



HAL
open science

Etude de nouveaux oxyhydroxydes de cobalt pouvant être utilisés comme additif conducteur électronique ajoutés à l'hydroxyde de nickel dans les accumulateurs nickel/cadmium et nickel/métal hydrure

Maurice Butel

► **To cite this version:**

Maurice Butel. Etude de nouveaux oxyhydroxydes de cobalt pouvant être utilisés comme additif conducteur électronique ajoutés à l'hydroxyde de nickel dans les accumulateurs nickel/cadmium et nickel/métal hydrure. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1998. Français. NNT: . tel-00133167

HAL Id: tel-00133167

<https://theses.hal.science/tel-00133167>

Submitted on 23 Feb 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.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR **Maurice BUTEL**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

TITRE : ETUDE DE NOUVEAUX OXYHYDROXYDES DE COBALT POUVANT ETRE UTILISES COMME ADDITIF CONDUCTEUR ELECTRONIQUE AJOUTES A L'HYDROXYDE DE NICKEL DANS LES ACCUMULATEURS NICKEL / CADMIUM ET NICKEL / METAL HYDRURE.

Soutenu le : 6 juillet 1998

Après avis de : MM. J.C. JUMAS

J.P. PEREIRA RAMOS

Directeur de recherche

Directeur de recherche

Rapporteur

Rapporteur

Devant la commission d'Examen formée de :

MM. J. ETOURNEAU

J.C. JUMAS

J.P. PEREIRA RAMOS

M. MOLTENI

C. DELMAS

Professeur

Directeur de recherche au CNRS

Directeur de recherche au CNRS

Ingenieur de recherche à la CERMEP

Directeur de recherche au CNRS

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Ce travail a été réalisé au sein du groupe Ionique du Solide. Ce groupe de recherche appartient simultanément à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), dirigé par Monsieur le Professeur **J. ETOURNEAU**, et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux (Université de Bordeaux I), dirigée par Monsieur le Professeur **H. GASPAROUX**. Qu'ils veuillent agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **J. ETOURNEAU** d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Monsieur **J.C. JUMAS**, Directeur de Recherche au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Solides, a bien voulu mobiliser de son temps et de sa compétence pour être rapporteur de ce travail et membre du jury. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Monsieur **J.P. PEREIRA RAMOS**, Directeur de Recherche au Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse organique (LECSO), me fait l'honneur d'examiner ce travail en tant que rapporteur ; qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Pendant un an, j'aurai eu le plaisir de travailler en collaboration avec Monsieur **M. MOLTENI**, Ingénieur de Recherche au Centre Européen de Recherche en Métallurgie des Poudres (CERMEP), qui m'aura fait profiter de son expérience et de ces compétences. Il a accepté de participer à ce Jury ; je l'en remercie vivement.

Monsieur **C. DELMAS**, Directeur de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, a dirigé et suivi ce travail avec beaucoup d'enthousiasme, de compétence et de rigueur. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour la formation professionnelle acquise à ses côtés au cours de cette thèse.

Je remercie également Monsieur le Professeur **A. LEVASSEUR**, co-responsable du groupe Ionique du Solide pour ses conseils amicaux et sa gentillesse.

M. MENETRIER, Ingénieur de Recherche au CNRS, m'a fait bénéficier de ces conseils avisés et de son expérience dans de nombreux domaines. Il a su notamment m'initier avec une très grande patience à l'informatique. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent également à **C. DENAGE**, Technicienne au CNRS, pour sa compétences, ses conseils amicaux et sa gentillesse. Ses qualités humaines ont contribué à maintenir un climat de bonne humeur dans le groupe Ionique du solide tout au long de ces travaux. Je lui exprime ma sincère amitié.

B. DELATOCHE a participé à ce travail avec beaucoup de sérieux et de compétence. Je le remercie chaleureusement pour sa disponibilité et sa sympathie, ainsi que pour les discussions enrichissantes que nous avons eues.

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

Qu'il me soit permis de remercier tous les chercheurs et techniciens de l'institut pour leur soutien scientifique et amical, et en particulier :

J.P. CAZORLA, A. DEMOURGUES, L. DEMOURGUES-GUERLOU, P. DORDOR, H. DUJARRIC, S. GOMA, P. GRAVEREAU, B. GUILLAUME, A. LARROCHE, E. LEBRAUD, E. MARQUESTAUT, L. RABARDEL et J. VILLOT.

Je remercie également tous mes collègues de l'Equipe Ionique du Solide, et tout particulièrement :

A. AATIQ, M. BASTERREIX, F. CAPITAIN, I. CHAUZY, L. GROGUENNEC, K.S. HAN, C. LEGER, S. LEVASSEUR, C. LOUCHET, J.P. PERES, V. PREVOST, G. PRADO, A. ROUGIER, C. TESSIER et P. VINATIER.

Sommaire

<u>INTRODUCTION GENERALE</u> -----	1
---	---

BIBLIOGRAPHIE -----	6
----------------------------	---

CHAPITRE I

SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICO - CHIMIQUE D'OXYHYDROXYDES DE COBALT PREPARES PAR CHIMIE DOUCE ET PAR PRECIPITATION

I-1) <u>INTRODUCTION</u> -----	9
---------------------------------------	---

I-2) <u>PREPARATION DES MATERIAUX PAR PRECIPITATION</u> -----	11
--	----

I-3) <u>CARACTERISATION DE LA PHASE β(III)-CoOOH PRECIPITEE</u> -----	14
---	----

I-3-1) ANALYSE CHIMIQUE-----	14
------------------------------	----

I-3-2) STABILITE THERMIQUE-----	15
---------------------------------	----

I-3-3) SIMULATION DE DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X-----	21
---	----

a) Présentation du programme de simulation DIFFaX-----	21
--	----

b) Simulation-----	22
--------------------	----

I-3-4)	AFFINEMENT STRUCTURAL DE LA STRUCTURE DE LA PHASE DE TYPE β PAR LA METHODE DE RIETVELD-----	24
I-3-4-1)	Hypothèses structurale -----	24
I-3-4-2)	Affinement -----	26
I-3-4-3)	Discussion -----	30
I-4)	<u>OBTENTION D'UN OXYHYDROXYDE DE COBALT POSSEDANT DES TAILLES DE PARTICULES TRES FAIBLES</u> -----	32
I-4-1)	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE-----	35
I-4-2)	UTILISATION D'UN OXYDANT CHIMIQUE -----	38
I-4-2-1)	Oxydation directe du précipité d'hydroxyde de cobalt-----	38
I-4-2-2)	Oxydation de l'oxyhydroxyde de cobalt -----	41
I-4-3)	RECAPITULATIF DE L'EFFET DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LA TAILLE DES PARTICULES DES OXYHYDROXYDES DE COBALT SYNTHETISES PAR PRECIPITATION DE SELS DE COBALT DANS LA SOUDE -----	43
I-5)	<u>PREPARATION DES MATERIAUX PAR CHIMIE DOUCE</u> -----	44
I-5-1)	PREPARATION DES PHASES PRECURSEURS -----	44
I-5-2)	PREPARATION DE L'OXYHYDROXYDE γ -CoOOH-----	46
I-5-3)	PREPARATION DE L'OXYHYDROXYDE β -CoOOH -----	46
I-6)	<u>CARACTERISATION DES MATERIAUX</u> -----	47
I-6-1)	CARACTERISATION DES PHASES PRECURSEURS -----	47
I-6-2)	CARACTERISATION DES OXYHYDROXYDES γ -CoOOH-----	50
I-6-2-1)	Analyse chimique-----	50
I-6-2-2)	Etude par diffraction X-----	53
I-6-2-3)	Affinement structural par la méthode de Rietveld -----	56

	a) <i>Hypothèses structurales</i> -----	57
	b) <i>Affinement</i> -----	59
	c) <i>Discussion</i> -----	66
I-6-3)	CARACTERISATION DES OXYHYDROXYDES β -CoOOH -----	67
	I-6-3-1) Analyse chimique-----	67
	I-6-3-2) Etude par diffraction X-----	69
	a) <i>Rappels des résultats de l'analyse structurale</i> <i>effectuée sur la phase précipitée</i> -----	71
	b) <i>Etude des phases hydrolysées</i> -----	71
	I-6-3-3) Simulation de diffractogrammes-----	73
	a) <i>Hypothèses structurales</i> -----	73
	b) <i>Simulation</i> -----	75
I-7)	<u>PROPRIETES ELECTRIQUES DES OXYHYDROXYDES</u> -----	79
	I-7-1) OXYHYDROXYDES γ -CoOOH-----	79
	I-7-2) OXYHYDROXYDES β (III)-CoOOH -----	83
I-8)	<u>CONCLUSION</u> -----	88
	BIBLIOGRAPHIE -----	90

CHAPITRE II

**CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES
OXYHYDROXYDES DE COBALT OBTENUS PAR CHIMIE
DOUCE ET PAR PRECIPITATION**

II-1)	<u>INTRODUCTION</u> -----	95
II-2)	<u>SIMULATION DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES OXYHYDROXYDES DE COBALT : OXYDATION ET REDUCTION CHIMIQUE DES PHASES DE TYPE γ- ET β(III)-CoOOH</u> -----	95
II-2-1)	CONDITIONS OPERATOIRES -----	96
	II-2-1-1) Réduction -----	96
	II-2-1-2) Oxydation -----	98
II-2-2)	CARACTERISATION DES MATERIAUX PAR DIFFRACTION X -----	98
	II-2-2-1) Cyclage chimique de la phase γ -CoOOH -----	98
	a) Réduction de la phase γ -CoOOH -----	98
	b) Oxydation de la phase β (III)-CoOOH ex- γ -----	100
	II-2-2-2) Oxydation et réduction des phases de type β obtenues par chimie douce et par précipitation -----	100
II-2-3)	ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRONIQUE DES PHASES OXYDEES ET REDUITES -----	101
	II-2-3-1) Cas des phases issues du cyclage chimique de la phase de type γ -----	101

II-2-3-2)	Cas des phases issues du cyclage chimique des phases de type β obtenues par chimie douce et par précipitation -----	103
II-3)	<u>CYCLAGE ELECTROCHIMIQUE DES OXYHYDROXYDES DE COBALT</u> -----	106
II-3-1)	GENERALITES -----	106
II-3-1-1)	Mise en oeuvre de l'électrode pour les cyclages galvanostatique et voltampérométrique-----	106
II-3-1-2)	Mise en oeuvre du cyclage galvanostatique -----	107
II-3-1-3)	Mise en oeuvre du cyclage voltampérométrique-----	110
II-3-2)	ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA PHASE β (III)-CoOOH -----	112
II-3-2-1)	Description des résultats -----	112
	<i>a) Cyclage galvanostatique</i> -----	112
	<i>b) Cyclage voltampérométrique</i> -----	116
	i) Description du cyclage voltampérométrique de la phase β (III)-CoOOH (précipitée) -----	116
	ii) Description du cyclage voltampérométrique de la phase β (III)-CoOOH (HNO ₃) -----	119
	iii) Description du cyclage voltampérométrique de la phase β (II)-Co(OH) ₂ -----	122
	iv) Description du cyclage voltampérométrique de la phase Co ₃ O ₄ -----	125
II-3-2-2)	Discussion -----	127
	<i>a) Cyclage entre les phases β(III)-CoOOH et β'(III)-CoOOH</i> -----	127
	<i>b) Cyclage entre les phases β(II)-Co(OH)₂ et β(III)-CoOOH</i> -----	128
	<i>c) Cas des pics situés à hauts potentiels</i> -----	128

II-3-3)	ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA PHASE γ -CoOOH-----	130
II-3-3-1)	Description des résultats -----	130
	a) <i>Cyclage galvanostatique</i> -----	130
	b) <i>Cyclage voltampérométrique</i> -----	132
II-3-3-2)	Discussion -----	136
II-3-4)	DISCUSSION GENERALE-----	139
II-4)	<u>ETUDE DE L'ADDITION DES OXYHYDROXYDES DE</u>	
	<u>COBALT A L'ELECTRODE DE NICKEL</u> -----	141
II-4-1)	GENERALITES -----	141
II-4-2)	ADDITION DE L'OXYHYDROXYDE γ -CoOOH -----	144
	II-4-2-1) Addition d'un fort taux d'oxyhydroxyde -----	144
	II-4-2-2) Optimisation de la quantité d'oxyhydroxyde γ -CoOOH ---	148
II-4-3)	ADDITION DE L'OXYHYDROXYDE β (III)-CoOOH-----	148
	II-4-3-1) Addition de la phase β (III)-CoOOH (HNO ₃)-----	148
	II-4-3-2) Addition de la phase β (III)-CoOOH (précipitée)-----	150
	II-4-3-3) Addition de la phase β (III)-CoOOH (précipitée (H ₂ O ₂)) -----	152
II-4-4)	DISCUSSION-----	154
II-5)	<u>CONCLUSION</u> -----	158
	 BIBLIOGRAPHIE -----	 160

CHAPITRE III

CARACTERISATION DU MECANISME REACTIONNEL CONDUISANT DU MONOXYDE DE COBALT A L'OXYHYDROXYDE CONDUCTEUR ELECTRONIQUE

III-1)	<u>INTRODUCTION</u> -----	161
III-2)	<u>CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE CoO</u> -----	163
III-2-1)	ETUDE DU MECANISME DE TRANSFORMATION DU MONOXYDE DE COBALT EN LA PHASE CONDUCTRICE -----	165
III-2-1-1)	Etude du mécanisme réactionnel -----	165
III-2-1-2)	Oxydation chimique de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ ex-CoO par NaClO -----	168
III-2-1-3)	Caractérisation fine des différentes phases produites lors de l'hydrolyse de CoO en milieu basique -----	170
III-2-2)	MISE EN EVIDENCE DE LA PHASE PASSIVANTE -----	172
III-2-3)	ETUDE DE LA PASSIVATION DE CoO -----	176
III-3)	<u>CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE CoO</u> -----	180
III-3-1)	MISE EN EVIDENCE DE LA PHASE ACTIVE -----	180
III-3-2)	MISE EN EVIDENCE DE LA PHASE PASSIVANTE -----	185

III-3-3) ETUDE DE L'ADDITION DE CoO A L'ELECTRODE DE NICKEL -----	187
III-3-3-1) Addition d'un fort taux de monoxyde de cobalt -----	187
a) <i>Présentation des résultats</i> -----	188
b) <i>Discussion</i> -----	188
III-3-3-2) Optimisation de la quantité de monoxyde de cobalt ajouté à l'hydroxyde de nickel et étude d'une batterie réelle utilisant un faible taux de CoO (5 % _{Co/β}) -----	191
III-4) <u>CONCLUSION</u> -----	195
 BIBLIOGRAPHIE -----	 196

CHAPITRE IV

STABILISATION DU MONOXYDE DE COBALT PAR TRAITEMENT SURFACIQUE

IV-1)	<u>INTRODUCTION</u> -----	198
IV-2)	<u>TRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE</u> -----	200
IV-3)	<u>TRAITEMENT SURFACIQUE PAR $K_2B_4O_7$</u> -----	203
IV-3-1)	PREPARATION DES MATERIAUX -----	203
IV-3-2)	CARACTERISATION PHYSICO - CHIMIQUE -----	203
IV-3-2-1)	Etude par diffraction de rayon X -----	203
IV-3-2-2)	Analyse chimique-----	205
IV-3-2-3)	Etude de la stabilisation apportée par le traitement de surface par le tétraborate de potassium-----	205
a)	<i>Analyses thermogravimétriques</i> -----	205
b)	<i>Etude de l'hydrolyse du CoO boraté dans l'eau</i> -----	209
c)	<i>Etude de l'hydrolyse du CoO boraté dans KOH</i> -----	211
IV-3-2-4)	Etude du comportement électrochimique du CoO boraté -----	213
IV-4)	<u>TRAITEMENT SURFACIQUE PAR UN OXYDE DE NICKEL</u> -----	218
IV-4-1)	PREPARATION DES MATERIAUX -----	218
IV-4-2)	CARACTERISATION PHYSICO - CHIMIQUE -----	218
IV-4-2-1)	Analyse chimique-----	218
IV-4-2-2)	Etude par diffraction des rayons X-----	219

IV-4-2-3)	Etude de la stabilisation apportée par ce traitement de surface-----	221
	a) <i>Analyses thermogravimétriques</i> -----	221
	b) <i>Etude de l'hydrolyse de la phase du type CoO (NiO) dans l'eau</i> -----	224
	c) <i>Etude de l'hydrolyse de la phase du type CoO (NiO) dans KOH</i> -----	226
V-4-2-4)	Etude du comportement électrochimique du CoO (NiO)-----	228
IV-5)	<u>CONCLUSION</u> -----	231
	BIBLIOGRAPHIE -----	233
	<u>CONCLUSION GENERALE</u> -----	235
	LEGENDES DES FIGURES -----	239
	LEGENDES DES TABLEAUX -----	253

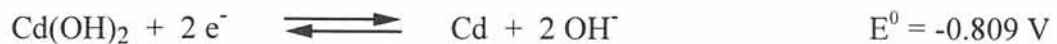
INTRODUCTION GENERALE

Depuis de nombreuses années, le stockage de l'énergie électrique s'effectue principalement à l'aide d'accumulateurs électrochimiques. Les performances élevées et la souplesse d'utilisation de tels systèmes (miniaturisation, autonomie, ...) a permis une multiplication des applications. Celles-ci s'étendent de l'aéronautique (démarrage de réacteurs d'avions, satellites) jusqu'aux applications industrielles (alimentations électriques de sécurité tel que les éclairages de secours ou les alarmes incendies) en passant par les multiples applications grand-public (téléphones portables, ordinateurs portables, outillages, caméscopes et voitures électriques). Toutes ces applications évoluent vers une réduction de volume, de poids et de coûts de fabrications. Ce souci de miniaturisation et de réduction des coûts de fabrications nécessitent une optimisation des capacités volumiques et massiques des accumulateurs [1].

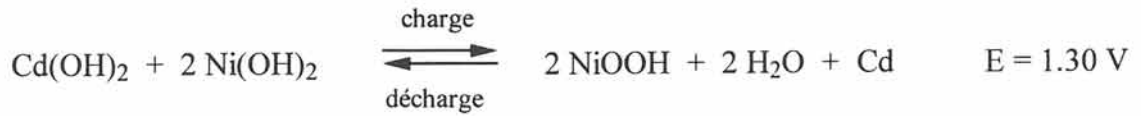
La plupart de ces applications utilisent des accumulateurs alcalins à électrode positive de nickel du type Ni // Cd, Ni // H₂ ou Ni // MH. Les accumulateurs alcalins sont plus coûteux mais plus puissants, plus capacitifs et plus robustes que les batteries au plomb. Ils sont donc utilisés pour les applications où la cyclabilité, la fiabilité et la puissance l'emportent sur le prix.

L'accumulateur Ni // Cd fonctionne selon la réaction d'oxydo-réduction entre l'hydroxyde de nickel à l'électrode positive et l'hydroxyde de cadmium à l'électrode négative, l'électrolyte utilisé étant une solution de potasse concentrée (30 à 40%).

Les réactions d'électrodes s'établissent comme suit :



La réaction globale d'un accumulateur nickel-cadmium peut donc s'écrire :



Dans ce système, l'électrode de cadmium est fiable et ne présente que peu de problèmes électrochimiques. Cependant, depuis quelques années des études sur les systèmes à hydrure métallique ont été entreprises de façon à remplacer l'accumulateur nickel-cadmium par l'accumulateur nickel-hydrure métallique. Le cadmium étant fortement toxique, les préoccupations écologiques font qu'il est devenu urgent de trouver un substitut performant à l'électrode de cadmium. En outre, le système Ni // MH permet un gain appréciable en capacités volumique et massique, ce qui permet de répondre aux exigences de miniaturisations engendrées par les applications grand-public.

Les réactions d'électrodes de l'accumulateur nickel-hydrure métallique s'établissent comme suit :



Le potentiel de la réaction d'électrode, donné précédemment pour l'électrode négative ($E^0 = -0.828 \text{ V}$), pouvant évoluer en fonction du métal M considéré, nous avons reporté le potentiel de la réaction correspondant à l'électrode d'hydrogène ($2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$). Les potentiels de réaction de ces deux électrodes négatives sont relativement proches.

La réaction globale d'un accumulateur nickel-hydrure métallique peut donc s'écrire :



Quel que soit le système (Ni // Cd, Ni //MH ou Ni // H₂), l'électrode positive est constituée d'un hydroxyde de nickel. Cette électrode d'hydroxyde de nickel, découverte par Waldeman Jünger en 1897, a fait l'objet de nombreuses études au cours de ce siècle [2-5].

La réaction à l'électrode positive est une réaction d'intercalation pendant la décharge, et de désintercalation de protons pendant la charge s'effectuant principalement entre les phases $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et $\beta(\text{III})\text{-NiOOH}$ [6]. Le cyclage électrochimique qui peut être effectué entre ces deux phases permet l'échange d'un électron par atome de nickel. Cependant, cette capacité maximale est rarement atteinte du fait de la mauvaise conduction électronique de l'hydroxyde de nickel.

L'utilisation de support poreux en nickel fritté permet un cyclage réversible de l'hydroxyde de nickel du fait de la grande surface spécifique de ce matériau. En effet, la grande porosité du support et la méthode employée pour déposer le matériau actif sur ce dernier (par imprégnation chimique ou électrochimique) permettent une collection efficace des électrons et le cyclage de chaque grain d'hydroxyde de nickel. Cette technologie est fiable et permet d'obtenir des performances élevées en puissance du fait de la très grande surface spécifique du support.

Récemment, une technologie permettant d'augmenter les performances en énergies massiques et volumiques a été développée. Cette technique utilise un feutre ou une mousse de nickel comme support, l'hydroxyde de nickel étant empâté sur ce support. Cependant, la surface spécifique de ce support étant moins grande que celui de l'électrode de nickel fritté, l'ajout d'un conducteur électronique est indispensable pour permettre le cyclage réversible de tous les grains d'hydroxyde de nickel. De ce fait, la décharge s'effectue en échangeant seulement 0.5 électron par atome de nickel si un conducteur électronique n'est pas ajouté à l'hydroxyde de nickel dans cette technologie contre 1 électron par atome de nickel pour une réaction complète. L'addition d'un conducteur électronique permet d'améliorer ce rendement.

La solution retenue pour améliorer cette conductivité a été d'ajouter du graphite mais celui-ci en se transformant en carbonate (CO_3^{2-}) au cours des cyclages, le fonctionnement de l'électrode est altéré. Actuellement, les fabricants d'accumulateurs ont fréquemment recours à l'addition de faibles quantités de cobalt (5-10%) pour

améliorer les performances de l'électrode de nickel. De nombreux auteurs rapportent que l'ajout de cobalt permet d'améliorer les performances de l'électrode de nickel en améliorant la conduction électronique au sein de l'électrode positive [7-12]. Ces travaux, ainsi que la majorité des brevets déposés dans les années 80 par les fabricants de batteries mettent en évidence l'influence du cobalt comme conducteur électronique à la surface des grains d'hydroxydes de nickel [13, 14]. Selon Oshitani et al, quelle que soit la façon dont le cobalt est incorporé à l'électrode de nickel (Co, CoO ou $\text{Co}(\text{OH})_2$), la phase cobaltée initiale se transformerait en un oxyhydroxyde conducteur [7, 8]. Selon lui, en plus d'un rôle de conducteur électronique, ce matériau permettrait d'améliorer la conduction des protons en formant un matériau mixte contenant du nickel et du cobalt à la périphérie du grain d'hydroxyde de nickel [15, 16]. Ce dernier point est également évoqué par R.D. Armstrong et al qui suggère que le cobalt puisse avoir un effet de surface sur les grains d'hydroxyde de nickel [17]. Pour Yasuda et al, l'oxyhydroxyde de cobalt formé deviendrait conducteur en subissant une oxydation irréversible au cours de la première charge. Selon lui, ces phases cobaltées permettrait d'éviter la diminution de la surface active de l'hydroxyde de nickel en inhibant la recristallisation de ce dernier en milieu potassique [18, 19].

Le rôle réel joué par le cobalt demeure flou, aucune étude fondamentale des différentes espèces chimiques et des mécanismes impliqués n'ayant été réalisée jusqu'à ce jour. Le travail que nous présentons est donc consacré à l'étude des différentes espèces chimiques et des mécanismes impliqués lors de l'utilisation d'un oxyde de cobalt du type CoO. Ce travail complète les études préliminaires qui ont été réalisées par L. Gautier [20]. Après avoir mis en évidence le phénomène de démixtion du cobalt dans les hydroxydes mixtes de nickel et de cobalt, il a montré que la phase cobaltée ainsi formée permettait d'assurer une conduction électronique efficace au sein de l'électrode de nickel.

La première partie est relative à l'étude structurale de différents oxyhydroxydes de cobalt. Ces matériaux ont été synthétisés à l'aide de différentes techniques. La technique de synthèse par précipitation a permis la synthèse et la caractérisation de la phase du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$. La transposition de la technique de synthèse par chimie douce, utilisée avec succès pour les phases nickelées a également permis l'obtention de la phase du type $\gamma\text{-CoOOH}$ [21-25]. La mise au point de la technique de synthèse par précipitation des

oxyhydroxydes de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, présentée également dans la première partie, a permis l'optimisation des tailles de particules de la phase conductrice.

L'étude du comportement électrochimique des oxyhydroxydes de cobalt est présentée au second chapitre. Cependant, ces matériaux ne permettent pas une bonne compréhension du comportement électrochimique d'une batterie réelle, l'additif conducteur électronique se transformant en la phase conductrice au sein de l'électrode. Le troisième chapitre concerne donc la compréhension des mécanismes réactionnels se produisant lors de l'ajout à l'hydroxyde de nickel d'un oxyde de cobalt du type CoO . Enfin, le quatrième chapitre est consacré à l'optimisation des performances électrochimiques de l'oxyde de Cobalt.

<p style="text-align: center;">BIBLIOGRAPHIE INTRODUCTION GENERALE</p>
--

- (1) J.F. FAUVARQUE
« Les générateurs électrochimiques », L'actualité chimique, Janvier-Février 1992.
- (2) W. JÜNGNER
Swedish Patents 8558 (1897), 10177 (1899), 11132 (1902).
- (3) T.A. EDISON
German Patent 1517290 (1901).
- (4) T.A. EDISON
US Patents 678722 (1901) et 692507 (1902).
- (5) G. PFLEIDER, F. SPOUND, P. GMELIN and K. ACKERMANN
German Patent 491498 (1928).
- (6) H. BODE, K. DEHMET and J. WITTE
Electrochim. Acta, 11 (8) (1966) 1079.
- (7) M. OSHITANI, K. TAKASHIMA and Y. MATSUMARA
« proceedings of the Symposium on Nickel Hydroxyde Electrode », D.A. Corrigan and A.H. Zimmerman Eds, Hollywood U.S.A. (1990) 197.
- (8) M. OSHITANI, M. WATADA, T. TANAKA and T. IIDA
« Development of a High-Energy-Density Cadmium-Free Nickel Metal Hydride Battery », Yuasa Corporation and Tanaka Chemical Corporation, Osaka, Japan (1994).

- (9) P.R. HERMAN, S. LERNER and M.N. SEIGER
NASA Technical Report, TR-71128 (1966).
- (10) D.W. MAJER and R.L. BEAUCHAMP
« The Electrochemical Society Extended Abstracts », Fall Meeting, Cleveland, Ohio
(1971).
- (11) H.H. KROGER
Air Force Technical Report, AFAPL-TR-71-21 (1971).
- (12) D.F. PICKETT and J.T. MALOY
J. Electrochem. Soc., 125 (7) (1978) 1026.
- (13) M. OSHITANI
Japanese Patent JP 62 222 566 (1987).
- (14) M. OSHITANI
European Patent EP 89 30 3952 (1989).
- (15) M. OSHITANI, Y. SASAKI and K. TAKASHIMA
J. Power Sources, 12 (1984) 219.
- (16) M. OSHITANI, H. YUFU, K. TAKASHIMA and Y. MATSUMARU
J. Electrochem. Soc., 136 (6) (1989) 1590.
- (17) R.D. ARMSTRONG, G.W.D. BRIGGS and E.A. CHARLES
J. of Applied Electrochem., 18 (1988) 215.
- (18) H. YASUDA, K. IWAI and G. TAKESHIMA
G.S. News, 36 (1977) 31.
- (19) H. YASUDA, K. IWAI and G. TAKESHIMA
G.S. News, 37 (1978) 18.

- (20) L. GAUTIER
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1995).
- (21) J.J. BRACONNIER
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1984).
- (22) Y. BORTHOMIEU
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1990).
- (23) C. DELMAS, Y. BORTHOMIEU, C. FAURE, A. DELAHAYE and M. FIGLARZ
Solid State Ionics, 32/33 (1989) 104.
- (24) L. DEMOURGUE-GUERLOU, J.J. BRACONNIER and C. DELMAS
J. of Solid State Chem., 104 (1993) 359.
- (25) C. DELMAS and Y. BORTHOMIEU
J. of Solid State Chem., 104 (1993) 345.

the 1990s, the number of publications on the topic has increased steadily, and the number of authors has increased from 1 to 10.

There are a number of reasons for this increase. First, the topic has become more relevant to a wider range of researchers and practitioners. Second, the topic has become more complex, and there is a need for more research to understand the underlying mechanisms. Third, there is a growing interest in the topic among the general public, and this has led to more funding and more research.

There are a number of challenges facing researchers in this field. First, there is a need for more rigorous research methods. Second, there is a need for more interdisciplinary research. Third, there is a need for more communication between researchers and practitioners.

There are a number of opportunities for researchers in this field. First, there is a need for more research on the underlying mechanisms. Second, there is a need for more research on the impact of the topic on society. Third, there is a need for more research on the development of interventions.

There are a number of key areas for future research. First, there is a need for more research on the underlying mechanisms. Second, there is a need for more research on the impact of the topic on society. Third, there is a need for more research on the development of interventions.

There are a number of key findings from the literature. First, there is a need for more rigorous research methods. Second, there is a need for more interdisciplinary research. Third, there is a need for more communication between researchers and practitioners.

There are a number of key findings from the literature. First, there is a need for more rigorous research methods. Second, there is a need for more interdisciplinary research. Third, there is a need for more communication between researchers and practitioners.

There are a number of key findings from the literature. First, there is a need for more rigorous research methods. Second, there is a need for more interdisciplinary research. Third, there is a need for more communication between researchers and practitioners.

There are a number of key findings from the literature. First, there is a need for more rigorous research methods. Second, there is a need for more interdisciplinary research. Third, there is a need for more communication between researchers and practitioners.

There are a number of key findings from the literature. First, there is a need for more rigorous research methods. Second, there is a need for more interdisciplinary research. Third, there is a need for more communication between researchers and practitioners.

There are a number of key findings from the literature. First, there is a need for more rigorous research methods. Second, there is a need for more interdisciplinary research. Third, there is a need for more communication between researchers and practitioners.

There are a number of key findings from the literature. First, there is a need for more rigorous research methods. Second, there is a need for more interdisciplinary research. Third, there is a need for more communication between researchers and practitioners.

CHAPITRE I
SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICO -
CHIMIQUE D'OXYHYDROXYDES DE COBALT
PREPARES PAR CHIMIE DOUCE ET PAR
PRECIPITATION

I-1) INTRODUCTION

Actuellement, les fabricants d'accumulateurs ajoutent à l'hydroxyde de nickel une phase cobaltée (cobalt métallique et / ou oxydes de cobalt et / ou hydroxydes de cobalt). Après être passé en solution, le cobalt précipite sur le matériau actif en formant un oxyhydroxyde ayant une forte conductivité [1, 2]. Cette phase accroît la surface de matériau actif en contact avec le collecteur et donc facilite les transferts électroniques [3-5].

