A-16** Evolution du potentiel à mi-décharge ($V_{1/2}$) en fonction du taux d'aluminium
 (t) dans les phases de type α du système " $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25-t}\text{Al}_t$ ".
- Fig. A-17** Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour les
 phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.20$) (a) et ($t = 0.15$) (b).
- Fig. A-17bis** Evolution de la capacité massique (Q) en fonction du nombre de cycles
 pour les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.20$) (a) et ($t = 0.15$) (b).
- Fig. A-18** Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour les
 phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.10$) (c) et ($t = 0.05$) (d).
- Fig. A-18bis** Evolution de la capacité massique (Q) en fonction du nombre de cycles
 pour les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.10$) (c) et ($t = 0.05$) (d).
- Fig. A-19** Evolution des formes de courbes de cyclage (aux 5^{ème} et 55^{ème} cycle), pour
 les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.05$) et ($t = 0.20$).
- Fig. A-20** Evolution des dérivées des courbes de décharge par rapport au potentiel,
 pour la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.05$).

- Fig. A-21** Evolution des dérivées des courbes de décharge par rapport au potentiel, pour la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ de composition ($t = 0.20$).
- Fig. A-22** Diagrammes de diffraction X de la phase initiale $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$), et des matériaux d'électrode récupérés à l'état chargé et à l'état déchargé.
- Fig. A-23** Diagrammes de diffraction X des matériaux d'électrode récupérés à l'état déchargé après 100 cycles pour les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.05$, $t = 0.10$, $t = 0.15$ et $t = 0.20$).
- Fig. A-24** Variation de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction, calculée à partir de la formule d'Hendricks et Teller pour différentes valeurs du rapport molaire r_{β} ($r_{\beta} = \beta/(\alpha + \beta)$) [29-31].
- Fig. B-1** Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour les hydroxydes de nickel substitués au cobalt préparés par précipitation (a) et par chimie douce (b) [5].
- Fig. B-2** Evolution de la forme de courbe de décharge pour une phase α_{Co} ($y = 0.20$) [5].
- Fig. B-3** Evolution de la capacité (NEE) (a) et du potentiel à mi-décharge ($V_{1/2}$) (b) en fonction du nombre de cycles pour la phase α_{Co} ($y = 0.30$).
- Fig. B-4** Evolution de la dérivée de la courbe de décharge en fonction du nombre de cycles pour la phase α_{Co} ($y = 0.30$).

- Fig. B-5** Diagrammes de diffraction X de la phase initiale α_{Co} ($y = 0.30$) préparée par précipitation, du matériau récupéré après 1 mois dans KOH 5M, et du matériau d'électrode récupéré à l'état déchargé après 100 cycles au régime C/5.
- Fig. B-6** Diagrammes de diffraction X de la phase α_{Co} ($y = 0.30$) initiale et des matériaux récupérés après différents traitements en milieu alcalin.
- Fig. B-7** Spectres IR de la phase α_{Co} ($y = 0.30$) initiale, et des matériaux récupérés à l'issue de différents traitements en milieu alcalin.
- Fig. B-8** Diagrammes de diffraction X de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) initiale préparée par chimie douce et des matériaux récupérés après 7, 14 et 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C.
- Fig. B-9** Spectres IR de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) initiale, et des matériaux récupérés après 7 et 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C.
- Fig. B-10** Diagrammes de diffraction X des matériaux issus des phases précipitées α_{Co} ($y = 0.20$, $y = 0.30$ et $y = 0.50$) après 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C,
- Fig. B-11** Diagrammes de diffraction X de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) et des matériaux récupérés après 7 et 30 jours dans KOH 8M à 40°C.
- Fig. B-12** Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour la phase α_{Co} ($y = 0.20$), le matériau récupéré à l'issue d'un traitement de 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C, et la phase β_{Co} ($y = 0.20$).

- Fig. B-13** Evolution comparée de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le matériau issu de la phase α_{Co} ($y = 0.20$) après 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C, pour un mélange de 80 % de phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et de 20 % de phase HCoO_2 , et pour la phase β_{Co} ($y = 0.20$).
- Fig. B-14** Clichés de microscopie électronique à balayage de la phase α_{Co} ($y = 0.30$) avant (a) et (b) après séjour d'un mois en milieu KOH 5M.
- Fig. B-15** Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α_{Co} ($y = 0.30$) après 1 mois en milieu KOH 8M à 40°C.
- Fig. B-16** Cliché de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α_{Co} ($y = 0.30$) après 1 mois en milieu KOH 8M à 40°C.
- Fig. B-17** Clichés de microscopie électronique à balayage de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$).
- Fig. B-18** Clichés de microscopie électronique à balayage de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$).
- Fig. B-19** Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) après 7 jours en milieu KOH 8M à 40°C.
- Fig. B-20** Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) après 7 jours en milieu KOH 8M à 40°C.
- Fig. B-21** Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) après 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C.

- Fig. B-22** Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) après 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C.
- Fig. B-23** Clichés de microscopie électronique à balayage du matériau démixé issu de la phase α^*_{Co} ($y = 0.30$) après 30 jours en milieu KOH 8M à 40°C.
- Fig. B-24** Superposition des dérivées par rapport au potentiel des courbes de décharge de la batterie (b) au 3^{ème} cycle et au 100^{ème} cycle, avec celle de la batterie (a) au 3^{ème} cycle.
- Fig. B-25** Diagrammes de diffraction X des matériaux issus des phases $\alpha_{Co,Al}$ ($t = 0.15$) et $\alpha_{Co,Al}$ ($t = 0.10$) après 7 jours en milieu KOH 8M à 40°C.
- Fig. B-26** Représentation schématique des différentes influences du taux de cobalt substituant sur la stabilité des phases cobaltées en milieu alcalin.
- Fig. C-1** Représentation schématique des différents échanges ioniques intervenant au niveau de l'espace interfeuillet lors de l'hydrolyse oxydante et de l'hydrolyse acide de la phase précurseur $Na_{0.60}CoO_2$.
- Fig. C-2** Diagrammes de diffraction X de la phase précurseur $Na_{0.60}CoO_2$ et de la phase γ -CoOOH obtenue par hydrolyse oxydante.
- Fig. C-3** Evolution de la conductivité électronique en fonction de la température pour les phases γ -CoOOH obtenues par hydrolyse oxydante de $K_{0.50}CoO_2$ et de $Na_{0.60}CoO_2$.
- Fig. C-4** Evolution du pouvoir thermoélectrique (α) en fonction de la température pour une phase γ -CoOOH obtenue par hydrolyse oxydante de $Na_{0.60}CoO_2$.