De toutes les phases cobaltées mentionnées dans les publications, seule la phase β -CoOOH est observée dans les électrodes positives d'accumulateurs nickel-cadmium après cyclage [5-9]. Cette phase contenant du cobalt trivalent à l'état Low Spin (t_2^6, e^0) devrait être stoechiométrique et donc isolante. Seuls des oxyhydroxydes contenant du cobalt tétravalent à l'état Low Spin (t_2^5, e^0) pourraient correspondre aux phases conductrices décrites dans la littérature. La plupart des travaux précédents ont été réalisés sur des matériaux obtenus sous forme de films minces par électrodéposition. Cette technique de synthèse ne permettant pas une caractérisation aisée des matériaux synthétisés, il a été nécessaire d'utiliser une méthode de préparation différente permettant de disposer de matériaux mieux cristallisés.

Au cours du cyclage électrochimique, l'oxydation d'une partie du cobalt trivalent contenu dans la phase β -CoOOH en cobalt tétravalent permettrait l'obtention d'une phase conductrice. Dans un premier temps, la phase β -CoOOH, mentionnée dans la littérature, a été synthétisée par précipitation, puis sa structure a été étudiée par la méthode de Rietveld. De plus, pour permettre la compréhension de l'amélioration

apportée par ces phases cobaltées et permettre la simulation du comportement des accumulateurs industriels utilisant des phases cobaltées, l'optimisation des conditions opératoires de la précipitation a été effectuée. Cette optimisation des conditions de synthèses des oxyhydroxydes de cobalt a permis la synthèse de petites particules très réactives.

Les phases cobaltées responsables de la conduction électronique dans l'électrode positive de l'accumulateur nickel-cadmium pourraient également être isotypes des phases de type γ -« NiOOH » qui ont été précédemment étudiées au laboratoire [10-14]. Celles-ci, préparées à partir de NaNiO_2 par hydrolyse oxydante ont un degré d'oxydation moyen du nickel voisin de 3,5 [15]. Si la phase β -CoOOH peut être aisément synthétisée par précipitation des sels de cobalt dans la soude, la phase de type γ -« CoOOH » n'a jamais pu être obtenue par précipitation. La transposition de la technique de synthèse par chimie douce aux cobaltates de sodium ou de potassium permettra d'obtenir une phase de type γ -« CoOOH », similaire à celle obtenue pour le nickel et comportant du cobalt au degré d'oxydation IV.

Deux types d'oxyhydroxydes ont été étudiés : les phases γ -CoOOH et β -CoOOH. Ces matériaux ont été synthétisés par chimie douce à partir de précurseurs bien cristallisés, puis caractérisés sur le plan structural et de la formulation chimique.

L'étude des propriétés électriques des oxyhydroxydes préparés par précipitation et par chimie douce démontre que pour certaines compositions ces matériaux peuvent effectivement être utilisés comme conducteur électronique dans l'électrode de nickel.

I-2) PREPARATION DES MATERIAUX PAR PRECIPITATION

L'addition d'une solution basique à une solution de sels de cobalt conduit à la formation d'un précipité de couleur bleu correspondant à la phase hydratée $\alpha\text{-Co(OH)}_2, z\text{H}_2\text{O}$. Cette phase étant instable, elle se décompose en quelques minutes en la phase non hydratée de couleur rose correspondant à l'hydroxyde $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$. En présence d'oxygène, cette phase s'oxyde spontanément en l'oxyhydroxyde de cobalt de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ [16-18].

Deux étapes peuvent donc être distinguées : la première permet l'obtention de l'hydroxyde $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$ (étape de précipitation) tandis que la seconde permet l'obtention de l'oxyhydroxyde de cobalt par oxydation de l'hydroxyde (étape de mûrissement). Cette dernière étape permet également l'amélioration de la cristallisation et la croissance des particules.

La Fig. A-1 représente l'évolution du pH en fonction du rapport du nombre de moles de soude ajouté sur celui des ions cobalt contenus initialement dans la solution. Comme le montre cette figure, la précipitation s'effectue à partir d'un pH égal à 8. Après un mûrissement de 2 heures effectué sous air, le précipité a été récupéré, lavé et séché. Son diagramme de diffraction X, représenté à la Fig. A-2, montre un mélange de deux phases : l'hydroxyde $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$ issu de la précipitation et l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ résultant de l'oxydation de ce dernier par l'oxygène de l'air. En effet, en présence d'air l'oxydation de l'hydroxyde de cobalt est inévitable mais cette réaction est relativement lente à température ambiante.

La durée nécessaire pour oxyder totalement l'hydroxyde à température ambiante est variable : elle dépend de la quantité de réactifs utilisés et surtout de la surface de solution en contact avec l'air. D'une manière générale, plus le rapport de la surface de solution en contact avec l'air sur le volume de la solution est élevé et plus la réaction sera rapide. Pour envisager la synthèse de particules de faibles tailles, il est nécessaire de maîtriser la durée de précipitation et de faire en sorte qu'elle soit la plus faible possible. La cinétique de la réaction d'oxydation de l'hydroxyde précipité peut être augmentée en faisant intervenir la température ou un oxydant chimique. Comme nous le montrerons par

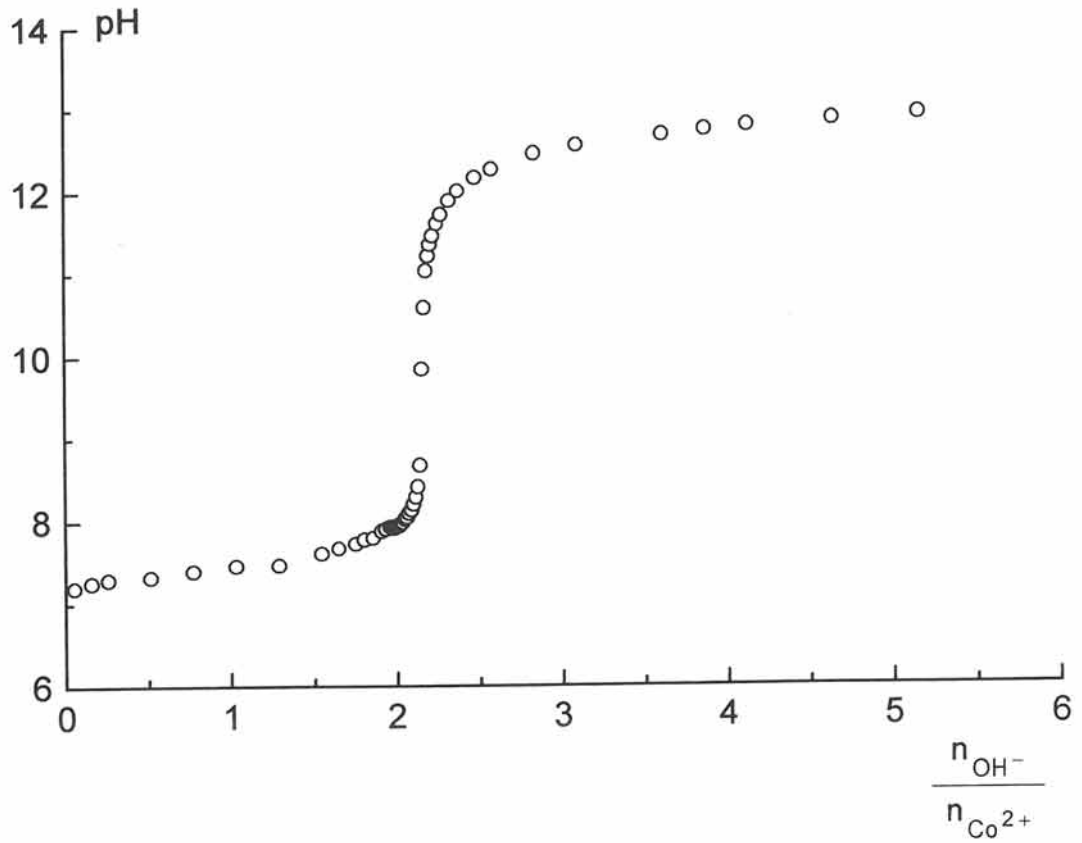


Fig. A-1 Evolution du pH en fonction du rapport du nombre de mole de soude ajouté sur le nombre de moles d'ions cobalt contenus initialement dans la solution de nitrate de cobalt lors de la précipitation de Co(OH)_2 .

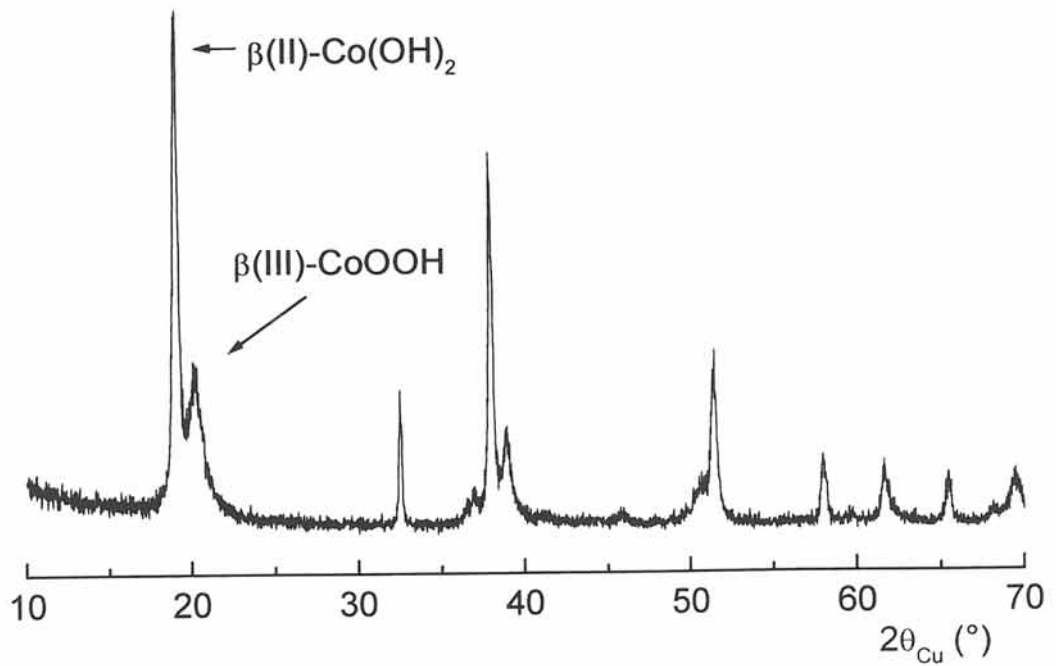


Fig. A-2 Diagramme de diffraction X du précipité récupéré à l'issue de la pH-métrie.

la suite (§-I-4-2), l'utilisation des oxydants NaClO et H_2O_2 permet l'optimisation des conditions opératoires et la synthèse de fines particules d'oxyhydroxyde de cobalt.

Afin d'obtenir des matériaux homogènes du point de vue taille de particules, les différentes précipitations ont été effectuées à un pH constant égal à 14. Pour cela, le nitrate de cobalt a été dissous dans de l'eau distillée (10 g/l de cobalt métal) puis cette solution a été ajoutée assez rapidement à une solution de soude (2 M) légèrement en excès (10 %) (durée variable comprise entre 2 et 5 minutes). Durant cette étude, seule l'étape correspondant au mûrissement a été modifiée. De ce fait, nous ne mentionnerons que les durées correspondant au mûrissement. Au cours du mûrissement, l'hydroxyde précipité a été oxydé par l'oxygène de l'air ou par différents oxydants chimiques (NaClO ou H_2O_2) avant d'être récupéré par centrifugation puis lavé et séché à 60 °C. Les différentes synthèses effectuées au cours de cette étude ont permis la récupération d'une quantité variable d'oxyhydroxyde de cobalt (entre 1 et 30 g). De façon à clarifier les discussions ultérieures, les hydroxydes précipités et oxydés par l'oxygène de l'air, par NaClO et par H_2O_2 seront respectivement appelés $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipité), $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipité (NaClO)) et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipité (H_2O_2)).

I-3) CARACTERISATION DE LA PHASE β (III)-CoOOH PRECIPITEE

I-3-1) ANALYSE CHIMIQUE

Les différentes phases β (III)-CoOOH obtenues par précipitation ont été analysées par spectrométrie d'absorption atomique au Laboratoire d'Analyse Élémentaire du CNRS à Vernaison. Le taux moyen de cobalt présent dans ces différentes phases varie de 58 à 61 %. Le dosage des taux de sodium et de proton a également été effectué. Selon l'efficacité du rinçage, le taux de sodium est compris entre 0.05 et 0.2 %. En ce qui concerne le taux de proton, il est compris entre 1.2 et 1.4 %. Les taux de cobalt et de proton diffèrent très peu des valeurs théoriques déterminées pour la formulation CoOOH (%Co = 64 % et %H = 1.1), la légère différence pouvant s'expliquer par la présence d'un faible taux de sodium et par celle d'eau absorbée dans l'échantillon. Les valeurs du degré d'oxydation moyen du cobalt présent dans les différentes phases précipitées déterminées par dosages iodométriques sont reportées dans le Tableau A-I.

Tableau A-I

Degré d'oxydation moyen du cobalt présent dans les différentes phases β (III)-CoOOH obtenues par précipitation.

β(III)-CoOOH	Degré d'oxydation moyen
Oxydation par O₂ T = 25, 50 ou 80 °C	2.95-3.00
Oxydation par H₂O₂ T = 25 °C	2.95-3.00
Oxydation par NaClO T = 25 °C	3.03-3.10

Comme le montre le Tableau A-I, le degré d'oxydation moyen du cobalt diffère très peu d'une phase à l'autre. Pour la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipité (NaClO)), le degré d'oxydation moyen du cobalt supérieur à trois est dû à la présence d'ions cobalt tétravalent dans cette phase. Comme nous le montrerons par la suite, la présence d'ions cobalt tétravalent dans cette phase permet d'envisager l'existence d'un matériau conducteur électronique.

En ce qui concerne les deux autres phases, deux hypothèses peuvent être évoquées pour expliquer l'existence d'un degré d'oxydation moyen du cobalt très légèrement inférieur à 3. Cette faible différence pourrait être dû à l'incertitude de mesure, la détermination du degré d'oxydation nécessitant le dosage du taux de cobalt puis celui du degré d'oxydation. Comme nous le montrerons par la suite, l'oxydation de l'hydroxyde précipité s'accompagne de la formation d'une faible quantité de phase du type Co_3O_4 . La faible différence du degré d'oxydation pourrait donc résulter de la présence de cet oxyde dans le matériau récupéré après précipitation, le degré d'oxydation moyen du cobalt dans la phase de type Co_3O_4 étant égal à 2.66.

Enfin, selon les conditions opératoires (durées d'oxydation en particulier), de petites fluctuations de composition peuvent être observées. Du fait de la présence, en quantité variable de la phase de type Co_3O_4 , nous n'avons pas pu déterminer la formule chimique des oxyhydroxydes de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenus par précipitation.

I-3-2) STABILITE THERMIQUE

Comme nous le montrerons dans le second chapitre, l'étude de la synthèse de fines particules d'oxyhydroxyde de cobalt permet de préparer des matériaux ayant une grande activité électrochimique. Cependant, la caractérisation des oxyhydroxydes de cobalt serait incomplète sans l'étude structurale de ces phases. En utilisant une méthode basée sur l'analyse quantitative de l'intensité des pics de diffraction X, R.G. Delaplane a étudié la structure de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ [19]. Avec l'hypothèse structurale utilisée (système rhomboédrique (S.G. $R\bar{3}m$)), la valeur des paramètres structuraux a permis la détermination des distances interatomiques. Celles-ci sont en bon accord avec celles obtenues par mesures infra-rouge [20-24]. Cependant, à cause de la largeur irrégulière

des raies et de l'irrégularité du fond continu, il a obtenu des paramètres de reliabilité relativement élevés, qui le conduisent à considérer son étude comme non satisfaisante.

L'étude structurale de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ nécessite l'utilisation d'une phase bien cristallisée. La recristallisation hydrothermale de la phase précipitée à une température inférieure à la température de décomposition de l'oxyhydroxyde permettra d'y parvenir. Nous avons donc étudié la stabilité thermique de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ afin de déterminer la température optimale de la recristallisation.

La courbe d'analyse thermogravimétrique de l'oxyhydroxyde de cobalt précipité, représenté sur la Fig. A-3, présente deux pertes de masse. La première, correspondant à une perte de 1 % entre 25 et 100 °C, est causée par l'élimination de l'eau absorbée. La seconde, qui s'effectue entre 200 et 250 °C, représente une perte de 13 % de la masse initiale. Cette valeur est en bon accord avec la perte théorique de 12.7 % calculée dans l'hypothèse de la décomposition de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ en l'oxyde Co_3O_4 [25].

La Fig. A-4, représentant le diagramme de diffraction X du matériau récupéré après l'analyse thermogravimétrique effectuée jusqu'à 400 °C, confirme l'obtention de l'oxyde de cobalt du type Co_3O_4 .

Le palier, précédant la transformation de l'oxyhydroxyde et situé entre 100 et 150 °C, présente une très légère pente signifiant que la transformation de CoOOH en Co_3O_4 débute à une température bien inférieure à celle correspondant à la perte de 13 %. Ce résultat confirme les études effectuées par M. Figlarz [17, 18]. De ce fait, pour éviter une transformation totale de l'oxyhydroxyde, la recristallisation hydrothermale de l'oxyhydroxyde de cobalt devra être effectuée à une température inférieure ou égale à 150 °C. Cette température permet de réaliser un compromis entre la recristallisation de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et la formation d'une très faible quantité de Co_3O_4 .

Cette réaction consiste à mettre en suspension l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ dans une solution de potasse concentrée (5 M) de façon à ce que les grains de cette phase puissent croître grâce au phénomène de dissolution-reprécipitation. En effet, comme nous le montrerons par la suite, l'augmentation de la température permet l'augmentation de la taille des cristallites. De ce fait, plus la température sera élevée et plus les particules

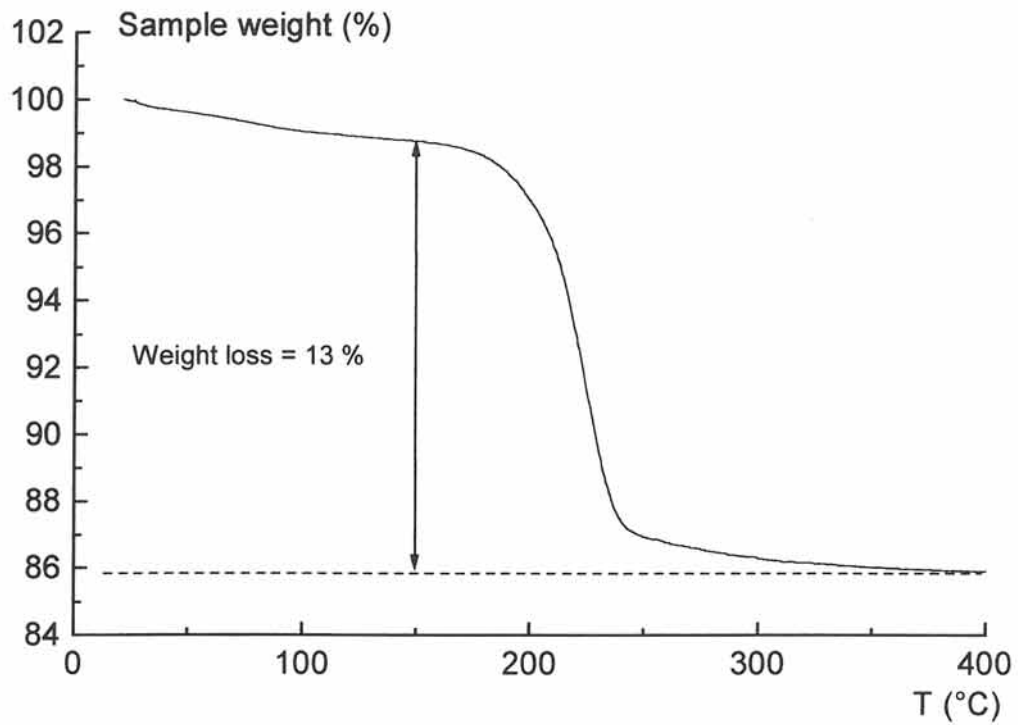


Fig. A-3 Courbe d'analyse thermogravimétrique de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue par précipitation à température ambiante.

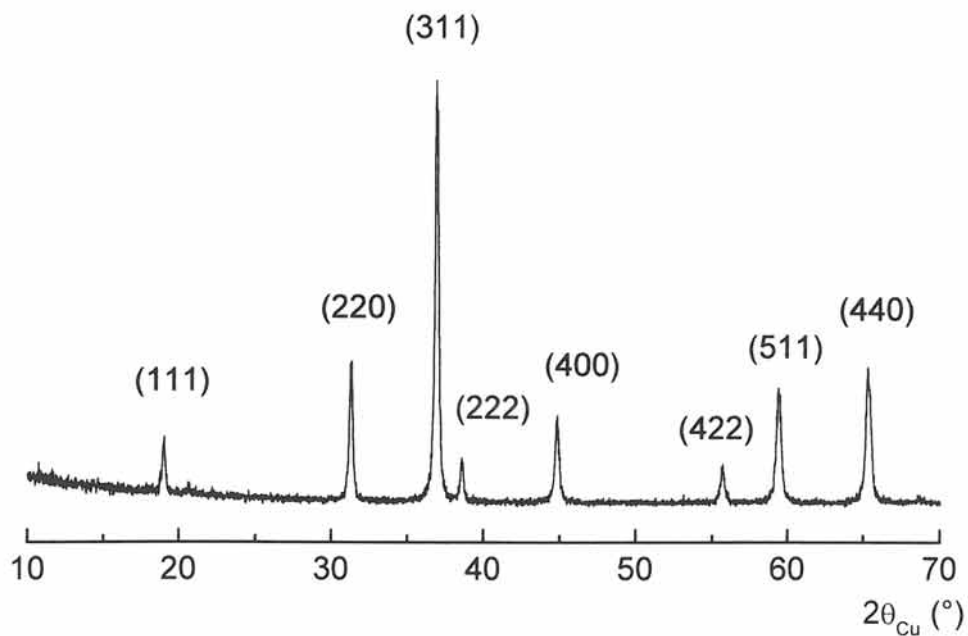


Fig. A-4 Diagramme de diffraction X de la phase de type Co_3O_4 récupérée après l'analyse thermogravimétrique effectuée jusqu'à 400 °C sur la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue par précipitation.

pourront croître. Pour cela, 2 g d'oxyhydroxyde de cobalt ont été placés avec 25 ml de KOH (5 M) dans un conteneur hermétique en Téflon d'une contenance de 40 ml. Avant d'être placé dans une étuve à 150 °C pendant 7 jours, le conteneur en téflon a été inséré dans un cylindre métallique, ce dernier permettant d'éviter toute déformation du conteneur à 150 °C.

La Fig. A-5 représente le diagramme de diffraction X de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipité à température ambiante (a) et de la phase récupérée après avoir subi une recristallisation hydrothermale à 150 °C pendant 7 jours (b), comparé à la phase de type Co_3O_4 (c).

Le diagramme de diffraction X de la phase précipitée à 25 °C (Fig. A-5a) montre la présence d'un oxyhydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et d'un pic de diffraction X situé à 36.5 ° en $2\theta_{\text{Cu}}$. Ce pic ne peut être attribué à la phase de type Co_3O_4 , la raie d'intensité 100 de ce matériau étant située à 36.9 ° en $2\theta_{\text{Cu}}$.

Le diagramme de diffraction X de la phase recristallisée (Fig. A-5b) montre la présence de deux phases : un oxyhydroxyde du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ mieux cristallisé que la phase initiale et un oxyde de cobalt de type Co_3O_4 présent en très faible quantité (phases représentées respectivement sur les Fig. A-5b à Fig. A-5a). Le pic non identifié observé sur la Fig. A-5a peut également être observé sur le diffractogramme de diffraction X de la phase recristallisée (Fig. A-5b) mais avec une intensité plus faible. Plusieurs pics de diffraction X de Co_3O_4 étant observables sur le diffractogramme de la phase recristallisée (Fig. A-5b) et non sur celui de la phase précipitée à 25 °C (Fig. A-5a), le pic non identifié ne peut donc pas être attribué à une des raies de Co_3O_4 sinon les autres pics de diffraction X de Co_3O_4 seraient également visibles sur le diffractogramme de la phase précipitée à 25 °C.

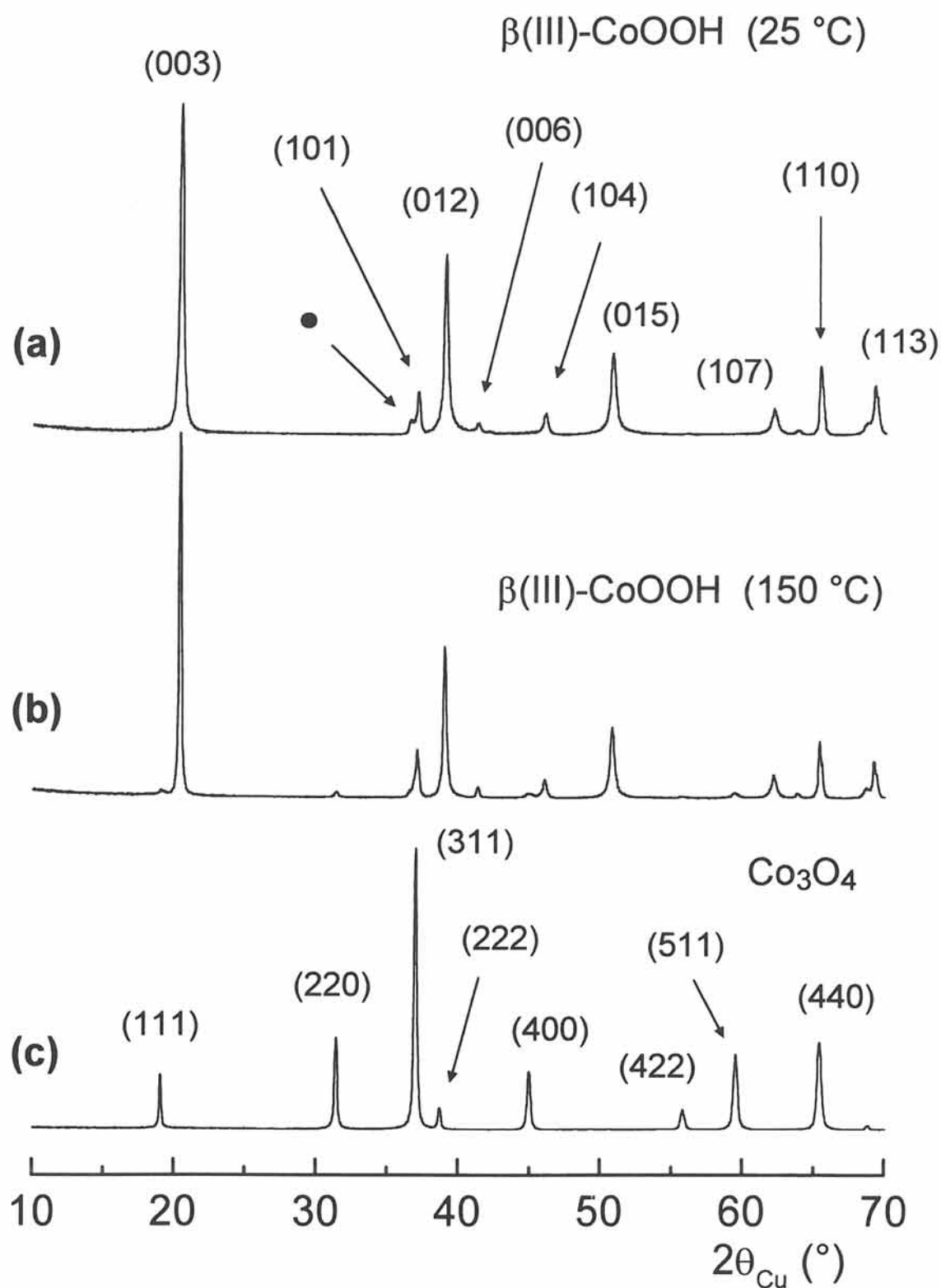


Fig. A-5

Diagrammes de diffraction X de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipité à température ambiante (a), de la phase récupérée après avoir subi une recristallisation hydrothermale à 150 °C pendant 7 jours (b) et de la phase de type Co_3O_4 . Le pic de diffraction repéré par un point (•) pourrait être attribué à un défaut de structure.

Les tailles moyennes des cristallites des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ ont été calculées sur les diagrammes de diffraction X à partir de la formule de Scherrer [26] :

$$t(\text{Å}) = \frac{\lambda(\text{Å})}{\varepsilon(\text{rd}) \cdot \cos\theta}$$

avec : θ : angle de Bragg pour la direction [hkl] voulue.

ε : largeur angulaire à mi-hauteur du pic hkl tenant compte de l'élargissement instrumental ε_0 en plus de l'élargissement ε_m dû à l'échantillon par la relation $\varepsilon = \sqrt{(\varepsilon_m^2 - \varepsilon_0^2)}$. L'élargissement instrumental ε_0 , égal à $1.7 \cdot 10^{-3}$ rd, a été déterminé à partir du diagramme de diffraction X d'un échantillon de quartz présentant des particules de tailles relativement élevées.

Le calcul de la taille des particules a été effectué selon les deux directions caractéristiques des phases lamellaires : la direction [110] qui est contenue dans le feuillet et la direction [003] qui est perpendiculaire au feuillet.

La taille des particules a augmenté par rapport à celles du matériau initial, passant de 140 à 550 Å selon la direction [003] et de 260 à 350 Å selon la direction [110].

I-3-3) SIMULATION DE DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X

L'oxyhydroxyde de cobalt est synthétisé par oxydation de l'hydroxyde de cobalt $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$, cette réaction s'accompagnant d'un glissement de feuillet pour passer de l'empilement ABAB de la phase $\beta(\text{III})\text{-Co}(\text{OH})_2$ à l'empilement ABBCCA de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$. Une réaction d'oxydation incomplète pourrait entraîner la présence résiduelle de microdomaines de $\text{Co}(\text{OH})_2$ possédant l'empilement ABAB au sein du réseau ABBCCA, et par conséquent expliquer la présence du pic de diffraction X situé à 36.5° en $2\theta_{\text{Cu}}$.

De façon à pouvoir vérifier l'hypothèse d'un matériau constitué de microdomaines possédant l'empilement ABAB au sein du réseau ABBCCA, nous avons effectué, à l'aide du programme DIFFaX, une simulation des diagrammes de diffraction X.

a) Présentation du programme de simulation DIFFaX

Ce programme permet d'effectuer une simulation de diffractogrammes en considérant la structure constituée d'un empilement de couches d'atomes. Chaque couche est définie à partir du groupe de symétrie ponctuel, des paramètres de maille et des positions atomiques des différents atomes constituant chaque couche. L'empilement des couches est défini à l'aide d'un vecteur de transition et d'une probabilité permettant de passer d'une couche à l'autre.

Le calcul des intensités diffractées, et donc la détermination du profil du diffractogramme, se fait en utilisant la fonction de forme du type Pseudo-Voigt. Cette fonction dépend en outre des paramètres U, V et W. Une analyse quantitative nécessiterait donc la détermination de ces paramètres à partir du diffractogramme expérimental, puis l'optimisation du taux de défauts de façon à parvenir à un accord aussi bon que possible entre le diagramme de diffraction X observé et le diagramme de diffraction X calculé. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser des raies non affectées par la présence des défauts d'empilement de façon à ne pas induire d'élargissements supplémentaires lors du calcul des paramètres U, V et W.