- Fig. C-5** Représentation schématique de la structure de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ ($2a \times 2b \times c$).
- Fig. C-6** Diagrammes de diffraction X des différentes phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par précipitation et par hydrolyse acide de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.
- Fig. C-7** Evolution du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température réciproque pour les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par hydrolyse acide de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.
- Fig. C-8** Evolution thermique comparée du pouvoir thermoélectrique (α) des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3) et $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenues par hydrolyse de la phase $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.
- Fig. C-9** Diagrammes de diffraction X d'une phase $\gamma\text{-CoOOH}$ et de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue après réduction chimique.
- Fig. C-10** Evolution du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température réciproque pour la phase $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$ préparée par oxydation chimique, comparée avec celles des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ préparées par hydrolyse acide.
- Fig. C-11** Courbe de cyclage électrochimique d'une phase $\gamma\text{-CoOOH}$ au régime C/5 (a). Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour une phase $\gamma\text{-CoOOH}$ (b).
- Fig. C-12** Diagrammes de diffraction X du matériau de départ (phase $\gamma\text{-CoOOH}$) et du matériau d'électrode (phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$) récupéré après une décharge jusqu'à -0.35 V au régime C/100.

- Fig. C-13** Courbe de première décharge d'une phase γ -CoOOH au régime C/100 (a)
Dérivée par rapport au potentiel de la courbe de première décharge d'une phase γ -CoOOH au régime C/100 (b)
- Fig. C-14** Courbe de cyclage (5^{ème} cycle) d'une phase γ -CoOOH au régime C/100 (a)
Courbe de cyclage (1^{er} cycle) d'une phase β (III)-CoOOH précipitée, au régime C/100 (b)
- Fig. C-15** Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type β (II)-Ni(OH)₂ avec addition de phase γ -CoOOH (a) ou de phase β (III)-CoOOH (b) comme conducteur électronique.
- Fig. C-16** Courbe de première décharge d'un oxyhydroxyde γ -CoOOH au régime C/5.
- Fig. 1** Comparaison des performances capacitives obtenues avec les phases substituées $\alpha_{\text{Co,Al}}$ et un hydroxyde de nickel de type β (II). Le conducteur électronique est soit du graphite soit de l'oxyhydroxyde de cobalt CoOOH.

Légendes des tableaux

- Tableau I** Comparaison des performances de différents types d'accumulateurs à électrode positive de nickel avec l'accumulateur plomb-acide.
- Tableau II** Avantages, inconvénients et domaines d'application pour les accumulateurs plomb-acide et les accumulateurs à électrode positive de nickel.
- Tableau A-I** Pourcentages massiques des éléments présents dans la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$).
- Tableau A-II** Comparaison des degrés d'oxydation moyens calculé et expérimental pour les phases $\alpha_{\text{Co,Al}}$
- Tableau A-III** Comparaison des pourcentages massiques des éléments présents dans la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) avant et après vieillissement d'un mois dans KOH 5M
- Tableau A-IV** Comparaison des distances interréticulaires observées et calculées pour la phase $\alpha_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$) après vieillissement d'un mois dans KOH 5M.
- Tableau A-V** Comparaison des distances interréticulaires observées et calculées pour la phase $\gamma_{\text{Co,Al}}$ ($t = 0.20$).

- Tableau B-I** Résultats des tests de stabilité sur les phases α_{Co} précipitées.
- Tableau B-II** Résultats des tests de stabilité sur la phase α^*_{Co} préparée par chimie douce.
- Tableau B-III** Fréquences des modes de vibration observés dans le matériau initial (α^*_{Co} ($y = 0.30$)), et dans le matériau démixé ($\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2 + \text{HCoO}_2$)
- Tableau B-IV** Comparaison des distances interréticulaires observées sur les diagrammes des matériaux démixés avec celles des phases $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (en gras) et HCoO_2 .
- Tableau B-V** Pourcentages massiques de nickel et de cobalt présents dans les matériaux issus de la phase α_{Co} ($y = 0.20$).
- Tableau B-VI** Valeurs des constantes de Curie expérimentales comparées aux valeurs des constantes de Curie théoriques calculées pour différentes compositions :
- des phases α_{Co} ,
 - des matériaux issus de la démixtion des phases α_{Co} ,
 - des phases β_{Co} .
- Comparaison des valeurs des constantes de Curie relatives aux seuls ions cobalt $C(\text{Co})$ expérimentales et théoriques, pour l'ensemble de ces matériaux.
- Tableau C-I** Paramètres calculés dans une maille hexagonale pour les phases précurseurs $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$.

Tableau C-II Pourcentages massiques des éléments présents dans les oxyhydroxydes γ -CoOOH

Tableau C-III Paramètres déterminés dans une maille hexagonale pour les oxyhydroxydes γ -CoOOH

Tableau C-IV Comparaison des distances interréticulaires observées et calculées pour une maille unitaire de trois couches

Tableau C-V Energie d'activation et conductivité à température ambiante des oxyhydroxydes γ -CoOOH

Tableau C-VI Degré d'oxydation moyen du cobalt dans les phases β (III)-CoOOH

Tableau C-VII Paramètres déterminés dans une maille hexagonale unitaire de trois couches pour les phases β (III)-CoOOH.

Tableau C-VIII Energie d'activation et conductivité à température ambiante des oxyhydroxydes β (III)-CoOOH

Tableau C-IX Energie d'activation et conductivité à température ambiante des oxyhydroxydes β (III)-CoOOH

Annexe Informatique

I) INTRODUCTION

Le cyclage électrochimique développé depuis quelques années dans notre laboratoire, est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude des composés d'intercalation. C'est à la fois une méthode analytique et un outil de synthèse de nouveaux matériaux. En suivant l'évolution du potentiel en fonction du temps, ou mieux du taux d'intercalation, il est possible de préciser la nature et le nombre des espèces chimiques impliquées (solutions solides, domaines polyphasés), de mettre en évidence des transitions structurales, etc...De plus en balayant une large gamme de potentiel, il est également possible d'explorer d'autres domaines de composition inaccessibles aux méthodes de synthèse classiques.

La technique du cyclage étant par nature répétitive, l'outil informatique s'est très tôt imposé pour assurer le pilotage des accumulateurs électrochimiques. Le système informatique du Groupe de Recherches Ionique du Solide a été développé au milieu des années 80 par A. Mendiboure et C. Delmas. Nous reviendrons dans un premier temps sur l'équipement et les programmes réalisés à cette époque, puis nous décrirons l'installation et le développement d'un nouvel équipement intervenus au cours de cette thèse.

II) L'EQUIPEMENT INFORMATIQUE

L'ensemble du système informatique développé dans ce groupe repose sur un mini-ordinateur multitâche (HP1000 A900) qui permet l'exécution de programmes en temps partagé. Cet ordinateur est connecté à un ensemble de périphériques qui se répartissent en trois groupes.

- Les unités de stockage
 - 5 disques durs (300 Mo)
 - 2 lecteurs de cassettes (60 Mo)
 - lecteur de disquettes (1 Mo)

- Les unités de sortie
 - table traçante
 - table à digitaliser
 - 5 terminaux en réseau
 - imprimantes

- Les instruments
 - centrales d'acquisition HP3497, HP3498 (gèrent 70 voies batteries)
 - solartron (conductivité ionique)
 - centrale d'acquisition HP3852A (gère 10 nouvelles voies batteries)

Le pilotage des accumulateurs est fondé sur trois éléments constitutifs. Tout d'abord, des bancs électroniques, développés par A. Larroche, auxquels sont connectés les batteries, permettent à l'utilisateur de fixer la valeur de l'intensité du courant pour un cyclage donné dans une gamme allant de 500 μ A à 1 A pour les cellules nickel-cadmium. Ces bancs contiennent des relais mécaniques qui permettent d'ouvrir ou fermer le circuit et de placer l'accumulateur en charge ou en décharge, ainsi qu'une voie voltmètre qui permet d'effectuer les mesures de potentiel aux bornes de la batterie. Le second élément est la centrale d'acquisition qui contient des cartes électroniques : des cartes-relais (deux relais par voie), une carte-voltmètre et enfin une carte-multiplexer qui permet l'échantillonnage de la mesure de potentiel sur un certain nombre de canaux (1 canal par voie). L'ensemble est piloté par le HP1000 au moyen de différents logiciels. Un programme d'acquisition (ACQUI) qui est activé toutes les cinq minutes en cyclage classique, lit les paramètres entrés par l'utilisateur (programme BATT), mesure la tension, active les relais en fonction de cette mesure et des différents seuils ou sécurités fixés par l'utilisateur, et enfin stocke dans des fichiers correspondant à chaque batterie les couples temps/volts ainsi que les différents changements de statut. Chaque fichier

permet le stockage d'enregistrements sur une durée de 40 jours sans intervention extérieure. Différents programmes utilitaires permettent de calculer le temps de décharge, la capacité, l'énergie massique (TEDECH), de représenter sur écran ou sur table traçante les courbes tension/temps ou tension/taux d'intercalation (PLOT). Les Fig. 1 et 2 montrent schématiquement comment sont reliées les différentes parties du système, ainsi que les différents programmes gérant les voies de cyclage des batteries.

L'intérêt du HP1000 est bien sûr d'avoir un suivi en temps réel des différentes batteries grâce à son mode multitâche. Cet avantage est en même temps un défaut car il autorise une multiplication des programmes ayant accès aux fichiers-batteries, ce qui entraîne une saturation des bus HPIB. C'est pourquoi, afin d'augmenter encore notre potentiel de cyclage, une centrale d'acquisition autonome HP3852A a été acquise et intégrée à notre système.

III) LA CENTRALE D'ACQUISITION HP3852A

III-1) Description

Le HP3852A est une centrale d'acquisition fonctionnant sur le même principe que le HP3497. Elle présente cependant l'avantage de pouvoir être programmée de manière autonome grâce à une mémoire (1 Mo) et un microprocesseur interne, et de permettre l'exécution de ces programmes en mode pseudo-multitâche. Il va donc être possible grâce aux programmes décrits dans la partie suivante de gérer le cyclage des voies-batteries sans intervention du HP1000. Les données-résultats sont stockées toutes les cinq minutes dans la mémoire interne du HP3852A, et un transfert des données vers les disques du HP1000 est effectué automatiquement trois fois par 24 heures (et/ou à la demande de l'utilisateur), ce qui limite notablement les procédures de dialogue, et réduit donc l'encombrement au niveau des bus HPIB. Dans la configuration actuelle, le HP3852A comprend une carte-voltmètre, une carte multiplexer de 20 canaux et deux cartes-relais de 16 relais chacune. Dix "voies nickel-cadmium" sont gérées par cette nouvelle centrale, mais cette capacité pourra être à tout moment multipliée par quatre.

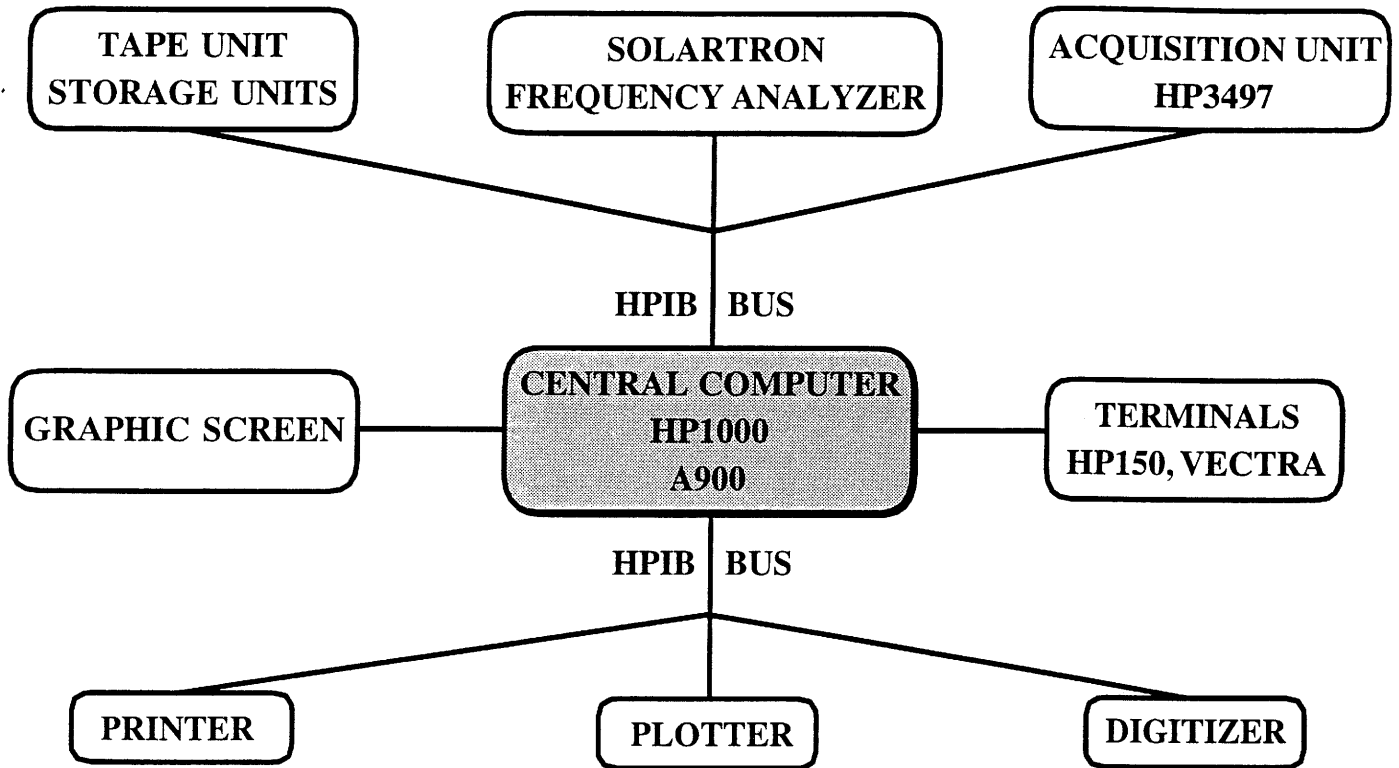


Fig. 1 Schéma général du système informatique.