La simulation du diffractogramme des matériaux possédant des microdomaines d'empilement ABAB au sein du réseau ABBCCA a été obtenue à partir de la structure

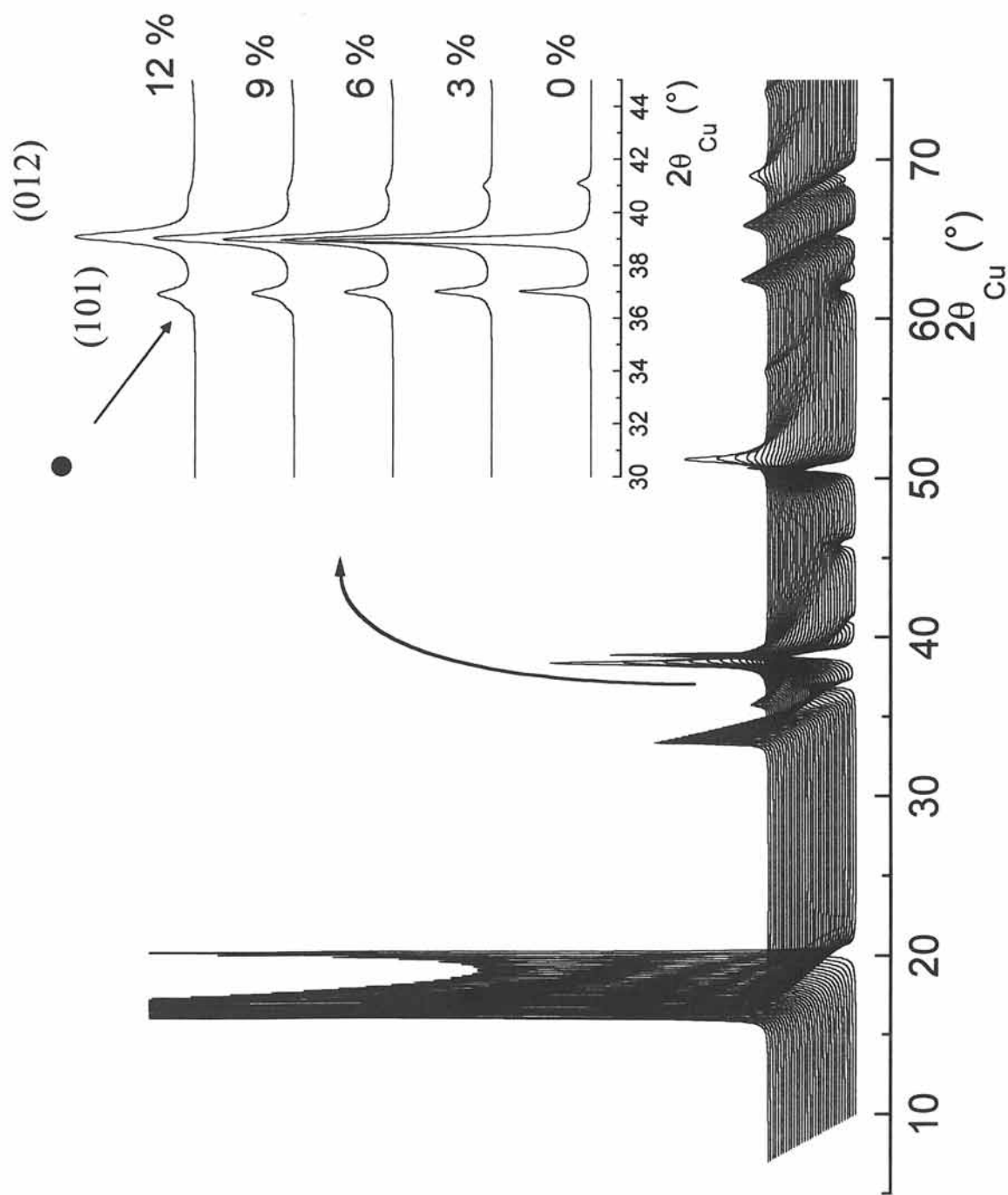


Fig. A-6 Diagrammes de diffraction X, calculés à l'aide du programme DIFFaX, d'oxyhydroxydes de cobalt $\beta(III)$ -CoOOH composés de microdomaines d'empilement ABAB au sein du réseau ABBCA pour des taux de défauts variant de 0 à 100 %. Le pic de diffraction X représenté par un point (•) correspond au pic de diffraction X supplémentaire qui a été observé sur les diffractogrammes des phases précipitées.

I-3-4) AFFINEMENT STRUCTURAL DE LA STRUCTURE DE LA PHASE DE TYPE β PAR LA METHODE DE RIETVELD

Un affinement de la structure de l'oxyhydroxyde de cobalt obtenu par recristallisation hydrothermale a été effectué en utilisant la méthode de Rietveld. L'acquisition des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000 sur un intervalle de 10 à 120° en 2θ , par pas de 0.02° et avec un temps d'acquisition de 40 secondes par pas. L'affinement de la structure de la phase de type β a été effectué à l'aide du programme FULLPROF en utilisant une version permettant de rendre compte de la présence de l'oxyde de cobalt du type Co_3O_4 [27]. L'affinement structural par la méthode de Rietveld correspond à une optimisation de l'ensemble des paramètres structuraux et des paramètres décrivant la forme des raies. Cette optimisation permet d'obtenir le meilleur accord possible entre le diffractogramme de rayons X observé et la somme des diffractogrammes de rayons X calculé pour chacune des deux phases. L'étude de la structure de l'oxyhydroxyde de cobalt a donc été effectuée en deux étapes. Durant la première étape, les paramètres de profil des deux phases présentes sur le diagramme de diffraction X (oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et l'oxyde Co_3O_4) ont été affinés sans faire intervenir les positions atomiques des différents atomes (étape appelée « Full Pattern Matching »). Dans la seconde étape (affinement Rietveld), les paramètres structuraux de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ ont pu être affinés.

I-3-4-1) Hypothèses structurales

L'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ cristallise dans le système rhomboédrique avec un empilement des atomes d'oxygènes de type P3 (ABBCCA) [19-24]. Compte tenu de la complexité de la description d'une symétrie rhomboédrique, la structure de cette phase, représentée sur la Fig. A-7, est décrite dans une maille multiple hexagonale. Les feuillets CoO_2 sont constitués d'octaèdres CoO_6 partageant des arêtes. L'espace interfeuillelet peut être décrit par un arrangement de prismes à base triangulaire partageant des faces. Chaque prisme partage une face avec l'octaèdre d'un feuillelet et trois arêtes avec trois octaèdres du feuillelet suivant.

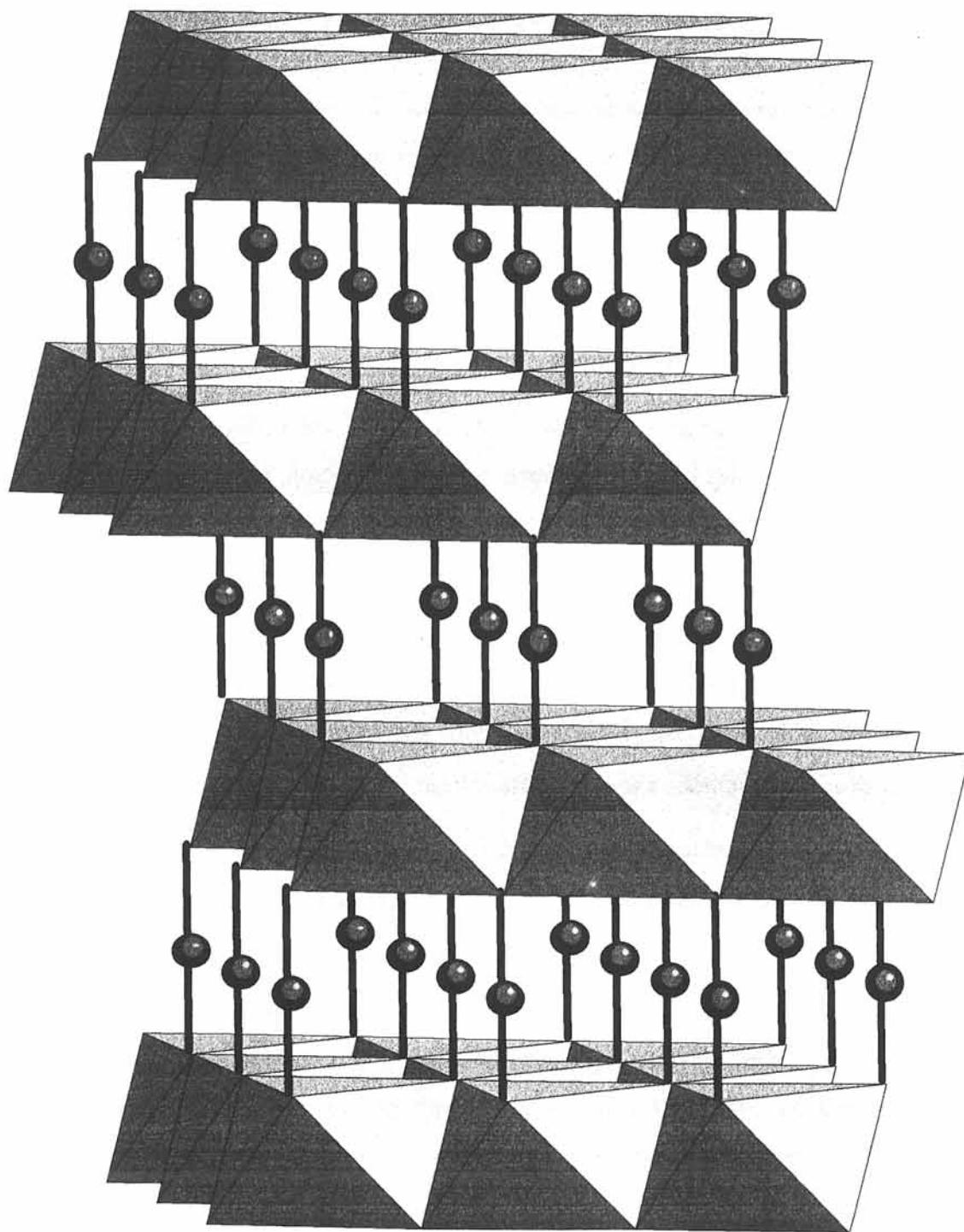


Fig. A-7 Représentation schématique de la structure de la phase $\beta(III)\text{-CoOOH}$.

Cette structure est formée d'un empilement d'octaèdres CoO_6 à arêtes communes, l'espace interfeuillelet étant formé de sites prismatiques triangulaires à faces communes. Les protons intercalés dans l'espace interfeuillelet sont situés au milieu des arêtes des prismes, ce qui permet la description de cet empilement de type P3 dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$.

Comme l'ont montré des études infra-rouge antérieures, les protons sont situés sur l'arête des prismes entre deux atomes d'oxygène [19-24]. Du fait de la position particulière du proton, le site prismatique est vide. L'absence d'interaction entre les ions cobalt situés dans les octaèdres et les protons situés dans l'espace interfeuille permet l'indexation de cet empilement de type P3 selon le groupe d'espace centrosymétrique $R\bar{3}m$.

I-3-4-2) Affinement

L'hypothèse du groupe d'espace $R\bar{3}m$ a donc été utilisée pour cet affinement. Dans cette structure, l'atome de cobalt occupe la position 3a (000), tandis que le seul atome d'oxygène nécessaire pour décrire le feuillet occupe la position 6c (00z).

La phase du type Co_3O_4 étant présente en très faible quantité, peu de pics de diffraction X sont exploitables (Fig. A-5c). De ce fait, peu de paramètres structuraux pourront être optimisés. Néanmoins, l'affinement structural de cette phase a déjà été réalisé par W.L. Roth [28]. Nous avons donc utilisé les résultats obtenus par ce dernier pour décrire la phase Co_3O_4 . Cette phase cristallise selon la structure spinelle (S.G. Fd3m) en adoptant la formulation $Co^{2+}[Co_2^{3+}]O_4$. Deux atomes de cobalt et un atome d'oxygène sont donc nécessaires pour décrire cette structure : les deux atomes de cobalt trivalent situés en site octaédrique occupent la position 16d ($1/2, 1/2, 1/2$), l'atome de cobalt divalent situé en site tétraédrique occupe la position 8a ($1/8, 1/8, 1/8$) et les quatre atomes d'oxygène occupent la position affuable 32e (x,x,x) du groupe d'espace Fd3m. Le programme FULLPROF nécessitant de placer l'origine de la maille sur le centre d'inversion, nous avons utilisé la valeur déterminée par W.L. Roth (0.3882) en effectuant un décalage de l'origine par rapport à celui choisi par cet auteur : ($x = 1/8 + u = 0.5132$) avec $u = 0.3882$ [33].

Les diagrammes de diffraction X expérimentaux et calculés avec l'hypothèse $R\bar{3}m$ sont représentés avec le spectre différence sur la Fig. A-8. La comparaison des intensités observée et calculée pour chaque raie est donnée dans le Tableau A-II. Enfin, un récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement, ainsi que les valeurs des différents paramètres affinés, sont donnés dans le Tableau A-III.

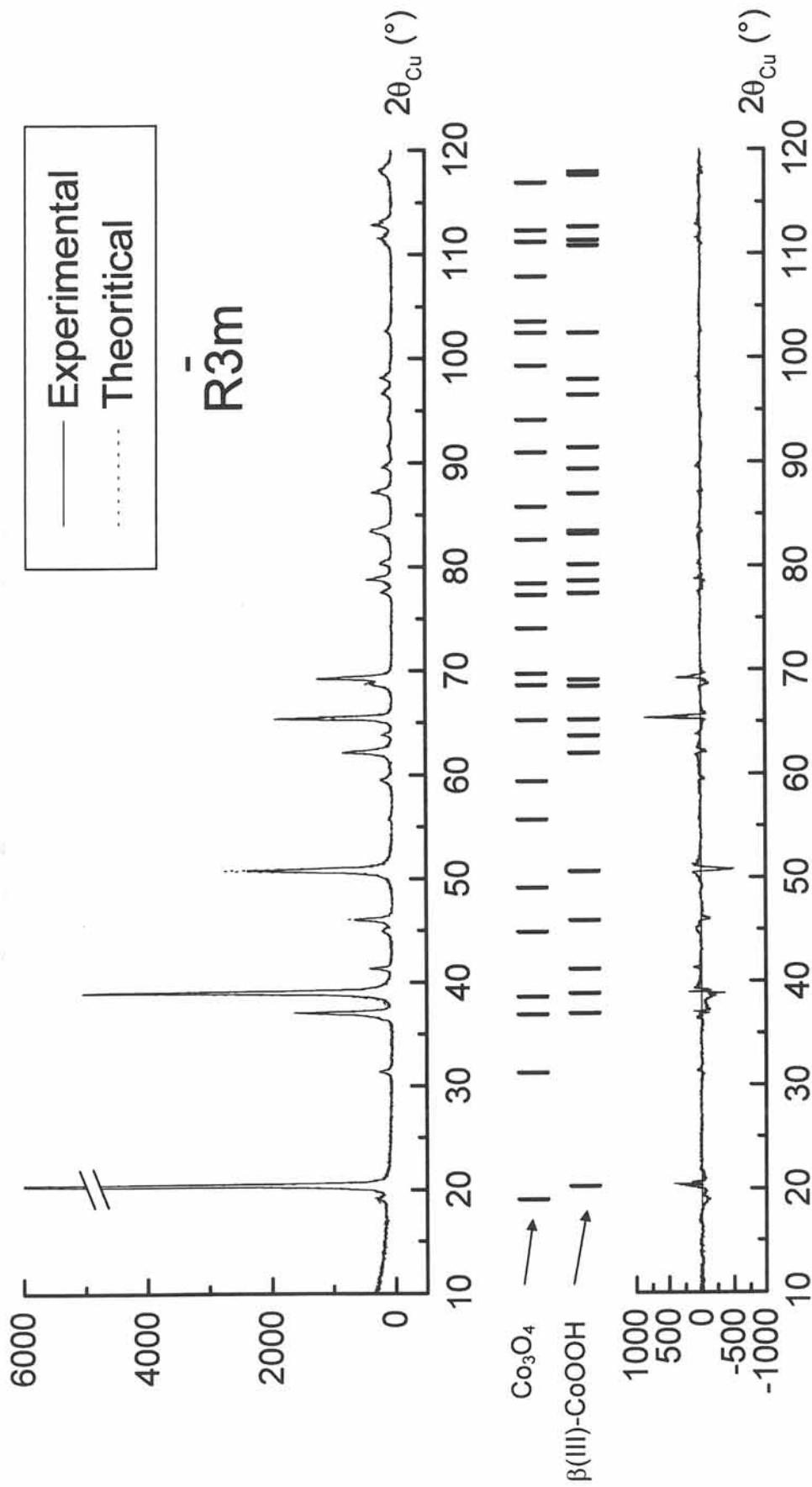


Fig. A-8 Diagrammes de diffraction X, expérimental et calculé, de l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta(III)-CoOOH$ précipité, spectre différence (très fortement amplifié) résultant de l'affinement Rietveld réalisé sur cette phase (hypothèse S.G. $R\bar{3}m$) et positions des pics de diffraction X de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et de l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta(III)-CoOOH$.

Tableau A-II

Comparaison des intensités observées et calculées lors de l'affinement structural de la phase β (III)-CoOOH précipitée par la méthode de Rietveld.

			R$\bar{3}$m
hkl	d (Å)	I_{obs.}	I_{calc.}
003	4.381	100	100
101	2.432	11.65	13.66
012	2.315	59.53	62.31
006	2.190	4.42	3.18
104	1.977	9.00	10.09
015	1.802	42.02	42.83
107	1.496	16.40	14.67
009	1.460	1.99	1.58
110	1.429	20.78	17.14
018	1.369	6.36	7.56
113	1.358	17.65	16.43
021	1.232	1.85	2.16
202	1.216	5.54	5.93
116	1.197	3.67	3.64
0010	1.161	7.91	7.29
024	1.158	1.85	1.96
205	1.119	5.29	6.51
0012	1.095	1.88	1.61
0111	1.076	0.69	1.28
207	1.033	3.76	3.78
119	1.021	3.72	3.12
208	0.988	2.60	2.61

Tableau A-III

Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction X de la phase β (III)-CoOOH précipitée par la méthode de Rietveld.

PARAMETRES STRUCTURAUX					
Groupe d'espace		$a_{\text{hex.}}$		$c_{\text{hex.}}$	
R $\bar{3}m$		2.8540 (1)		13.1287 (8)	
atome	x	y	z	B (Å ²)	taux
Co ³⁺ (3a)	0	0	0	0.5	1
O ²⁻ (3a)	0	0	0.4052 (2)	0.8	2

CONDITIONS EXPERIMENTALES			
Température	Domaine	Pas	Décalage du zéro
300 K	10° ≤ 2θ ≤ 120°	0.02°	0.074 (3)

PARAMETRES DE PROFIL				
Fonction	U	V	W	η
Pseudo-Voigt	-0.110 (7)	0.231 (11)	fixé à 0.0	0.586 (24)

PARAMETRES DE RELIABILITE		
	Sans fond continu (%)	Avec fond continu (%)
R_{WP}	23.7 %	18.6 %
R_1 (β (III)-CoOOH)		7.44 %
R_1 (Co ₃ O ₄)		28.2 %
χ^2		5.67

I-3-4-3) Discussion

La qualité de cet affinement structural est quantifiée par le résidu pondéré du spectre (R_{WP}), sensible à la forme des raies des deux phases, et par le résidu de Bragg de chaque phase (R_I), sensible à l'intensité de chaque raie et donc sensible aux paramètres structuraux.

Pour l'oxyhydroxyde de cobalt de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, le nombre de paramètres structuraux, qui ont été affinés, est suffisant pour décrire la structure. Par contre, pour Co_3O_4 , les pics de diffraction X de très faibles intensités ne permettent pas d'optimiser suffisamment de paramètres pour décrire avec précision la structure. Un seul paramètre a donc été optimisé : le paramètre cristallin $a = 8.082 \text{ \AA}$. De ce fait, les paramètres de reliabilités relatifs à la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ ($R_I(\beta(\text{III})\text{-CoOOH})$) sont corrects. Par contre ceux tenant compte de la participation de Co_3O_4 sont relativement élevés ($R_I(\text{Co}_3\text{O}_4)$ et R_{WP}). Ces paramètres relativement élevés permettent d'expliquer la valeur très légèrement négative du paramètre de profil W ($-0.007(21)$). En effet, les paramètres U, V et W permettant de vérifier la relation $H_k^2 = U \cdot \text{tg}^2(\theta) + V \cdot \text{tg}(\theta) + W$ (avec H_k = largeur à mi-hauteur du pic k), W devrait obligatoirement être positif. Cependant, la valeur de ce dernier est suffisamment faible (en valeur absolue) pour que cette relation puisse être vérifiée sur l'étendu du domaine angulaire utilisé au cours de cet affinement (10 à 120°). Cependant, pour ne pas introduire d'aberration mathématique, nous avons fixé le paramètre de profil W à zéro, cette valeur permettant de vérifier la relation précédente.

Les paramètres de reliabilité n'étant pas très faibles, les facteurs d'agitation thermique n'ont pas été affinés. Les valeurs des facteurs d'agitation thermique du cobalt et de l'oxygène ont été respectivement fixées à 0.5 et à 0.8 \AA^2 . Des valeurs raisonnables ont été choisies. Elles correspondent à celles déterminées au cours des différents affinements qui ont été effectués pour les phases de structure voisine $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+y}\text{O}_2$ [29, 30].

Malgré des paramètres de reliabilité relativement élevés, l'optimisation des paramètres structuraux conduit à des valeurs proches de celles publiées [19-21]. La valeur de la cote de l'atome d'oxygène (0.4052 (2)) est très proche de celle déterminée par R.G. Delaplane (0.4051 (8)) [19]. Les côtes des différents atomes de cette phase ont permis de calculer les distances cobalt-oxygène et oxygène-oxygène. Ces valeurs ne diffèrent pas de celles de la littérature. La distance cobalt-oxygène ($d_{\text{Co-O}} = 1.90 \text{ \AA}$) est bien évidemment identique à celle déterminée par R.G. Delaplane. La distance entre les deux atomes d'oxygène qui se font face dans l'espace interfeuille est égale à 2.49 \AA . Ce résultat, qui correspond à la valeur de 2.50 \AA trouvée par les différents auteurs qui ont étudié cette phase par mesures infra-rouge, confirme la validité de l'hypothèse envisagée [19, 22-24]. Il faut remarquer que cette distance est très courte. Elle est notamment inférieure à la somme des rayons ioniques des deux atomes d'oxygène.

La valeur des paramètres cristallins est très proche de celle de la littérature : selon Kondrachev et Federova, les paramètres cristallins $a_{\text{hex.}}$ et $c_{\text{hex.}}$ sont respectivement égaux à 2.855 \AA et à 13.157 \AA [20]. L'étude structurale effectuée par R.G. Delaplane confirme également ces résultats [19]. Les paramètres cristallins de l'oxyhydroxyde qu'il a étudié sont très proches de ceux de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ présentée ici : $a_{\text{hex.}} = 2.854 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 13.1287 \text{ \AA}$.

I-4) OBTENTION D'UN OXYHYDROXYDE DE COBALT POSSEDANT DES TAILLES DE PARTICULES TRES FAIBLES

L'étude de l'optimisation de la taille des particules a été réalisée car la réduction de la taille des particules des conducteurs électroniques permet, comme nous le montrerons dans le second chapitre, d'augmenter l'efficacité électrochimique de ces matériaux.

Afin de vérifier, l'influence des conditions opératoires deux synthèses ont été effectuées en faisant varier la quantité de réactifs d'un facteur 30 (synthèse de 1 g et 30 g d'oxyhydroxyde β (III)-CoOOH). De ce fait, les durées de réactions ont été modifiées en conservant le même rapport entre les deux synthèses : durées de 1 et 30 jours.

Cette situation a été fortement exagérée de façon à permettre une évaluation plus aisée de l'influence des conditions opératoires. En effet, les nombreuses synthèses effectuées lors de cette étude nous ont montré la non-linéarité entre les quantités de réactifs et les durées de réactions.

La Fig. A-9 représente le diagramme de diffraction X des deux oxyhydroxydes β (III)-CoOOH (précipités) obtenus par "synthèse rapide" (mûrissement d'1 jour) et par "synthèse lente" (mûrissement d'1 mois). Comme le montre cette figure, les diagrammes de diffraction X de ces deux matériaux se ressemblent. L'indexation qui a été faite à partir de ces diagrammes de diffraction X a conduit à l'obtention de paramètres cristallins proche de ceux déterminés lors de l'analyse structurale : $a_{\text{hex.}} = 2.854 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.}} = 13.164 \text{ \AA}$.

Si la structure de ces phases n'est pas affectée par la modification des conditions opératoires, le mûrissement de l'oxyhydroxyde dans la solution basique influe sur la texture de ces phases. D'une manière générale les pics de diffraction X plus fins de la phase dont le mûrissement a duré 1 mois témoignent de la meilleure cristallisation de cette phase. De plus, comme l'a montré C. Tessier sur les hydroxydes de nickel, la présence de défauts d'empilement dans les phases lamellaires peut être corrélée à la présence de raies de diffraction X plus ou moins élargies [31]. La phase précipitée qui est restée le plus longtemps dans la solution basique doit donc présenter un nombre de défauts d'empilement moins important car l'élargissement des différents pics de diffraction X est plus homogène. Ce phénomène correspond bien à ce qui a été mis en évidence au cours de la simulation des diffractogrammes des phases constituées de

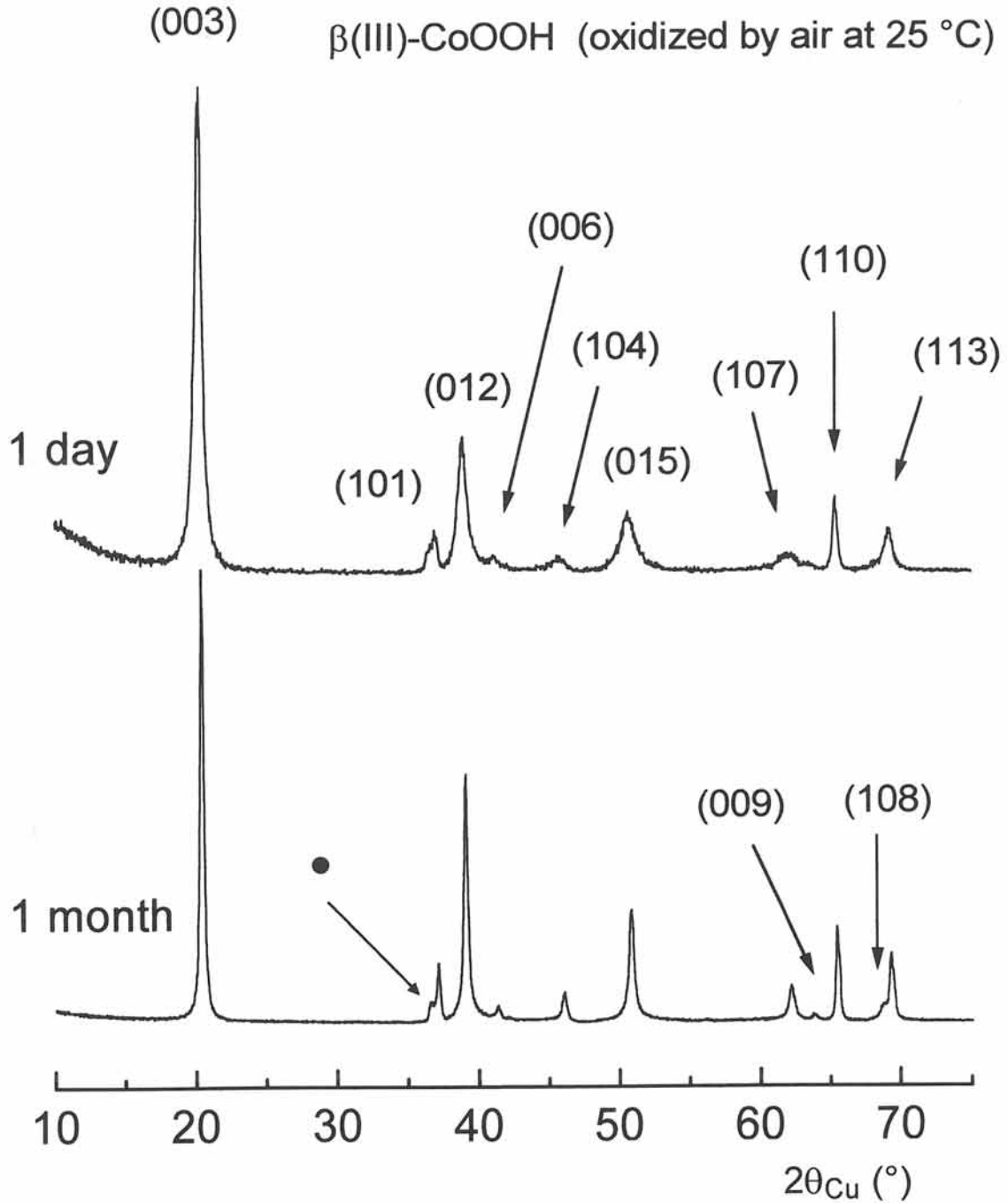


Fig. A-9 Diagrammes de diffraction X des oxyhydroxydes β (III)-CoOOH obtenus par précipitation à 25 °C avec des durées de réactions de 1 jour et 1 mois. Le pic de diffraction X représenté par un point (•) est attribué à un défaut de structure.

microdomaines ABAB au sein du réseau ABBCCA (Fig. A-6). La réaction d'oxydation de l'hydroxyde de cobalt $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ en l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ correspond à un glissement des feuillets pour passer de l'empilement ABAB ($\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$) à l'empilement ABBCCA ($\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$). On conçoit donc que si la réaction d'oxydation est incomplète, la présence résiduelle de microdomaines possédant l'empilement ABAB au sein du réseau ABBCCA pourra être considérée comme des défauts d'empilements.

Enfin, le pic de diffraction X correspondant à la raie (101) est dédoublé. Ce dédoublement pourrait être attribué à la raie (101) de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et à la raie (311) de la phase de type Co_3O_4 .

Les tailles moyennes des cristallites des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, reportées dans le Tableau A-IV, ont été calculées sur les diagrammes de diffraction X à partir de la formule de Scherrer selon les directions [003] et [110]. Il faut noter, comme le montre la caractérisation des fautes d'empilement de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que les raies de diffraction (003) et (110) ne sont pas élargies par la présence de fautes d'empilement. Ces raies peuvent donc être utilisées pour déterminer la taille des particules dans les deux directions.

Tableau A-IV

Evolution de la taille des particules d'oxyhydroxydes de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ en fonction des durées de séjour du matériau dans la solution basique.

Conditions de précipitation	Direction [hkl]	Taille des particules (Å)
Synthèse rapide (1 jour)	[003]	140
	[110]	260
Synthèse lente (1 mois)	[003]	300
	[110]	330

La taille des particules calculée selon la direction correspondant au feuillet [110] évolue très faiblement lorsque la durée de réaction augmente. Par contre, la taille des particules calculée selon la direction perpendiculaire au feuillet [003] augmente sensiblement lorsque la durée de la précipitation augmente. La meilleure cristallisation de ce matériau provient donc de la durée du mûrissement dans la solution basique qui a permis une croissance des grains. Le mécanisme d'oxydation topotactique se superpose donc au phénomène de croissance qui nécessite un passage par la solution.

I-4-1) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

M. Figlarz, qui a étudié l'oxydation par voie sèche de l'hydroxyde $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ en l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, a montré qu'une élévation de la température permettait d'augmenter la vitesse de cette réaction [16, 17]. De plus, il a montré que la température devait être maintenue en dessous de 100 °C de façon à éviter la formation de Co_3O_4 . La cinétique de la réaction d'oxydation de l'hydroxyde de cobalt précipité a donc été augmentée en faisant varier la température entre 25 °C et 80 °C.

Ces matériaux ont été préparés en suivant le mode opératoire décrit au §-I-2. La précipitation de l'hydroxyde de cobalt puis l'oxydation de ce dernier par l'oxygène de l'air a permis l'obtention de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$. La fin de l'oxydation n'étant pas facile à déterminer, la durée minimale nécessaire à l'obtention d'un oxyhydroxyde exempt d'hydroxyde de cobalt a été déterminée par essais successifs. La synthèse de quelques grammes d'oxyhydroxyde de cobalt (1 à 5 g) nécessite un mûrissement de 24 heures à 25 °C. Lorsque la température est portée à 50 et 80 °C, la durée du mûrissement peut être réduite respectivement à 15 et 3 heures. Cependant, comme pour toutes les phases obtenues par oxydation par l'oxygène de l'air, cette durée est fortement liée à la quantité de réactifs utilisés et à la surface de solution en contact avec l'air. En conséquence, seule l'évolution générale des durées de réaction est significative. D'une manière générale, quelles que soient les quantités d'oxyhydroxydes synthétisées, l'augmentation de la température permet la diminution des durées de réactions.

La Fig. A-10 représente les diagrammes de diffraction X des oxyhydroxydes de cobalt obtenus par précipitation à 25, 50 et 80 °C. L'indexation qui a été faite à partir de ces diagrammes de diffraction X a conduit à l'obtention de paramètres cristallins hexagonaux identiques à ceux déterminés précédemment : $a_{\text{hex.}} = 2.854 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.}} = 13.164 \text{ \AA}$. L'augmentation de la température a permis la diminution des durées de réactions mais a également permis l'augmentation de la cinétique de recristallisation des oxyhydroxydes en milieu basique. En effet, comme le montre cette figure, les matériaux obtenus à 50 et 80 °C sont mieux cristallisés que celui obtenu à température ambiante et cela malgré une durée de réaction inférieure. Les tailles des particules de ces trois matériaux ont été calculées à partir de la formule de Scherrer selon les directions [003] et [110]. Elles sont reportées dans le Tableau A-V.

Comme nous l'avons observé dans l'étude de la durée de recristallisation, la largeur des raies de diffraction X devient plus homogène lorsque la température augmente. Ceci montre que le taux de défauts d'empilement doit diminuer.

Tableau A-V

Evolution de la taille des particules d'oxyhydroxydes de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ en fonction des températures de synthèses.

Températures de synthèse	Direction [hkl]	Taille des particules (Å)
25 °C (durée 24 heures)	[003]	140
	[110]	260
50 °C (durée 15 heures)	[003]	240
	[110]	270
80 °C (durée 3 heures)	[003]	300
	[110]	400

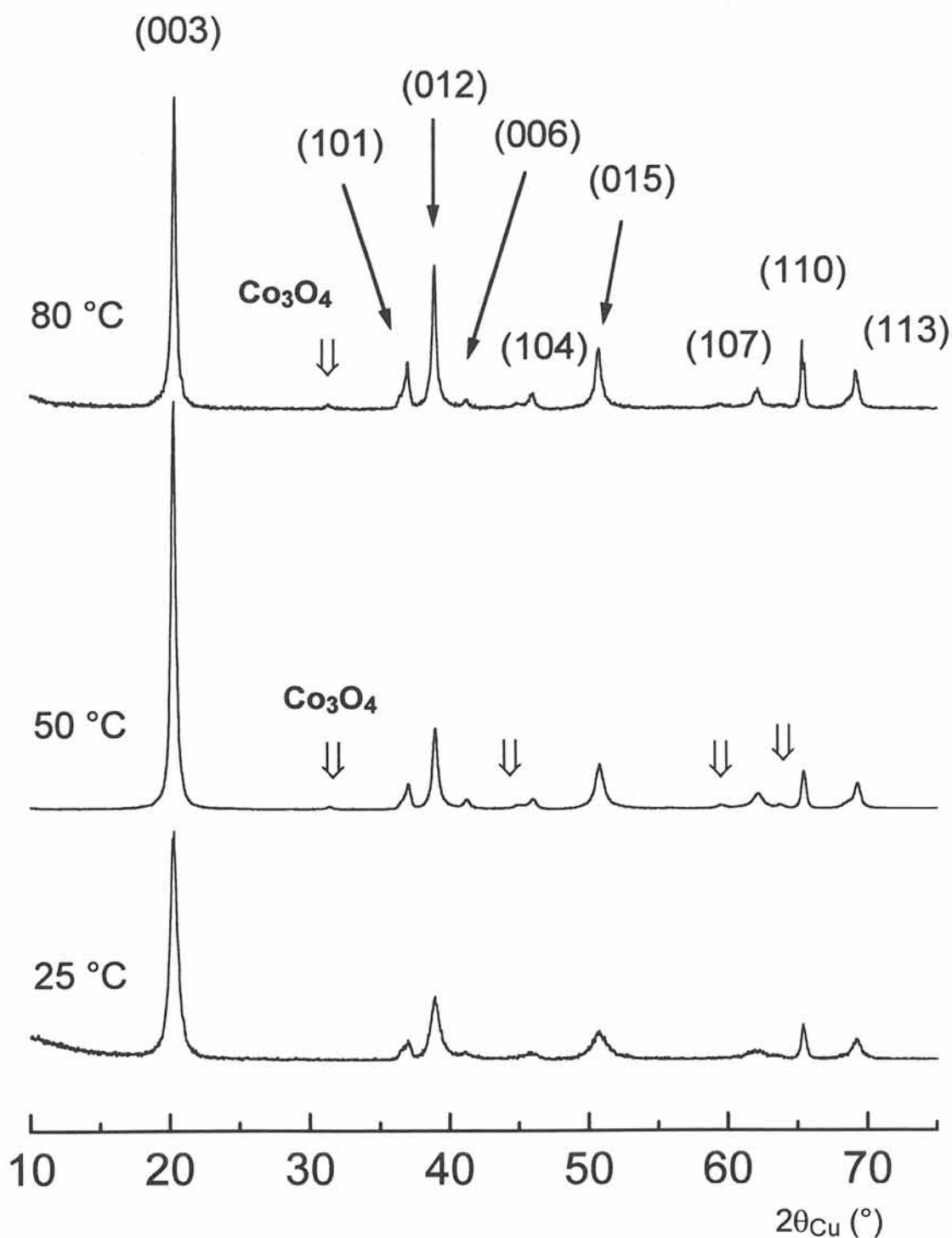


Fig. A-10 Diagrammes de diffraction X d'oxyhydroxydes $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenus par oxydation par l'oxygène de l'air à 25, 50 et 80 °C du précipité d'hydroxyde de cobalt. Les pics de diffraction X de la phase de type Co_3O_4 non superposés avec ceux de l'oxyhydroxyde de cobalt sont représentés par des flèches (\Downarrow).

Les conséquences de l'augmentation de la température sur la taille des particules sont identiques à celles observées lors de l'allongement de la durée de réaction : l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la taille des particules selon la direction perpendiculaire au feuillet [003]. Par contre, l'augmentation de la température ne permet qu'une très faible augmentation de la taille des particules selon la direction correspondant à celle du feuillet [110].

Enfin, ces diagrammes mettent en évidence la formation d'une infime quantité de l'oxyde de cobalt du type Co_3O_4 dès 50 °C. Cette température est inférieure à celle mesurée par M. Figlarz lors de l'oxydation de l'hydroxyde de cobalt par voie sèche [16, 17]. Cette différence peut s'expliquer par la qualité des diagrammes de diffraction X qui nous ont permis d'observer une très faible quantité de cet oxyde et par la nature du milieu réactionnel. En effet, contrairement à l'étude par voie sèche, effectuée par M. Figlarz, notre étude a été réalisée dans une solution basique permettant une meilleure dispersion du matériau.

I-4-2) UTILISATION D'UN OXYDANT CHIMIQUE

I-4-2-1) Oxydation directe du précipité d'hydroxyde de cobalt

L'augmentation de la température permet d'accroître la cinétique d'oxydation de l'hydroxyde de cobalt mais sans permettre la synthèse de particules de très faibles tailles. Pour obtenir des particules de faibles tailles, il est nécessaire d'utiliser une technique qui permette d'effectuer une précipitation à température ambiante tout en permettant la récupération rapide des produits synthétisés. L'utilisation d'un oxydant chimique tel que NaClO ou H_2O_2 permet de satisfaire à ces deux conditions.

La synthèse des oxyhydroxydes a donc été effectuée à température ambiante en utilisant, pour la première étape (précipitation), les conditions opératoires décrites dans le paragraphe I-2. Puis, pour permettre la réduction de la durée du mûrissement, l'hydroxyde précipité a été oxydé à l'aide des deux oxydants cités précédemment : NaClO (48 °Cl) et H_2O_2 (0.1 mole.l⁻¹). Ces oxydants ont été ajoutés quelques minutes après le début de la précipitation en large excès (3 fois le nombre de mole nécessaire pour oxyder totalement le cobalt). L'oxydation étant immédiate, ces produits auraient pu

être synthétisés en utilisant des durées de réactions très faibles. Cependant, une durée de mûrissement trop faible favoriserait la formation de phases difficilement caractérisables par diffraction X. Un compromis entre la caractérisation de ces matériaux et l'obtention de particules de très faibles tailles a été trouvé en portant la durée du mûrissement à 1 heure. Ces deux matériaux (β (III)-CoOOH (précipité (NaClO)) et β (III)-CoOOH (précipité (H₂O₂))) ont donc été récupérés après 1 heure d'agitation, lavés et séchés, puis analysés par diffraction X.

Ces matériaux, ayant séjourné très peu de temps dans la solution basique, présentent des raies relativement larges (Fig. A-11). Ces diagrammes ont permis le calcul des tailles des particules selon les directions [003] et [110] par la formule de Scherrer (Tableau A-VI).

Tableau A-VI

Evolution de la taille des particules de la phase β (III)-CoOOH obtenue par précipitation suivie d'une oxydation chimique par NaClO ou H₂O₂.

Oxydant utilisé	Direction [hkl]	Taille des particules (Å)
NaClO (durée 1 heure)	[003]	150
	[110]	140
H₂O₂ (durée 1 heure)	[003]	140
	[110]	220

Comme le montre le Tableau A-VI, de très petites particules d'oxyhydroxyde de cobalt peuvent être obtenues grâce à la réduction des durées de mûrissement. De plus, ces diagrammes de diffraction X ne mettent pas en évidence la présence de la phase du type Co₃O₄. Pourtant, selon W.K. Behl, l'oxydation électrochimique de l'hydroxyde de cobalt β (II)-Co(OH)₂ conduit à la formation d'une petite quantité d'oxyde du type Co₃O₄ en plus de l'oxyhydroxyde β (III)-CoOOH [32]. Pour C.Q. Cui, l'oxydation

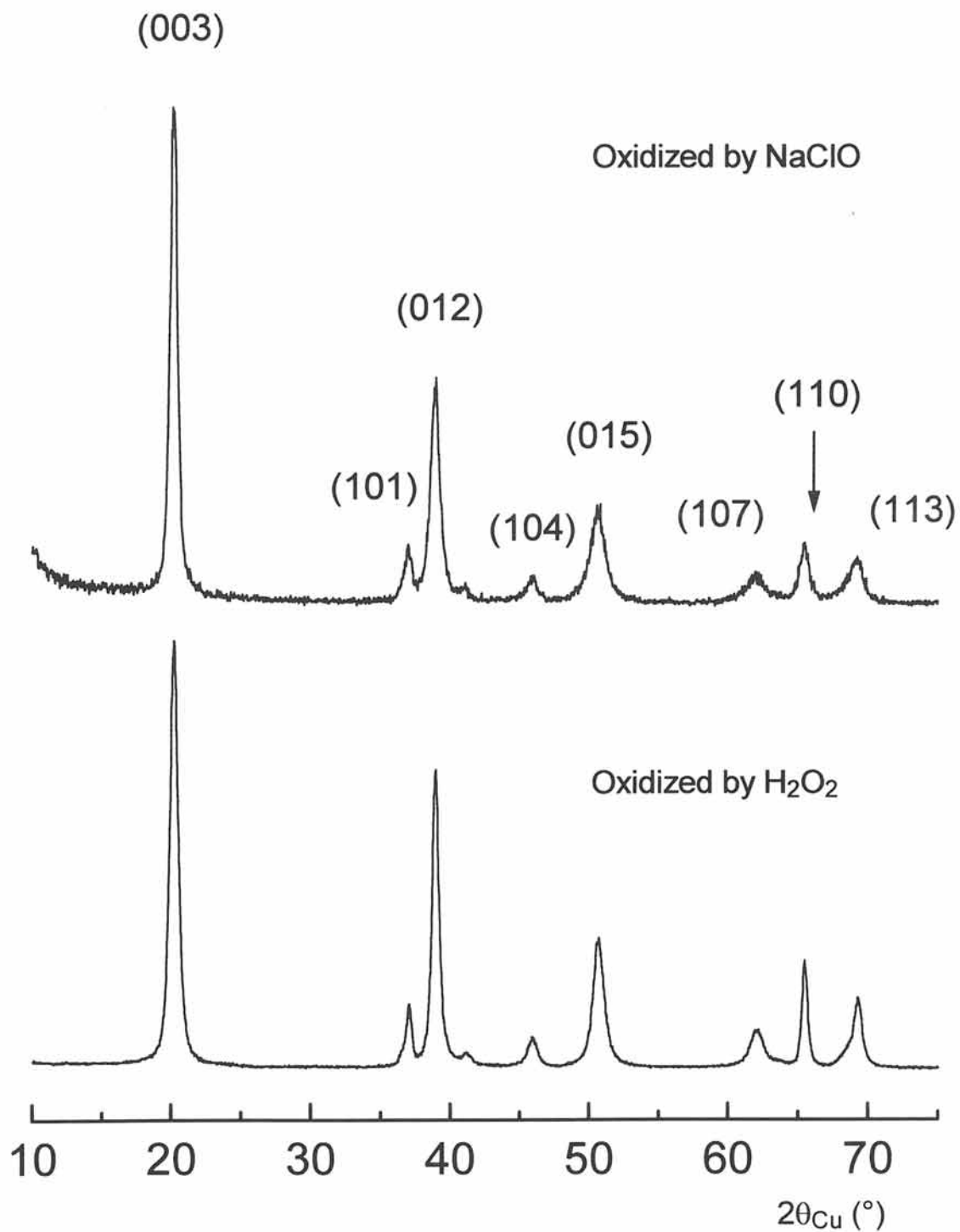


Fig. A-11 Diagrammes de diffraction X des oxyhydroxydes $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenus par oxydation directe (NaClO ou H_2O_2) du précipité d'hydroxyde de cobalt $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$ à température ambiante.

chimique de l'hydroxyde de cobalt $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ par H_2O_2 conduit à la formation de l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, ce dernier étant partiellement transformé en Co_3O_4 par H_2O_2 [33]. Les temps de réactions très courts n'ont pas permis de mettre en évidence la compétition entre la formation des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et Co_3O_4 mentionnée dans ces deux publications. En effet, si cette phase était formée, elle pourrait être située autour des grains d'oxyhydroxyde en ayant une épaisseur extrêmement faible. De ce fait, cette phase ne pourrait être observée sur les diagrammes de diffraction X. La présence éventuelle d'une telle phase pourra être décelé par l'étude électrochimique de ces matériaux.

I-4-2-2) Oxydation de l'oxyhydroxyde de cobalt

De façon à pouvoir mettre en évidence la formation éventuelle de la phase de type Co_3O_4 à partir de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, cette phase a été préparée par précipitation à température ambiante, l'oxydation de l'hydroxyde précipité étant effectuée par l'oxygène de l'air : les deux étapes (précipitation et mûrissement) ont été réalisées selon les conditions opératoires décrites dans le paragraphe I-2. Cet oxyhydroxyde a fait l'objet d'une oxydation supplémentaire par les deux oxydants utilisés précédemment pendant une durée de 4 jours. De façon à clarifier la discussion, ces produits seront nommés $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (oxydé par NaClO) et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (oxydé par H_2O_2). Les diagrammes de diffraction X des oxyhydroxydes ainsi obtenus, représentés sur la Fig. A-12, sont caractérisés par des pics de diffraction assez larges dus à des particules de faibles tailles. Durant ces deux oxydations, les tailles des cristallites dans les directions [003] et [110] n'ont pas évolué par rapport à celles du matériau de départ. Elles sont égales respectivement à 140 Å et 250 Å.

Le diagramme de diffraction X de la phase oxydée par NaClO révèle la présence d'une très faible quantité de Co_3O_4 . Si cette phase était formée autour des grains de l'oxyhydroxyde de cobalt, elle pourrait passiver ce matériau et nuire aux performances électrochimiques. Par contre, l'oxydation de l'oxyhydroxyde précipité par H_2O_2 ne permet pas de mettre en évidence la formation de la phase de type Co_3O_4 . H_2O_2 se révèle donc être l'oxydant le mieux adapté à la synthèse de fines particules.

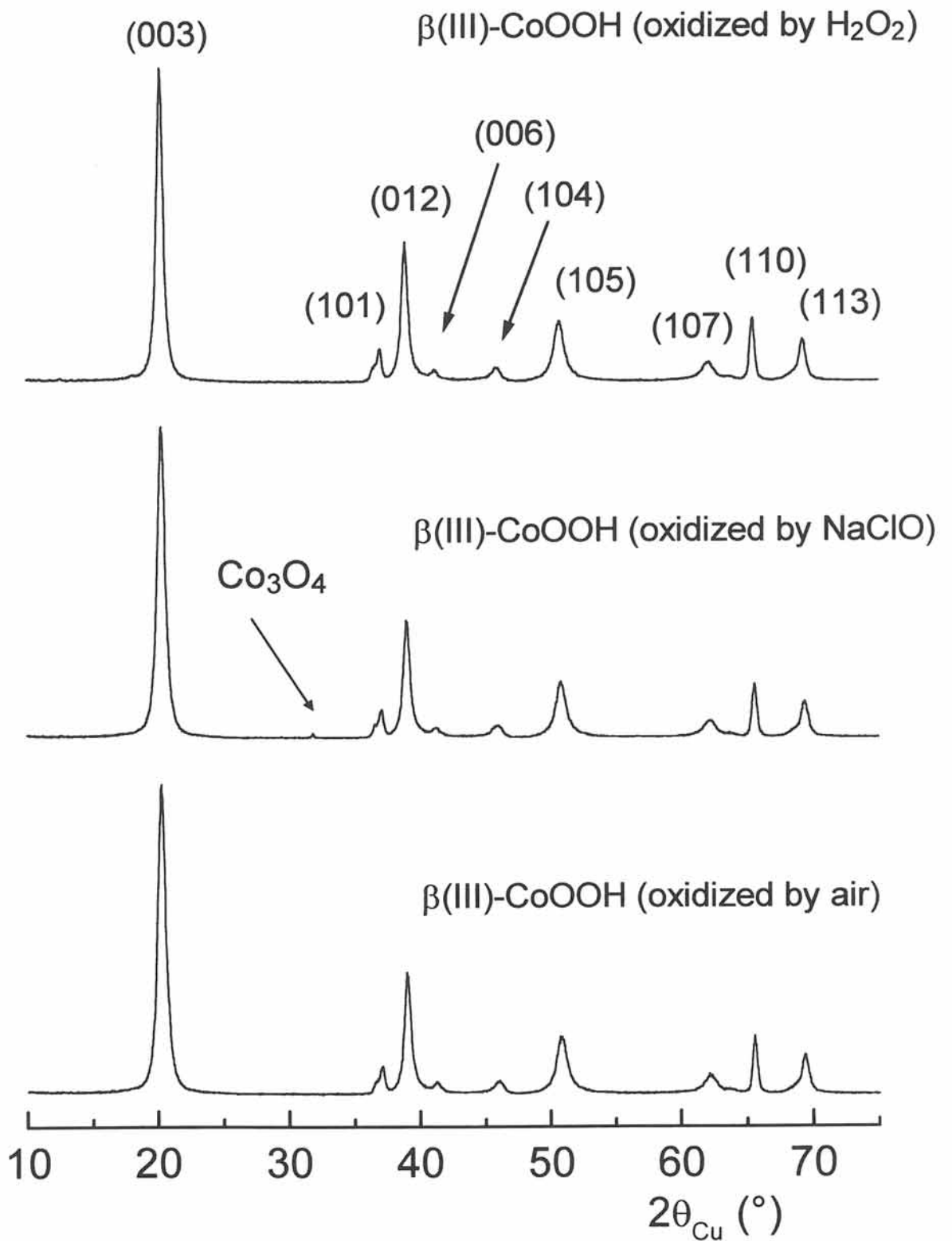


Fig. A-12 Diagrammes de diffraction X de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenu par précipitation à température ambiante et des phases récupérées après oxydation chimique par NaClO et par H_2O_2 de cet oxyhydroxyde de cobalt.

I-4-3) RECAPITULATIF DE L'EFFET DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LA TAILLE DES PARTICULES DES OXYHYDROXYDES DE COBALT SYNTHETISES PAR PRECIPITATION DE SELS DE COBALT DANS LA SOUDE

L'optimisation de la taille des particules de la phase β (III)-CoOOH a conduit à l'obtention de différents matériaux. un récapitulatif de l'évolution de la taille des particules de ces différentes phases est reporté dans le Tableau A-VII.

Tableau A-VII

Récapitulatif de l'évolution de la taille des particules des phases du type β (III)-CoOOH obtenues par précipitation en fonction des durées de réaction, de la température et de l'oxydant utilisé pour oxyder le précipité d'hydroxyde de cobalt.

Conditions opératoires			Référence	Taille des particules dans les directions :	
Durée	Température	Oxydant		[003]	[110]
24 heures	25 °C	O ₂	§-I-4	140 Å	260 Å
15 heures	50 °C	O ₂	§-I-4-1	240 Å	270 Å
3 heures	80 °C	O ₂	§-I-4-1	300 Å	400 Å
1 mois	25 °C	O ₂	§-I-4	300 Å	300 Å
7 jours	150 °C	O ₂	§-I-3-2	550 Å	350 Å
1 heure	25 °C	NaClO	§-I-4-2	150 Å	140 Å
1 heure	25 °C	H ₂ O ₂	§-I-4-2-1	140 Å	220 Å
4 jours	25 °C	NaClO	§-I-4-2-2	140 Å	250 Å

Comme le montre le Tableau A-VII, la diminution des durées de réactions permet l'obtention de particules de très faibles tailles. Les deux oxydants utilisés, NaClO et H₂O₂, ont permis de réduire les durées de réactions à 1 heure, permettant l'obtention de très fines particules.

I-5) PREPARATION DES MATERIAUX PAR CHIMIE DOUCE

Par analogie avec les oxyhydroxydes de nickel, on pourrait imaginer l'existence d'une phase de type γ -CoOOH, c'est à dire contenant des molécules d'eau et des ions alcalins (Na^+ , K^+) entre les feuillets. Si la précipitation des sels de cobalt dans la soude a permis l'obtention de phases de type $\beta(\text{III})$ -CoOOH, la synthèse de phase de type γ -CoOOH s'est avérée impossible. En effet, les différentes solutions basiques utilisées (NaOH ou KOH) et les différents oxydants utilisés (H_2O_2 , NaClO, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) n'ont pas permis la synthèse de cette phase. La transposition de la technique utilisée pour la synthèse de la phase γ -NiOOH (synthèse par chimie douce à partir de NaNiO_2) a permis la synthèse d'un oxyhydroxyde de cobalt de type γ .

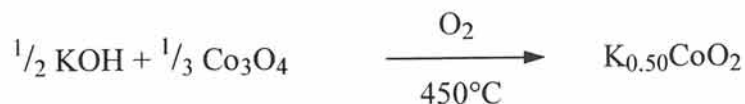
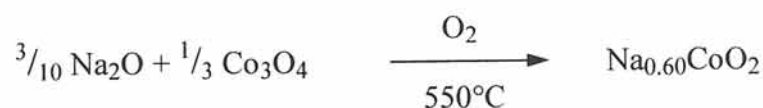
Les oxyhydroxydes $\beta(\text{III})$ -CoOOH ont également été synthétisés par chimie douce car cette technique permet d'éviter la formation de l'oxyde du type Co_3O_4 .

I-5-1) PREPARATION DES PHASES PRECURSEURS

Les phases utilisées comme précurseurs dans la synthèse des oxyhydroxydes γ et $\beta(\text{III})$ -CoOOH sont des oxydes lamellaires du type A_xCoO_2 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) [34-37]. Les réactions de chimie douce effectuées sur ces matériaux sont des réactions faiblement énergétiques. De ce fait, une forte corrélation entre le type d'empilement de l'oxyde de départ et celui de la phase hydrolysée existe [10, 38, 39]. Parmi les différentes structures rencontrées dans les oxydes lamellaires, on peut distinguer deux familles structurales. Dans chaque famille, les structures rencontrées se déduisent les unes des autres par simples glissements de feuillets MO_2 , une transition structurale au sein d'une même famille ne mettant en jeu que des liaisons faibles plutôt ioniques entre l'ion alcalin et le réseau hôte. La comparaison des empilements O3, P3 (famille I) et O2, P2 (famille II) montre qu'une transition entre deux structures de familles différentes impliquerait une rupture suivie d'une reconstitution des liaisons Co-O au sein des feuillets [10]. Une telle réaction fortement énergétique est difficilement envisageable lors des réactions de chimie douce effectuées à température ambiante.

Le seul oxyhydroxyde de cobalt mentionné dans la littérature, la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, possède une structure dont l'empilement des atomes d'oxygène est de type P3 [19-21]. L'analyse Rietveld précédemment présentée a d'ailleurs permis de le vérifier. En ce qui concerne la phase $\gamma\text{-CoOOH}$, par analogie avec son homologue au nickel, on peut s'attendre à obtenir un empilement de type P3 [11, 38]. De ce fait, les oxyhydroxydes γ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ ne peuvent être obtenus qu'à partir d'une phase de type O3 ou P3. L'étude des systèmes Na_xCoO_2 et K_xCoO_2 montre que seules quatre phases présentent le type d'empilement requis : NaCoO_2 (O3), $\text{Na}_{0,77}\text{CoO}_2$ (O'3), $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ (P3) et $\text{K}_{0,50}\text{CoO}_2$ (P3) [11, 36, 40]. Dans cette étude, seules les deux phases de type P3 ont été utilisées. En effet, l'espace interfeuillet est plus large du fait des plus fortes répulsions entre les couches oxygénées, conséquence de l'environnement prismatique. Ceci devrait favoriser l'intercalation des molécules d'eau. De plus, les degrés d'oxydations 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 : le degré d'oxydation du cobalt est supposé proche de celui du nickel dans la phase $\gamma\text{-NiOOH}$.

Les précurseurs utilisés ont donc été préparés par synthèse à haute température pendant 24 heures sous courant d'oxygène à partir des oxydes correspondants (Co_3O_4 , Na_2O et KOH) selon les réactions ci-dessous :



I-5-2) PREPARATION DE L'OXYHYDROXYDE γ -CoOOH

Les phases γ -CoOOH ont été synthétisées par hydrolyse oxydante à partir des phases $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$. Pour cela, 1 g de phase précurseur est introduit dans 250 ml d'une solution oxydante (KOH 4M, NaClO 0.8M). Le produit final est récupéré par filtration après 15 heures d'agitation puis séché 24 heures à l'étuve à 60°C.

Cette réaction est effectuée à température ambiante de façon à permettre une modification du contenu de l'espace interfeuillet tout en conservant inchangé le feuillet des phases précurseurs.

I-5-3) PREPARATION DE L'OXYHYDROXYDE β -CoOOH

L'hydrolyse acide des phases précurseurs qui a conduit à la formation de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})$ -CoOOH, a été réalisé en utilisant deux milieux acides différents. La première synthèse a été effectuée dans un mélange HCl (1.10^{-2} M) et H_2O_2 (0.5 M) et la seconde a été réalisée dans une solution HNO_3 (1.10^{-2} M). Les matériaux obtenus seront appelés respectivement $\beta(\text{III})$ -CoOOH (H_2O_2) et $\beta(\text{III})$ -CoOOH (HNO_3) dans la suite de cette discussion. Ces deux réactions ont été effectuées en introduisant 1 g de phase précurseur dans 250 ml de solution.

Lors de cette réaction d'hydrolyse acide, effectuée à température ambiante, l'échange des cations alcalins (Na^+ ou K^+) par des protons conduit à une augmentation de la concentration des cations Na^+ ou K^+ et des anions OH^- dans la solution. Il en résulte donc une augmentation du pH de la solution. Ce dernier doit donc être contrôlé de façon à être maintenu en dessous de 3 pendant les 15 heures d'agitation. Le produit final est récupéré par filtration, puis séché 24 heures à 60°C.

I-6) CARACTERISATION DES MATERIAUX

I-6-1) CARACTERISATION DES PHASES PRECURSEURS

Les phases $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ cristallisent dans le système rhomboédrique (S.G. R3m) avec un empilement des atomes d'oxygène de type P3 (ABBCCA) [11, 34-38]. Compte tenu de la complexité d'une description en symétrie rhomboédrique, la structure, représentée sur la Fig. A-13, est décrite dans une maille multiple hexagonale. Les feuillets CoO_2 sont constitués d'octaèdres CoO_6 à arêtes communes, l'espace interfeuillelet étant formé de sites prismatiques triangulaires partiellement occupés par le cation alcalin correspondant (Na^+ , K^+). Les diagrammes de diffraction X des deux phases précurseurs, représentés sur la Fig. A-14, ont permis l'indexation des phases $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ dans une maille multiple hexagonale. Ainsi que le montre la Fig. A-14, certaines raies du diagramme de diffraction X sont plus larges que les autres ou ont tendance à se dédoubler. En toute rigueur, une faible distorsion monoclinique existe dans ces matériaux [34-37]. Le but de ce travail n'étant pas d'étudier en détail ces matériaux mais de les utiliser comme précurseurs, leur caractérisation structurale précise n'a pas été considérée ici.

Les paramètres cristallins des phases précurseurs, déduits de l'indexation dans une maille multiple hexagonale, sont reportés dans le Tableau A-VIII.

Tableau A-VIII

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

Phase précurseur	$a_{\text{hex.}} (\text{Å})$	$c_{\text{hex.}} (\text{Å})$	$d_{\text{interfeuillelet}} (\text{Å})$
$\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$	2.829 ± 0.001	16.46 ± 0.01	5.49 ± 0.003
$\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$	2.830 ± 0.003	18.62 ± 0.05	6.21 ± 0.02

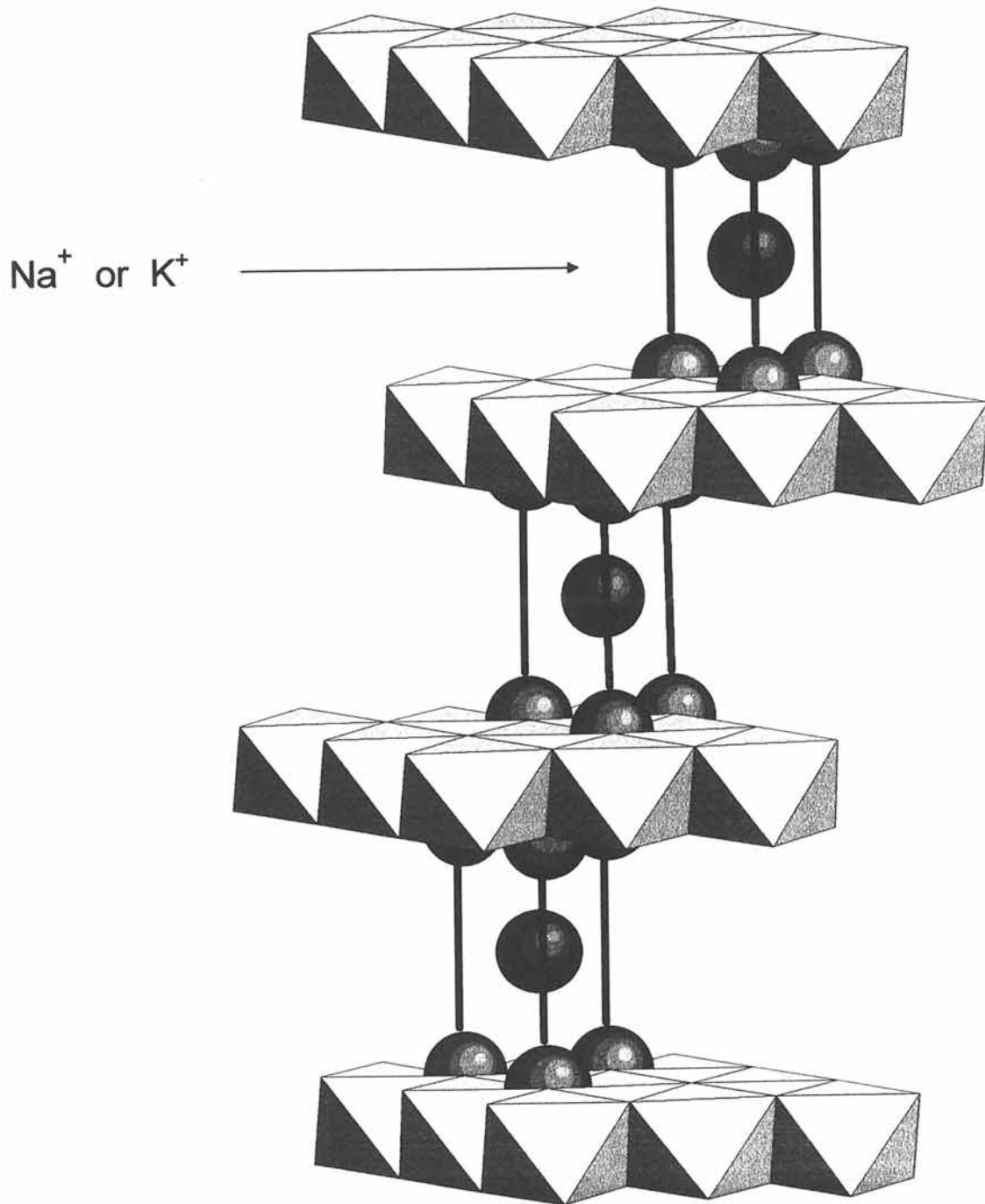


Fig. A-13 Représentation schématique de la structure de type P3 correspondant à une phase de type $A_x\text{CoO}_2$ ($A = \text{Na}, \text{K}$).