*Initialization of the
cycling parameters:*

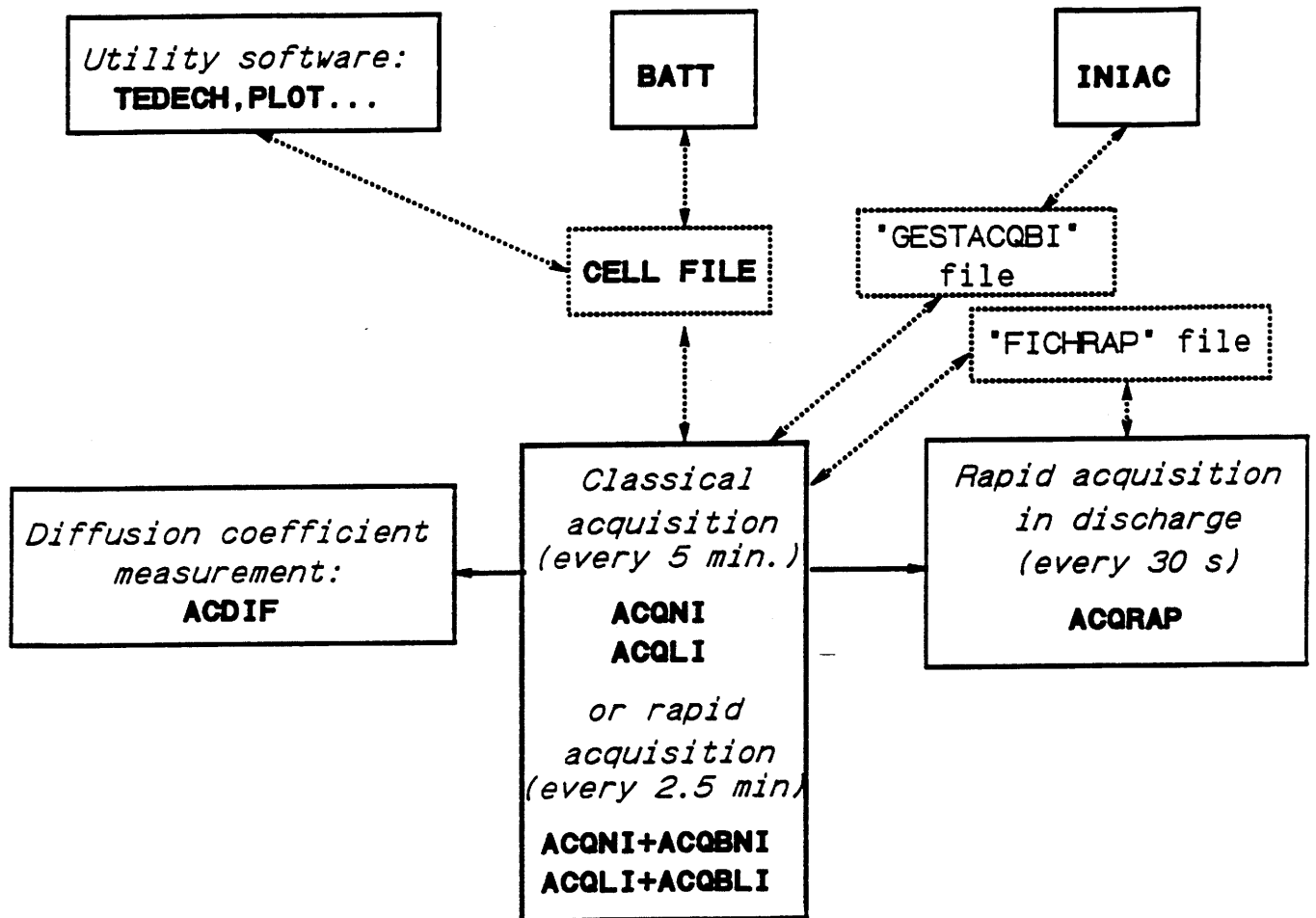


Fig. 2 Schéma des interconnexions entre les différents programmes du système informatique.

La limitation provient du nombre de cartes électroniques insérables et non de l'encombrement au niveau du HP1000.

III-2) Les programmes

Le pilotage des dix nouvelles voies par le HP3852A est géré par trois programmes et leurs satellites : un programme d'acquisition par voie **ACQ38i** ($i = 71$ à 80), un programme permettant le paramétrage du cyclage **GBATT**, et un programme de transfert des données du HP3852A vers les fichiers-batteries du HP1000 **TRFT38**. L'interconnexion de ces différents programmes est illustrée sur la Fig. 3. Leur structure ne sera pas davantage développée ici, à l'exception du programme d'acquisition dont un organigramme ainsi qu'une liste explicative des variables utilisées sont donnés en annexe.

III-3) Organigramme du programme d'acquisition

Liste des variables

- IOC : état du fichier VOIEXX ($XX = 71$ à 80 , $0 =$ voie libre, $1 =$ voie occupée, $8888 =$ acquisition arrêtée, $9999 =$ voie mise en relaxation après franchissement d'une sécurité).
- INPAS : indicateur de changement de statut de la batterie.
 - INPAS = 0, pas de changement de statut.
 - INPAS = 1, intervention extérieure au cours du cyclage.
 - INPAS = 2, arrêt de l'acquisition.
 - INPAS = 3, changement de statut programmé dans le tableau initial.
 - INPAS = 4, franchissement d'une sécurité.
 - INPAS = 5, état réel des relais différents de l'état théorique.
- FLAG : variable drapeau utilisée dans la subroutine RELAXi
- POTVAL : variable tableau stockant les mesures de potentiel.
- TIMVAL : variable-tableau stockant les mesures de temps brut.