Cette structure est formée d'un empilement d'octaèdres CoO_6 à arêtes communes, l'espace interfeuillelet étant formé de sites prismatiques triangulaires partiellement occupés par le cation alcalin correspondant (Na^+ , K^+).

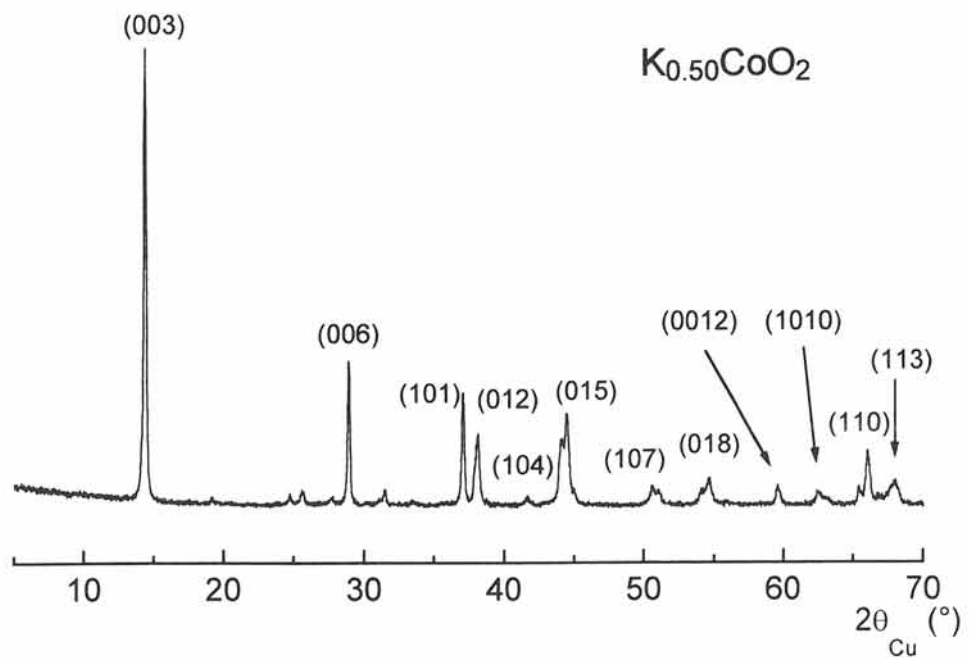
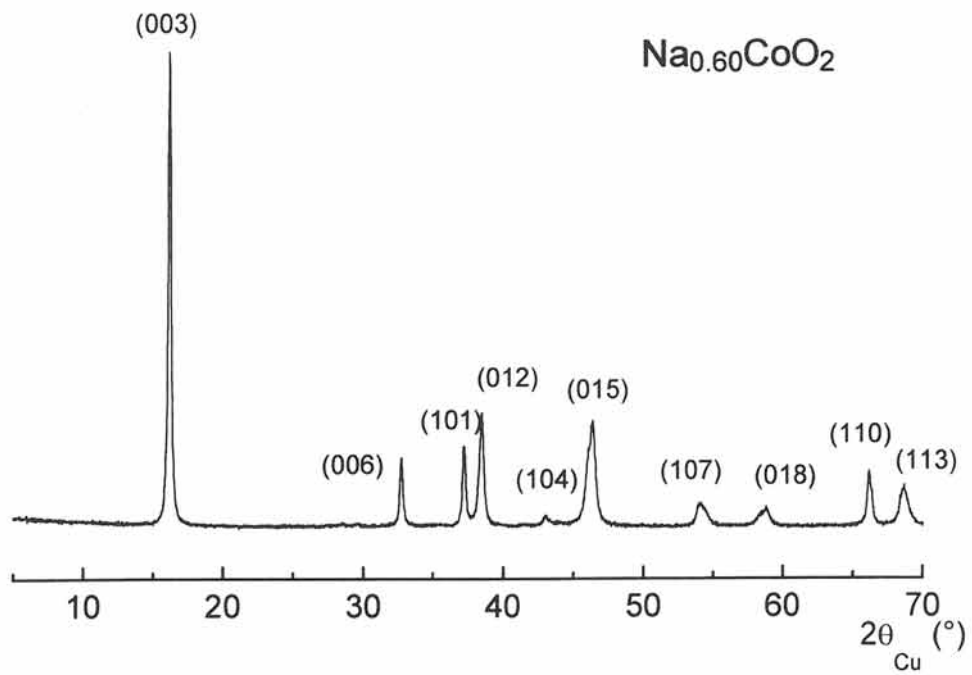


Fig. A-14 Diagramme de diffraction X des phases précurseurs $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$.

Comme le montre le Tableau A-VII, le paramètre a_{hex} est pratiquement identique pour les deux phases précurseurs. Il correspond à une distance cobalt-cobalt assez courte du fait de la présence de 40 à 50 % de cobalt tétravalent. D'ailleurs, cette valeur est proche de la distance minimale entre deux atomes d'oxygène ($r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$) [41]. Le paramètre c_{hex} de la phase $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ est plus élevé que celui de la phase $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$. La plus grande distance interfeuillelet de la phase $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ peut s'expliquer par la plus grande taille de l'ion K^+ .

I-6-2) CARACTERISATION DES OXYHYDROXYDES $\gamma\text{-CoOOH}$

I-6-2-1) Analyse chimique

Les phases $\gamma\text{-CoOOH}$ 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 détectés, reportés dans le Tableau A-IX, sont des pourcentages moyens représentatifs de l'ensemble des oxyhydroxydes préparés au cours de cette étude. Ces valeurs ne dépendent pas du précurseur utilisé. Par contre, quel que soit le précurseur, ils varient légèrement d'une synthèse à l'autre. Cette variation peut s'expliquer en considérant le taux de remplissage des sites de l'espace interfeuillelet : le remplissage partiel de ces sites permet une légère fluctuation des compositions.

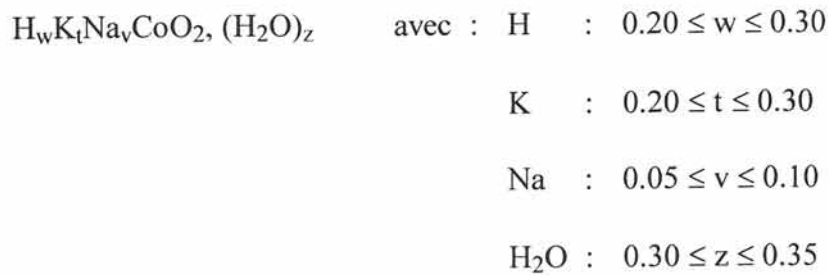
Tableau A-IX

Pourcentages massiques des éléments présents dans les oxyhydroxydes $\gamma\text{-CoOOH}$.

Élément	Pourcentage massique (% _{Mass.})
Co	50-55 %
K	8-9 %
Na	1-1.5 %
H	0.6-0.8 %

Les différentes analyses effectuées sur les oxyhydroxydes de cobalt de type γ montrent que ces phases ont des formules chimiques très voisines. Le degré d'oxydation moyen du cobalt déterminé par iodométrie est identique quel que soit le précurseur et compris entre 3.4 et 3.5.

La formule générale suivante peut être proposée pour les oxyhydroxydes de cobalt du type γ -CoOOH :



Cette formule est similaire à celle obtenue par Y. Borthomieu pour la phase homologue au nickel [9]. Une représentation schématique des modifications de l'espace interfeuillet intervenant lors des hydrolyses acide et oxydante est présentée sur la Fig. A-15. Comme le montre cette figure, lors de l'hydrolyse oxydante de la phase $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$, une partie des ions sodium présents dans l'espace interfeuillet de cette phase a été remplacée par des ions potassium. La similitude entre les rayons des ions potassium et des molécules d'eau pourrait sans doute expliquer ce fait.

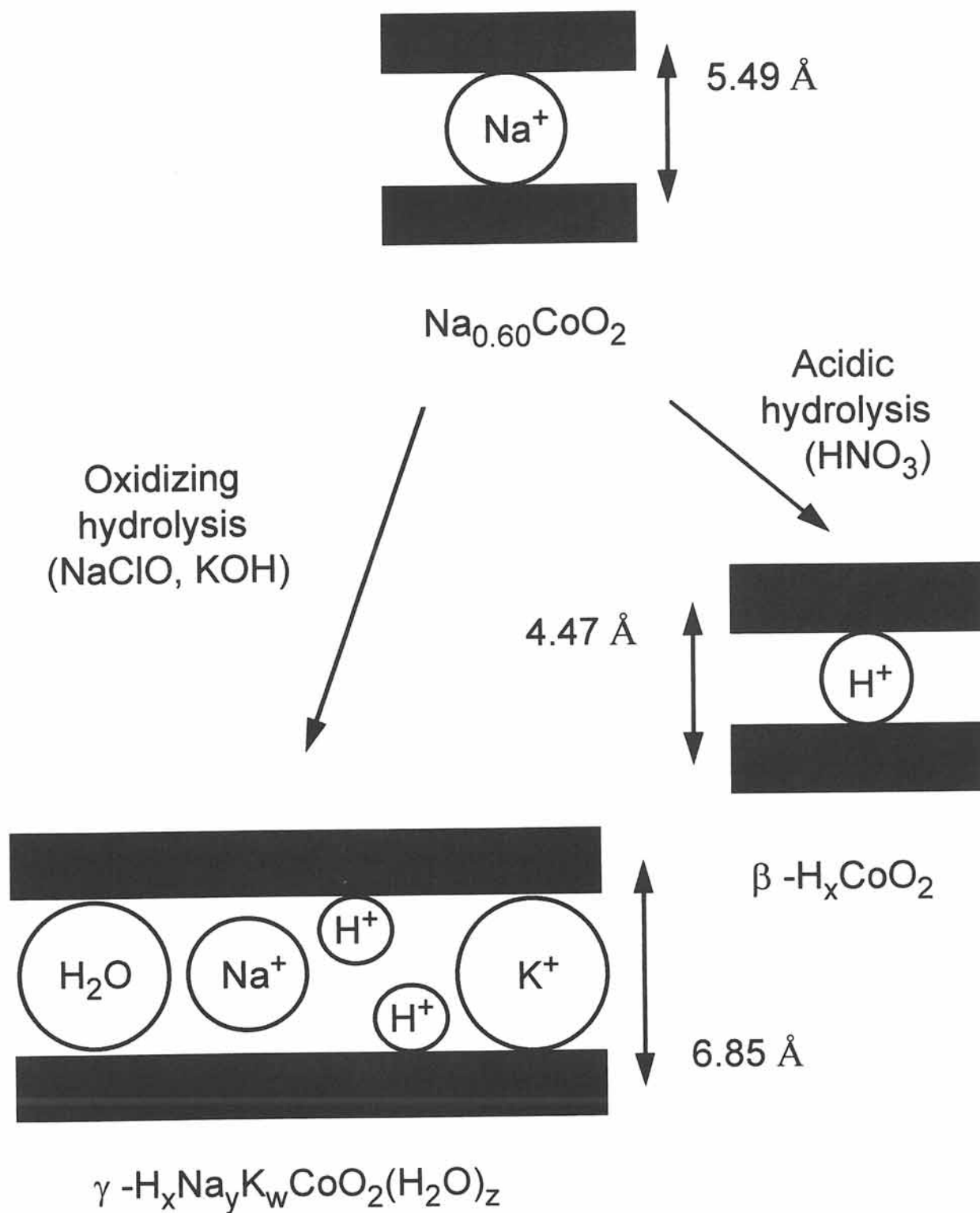


Fig. A-15 Représentation schématique des différents échanges ioniques intervenant au niveau de l'espace interfeuillelet lors de l'hydrolyse oxydante et de l'hydrolyse acide de la phase précurseur $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.

I-6-2-2) Etude par diffraction X

Les diagrammes de diffraction X (Cu $K\alpha$) des oxyhydroxydes γ -CoOOH obtenus par hydrolyse oxydante de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et de $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ sont représentés sur la Fig. A-16. Le pic de diffraction correspondant à la raie (003) a été tronqué, permettant ainsi de mieux distinguer la suite du diagramme de diffraction X. Les deux diffractogrammes sont identiques, confirmant ainsi que la nature de la phase hydrolysée ne dépend pas de celle de la phase précurseur. Cependant, dans la phase γ -CoOOH ex- $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$, il doit y avoir davantage d'orientation préférentielle car la phase précurseur est constituée de petites plaquettes.

Les oxyhydroxydes γ -CoOOH cristallisent dans le système rhomboédrique. L'analyse des diagrammes de diffraction X, et notamment les rapports d'intensités des raies (104) et (015), confirment que l'empilement de type P3 est bien conservé lors de l'hydrolyse des phases précurseurs. En effet, dans le cas d'une phase de type P3, l'intensité de la raie (015) est supérieure à celle de la raie (104). L'indexation des diffractogrammes, effectuée dans une maille hexagonale et reportée dans le Tableau A-X, a permis le calcul des paramètres cristallins (Tableau A-XI).

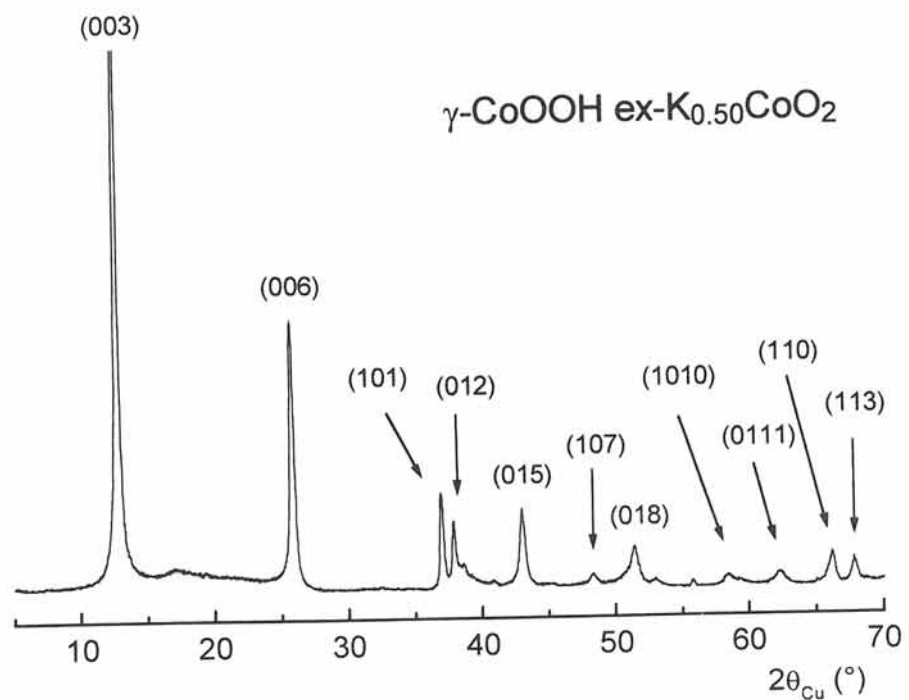
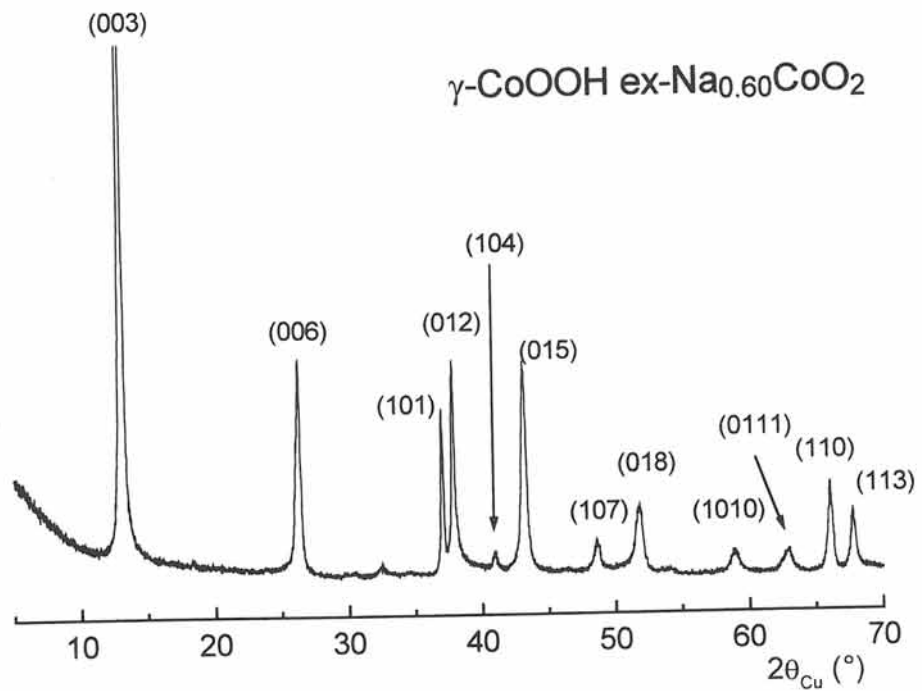


Fig. A-16 Diagramme de diffraction X des phases $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenues par hydrolyse oxydante des phases $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$. La raie (003) de ces deux diffractogrammes a été tronquée permettant ainsi une meilleure visualisation des pics de diffraction de moindre intensité. Le diagramme de diffraction X de la phase $\gamma\text{-CoOOH ex-Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ est représenté dans sa totalité sur la Fig. A-19.

Tableau A-X

Comparaison des distances interréticulaires observées et
calculées de la phase γ -CoOOH ex-Na_{0.60}CoO₂.

h k l	d_{obs.} (Å)	d_{calc.} (Å)
0 0 3	6.789	6.795
0 0 6	3.392	3.398
1 0 1	2.432	2.435
0 1 2	2.379	2.384
1 0 4	2.197	2.210
0 1 5	2.097	2.101
1 0 7	1.872	1.876
0 1 8	1.764	1.767
0 0 12	1.695	1.699
1 0 10	1.564	1.568
0 1 11	1.476	1.479
1 1 0	1.416	1.416
1 1 3	1.384	1.386
1 0 13	1.318	1.321
1 1 6	1.305	1.307
0 1 14	1.251	1.252
0 2 1	1.223	1.224
2 0 2	1.216	1.217
2 0 5	1.174	1.174
0 2 7	1.129	1.130
2 0 8	1.104	1.105

Tableau A-XI

Paramètres cristallins des oxyhydroxydes du type γ -CoOOH
déterminés pour une maille hexagonale.

γ -CoOOH	$a_{\text{hex.}}(\text{Å})$	$c_{\text{hex.}}(\text{Å})$	$d_{\text{interfeuille}}(\text{Å})$
ex-Na _{0.60} CoO ₂	2.826	20.55	6.85
ex-K _{0.50} CoO ₂	2.825	20.76	6.92

Le paramètre $a_{\text{hex.}}$ des phases hydrolysées est identique à celui des phases précurseurs. Le paramètre $a_{\text{hex.}}$ étant égal à la distance Co-Co au sein des feuillets, ce résultat est en bon accord avec la constance du degré d'oxydation du cobalt dans ces matériaux. Tout comme les phases précurseurs, la distance cobalt-cobalt est très faible. Le réseau étant quasiment compact dans le plan des feuillets, il ne peut subir de nouvelles contractions. Par contre, les phases hydrolysées présentent une distance interfeuille supérieure à celle de leurs phases précurseurs. Cette dilatation de l'espace interfeuille est due à la différence de taille entre les ions alcalins contenus dans l'espace interfeuille des phases précurseurs et les molécules d'eau contenues dans celui des phases hydrolysées. La différence de distance interfeuille observée qui varie en fonction de la nature du précurseur peut résulter de la légère fluctuation des compositions de l'espace interfeuille.

I-6-2-3) Affinement structural par la méthode de Rietveld

Un affinement de la structure de la phase γ -CoOOH ex-Na_{0.60}CoO₂ a été effectué en utilisant la méthode de Rietveld. L'acquisition des données a été réalisée sur un diffractomètre Siemens D-5000 de 10 à 120° en 2θ , par pas de 0.02°. Le temps d'acquisition habituellement de 40 secondes par pas a été porté à 100 secondes de façon à obtenir un diagramme de diffraction X de meilleure qualité. Un tamisage de l'échantillon ($\varnothing < 20 \mu\text{m}$) a permis de minimiser les phénomènes d'orientation préférentielle très souvent rencontrés dans ces matériaux présentant une structure à caractère bidimensionnel.

a) *Hypothèses structurales*

L'empilement des atomes d'oxygène de la phase γ -CoOOH est identique à celui de la phase β (III)-CoOOH (§-I-3-3-1) : la structure est constituée d'un empilement de feuillets d'octaèdres CoO_6 à arêtes communes ; l'espace interfeuille est formé de sites prismatiques triangulaires partageant une face avec l'octaèdre d'un feuillet, une arête avec chacun des trois octaèdres de l'autre feuillet et des faces avec les autres prismes (Fig. A-17). Contrairement à la phase β (III)-CoOOH dont le site prismatique était vide, ceux de la phase γ -CoOOH sont partiellement occupés par les cations alcalins (Na^+ et K^+), les molécules d'eau. Pour chaque octaèdre du feuillet, il y a deux sites prismatiques. Ces deux prismes sont identiques mais les répulsions à travers leurs faces communes ne permettent aux ions intercalés d'occuper qu'un site sur deux. Le taux d'intercalation étant faible, on peut supposer l'existence au sein d'un même espace interfeuille de domaines dans lequel l'un ou l'autre des sites seraient occupés.

L'empilement de type P3 peut théoriquement être décrit avec deux groupes d'espaces : $R3m$ et $R\bar{3}m$. En effet, lorsque le site prismatique est vide, l'absence d'interaction entre les ions cobalt situés dans les octaèdres et les cations situés dans l'espace interfeuille permet l'indexation de cet empilement selon le groupe $R\bar{3}m$ (cas de la phase β (III)-CoOOH). Par contre, dans le cas de la phase γ -CoOOH, le site prismatique est occupé par un cation. Il existe donc de fortes interactions électrostatiques entre ce dernier et l'ion cobalt situé dans l'octaèdre partageant une face avec le prisme. De façon à minimiser ces interactions, le cation intercalé et l'ion cobalt auront tendance à s'éloigner l'un de l'autre et donc, à s'écarter du centre de leur polyèdre (Fig. A-17). On peut penser que le comportement opposé (interaction faiblement attractive) doit exister entre les molécules d'eau et les ions cobalt. De ce fait, ces deux atomes auront tendance à se rapprocher l'un de l'autre et donc à s'écarter du centre de leur polyèdre. Ces polyèdres étant non centro-symétriques, les positions atomiques des différents atomes ne peuvent être générées que dans le groupe d'espace non centro-symétrique $R3m$. L'atome de cobalt, les deux atomes d'oxygène nécessaire pour décrire le feuillet, le cation alcalin (K^+) et l'atome d'oxygène nécessaire pour décrire les molécules d'eau intercalées occupent des positions $3a(00z)$ de ce groupe d'espace. Les cations alcalins et les molécules d'eau étant distribués de façon statistique

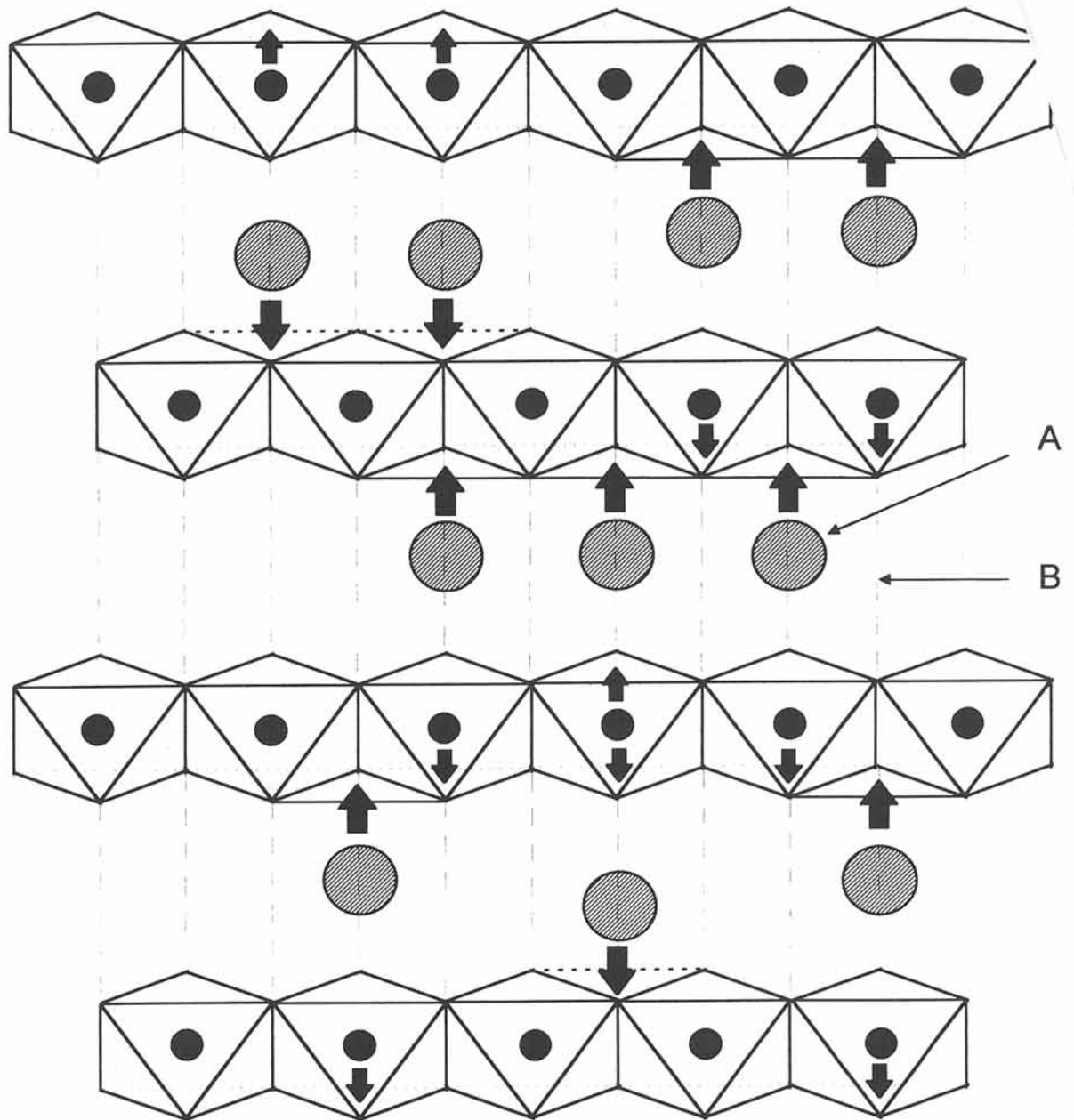


Fig. A-17 Représentation schématique de la position de l'ion alcalin intercalé dans le site prismatique de l'empilement de type P3.

Le site prismatique triangulaire de l'espace interfeuillet partage une face triangulaire avec un octaèdre d'un feuillet, trois arêtes avec trois octaèdres de l'autre feuillet et une face rectangulaire avec trois autres prismes de l'espace interfeuillet. Deux types de prismes, nommés A et B, peuvent être décrits. Ceux-ci sont strictement identiques et peuvent être occupés par les cations alcalins. Cependant, ces prismes partageant une face rectangulaire, les cations alcalins ne peuvent occuper deux sites adjacents. Lorsque le site prismatique est occupé par un cation, il existe de fortes interactions électrostatiques entre ce dernier et l'ion cobalt situé dans l'octaèdre partageant une face avec le prisme. Pour minimiser ces interactions les deux cations auront tendance à s'éloigner l'un de l'autre et donc, à s'écartier du centre du prisme.

dans l'espace interfeuillelet (aucune raie de surstructure n'apparaît sur le diagramme de diffraction X), on doit donc s'attendre à une distribution des positions atomiques selon l'environnement local de chaque atome. Un comportement similaire a été récemment mis en évidence par A. Ennaqadi et par J.P. Besse lors de l'étude EXAFS de la phase $[\text{Zn}_{0.33}\text{Cr}_{0.66}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{Br}_x.n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ qui présente un empilement d'oxygène identique et une structure très voisine de celle de la phase γ -CoOOH [42]. Dans ce cas la forte interaction Cr-Br induit une distorsion de l'octaèdre de cobalt, ce dernier n'occupant plus le centre de l'octaèdre. Dans notre cas, le potassium étant un élément relativement léger, l'étude EXAFS est plus difficile.

Des deux hypothèses envisagées pour l'empilement de type P3, celle du groupe d'espace R3m paraît la plus réaliste pour décrire la structure de la phase γ -CoOOH. La présence simultanée de molécules d'eau et d'ions alcalins dans l'espace interfeuillelet et l'existence de deux sites pour 0.61 espèces insérée (K^+ , Na^+ et H_2O) doit vraisemblablement conduire à des distorsions des feuillets CoO_2 car les interactions électrostatiques sont différentes pour chacune des espèces.

b) Affinement

Une représentation schématique d'une maille correspondant à une phase de type γ -CoOOH est représentée sur la Fig. A-18 avec les positions atomiques générées dans le groupe d'espace R3m.

L'affinement par la méthode de Rietveld de la structure de l'oxyhydroxyde de cobalt de type γ -CoOOH a été effectué à l'aide du programme FULLPROF en utilisant le mode opératoire utilisé pour la phase β (III)-CoOOH (§-I-3-3) [27]. Lors de l'affinement Rietveld qui a été fait avec cette hypothèse, la cote de l'atome de cobalt a été fixée à l'origine tandis que toutes les autres ont été affinées. L'origine devrait plutôt être située au centre de l'octaèdre et non sur le cobalt. Cependant, ce décalage, qui consiste à effectuer une translation de l'ensemble de la maille, permet une meilleure visualisation des résultats à partir des cotes des différents atomes.

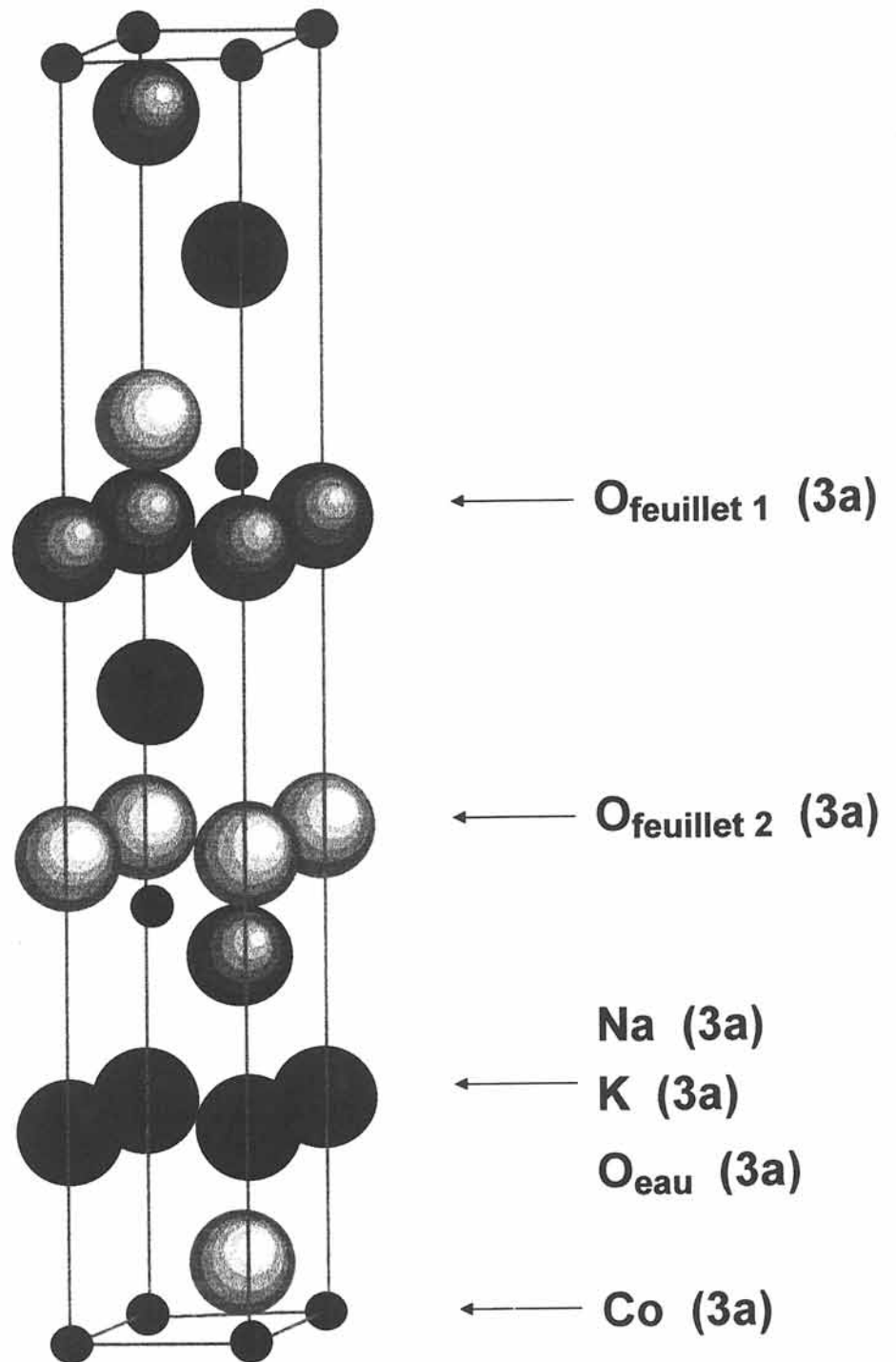


Fig. A-18 Représentation spatiale de la maille de la phase γ -CoOOH dans le groupe d'espace $R3m$.

Dans cette maille deux types de prismes existent. Cependant, un seul type de type de prisme a été considéré dans l'espace interfeuille car les deux sites ne peuvent pas être occupés simultanément.

Pour permettre un affinement cohérent par la méthode de Rietveld, le nombre de variable indépendante ne doit pas être trop important par rapport au nombre total de pics de diffraction X. Le diffractogramme de la phase γ -CoOOH présentant un faible nombre de pics de diffraction X, il est donc nécessaire de limiter le nombre de variables. De ce fait, les cotes des deux cations présents dans l'espace interfeuillet (Na^+ , K^+) ont été liées.

En ce qui concerne les taux des différents éléments présents dans cette phase, l'analyse chimique a montré une légère fluctuation des compositions de l'espace interfeuillet des phases γ -CoOOH. Nous avons donc déterminé, par dosage chimique, la formulation exacte de la phase γ -CoOOH étudiée dans cette partie :



Les diagrammes de diffraction X expérimental et calculé avec l'hypothèse R3m sont représentés avec le spectre différence sur les Fig. A-19 et A-20, la Fig. A-20 représentant un agrandissement de la Fig. A-19. La comparaison des intensités observée et calculée pour chaque raie est donnée dans le Tableau A-XII. Un récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement, ainsi que les valeurs des différents paramètres affinés, sont donnés dans le Tableau A-XIII. Enfin, de façon à clarifier la discussion et à permettre une meilleure évaluation des résultats de l'affinement structural de la phase γ -CoOOH, les distances interatomiques (premiers voisins) ont été calculées et reportées dans le Tableau A-XIV.

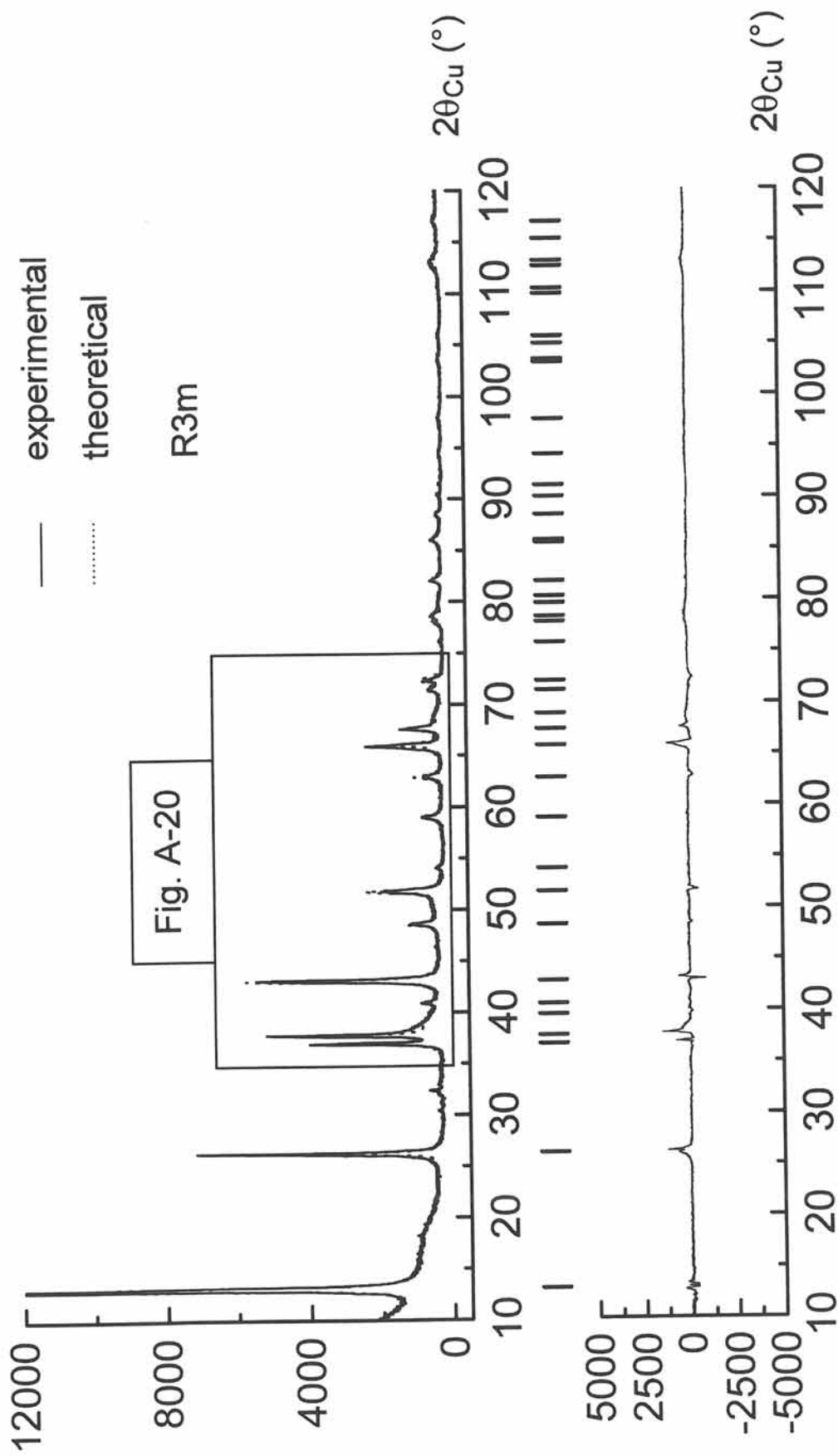


Fig. A-19 Diagrammes de diffraction X, expérimental et calculé, de l'oxyhydroxyde de cobalt $\gamma\text{-CoOOH ex-Na}_{0.60}\text{CoO}_2$, spectre différence résultant de l'affinement Rietveld réalisé sur cette phase avec l'hypothèse du groupe d'espace R3m et positions des pics de diffraction X de l'oxyhydroxyde de cobalt $\gamma\text{-CoOOH}$.

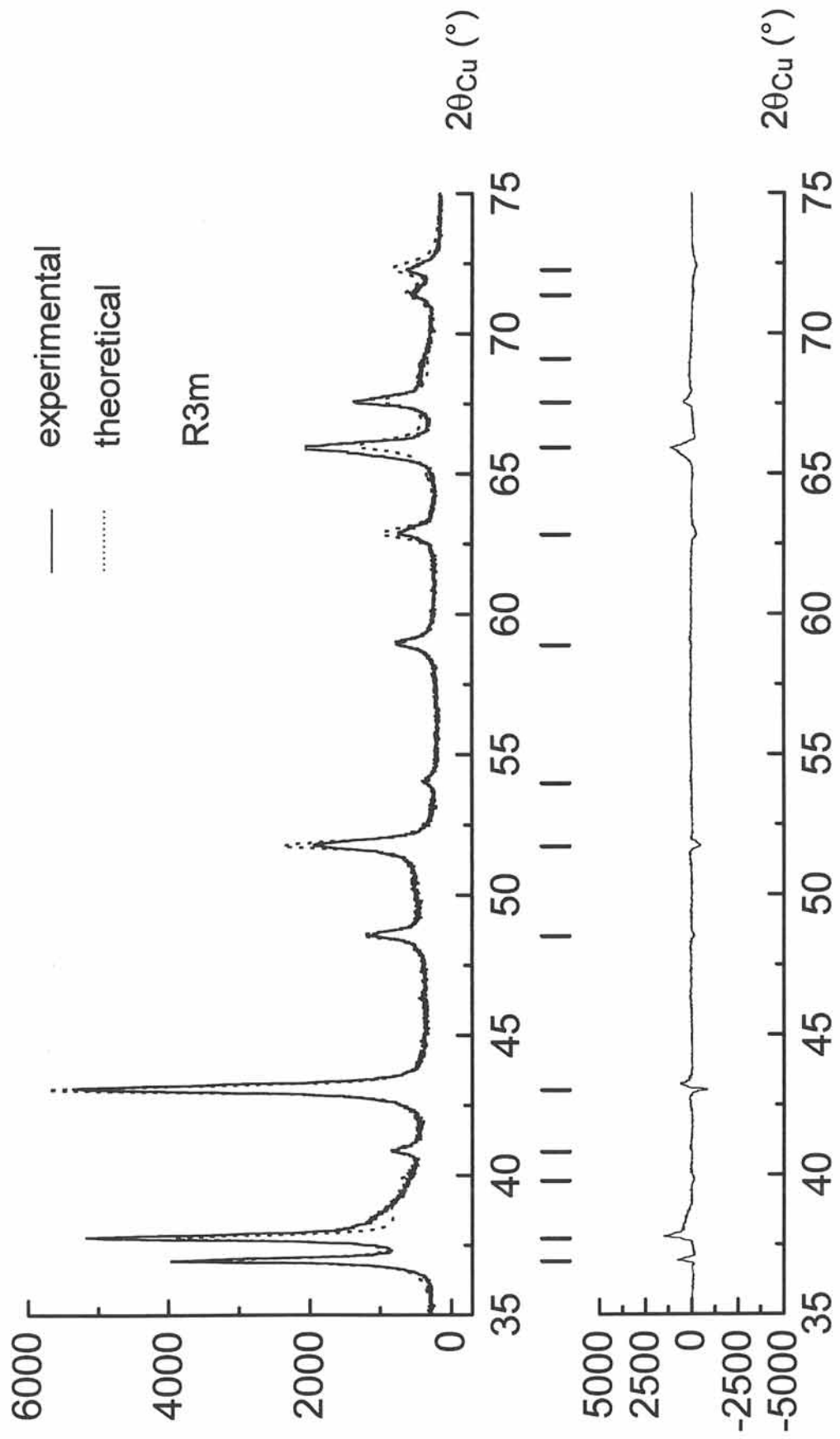


Fig. A-20 Diagrammes de diffraction X, expérimental et calculé, de l'oxyhydroxyde de cobalt γ -CoOOH ex-Na_{0,60}CoO₂, spectre différence résultant de l'affinement Rietveld réalisé sur cette phase avec l'hypothèse du groupe d'espace R3m et positions des pics de diffraction X de l'oxyhydroxyde de cobalt γ -CoOOH.

Tableau A-XII

Comparaison des intensités observées et calculées lors de l'affinement structural de la phase γ -CoOOH ex-Na_{0.60}CoO₂ par la méthode de Rietveld.

h k l	d (Å)	I _{obs.}	R3m
			I _{calc.}
0 0 3	6.795	100	100
0 0 6	3.398	31.2	23.0
1 0 1	2.435	13.5	13.3
0 1 2	2.384	22.0	16.3
0 0 9	2.265	0.3	0.8
1 0 4	2.210	1.7	1.9
0 1 5	2.101	29.1	30.3
1 0 7	1.876	5.6	5.6
0 1 8	1.767	11.9	14.1
0 0 12	1.699	0.7	0.8
1 0 10	1.568	4.5	4.2
0 1 11	1.479	4.5	6.9
1 1 0	1.416	14.4	9.7
1 1 3	1.386	8.2	6.6
0 0 15	1.359	0.6	0.3
1 0 13	1.321	2.5	3.9
1 1 6	1.307	3.4	6.5
0 1 14	1.252	0.6	1.2
0 2 1	1.224	2.3	1.3
2 0 2	1.217	2.7	1.5
1 1 9	1.201	1.2	0.9
0 2 4	1.192	0.4	0.4
2 0 5	1.174	2.6	3.1
0 0 18	1.133	0.4	0.5
1 0 16	1.131	2.0	2.6
0 2 7	1.130	0.7	0.9
2 0 8	1.105	1.5	2.1
1 1 12	1.088	0.1	1.3
0 1 17	1.077	0	0.8
0 2 10	1.051	1.1	1.0
2 0 11	1.023	1.6	1.8

Tableau A-XIII

Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction X de la phase γ -CoOOH par la méthode de Rietveld.

PARAMETRES STRUCTURAUX					
Groupe d'espace	$a_{\text{hex.}}$		$c_{\text{hex.}}$	Contrainte	
R3m	2.8300 (2)		20.3727 (22)	$z(\text{Na}^+) = z(\text{K}^+)$	
atome	x	y	z	B (Å^2)	taux
Co^{3+} (feuillelet) (3a)	0	0	0	0.5	1
O^{2-} (feuillelet 1) (3a)	0	0	0.3740 (9)	0.8	1
O^{2-} (feuillelet 2) (3a)	0	0	0.6179 (9)	0.8	1
K^+ (interfeuillelet) (3a)	0	0	0.1727 (8)	1.5	0.25
Na^+ (interfeuillelet) (3a)	0	0	0.1727 (8)	1.5	0.06
O^{2-} (interfeuillelet) (3a)	0	0	0.1428 (17)	1.5	0.30

CONDITIONS EXPERIMENTALES			
Température	Domaine	Pas	Décalage du zéro
300 K	$10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$	0.02°	0.019 (3)

PARAMETRES DE PROFIL				
Fonction	U	V	W	η
Pseudo-Voigt	0.485 (57)	-0.153 (23)	0.042 (2)	1.027 (34)

PARAMETRES DE RELIABILITE	
	Avec fond continu (%)
R_{WP}	16.2 %
R_{I}	19.2 %
χ^2	13.3 %

Tableau A-XIV

Distances interatomiques (premiers voisins) déduites de l'affinement structural réalisé sur la phase γ -CoOOH avec l'hypothèse du groupe d'espace R3m.

Elément	Co	O _{feuille}	O _{eau}	Na / K
Co	2.83 Å	1.83 Å 1.91 Å	2.91 Å 3.32 Å	3.52 Å 3.66 Å
O _{feuille}		2.45 Å	2.65 Å 3.32 Å	3.15 Å 2.81 Å
O _{eau}			2.83 Å	2.89 Å
Na / K				2.83 Å

c) Discussion

Comme peut le montrer le Tableau A-XIII, les paramètres de reliabilité sont très élevés ($R_{WP} = 16.2\%$, $R_I = 19.2\%$). Ces paramètres n'étant pas satisfaisant, les facteurs d'agitation thermique et les taux d'occupation des différents atomes n'ont pas été affinés. Les valeurs des facteurs d'agitations thermiques de l'atome de cobalt, de l'oxygène du feuillet et des éléments intercalés (Na^+ , K^+ et H_2O) ont été fixés respectivement à 0.5, 0.8 et 1.5 \AA^2 , ces valeurs correspondant à celles déterminées au cours des différents affinements effectués sur les phases de structures voisines $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ [29, 30].

Ces résultats peuvent s'expliquer par l'existence d'éléments intercalés situés dans le même site prismatique mais qui ont une influence différente sur l'atome de cobalt. Cette situation doit donc en principe conduire à l'existence de plusieurs positions pour l'atome de cobalt. Pour un atome de cobalt donné, le sens du déplacement dépend uniquement de la nature de l'atome qui occupe le prisme partageant une face avec l'octaèdre. Le programme FULLPROF ne permettant pas de lier deux atomes répartis statistiquement, cette situation n'a pas pu être simulée.

Le paramètre de profil η qui permet de simuler l'élargissement des raies peut être qualifié d'"extra-Lorentzien", sa valeur étant supérieure à 1. Ce paramètre traduit la difficulté à simuler le profil de la phase de type γ -CoOOH.

Malgré des paramètres de reliabilité assez élevés, l'optimisation des paramètres structuraux permet l'obtention de valeurs cohérentes. Comme le montre le Tableau A-XIV, les distances interatomiques permettent de confirmer les hypothèses qui ont été faites. Les distances Co—O_{feuille}t confirment l'existence d'un octaèdre non isotrope et donc l'existence du groupe d'espace R3m. Cependant, le feuillet étant très compact, la différence entre les deux liaisons Co—O_{feuille}t est très faible : 1.83 et 1.91 Å. Ce résultat confirme également l'hypothèse faite sur les interactions électrostatiques entre les éléments intercalés et l'atome de cobalt : interaction répulsive avec l'ion potassium et légèrement attractive avec l'atome d'oxygène de l'eau. La distance entre l'atome de cobalt et le centre de l'espace interfeuille

valant 3.40 Å, l'atome de potassium tend à s'éloigner de l'atome de cobalt, tandis que l'atome d'oxygène de l'eau tend à s'en rapprocher.

Ces résultats peuvent également s'expliquer par la qualité du diagramme de diffraction X. En effet, malgré un temps d'acquisition très élevé (100 secondes par pas), le bruit de fond est relativement important par rapport aux pics de diffraction de la phase γ -CoOOH. Ceci est vraisemblablement dû à la fluorescence du cobalt diminuant l'intensité diffractée. Un temps d'acquisition plus long serait difficilement concevable car avec un pas d'une durée de 100 secondes, l'acquisition totale a duré plus de 6 jours.

I-6-3) CARACTERISATION DES OXYHYDROXYDES β -CoOOH

I-6-3-1) Analyse chimique

Tout comme les phases γ -CoOOH et les phases β (III)-CoOOH précipitées, les différentes phases β (III)-CoOOH préparées par hydrolyse acide (HNO₃, H₂O₂) ont été analysées par spectrométrie d'absorption atomique au Laboratoire d'Analyse Élémentaire du CNRS à Vernaison. Le taux de cobalt présent dans les différentes phases hydrolysées est identique à celui obtenu pour les phases précipitées (58 à 61 %). Le dosage des taux de sodium et de protons a également été effectué. Le taux de proton est identique à celui

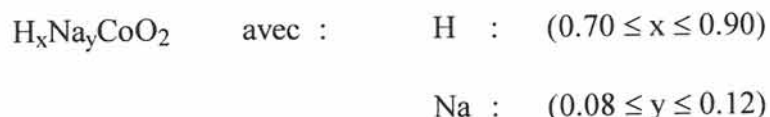
observé dans les phases précipitées : il varie de 1.2 à 1.4 %. Par contre, le taux de sodium est beaucoup plus élevé dans les phases préparées par chimie douce (2.3 à 2.5 %) par rapport aux phases précipitées (0.05 à 0.2 %). La réaction d'hydrolyse s'effectue sur des matériaux bien cristallisés (phase de type $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$), ces derniers ayant été préparés par réaction à haute température. Lors de cette réaction, la désintercalation des ions alcalins débutant en bordure de grain, la contraction de l'espace interfeuillet qui s'en suit pourrait piéger des ions alcalins dans l'espace interfeuillet. Cette hypothèse permet également d'expliquer la constance des taux d'ions sodium des deux phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ préparées par hydrolyse acide (HNO_3 , H_2O_2). Le degré d'oxydation moyen du cobalt, déterminé par dosage iodométrique et reporté dans le Tableau A-XV, montre la présence de cobalt tétravalent dans les phases hydrolysées, tandis que la phase précipitée (non oxydée) n'en contient pas.

Tableau A-XV

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

Matériau	Degré d'oxydation moyen
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3) (phase hydrolysée)	3.15-3.20
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (H_2O_2) (phase hydrolysée)	3.00-3.05
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (phase précipitée et oxydation par O_2)	2.95-3.00

La présence de cobalt tétravalent dans le feuillet impliquant nécessairement un déficit protonique dans l'espace interfeuillet, la formule générale suivante peut-être proposée pour les phases hydrolysées du type β :



L'existence d'un domaine de solution solide étroit pour la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, mis en évidence par des synthèses différentes, résulte du potentiel rédox du milieu réactionnel. En effet, lors de la précipitation, la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ est obtenue par oxydation de l'hydroxyde $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$ par l'oxygène de l'air, ce dernier ne permettant pas une oxydation du cobalt trivalent présent dans l'oxyhydroxyde. En ce qui concerne les phases hydrolysées, le mélange ($\text{HCl} / \text{H}_2\text{O}_2$) permet de réduire une grande partie du cobalt tétravalent présent dans la phase précurseur de départ, H_2O_2 étant réducteur en milieu acide vis à vis du couple $\text{Co}^{\text{IV}} / \text{Co}^{\text{III}}$ et oxydant vis à vis du couple $\text{Co}^{\text{III}} / \text{Co}^{\text{II}}$ [11, 43]. Enfin, le fort caractère oxydant de l'acide nitrique permet l'obtention d'un matériau possédant un taux de cobalt tétravalent de 15 à 20 %.

I-6-3-2) Etude par diffraction X

Les diagrammes de diffraction X des deux oxyhydroxydes $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenus par hydrolyse acide de la phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ et celui de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue par précipitation sont représentés sur la Fig. A-21. Les phases préparées par chimie douce présentent un empilement oxygéné identique et une structure très voisine de celle de la phase précipitée qui a déjà fait l'objet d'une analyse structurale (§-I-3-3).

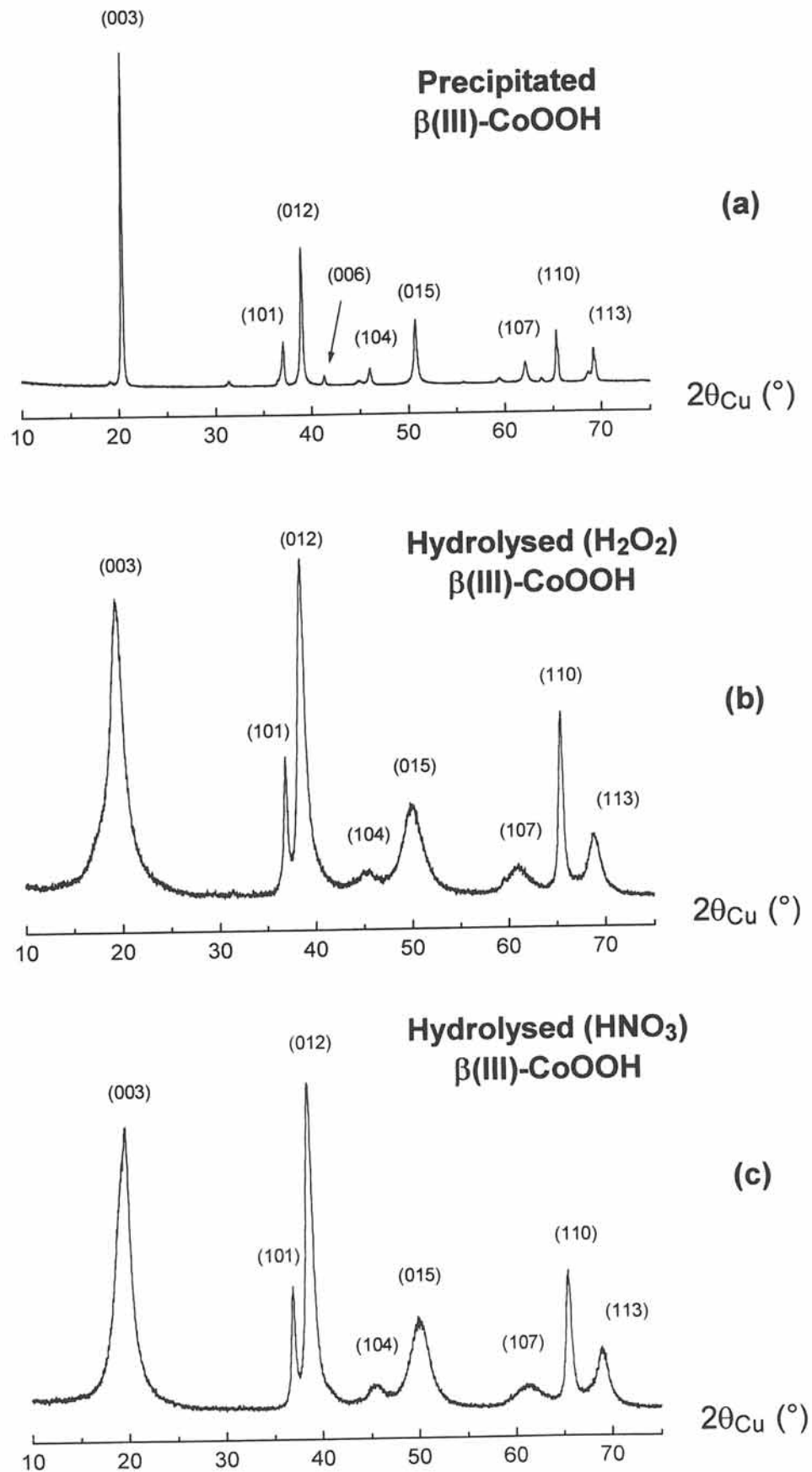


Fig. A-21 Diagrammes de diffraction X des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par précipitation (a), hydrolyse acide de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ avec H_2O_2 (b) et avec HNO_3 (c).

a) Rappels des résultats de l'analyse structurale effectuée sur la phase précipitée

L'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ est constitué d'un empilement de feuillets d'octaédres de cobalt à arêtes communes, l'espace interfeuillelet étant formé de sites prismatiques triangulaires. La position particulière du proton, situé sur l'arête du prisme entre deux atomes oxygènes permet la description de cet empilement de type P3 (ABBCCA) selon le groupe d'espace $R\bar{3}m$ [17, 18, 21-24].

b) Etude des phases hydrolysées

Les diagrammes de diffraction X correspondant aux phases hydrolysées ne diffèrent de celui de la phase précipitée que du point de vue de la forme des raies (Fig. A-21).

Les phases hydrolysées présentant une structure voisine de celle de la phase précipitée, les diagrammes de diffraction X des trois phases ont pu être indexés dans la même maille multiple hexagonale. Les paramètres hexagonaux sont reportés au Tableau A-XVI.

Tableau A-XVI

Paramètres cristallins des oxyhydroxydes du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$
déterminés pour une maille hexagonale.

$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$	$a_{\text{hex.}} (\text{Å})$	$c_{\text{hex.}} (\text{Å})$	$d_{\text{interfeuillelet}} (\text{Å})$
Précipité	2.854	13.129	4.38
Hydrolysé (HNO₃)	2.854	13.41	4.47
Hydrolysé (H₂O₂)	2.854	13.55	4.52

Quel que soit l'oxyhydroxyde (précipité ou hydrolysé), le paramètre cristallin a_{hex} est identique. La différence entre les degrés d'oxydations des oxyhydroxydes n'est pas suffisante pour permettre une contraction supplémentaire du feuillet pour les phases hydrolysées par rapport à la phase précipitée.

Les paramètres cristallins c_{hex} , et donc les distances interfeuillets de ces différents oxyhydroxydes ($d_{\text{interfeuillet}} = 4.38 \text{ \AA}$ à 4.52 \AA), sont très faibles. Le paramètre cristallin c_{hex} est plus élevé pour les phases hydrolysées (déficitaires en proton car contenant du cobalt tétravalent) que pour la phase précipitée (stœchiométrique). Cette différence s'explique en considérant le léger déficit en proton détecté par l'analyse chimique qui entraîne une diminution de l'effet d'écran assuré par les protons d'où une augmentation de la répulsion entre les couches oxygénées, et donc une augmentation de la distance interfeuillet. Cette différence pourrait également résulter de la présence des ions alcalins dans l'espace interfeuillet. En effet, la présence de cations de tailles plus importantes que celle des protons doit nécessairement entraîner une augmentation de la distance interfeuillet. Celle-ci n'est cependant pas égale à celle de la phase précurseur (5.49 \AA) car la présence des ions sodium doit vraisemblablement conduire à l'existence d'un matériau interstratifié. Ce dernier doit donc être composé de feuillets correspondant à l'oxyhydroxyde idéal et de feuillets correspondant à la phase précurseur répartis statistiquement. La distance interfeuillet des phases hydrolysées diffère selon le milieu utilisé (HNO_3 ou H_2O_2). Cette légère différence pourrait être liée à une légère fluctuation du taux de sodium présent dans l'espace interfeuillet.

L'existence d'un matériau interstratifié permettrait d'expliquer l'élargissement de certaines raies sur les diagrammes de diffraction X des phases hydrolysées (Fig. A-21). En effet, les études effectuées dans notre laboratoire par C. Tessier sur l'hydroxyde de nickel $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ont montré la présence de défauts d'empilement dans ces matériaux lamellaires [31]. Selon le type de défauts et leur concentration, les pics de diffraction X seront plus ou moins élargis.

I-6-3-3) Simulation de diagramme de diffraction X

De façon à pouvoir vérifier l'hypothèse d'un matériau interstratifié, nous avons effectué, à l'aide du programme DIFFaX, une simulation des diagrammes de diffraction X de matériaux comportant simultanément et en proportions variables des feuillets correspondant à la phase HCoO_2 idéale et des feuillets correspondant à la phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$. Comme il a été mentionné précédemment (§-I-3-3-a), le programme DIFFaX permet d'effectuer une simulation de diffractogrammes en considérant la structure constituée d'un empilement de couches d'atomes.

a) Hypothèses structurales

L'empilement idéal de type P3 et l'empilement interstratifié de type P3^* sont représentés schématiquement sur la Fig. A-22. La simulation du matériau interstratifié a été réalisée sans inclure de défauts d'empilement supplémentaires mais il n'est pas exclu que la phase hydrolysée en contienne. L'espace interfeuillelet de l'empilement de type P3, correspondant à l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ idéal, est occupé par des protons situés au centre des arêtes des prismes. L'espace interfeuillelet de la phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ est constitué de sites prismatiques triangulaires occupés partiellement par des ions sodium. L'empilement interstratifié de type P3^* est constitué d'un empilement en proportion variable de domaines correspondant à l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ idéal et de domaines correspondant à la phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ (P3). Cette simulation se rapproche du cas réel des matériaux hydrolysés car les ions sodium doivent vraisemblablement former des clusters au centre du grain et non être répartis uniformément au sein de l'espace interfeuillelet de l'oxyhydroxyde de cobalt.