- DELTAT : temps passé par la batterie dans un statut donné.
- TEMPS : variable-tableau stockant l'ensemble des DELTAT.
- IPO : nombre de records occupés dans la partie B du fichier VOIEXX.
- KENG : nombre de records occupés dans la partie C du fichier VOIEXX.
- NCT : statut de la voie donnant le numéro de la ligne et du tableau courant.
- NLI : numéro de la ligne courante dans le tableau.
- INTER, SINTER, INTERP : codes numériques correspondant à l'état de la batterie. (8 = arrêt, 7 = relaxation, 6 = charge, 5 = décharge)
- DCR : tableau contenant les paramètres de cyclage entrés par l'utilisateur (charge, décharge, relaxation).
- RLS3ij : statut du relais j dans le slot i (0 = ouvert, 1 = fermé).
- XAC : taux d'intercalation cumulé dans un statut donné.
- XC : taux d'intercalation courant.
- AIN : intensité du courant.
- DXH : variation horaire du taux d'intercalation.
- ITS : seuil en temps entré par l'utilisateur.
- SST : seuil en tension.
- XB : sécurité basse pour le taux d'intercalation (utilisé en charge).
- XH : sécurité haute pour le taux d'intercalation (utilisé en décharge).
- SH : sécurité haute en tension.
- SB : sécurité basse en tension
- IDXPOT : nombre d'enregistrements dans le tableau POTVAL.
- NREF : nombre de tableaux de cyclage effectués.
- NREP : sécurité pour le nombre de tableaux de cyclage effectués.