De ce fait, avec un taux d'interstratification égal à 0 %, le diagramme de diffraction X de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ idéale pourra être simulé tandis qu'avec un taux d'interstratification égal à 100 %, c'est celui de la phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ (P3) qui sera simulé. Pour simplifier cette simulation, nous n'avons pas tenu compte de l'interaction électrostatique entre l'atome de cobalt et l'ion sodium. En effet, comme pour les phases de type γ , la présence de cations dans les sites prismatiques partageant une face avec

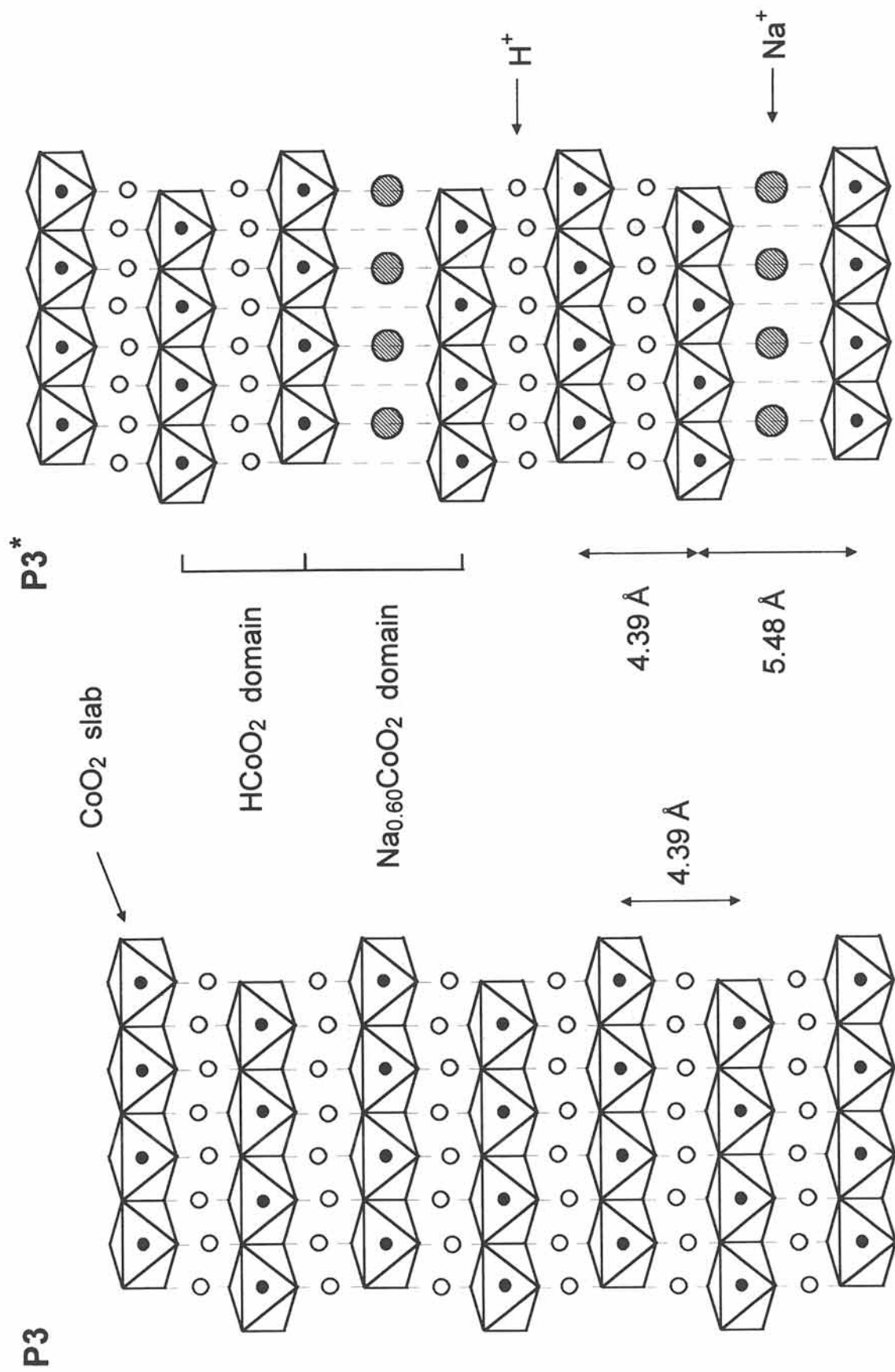


Fig. A-22 Représentation schématique de l'empilement de type P3 et de l'empilement interstratifié de type P3* tel qu'il a été défini dans la simulation effectuée à l'aide du programme DIFFaX.

l'octaèdre du feuillet entraîne des interactions électrostatiques entre l'atome de cobalt et l'ion sodium qui ont tendance à éloigner ces deux atomes du centre de leur polyèdre.

Enfin, les paramètres U, V et W n'ont pu être déterminés à partir du diffractogramme expérimental. Hormis la raie (110), il n'existe pas d'autres raies qui ne soient pas affectées par le phénomène d'interstratification. La détermination des paramètres U, V et W à partir de la raie (110) et des raies (101) et (012), qui sont peu affectées par l'interstratification, conduit à une valeur de W négative. Or, les paramètres U, V et W permettant de vérifier la relation $H_k^2 = U \cdot \text{tg}^2(\theta) + V \cdot \text{tg}(\theta) + W$, W doit obligatoirement être positif.

De façon à permettre une étude qualitative, nous n'avons pris en compte que la contribution instrumentale en calculant ces paramètres à partir du diffractogramme de diffraction X d'un échantillon de silice bien cristallisé.

b) Simulation

La Fig. A-23 représente les diagrammes de diffraction X des différentes phases interstratifiées $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ pour des taux variant de 0 % à 100 %. Les diagrammes de diffraction X simulés des deux phases limites correspondent à ceux des matériaux réels décrit à la Fig. A-14 pour la phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ et à la Fig. A-21a pour la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ idéale. Entre ces deux phases limites, les diagrammes de diffraction X évoluent linéairement de la phase correspondant à l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ idéal au cobaltate de sodium $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$. Les pics de diffraction X correspondant aux raies (hk l) sont fortement élargis dès que $l \neq 0$. Ceci correspond parfaitement à ce qui a été observé sur le diffractogramme des phases hydrolysées.

Le taux d'interstratification des phases hydrolysées peut être calculé à partir de leurs formules chimiques. Si l'on considère la phase hydrolysée composée de feuillets correspondant à l'oxyhydroxyde idéal et de feuillets correspondant à la phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$, alors le taux d'interstratification calculé est égal à 17 %. Une simulation plus précise des phases interstratifiées a donc été effectuée pour des taux d'interstratification variant de 10 à 20 %. Ces diagrammes de diffraction X simulés sont représentés sur la Fig. A-24.

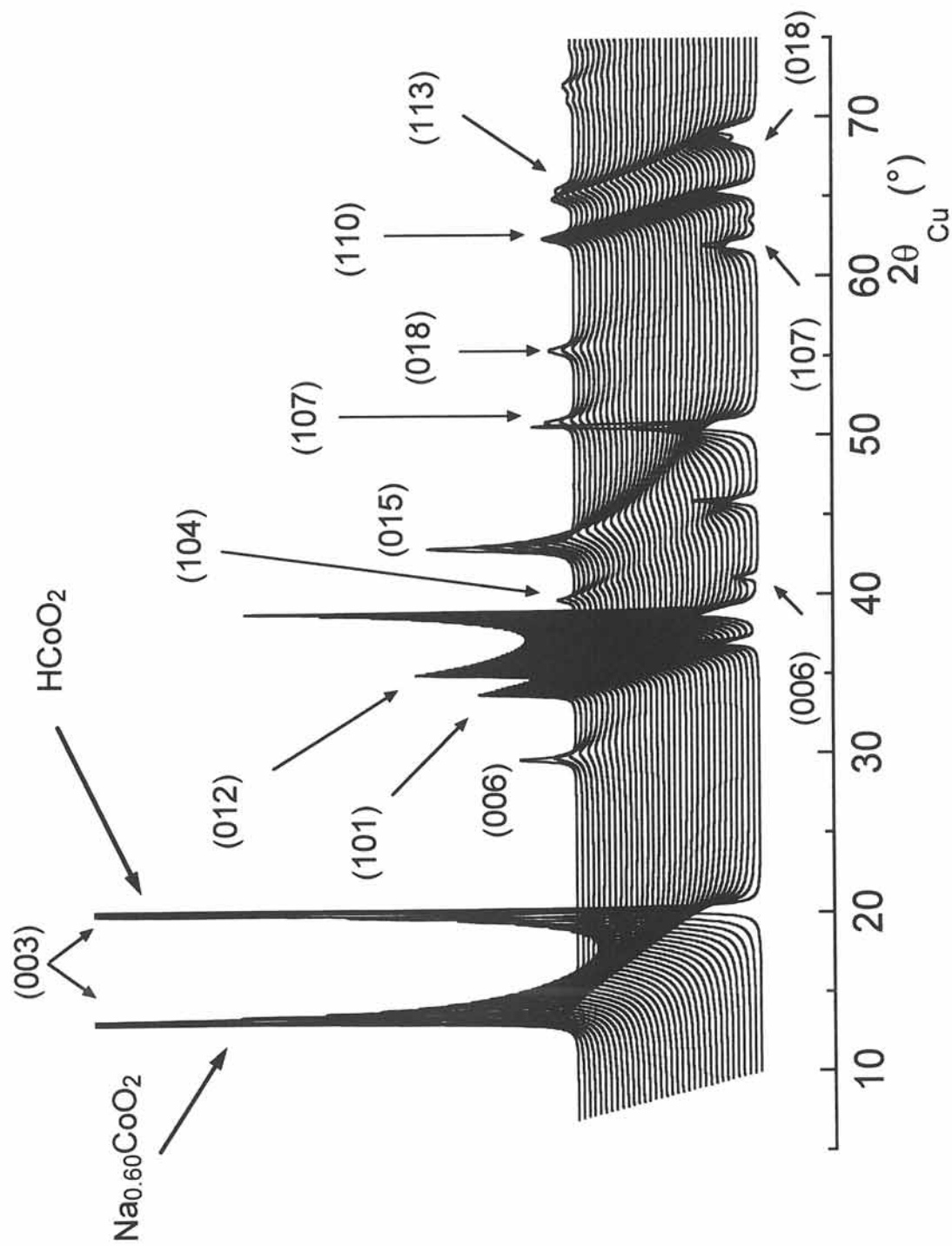


Fig. A-23 Diagrammes de diffraction X, calculés à l'aide du programme DIFFaX, de phases interstratifiées $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ possédant des ions sodium situés au centre du site prismatique de l'espace interfeuillet pour des taux variant de 0 % (phase HCoO_2 idéale) à 100 % (phase $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ idéale).

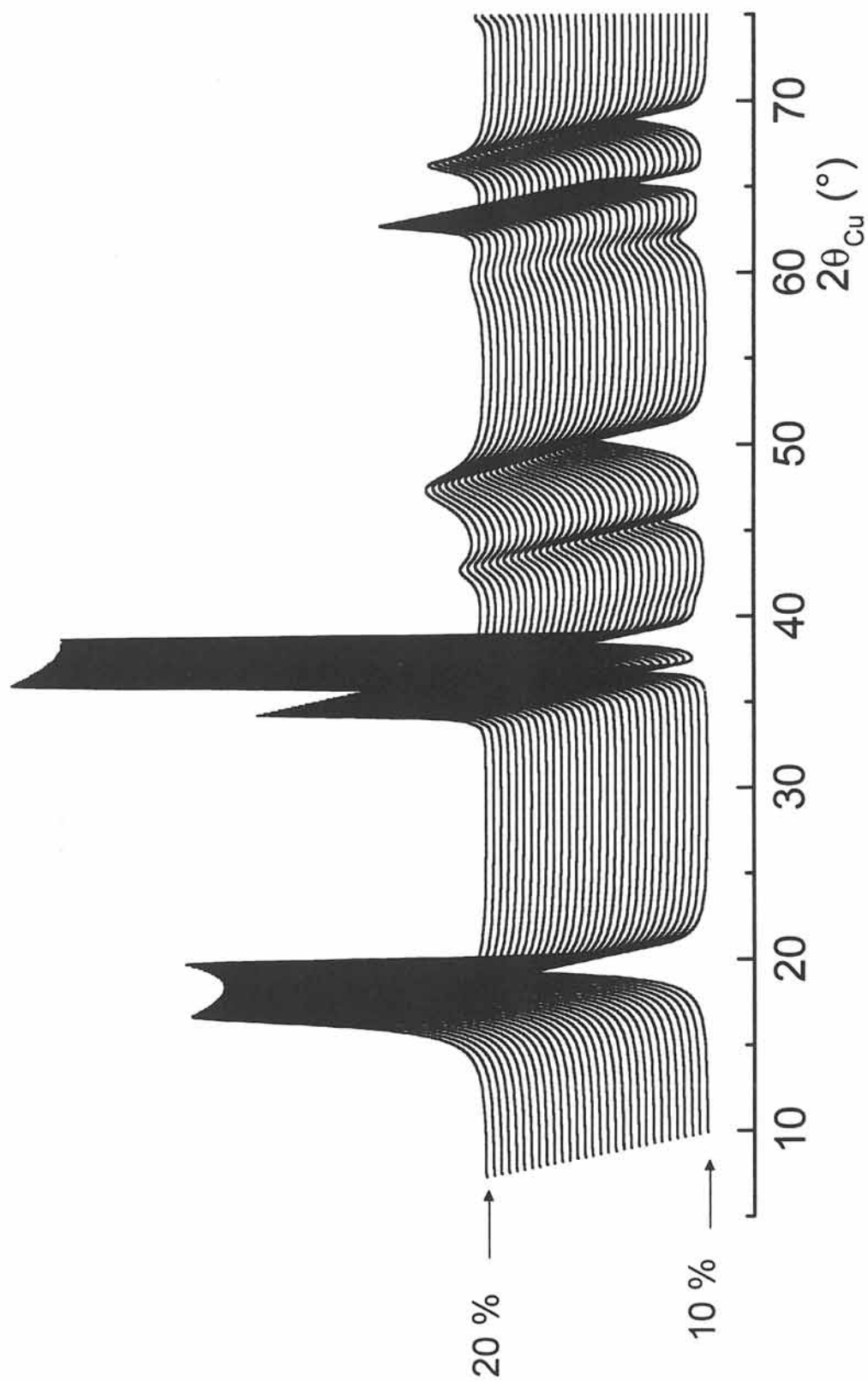


Fig. A-24 Diagrammes de diffraction X, calculés à l'aide du programme DIFFaX, de phases interstratifiées $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ possédant des ions sodium situés au centre du site prismatique de l'espace interfeuillelet pour des taux d'interstratification variant de 10 % à 20 %.

La comparaison des positions des pics de diffraction X des phases hydrolysées avec ceux des phases simulées permet également d'évaluer le taux d'interstratification. En effet, pour des taux d'interstratification variant de 0 à 100 %, la position des pics de diffraction X évolue linéairement des positions correspondant à ceux de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ à ceux correspondant à ceux de la phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$. La comparaison de la position du pic de diffraction X correspondant à la raie (003) a été effectuée entre les phases hydrolysées et les phases simulées. Cette comparaison a conduit à un taux d'interstratification inférieur à celui précédemment obtenu à partir de la formule chimique de ces phases (11 %). Cette plus faible valeur pourrait s'expliquer par un regroupement des ions sodium diminuant ainsi le taux d'interstratification avec un taux d'ions sodium inchangé.

Cette étude qualitative, qui a permis de confirmer l'existence de matériaux interstratifiés, pourrait être complétée par une étude quantitative. Cette étude nécessiterait l'optimisation des différents paramètres permettant de simuler le diagramme de diffraction X de ces matériaux (paramètres de profil et taux d'interstratification) de façon à obtenir un accord aussi bon que possible entre les diagrammes calculé et expérimental.

I-7) PROPRIETES ELECTRIQUES DES OXYHYDROXYDES

La finalité de ce travail étant l'étude de nouveaux oxyhydroxydes de cobalt pouvant être utilisés comme conducteur électronique, une étude des propriétés électriques des oxyhydroxydes γ -CoOOH et β (III)-CoOOH a été entreprise. Des mesures de conductivité électronique ont été effectuées sur ces matériaux, ainsi que des mesures du pouvoir thermoélectrique afin de connaître la nature des porteurs majoritaires. Ces dernières ont été effectuées à l'aide d'un appareillage mis au point au laboratoire par P. Dordor et E. Marquestaut [44].

Les mesures de conductivité électronique ont été réalisées sur des pastilles en utilisant la méthode des quatre pointes [45]. Le courant I est imposé par les deux pointes extrêmes, 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. Ces matériaux se décomposent au-dessus de 150°C , et de ce fait ils ne peuvent être frittés. Aussi, pour diminuer l'importance des problèmes de compacité et de facteur de forme, les pastilles ont toutes été élaborées dans des conditions identiques : un échantillon de 300 mg de poudre, compacté sous une pression de 0.5 t/cm^2 pendant deux minutes a permis l'obtention d'une pastille d'un diamètre de 8 mm et d'une hauteur de 4 mm. Cette méthode permet de minimiser les problèmes d'incertitude sur les valeurs absolues de la conductivité. Elle permet donc une comparaison de la conductivité des différents matériaux [43].

I-7-1) OXYHYDROXYDES γ -CoOOH

Les courbes représentant la variation de la conductivité avec la température des oxyhydroxydes γ -CoOOH obtenus par hydrolyse oxydante des phases précurseurs $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ sont représentées sur la Fig. A-25. De 70 à 200 K, la conductivité de ces deux phases diminue avec la température, ce qui montre le caractère métallique de ces deux oxyhydroxydes. Par contre, au-delà de cette température, on remarque l'existence d'un très faible phénomène d'activation, la conductivité augmentant très légèrement avec la température. Les valeurs des énergies d'activation sont très

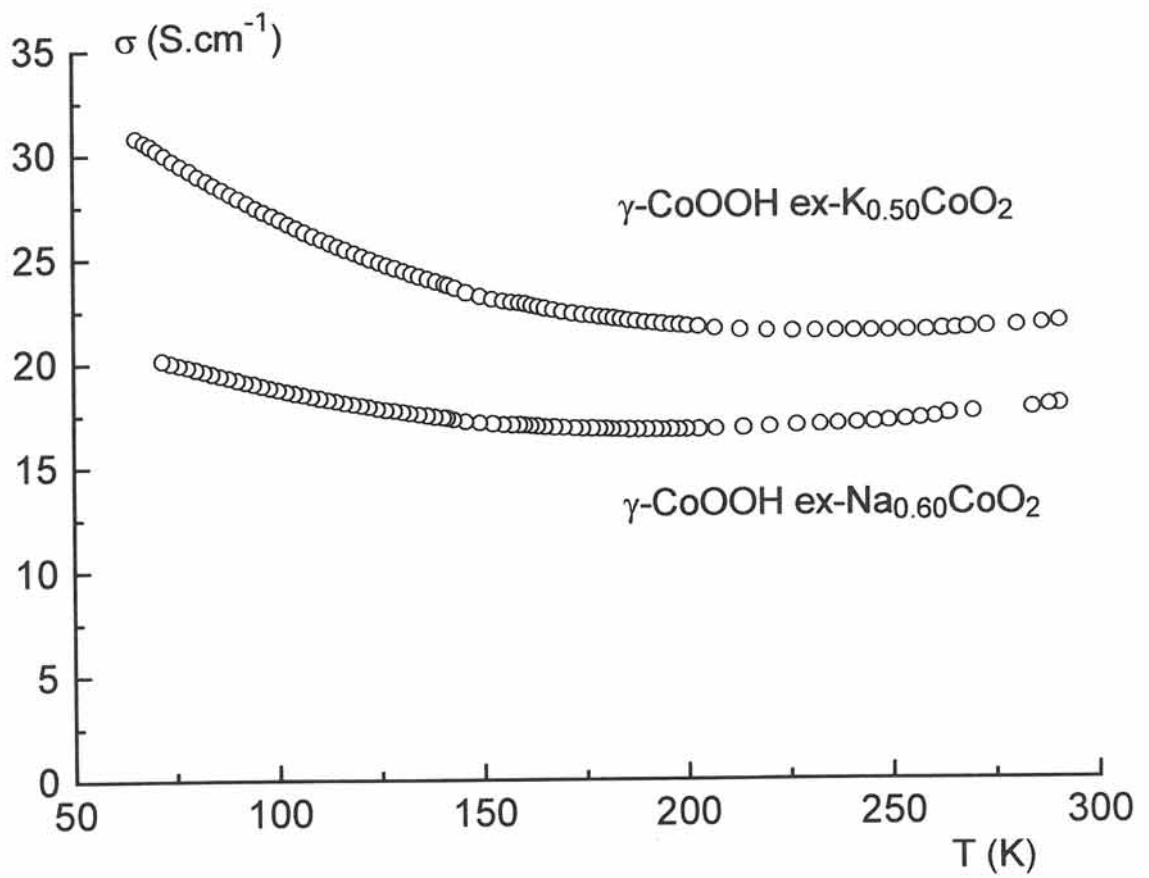


Fig. A-25 Evolution de la conductivité en fonction de la température pour les phases $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenues par hydrolyse oxydante de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et de $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$.

faibles (≤ 0.01 eV). On peut donc penser que l'existence de défauts au sein du matériau éloigne le comportement électrique de ces matériaux de celui d'un métal idéal.

La nature des porteurs majoritaires dans ces phases a été déterminée par des mesures de coefficient de Seebeck. La variation thermique du pouvoir thermoélectrique des deux oxyhydroxydes de type γ -CoOOH issus de l'hydrolyse oxydante des phases précurseurs $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ sont reportées sur la Fig. A-26. Comme le montre cette figure, les valeurs du coefficient de Seebeck sont identiques pour les oxyhydroxydes issus des deux phases précurseurs $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$. Les faibles valeurs du coefficient de Seebeck et la légère augmentation de ce dernier avec la température confirme l'hypothèse d'un comportement métallique de ces oxyhydroxydes. De plus, les valeurs du coefficient de Seebeck sont positives, ce qui montre que les porteurs majoritaires impliqués dans le mécanisme de conduction électronique sont des trous.

Ce comportement métallique des oxyhydroxydes de type γ est dû à un recouvrement direct des orbitales d du cobalt à travers les arêtes communes des octaèdres du feuillet. Ce recouvrement conduit à une délocalisation électronique d'une part car la bande t_2 n'est pas complètement remplie du fait de la présence de cobalt tétravalent (t_2^5, e^0), et d'autre part car la distance moyenne entre les atomes de cobalt ($d_{\text{Co-Co}} = 2.826 \text{ \AA}$) est inférieure à une distance critique R_c représentant l'extension spatiale des orbitales d du cobalt ($R_c = 2.885 \text{ \AA}$). Cette distance critique R_c peut être calculée pour les éléments de transition de la première série à partir d'une formule proposée par Goodenough [46] :

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

avec : Z : numéro atomique du métal de transition

Z_{Ti} : numéro atomique du titane

S : spin électronique du métal de transition 3d

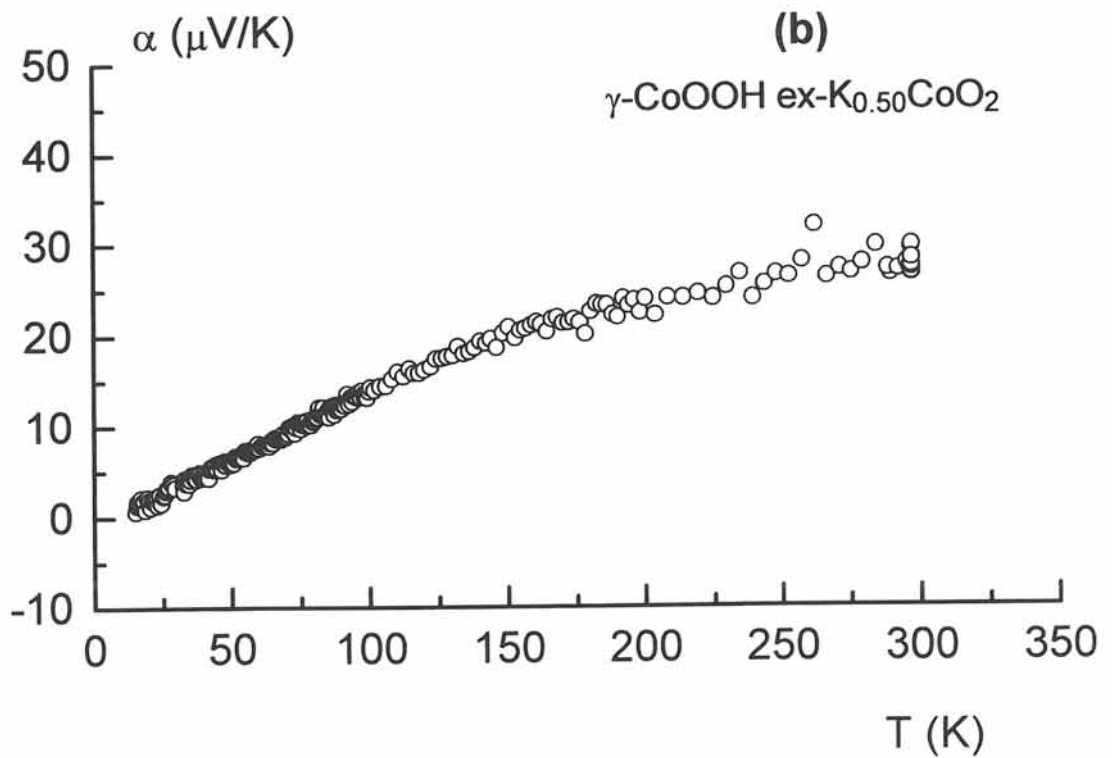
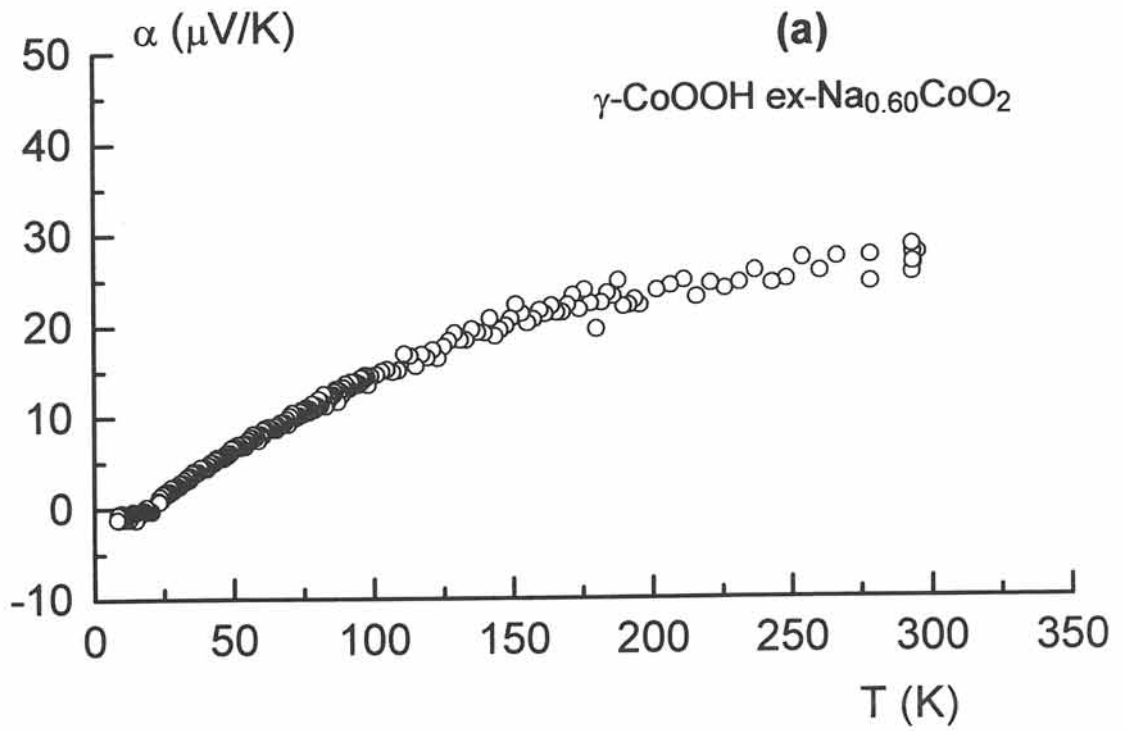


Fig. A-26 Evolution du pouvoir thermoélectrique (α) en fonction de la température pour les phases $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenue par hydrolyse oxydante de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ (a) et de $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$ (b).

Cependant, ce comportement métallique est éloigné de l'idéalité. On peut penser que la présence des cations alcalins dans les sites prismatiques partageant une face avec l'un des deux octaèdres des feuillettes voisins induit une modulation des puits de potentiel qui doit conduire à un comportement différent de celui théoriquement escompté pour un métal.

I-7-2) OXYHYDROXYDES β (III)-CoOOH

Les courbes représentant l'évolution du logarithme de la conductivité pour les phases β (III)-CoOOH obtenues par hydrolyse acide en milieu HNO_3 ou H_2O_2 en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$) sont données à la Fig. A-27. La courbe correspondant à la phase de type γ et la mesure de conductivité effectuée à température ambiante pour la phase β (III)-CoOOH précipitée sont également données sur cette figure. Comme le montrent ces courbes, les deux oxyhydroxydes de cobalt obtenus par hydrolyse acide ont un comportement de type semi-conducteur, leur conductivité augmentant avec la température. L'allure de ces deux courbes est identique, par contre les valeurs absolues de la conductivité ainsi que les valeurs de l'énergie d'activation déterminées à partir de la loi d'Arrhénius diffèrent selon le degré d'oxydation moyen du cobalt présent dans ces phases. Les valeurs de la conductivité électronique à température ambiante des différents oxyhydroxydes de cobalt de type β et γ , ainsi que leurs énergies d'activation, sont reportées dans le Tableau A-XVII.