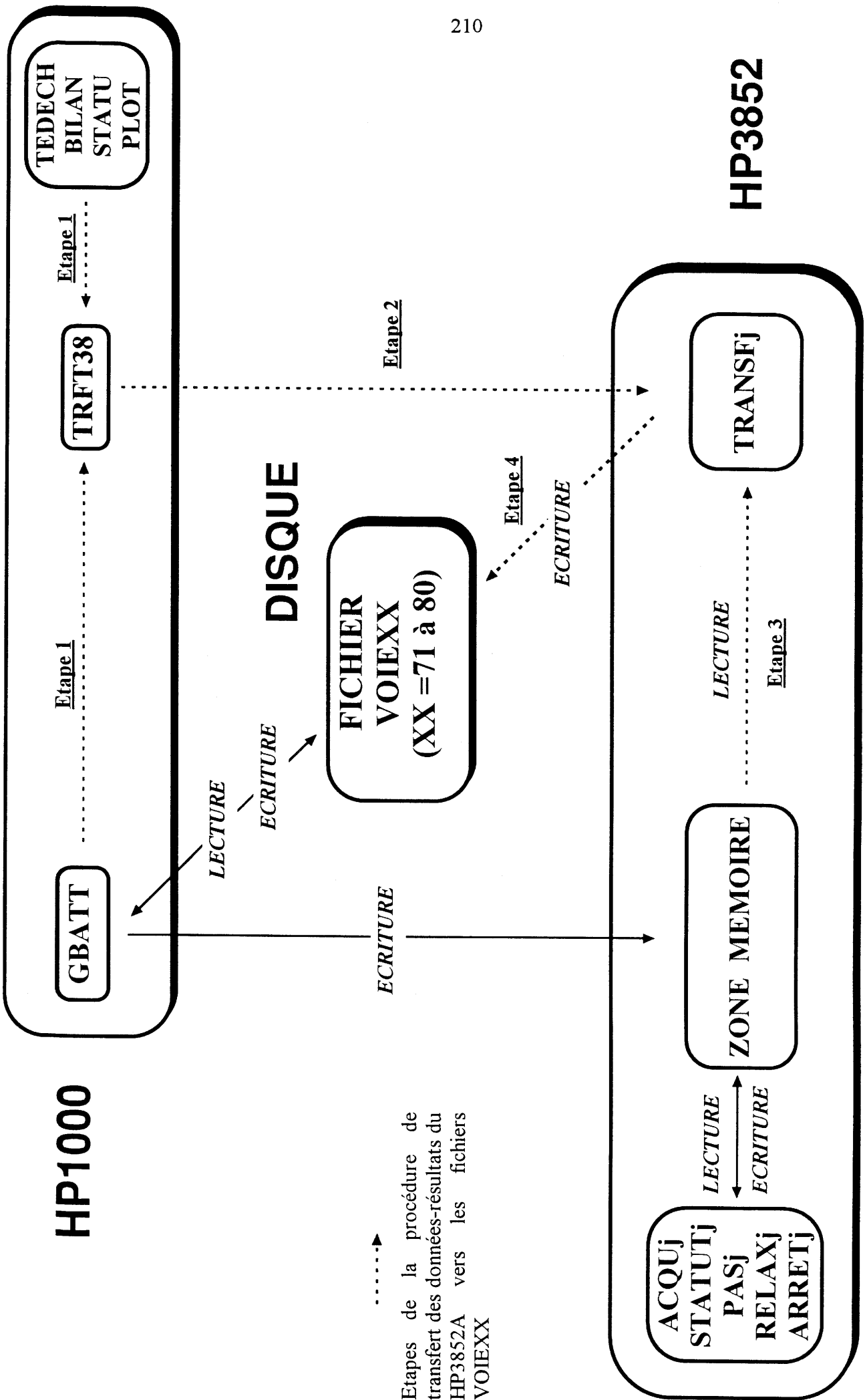
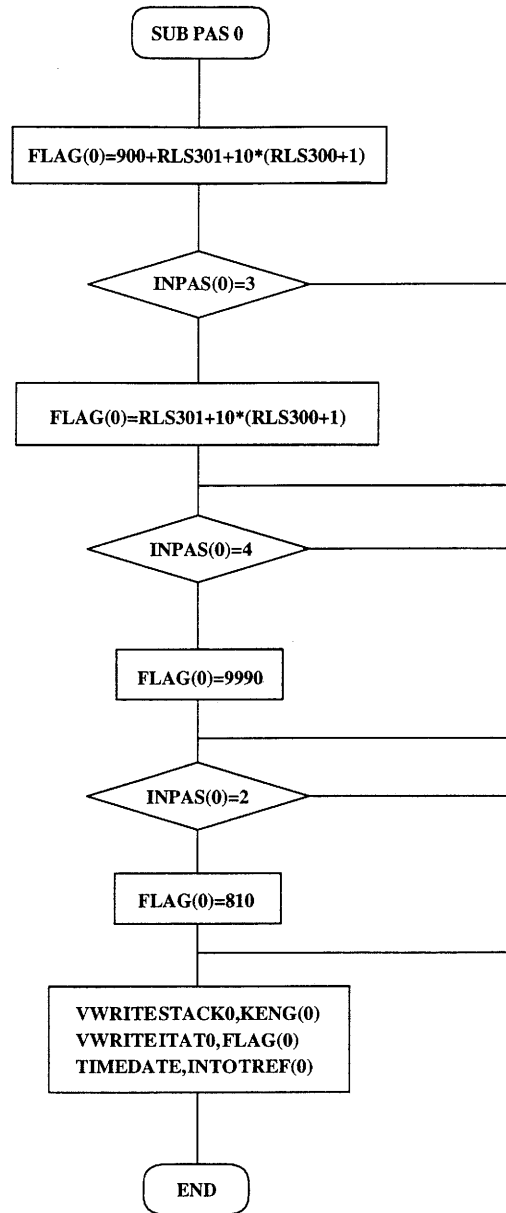
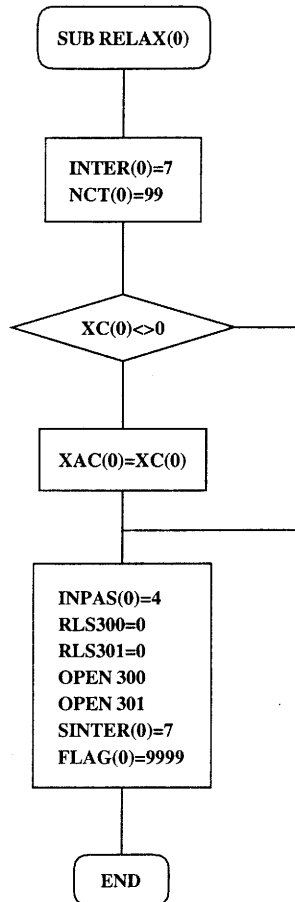
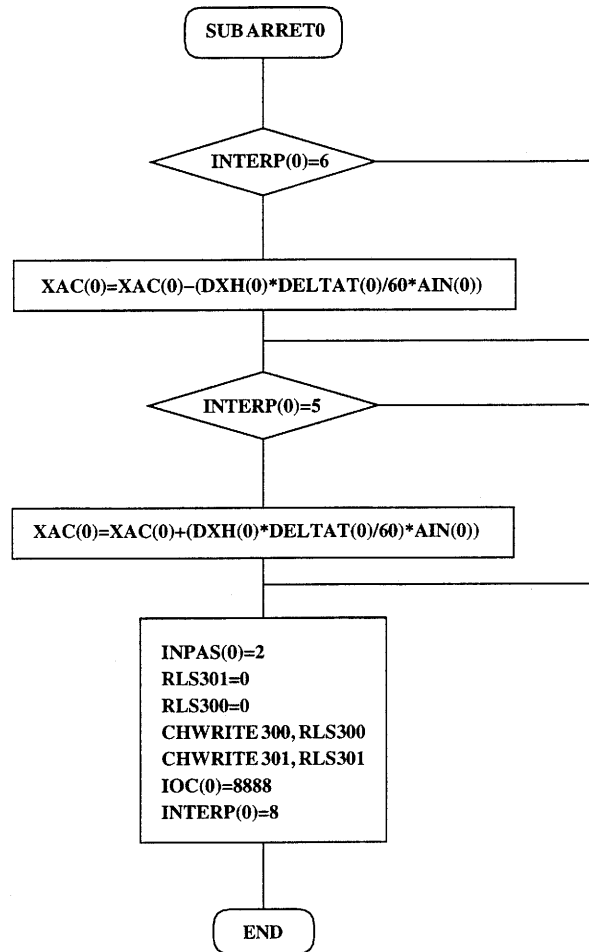
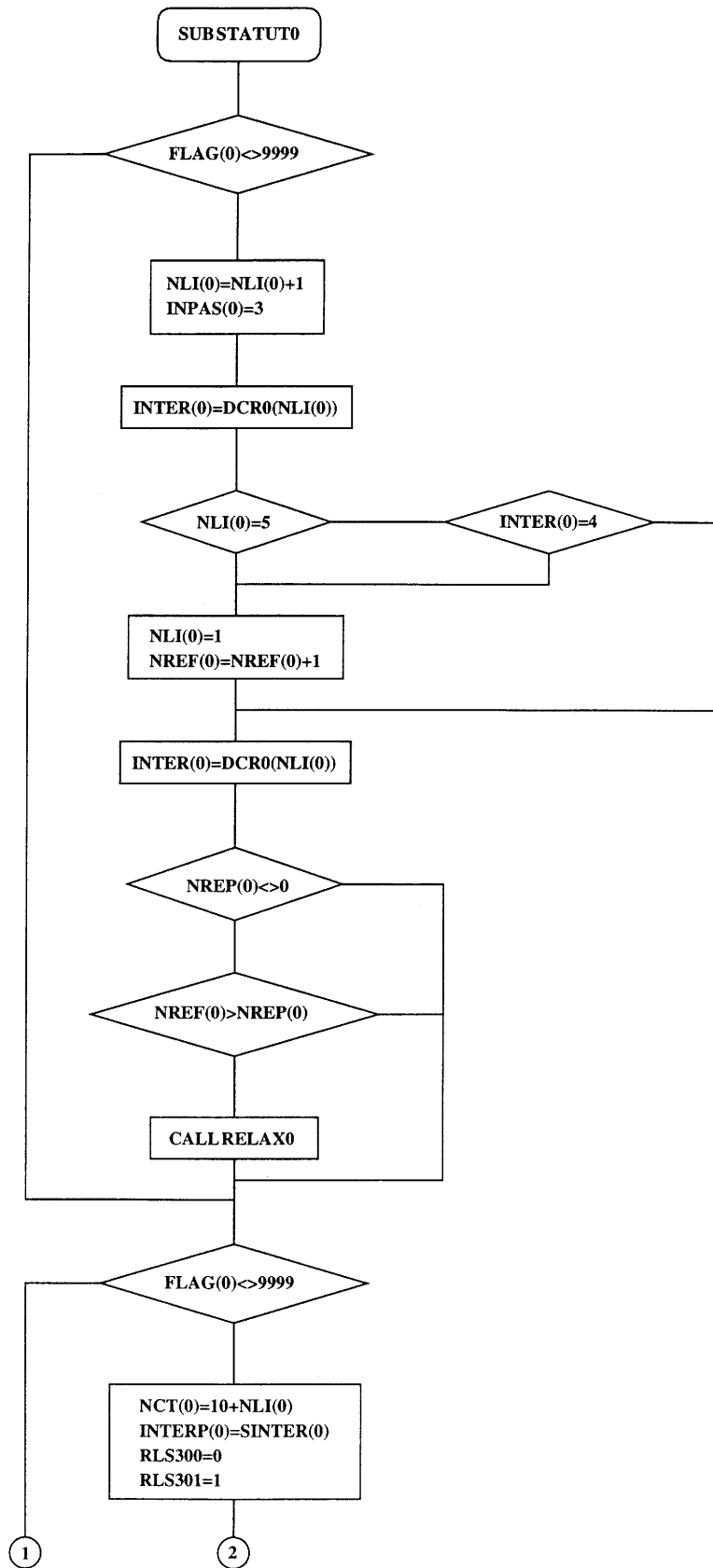


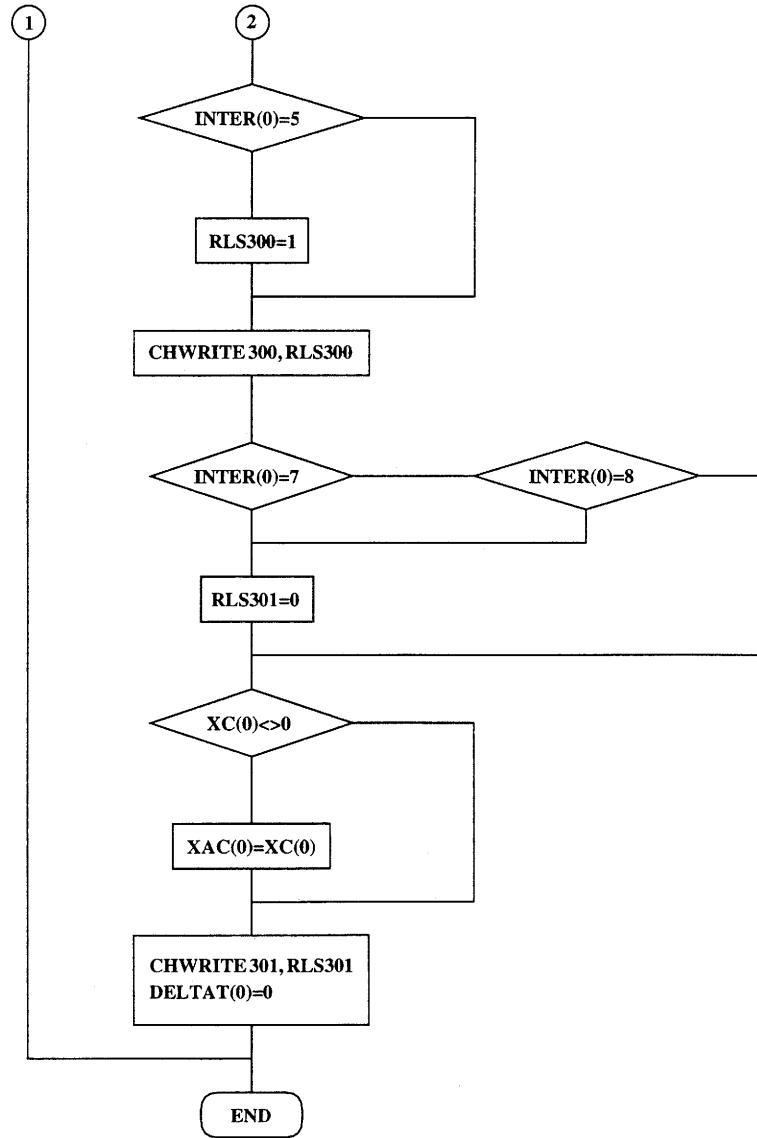
Fig. 3 Représentation schématique des différentes interconnexions entre le HP3852 et le HP1000.

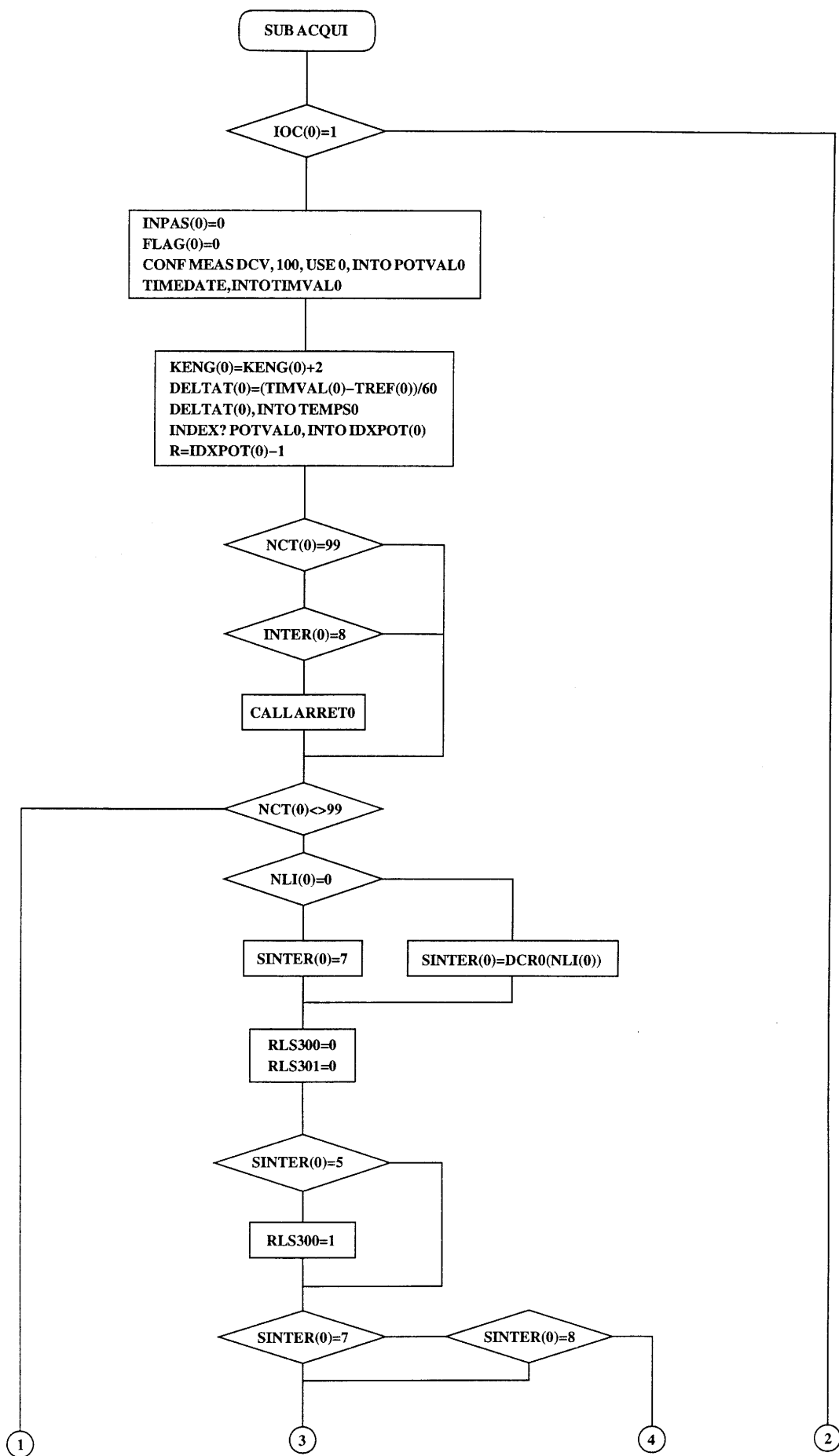


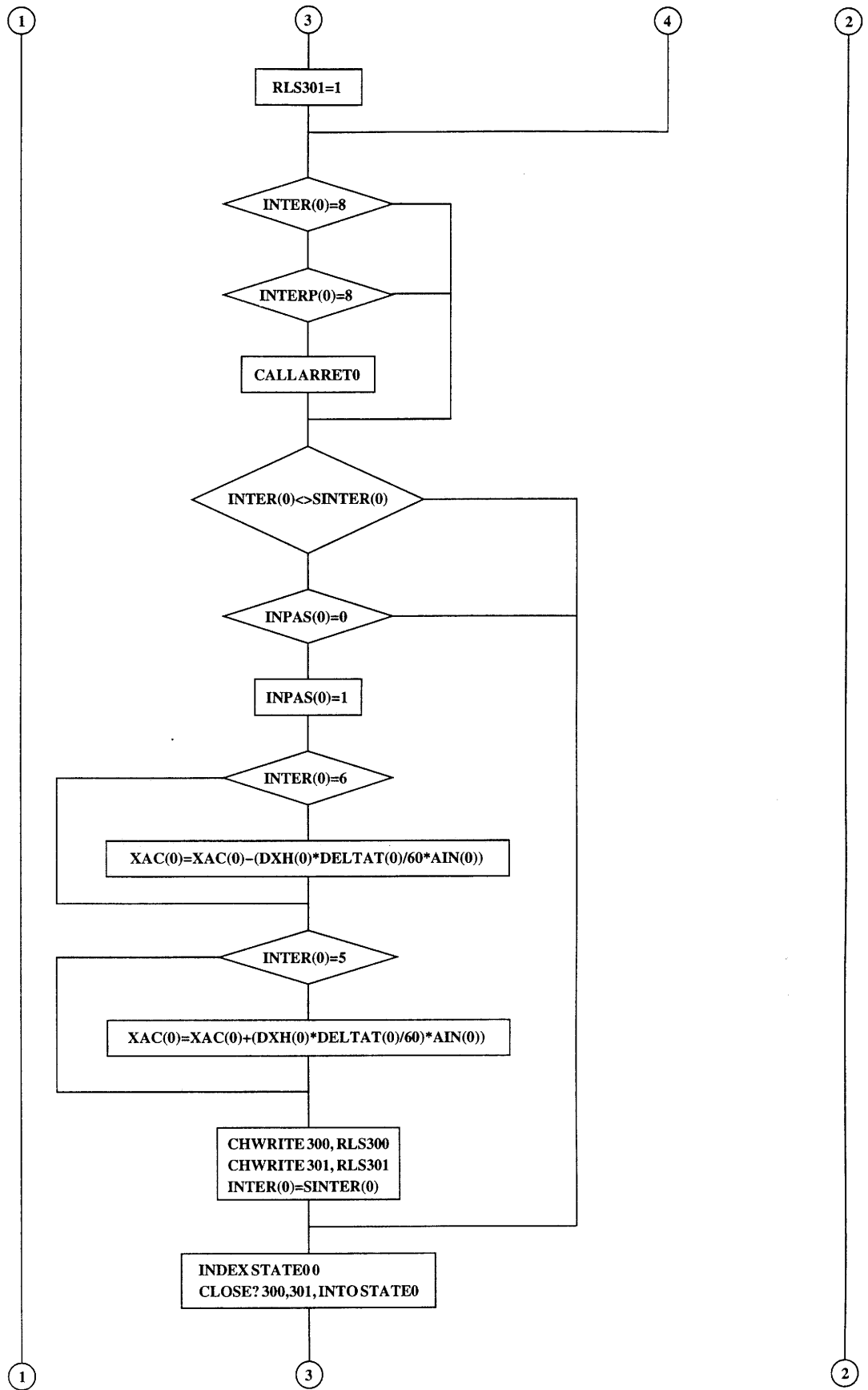






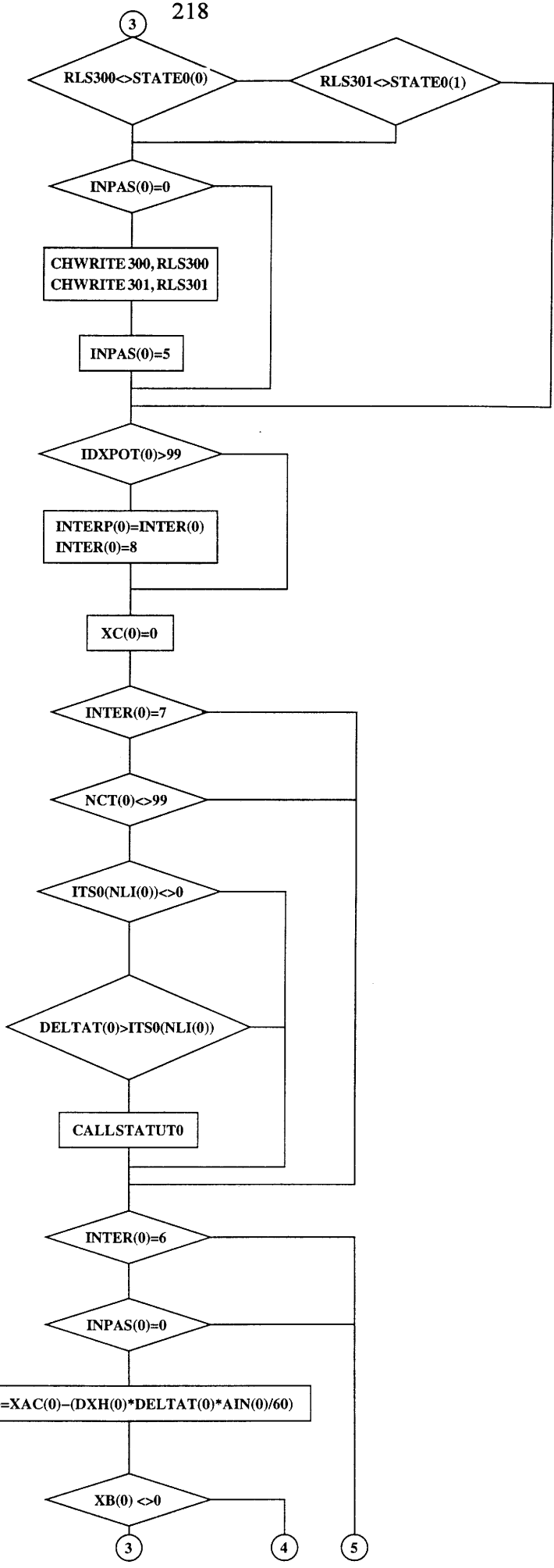






1

2



1

3

4

5

2