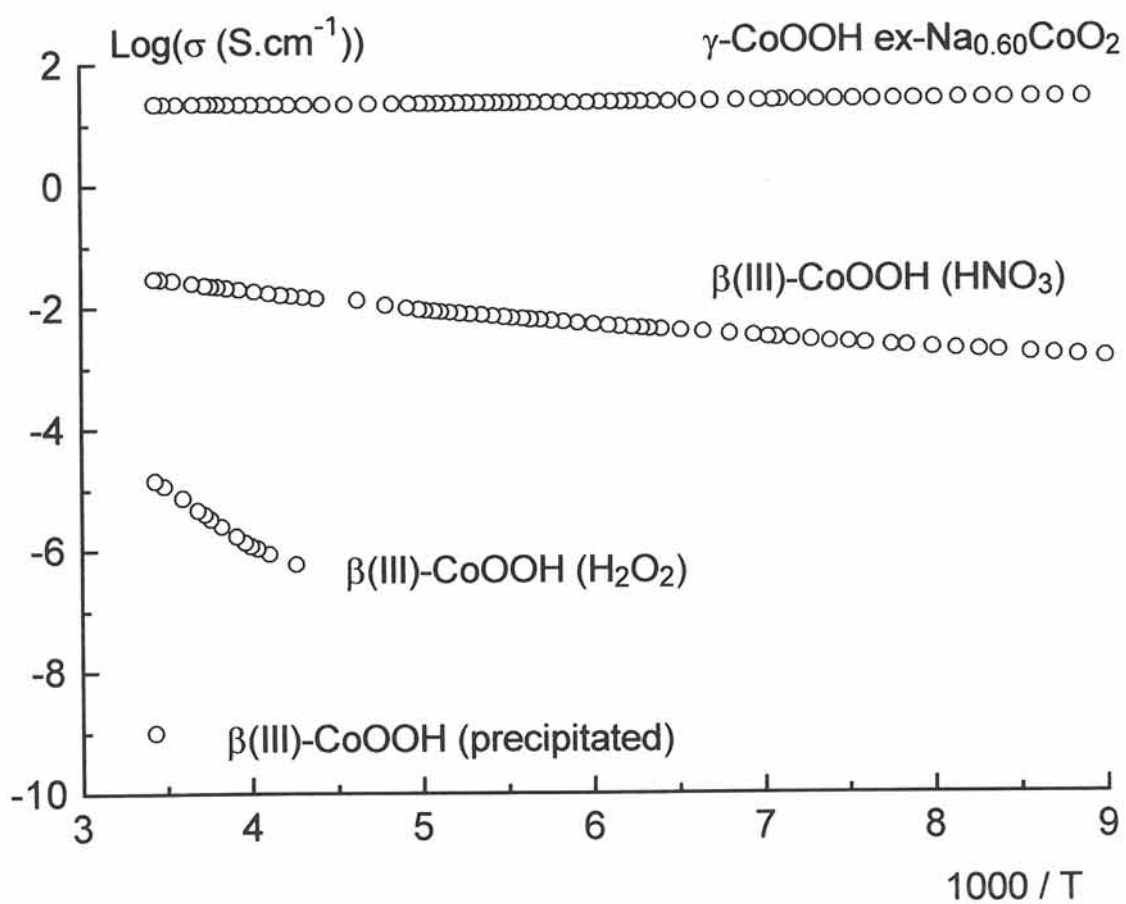


Fig. A-27 Evolution du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température réciproque pour les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par hydrolyse acide de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ comparé aux phases $\gamma\text{-CoOOH ex-Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipitée.

Tableau A-XVII

Energie d'activation, conductivité à température ambiante et degré d'oxydation moyen de l'oxyhydroxyde γ -CoOOH et des oxyhydroxydes β (III)-CoOOH obtenus par hydrolyse et par précipitation.

Matériaux	E_a (290 K) (eV)	σ (290 K) ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Degré d'oxydation moyen
γ-CoOOH	≤ 0.01	22	3.4 - 3.5
β(III)-CoOOH (HNO₃)	0.07	$2 \cdot 10^{-2}$	3.15 - 3.20
β(III)-CoOOH (H₂O₂)	0.40	$2 \cdot 10^{-6}$	3.00 - 3.05
β(III)-CoOOH précipité	-	10^{-9}	3.00

Comme le montre le Tableau A-XVI et la Fig. A-27, les trois oxyhydroxydes β (III)-CoOOH et l'oxyhydroxyde γ -CoOOH présentent des propriétés électriques très différentes qui peuvent être corrélées au degré d'oxydation moyen du cobalt présent dans ces phases. En effet, plus le taux de cobalt tétravalent est élevé et meilleure est la conductivité. Entre le comportement isolant de la phase précipitée due à la présence exclusive de cobalt trivalent et le comportement métallique de l'oxyhydroxyde de type γ dû à la présence d'un fort taux de cobalt tétravalent (50 %), les phases hydrolysées de type β présentent un comportement intermédiaire qui varie selon le taux d'ions cobalt tétravalent.

Avec 15 à 20 % de cobalt tétravalent, la phase β (III)-CoOOH (HNO₃) présente une conductivité électronique de type semi-conducteur dont la valeur à température ambiante et la faible énergie d'activation se rapprochent de celles de la phase métallique. Cependant, la proportion plus faible d'ions cobalt tétravalent dans cette phase par rapport à la phase de type γ explique sa plus faible conductivité, ainsi que son énergie d'activation légèrement plus élevée. La Fig. A-28, représentant la variation du pouvoir thermoélectrique de la phase β (III)-CoOOH (HNO₃) en fonction de la température, confirme que les trous sont bien les porteurs de charge majoritaire. Les valeurs plus

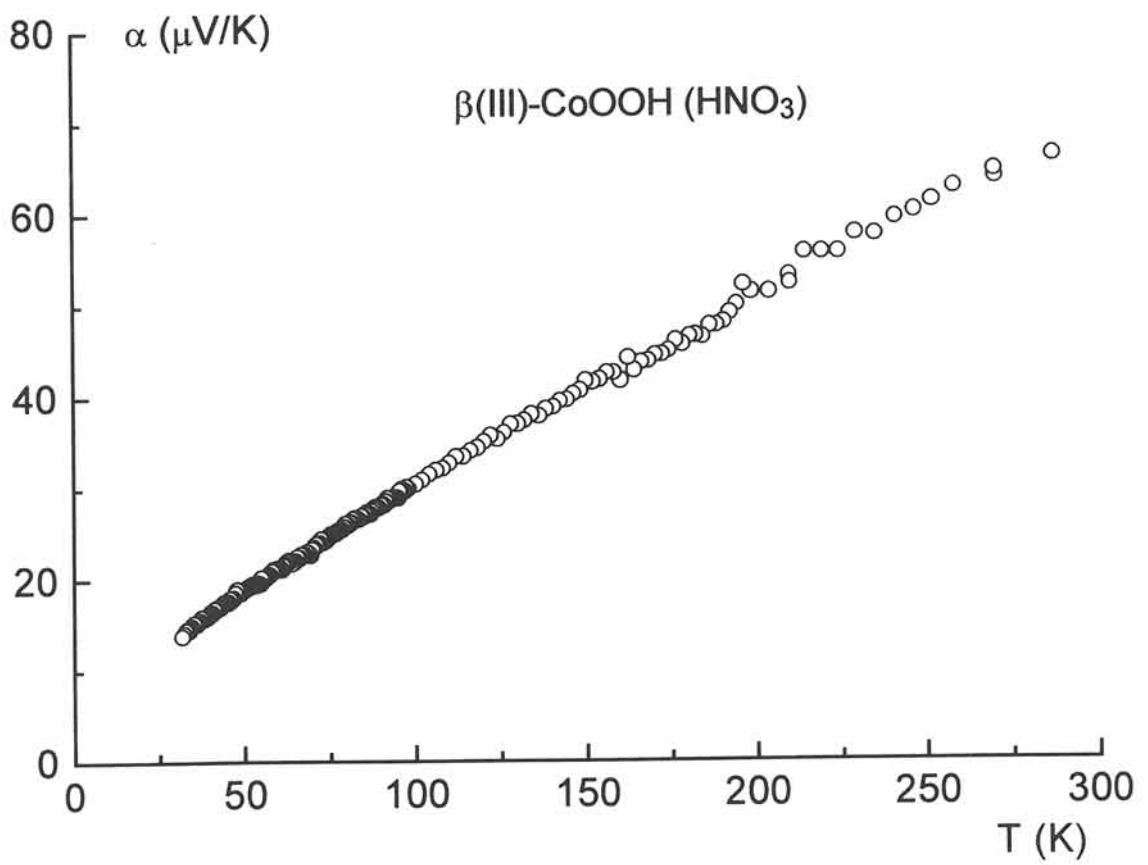


Fig. A-28 Evolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue par hydrolyse acide de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ en milieu HNO_3 .

élevées du pouvoir thermoélectrique de la phase β par rapport à celles de la phase γ résultent de la différence des degrés d'oxydations de ces deux matériaux, le plus faible degré d'oxydation du cobalt présent dans la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3\text{)}$ entraînant une conductivité électronique plus faible pour ce matériau.

Par contre, la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (H}_2\text{O}_2\text{)}$, qui ne possède que 5 % de cobalt tétravalent, présente une conductivité électronique proche de celle de la phase isolante, cette dernière montrant un comportement isolant. La faible quantité de cobalt tétravalent permet une augmentation de la conductivité par rapport à celle de la phase précipitée ne possédant que du cobalt trivalent mais demeure insuffisante pour permettre d'atteindre la conductivité de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3\text{)}$.

Cette étude des propriétés électriques des oxyhydroxydes de cobalt confirme en partie les résultats obtenus par P. Benson [6]. Ce dernier a étudié l'hydroxyde $\alpha\text{-Co(OH)}_2$, ainsi que les phases obtenues après oxydation anodique et après oxydation par l'oxygène de l'air de cette phase. Il a obtenu des oxyhydroxydes de cobalt présentant des conductivités électroniques très différentes allant de $10^{-9} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour la phase oxydée par l'oxygène de l'air à $5.10^{-2} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour la phase obtenue par oxydation anodique. La valeur de la conductivité mesurée pour la première phase correspond à celle que nous avons obtenue pour l'oxyhydroxyde précipité. La conductivité de la seconde phase est voisine de celle obtenue pour la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3\text{)}$.

I-8) CONCLUSION

Les techniques de chimie douce et de précipitation ont permis de préparer deux variétés d'oxyhydroxydes de cobalt : les phases β (III)-CoOOH et γ -CoOOH.

La phase β (III)-CoOOH est une phase non hydratée qui présente l'existence d'un domaine de solution solide : H_xCoO_2 . La position particulière du proton, situé sur l'arête des prismes, permet la description de cette structure selon le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Une détermination de la structure de cette phase a été réalisée par la méthode de Rietveld. Cependant, la présence de la phase de type Co_3O_4 perturbe légèrement la détermination de la structure de l'oxyhydroxyde de type β . Cette détermination ne peut être réalisée sur les phases préparées par chimie douce du fait de la présence, dans l'espace interfeuille, d'un fort taux de sodium. En effet, l'analyse des diagrammes de diffraction X de ces matériaux et la simulation de diffractogrammes de phases lamellaires à l'aide du programme DIFFaX ont montré l'existence de phases interstratifiées. Ces phases sont composées d'un empilement aléatoire de feuillets correspondant à la phase $HCoO_2$ idéale (feuille CoO_2 et protons situés sur les arêtes des prismes) et de feuillets correspondant à la phase précurseur $Na_{0,60}CoO_2$ (feuille CoO_2 et ions sodium situés dans les sites prismatiques).

La phase γ -CoOOH a pu être isolée pour la première fois grâce à la technique de synthèse par chimie douce. Sa structure se révèle assez proche de celle de la phase homologue γ -NiOOH avec des molécules d'eau et des cations alcalins situés dans le site prismatique triangulaire de l'espace interfeuille, le feuille CoO_2 étant identique à celui de la phase non hydratée β (III)-CoOOH. Afin de rendre compte des interactions électrostatiques entre les atomes de cobalt du feuille et ceux situés dans l'espace interfeuille, il est nécessaire de décrire la structure de l'oxyhydroxyde γ -CoOOH à l'aide du groupe d'espace $R\bar{3}m$. L'analyse structurale, qui a été réalisée sur ce matériau à l'aide de la méthode de Rietveld avec cette hypothèse n'est pas entièrement satisfaisante, les paramètres de reliabilités étant trop élevés. Ces résultats doivent vraisemblablement être dû à la présence d'éléments intercalés dans l'espace interfeuille (molécules d'eau et ions alcalins) qui provoquent une distribution des distances interatomiques. En effet, la présence de cations et de molécules d'eau situées dans le site prismatique partageant une

face avec l'octaèdre de cobalt entraîne la présence d'interactions électrostatiques qui tend à déplacer l'atome de cobalt du centre de l'octaèdre. Ces interactions, légèrement attractives avec les atomes d'oxygène appartenant aux molécules d'eau et répulsives avec les cations alcalins, doivent vraisemblablement conduire à des distorsions du feuillet. La présence de ces déformations n'a pas pu être simulée à l'aide du programme FULLPROF.

L'analyse chimique de ces différents oxyhydroxydes de cobalt a révélé la présence de 50 % de cobalt tétravalent dans la phase de type γ , mais aussi l'existence d'un domaine de solution solide pour la phase de type β . L'étude des propriétés électriques de ces différentes phases a montré que la présence de cobalt tétravalent permettait d'améliorer la conductivité électronique de manière significative. En effet, la phase γ -CoOOH a un comportement métallique, tandis que les différentes phases β (III)-CoOOH présentent des propriétés électriques qui dépendent du taux de cobalt tétravalent. La phase, préparée par précipitation, ne contenant que du cobalt trivalent, présente un caractère très isolant. Par contre, les phases, préparées par hydrolyse acide, contiennent suffisamment de cobalt tétravalent pour adopter un comportement de type semi-conducteur.

L'étude des propriétés électriques de ces différentes phases permet d'envisager l'utilisation de ces phases en tant que conducteur électronique ajouté à l'hydroxyde de nickel.

Enfin, l'étude de l'optimisation des conditions de synthèse par précipitation a permis la synthèse de fines particules d'oxyhydroxyde de cobalt tout en minimisant la formation de la phase du type Co_3O_4 . L'utilisation de ces matériaux au sein de l'électrode de nickel permettra de simuler le comportement des accumulateurs industriels.

BIBLIOGRAPHIE**PARTIE A**

- (1) M. OSHITANI, K. TAKASHIMA and Y. MATSUMARA
« proceedings of the Symposium on Nickel Hydroxyde Electrode », D.A. Corrigan
and A.H. Zimmerman Eds, Hollywood U.S.A. (1990) 197.
- (2) M. OSHITANI, M. WATADA, T. TANAKA and T. IIDA
« Development of a High-Energy-Density Cadmium-Free Nickel Metal Hydride
Battery », Yuasa Corporation and Tanaka Chemical Corporation, Osaka, Japan
(1994).
- (3) D.F. PICKETT and J.T. MALOY
J. Electrochem. Soc., 125 (7) (1978) 1026.
- (4) H.H. LAW and J. SAPJETA
J. Electrochem. Soc., 136 (6) (1989) 1603.
- (5) H. YASUDA, K. IWAI and G. TAKESHIMA
G.S. News, 37 (1978) 18.
- (6) P. BENSON, G.W.D. BRIGGS and W.F.K. WYNNE-JONES
Electrochim. Acta, 9 (1964) 275.
- (7) P. BENSON, G.W.D. BRIGGS and W.F.K. WYNNE-JONES
Electrochim. Acta, 9 (1964) 281.
- (8) V.V. KLEPIKOV, V.V. SYSOEVA, N.N. MILYUTIN and R.V. BOLDIN
Zhurnal Prikladnoi Khimii, 50 (10) (1977) 2256.

- (9) H. YASUDA, K. IWAI and G. TAKESHIMA
G.S. News, 36 (1977) 31.
- (10) J.J. BRACONNIER
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1984).
- (11) Y. BORTHOMIEU
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1990).
- (12) C. DELMAS, Y. BORTHOMIEU, C. FAURE, A. DELAHAYE and M. FIGLARZ
Solid State Ionics, 32/33 (1989) 104.
- (13) L. DEMOURGUE-GUERLOU, J.J. BRACONNIER and C. DELMAS
J. of Solid State Chem., 104 (1993) 359.
- (14) C. DELMAS and Y. BORTHOMIEU
J. of Solid State Chem., 104 (1993) 345.
- (15) C. DELMAS, J.J. BRACONNIER, Y. BORTHOMIEU and M. FIGLARZ
Solid State Ionics, 28/30 (1988) 1132.
- (16) M. FIGLARZ, J. GUENOT and J.N. TOURNEMOLLE
J. of Materials Science, 9 (1974) 772.
- (17) M. FIGLARZ
Ann. Chim., 9 (1974) 378.
- (18) M. FIGLARZ, J. GUENOT and F. FIEVET-VINCENT
J. of Materials Science, 11 (1976) 2267.
- (19) R.G. DELAPLANE, J.A. IBERS, J.R. FERRARO and J.J. RUSH
J. of Chem. Phys., 50 (5) (1969) 1920.

- (20) YU. D. KONDRASHEV and N.N. FEDOROVA
Dokl. Acad. SSSR, 18 (1954) 515.
- (21) M. DELIENS and H. GOETHALS
Mineralogical Magazine, 39 (1973) 152.
- (22) A. BENOIT
Spectrochim. acta, 19 (1963) 386.
- (23) A. BENOIT
Spectrochim. acta, 19 (1963) 2011.
- (24) F.P. TEMME and T.C. WADDINGTON
J. of Chem. phys., 59 (2) (1973) 817.
- (25) P. O'BRIEN and U. PATEL
J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1982) 1407.
- (26) P. SCHERRER
Gött. Nachr., 2 (1918) 98.
- (27) J. RODRIGUEZ-CARJAVAL
Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toulouse, France, (1990) 127.
- (28) W.L. ROTH
J. Phys. Chem. Solids, 25 (1963) 1.
- (29) A. ROUGIER
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1995).
- (30) J.P. PERES
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1996).

- (31) C. DELMAS and C. TESSIER
« stacking faults in the structure of nickel hydroxide », *J. of Material Science*, in press.
- (32) W.K. BEHL and J.E. TONI
J. Electroanal. Chem., 31 (1971) 63.
- (33) C.Q. CUI, S.P. JIANG and A.C.C. TSEUNG
J. Electrochem. Soc., 139 (5) (1992) 1276.
- (34) G. MATEJKA
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1972).
- (35) C. FOUASSIER, G. MATEJKA, J.M. REAU and P. HAGENMULLER
J. of Solid State Chemistry, 6 (1973) 532.
- (36) C. DELMAS
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1976).
- (37) C. DELMAS, C. FOUASSIER and P. HAGENMULLER
J. of Solid State Chemistry, 13 (1975) 165.
- (38) C. DELMAS, J.J. BRACONNIER, C. FOUASSIER and P. HAGENMULLER
Solid State Ionics, 3/4 (1981) 209.
- (39) C. DELMAS
Proceedings of the MRS « Solid State Ionics » Meeting, G. Nazri, D. Shriver, R. Huggins, M. Balkanski, Eds., 210 (1991) 335.
- (40) C. DELMAS, C. FOUASSIER and P. HAGENMULLER
Materials Science and Engineering, 31 (1977) 297.

- (41) R.D. SHANNON
Acta Cryst. A32 (1976) 751.
- (42) A. ENNAQADI, A. DE ROY and J.P. BESSE
9th International Symposium on Intercalation Compounds, Arcachon, France, (1997),
P2-46.
- (43) C. FAURE
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1990).
- (44) P. DORDOR, E. MARQUESTAUT et G. VILLENEUVE
Rev. Phys. Appl., 15 (1980) 1607.
- (45) L. LAPLUME
L'onde électrique, 335 (1955) 116.
- (46) R.G. EGDELL, J.B. GOODENOUGH, A. HAMMETT and C.C. NAISH
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 79 (1983) 983.

CHAPITRE II
CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE
DES OXYHYDROXYDES DE COBALT
OBTENUS PAR CHIMIE DOUCE ET PAR
PRECIPITATION

II-1) INTRODUCTION

Les oxyhydroxydes de cobalt ont pu être synthétisés à l'aide de la technique de synthèse par chimie douce, permettant ainsi une caractérisation physico-chimique plus aisée. L'étude électrochimique de ces oxyhydroxydes de cobalt permettra d'expliciter le mécanisme réel d'action du cobalt dans les accumulateurs nickel-cadmium utilisant comme conducteurs électroniques des phases cobaltées.

L'optimisation des conditions de synthèses par précipitation a permis l'obtention de fines particules d'oxyhydroxyde de cobalt. L'utilisation de ces matériaux permettra de simuler le comportement des accumulateurs industriels utilisant des phases cobaltées du type Co, CoO ou Co(OH)₂ comme additifs conducteurs [1-4].

II-2) SIMULATION DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES
OXYHYDROXYDES DE COBALT : OXYDATION ET REDUCTION
CHIMIQUE DES PHASES DE TYPE γ ET β (III)-CoOOH

Les oxyhydroxydes de cobalt devant être utilisés comme additifs conducteurs électroniques ajoutés à l'hydroxyde de nickel dans l'électrode positive d'accumulateur nickel-cadmium, une simulation du cyclage électrochimique a été effectuée sur ces phases (oxydation et réduction chimique). L'hydroxyde de nickel étant oxydé en β (III)-NiOOH ou γ -NiOOH par NaClO, ces oxyhydroxydes étant réduits par H₂O₂, nous avons étudié l'évolution des phases cobaltées et de leurs propriétés de conductivité lors du traitement dans ces deux milieux. Ces études ont été réalisées à partir des phases γ -CoOOH, β (III)-CoOOH (HNO₃) et β (III)-CoOOH (précipitée).

II-2-1) CONDITIONS OPERATOIRES

La Fig. B-1 donne une représentation schématique du cyclage chimique effectué sur les différents oxyhydroxydes de cobalt préparés par précipitation et par hydrolyse de la phase $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$. Comme le montre cette figure, la phase de type γ a subi une réduction, la phase récupérée ayant été oxydée par la suite.

En ce qui concerne les phases de type β , celles-ci pouvant présenter un domaine de solution solide et donc des comportements électriques variés (semi-conducteur ou isolant), le cyclage chimique (oxydation et réduction) a été effectué sur différents matériaux. La réduction chimique a été réalisée sur la phase de type β présentant la conductivité électronique la plus élevée, c'est à dire sur la phase semi-conductrice $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}(\text{HNO}_3)$. Par contre, l'oxydation chimique a été effectuée sur la phase de type β présentant la conductivité électronique la plus faible, c'est à dire sur la phase isolante de type β obtenue par précipitation de sels de cobalt dans la soude et dont le mûrissement a été effectué sous air.

II-2-1-1) Réduction

La première étape de ce cyclage chimique consistant en une réduction des oxyhydroxydes de cobalt (phase $\gamma\text{-CoOOH}$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}(\text{HNO}_3)$), 1g d'oxyhydroxyde a été introduit dans 200 ml d'une solution H_2O_2 (0.5 M). Après une durée d'agitation de 72 heures pour la phase γ et de 24 heures pour la phase β , les phases réduites ont été récupérées par filtration, puis rincées et séchées à 50 °C pendant 15 heures. Pour clarifier la discussion, les phases récupérées après réduction des oxyhydroxydes de type $\gamma\text{-CoOOH}$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}(\text{HNO}_3)$ seront respectivement appelées $\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\beta(\text{HNO}_3)$.

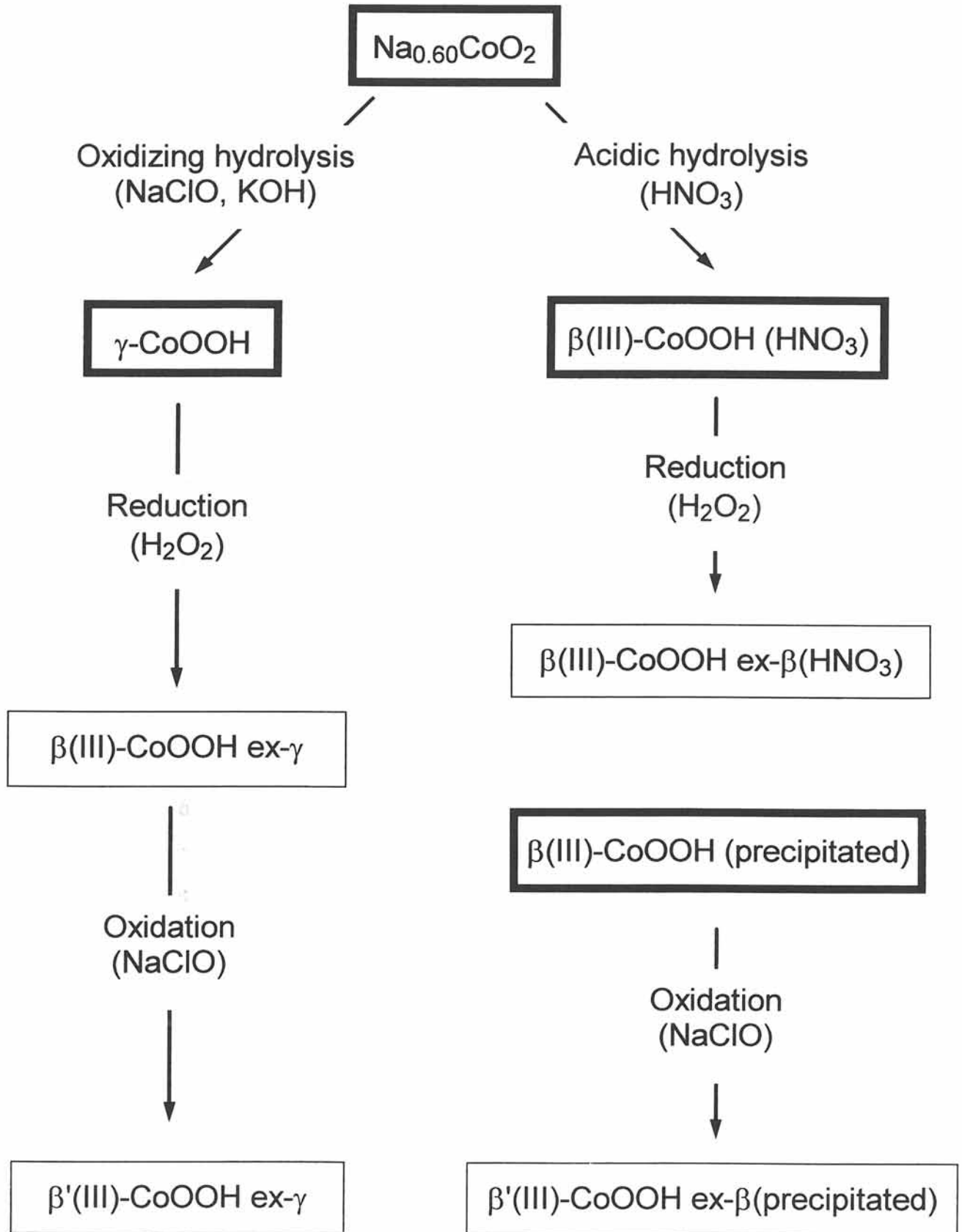


Fig. B-1 Représentation schématique du cyclage chimique effectué sur les différents oxyhydroxydes de cobalt obtenus par précipitation et par hydrolyse acide de la phase précurseur $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.

II-2-1-2) Oxydation

La seconde étape de ce cyclage chimique a consisté en une oxydation des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée) par une solution NaClO pure (48°chlorométriques), ce dernier permettant de simuler l'oxydation se produisant lors de la charge de l'accumulateur. Pour cela, 500 mg des phases de type β ont été introduit dans 250 ml de la solution oxydante. Les phases oxydées ont été récupérées par filtration après des durées d'agitations variables (24 heures et 4 jours) puis rincées et séchées à 50°C pendant 15 heures. Afin de permettre une discussion plus claire, les matériaux récupérés après oxydation chimique des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée) seront respectivement appelés $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ et $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\beta$ (précipitée).

II-2-2) CARACTERISATION DES MATERIAUX PAR DIFFRACTION X

II-2-2-1) Cyclage chimique de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$

a) réduction de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$

La Fig. B-2 représente les diagrammes de diffraction X du produit initial (phase $\gamma\text{-CoOOH}$) et des produits récupérés après réduction par H_2O_2 (phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$) et après oxydation avec NaClO (phase $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$). Cette figure permet de mettre en évidence la réduction irréversible de la phase de type γ en une phase de type β . Le diagramme de diffraction X de cette phase réduite est similaire à ceux des phases de type β obtenues par hydrolyse acide des phases précurseurs (Fig. A-22). Le diagramme de diffraction X de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ montre en effet la présence de pics de diffraction X plus ou moins élargis identiques à ceux observés sur les diagrammes de diffraction X des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ hydrolysées.

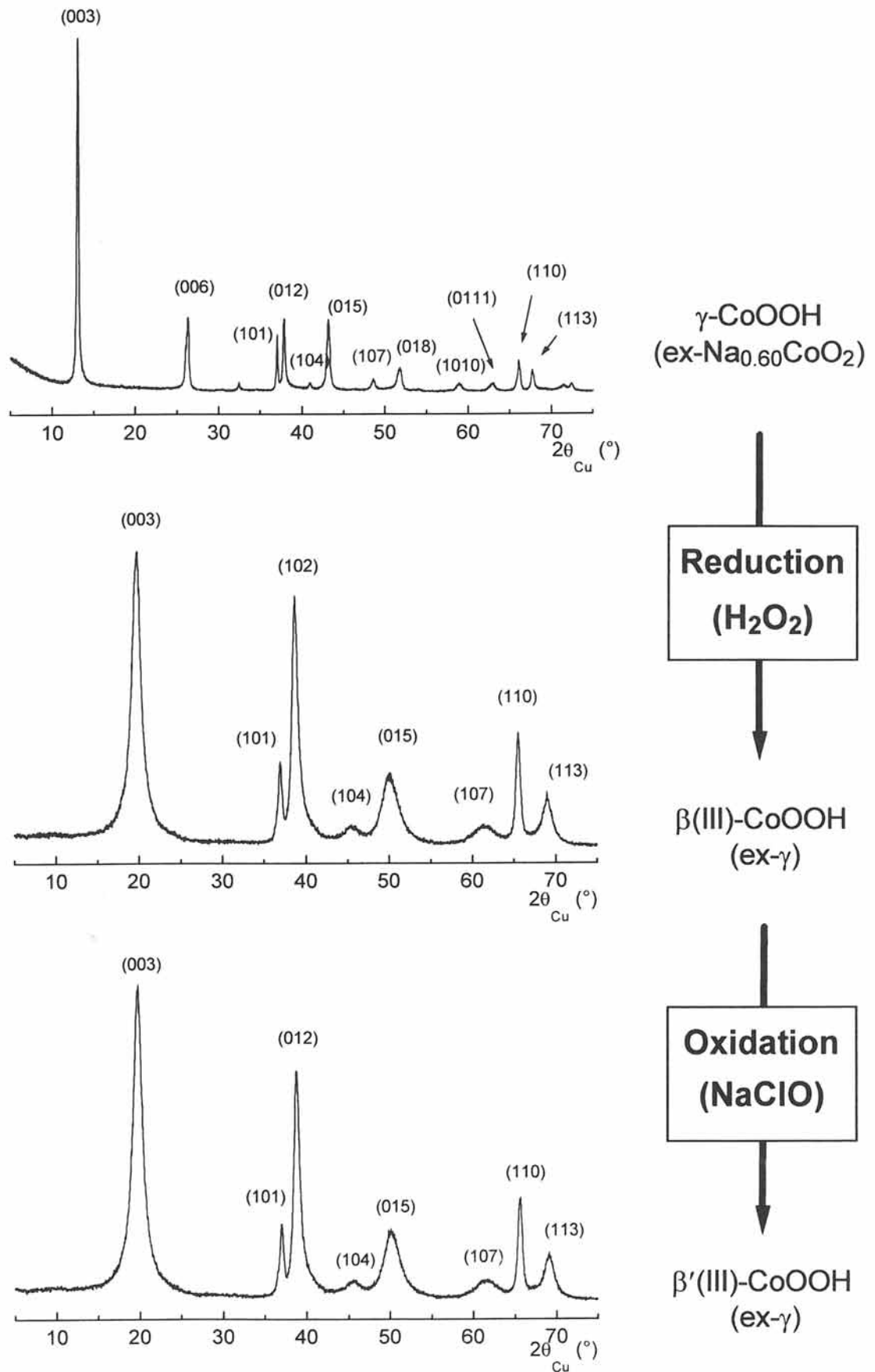


Fig. B-2 Evolution des diagrammes de diffraction X au cours du cyclage chimique effectué sur la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ ex- $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$: diffractogrammes de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ ex- $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$, de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ ex- γ obtenue après réduction chimique par H_2O_2 de la phase de type γ et de la phase $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$ ex- γ obtenue après oxydation chimique par NaClO de la phase réduite.

La réduction de la phase γ -CoOOH s'accompagne de la désintercalation des molécules d'eau et des cations alcalins. Ce phénomène débute en bordure de grains et entraîne une forte diminution de la distance interfeuillet. De ce fait, des molécules d'eau et des cations alcalins pourraient être piégés dans l'espace interfeuillet, ce qui conduirait à l'existence d'un matériau interstratifié analogue à ceux observés après hydrolyse acide (phases β (III)-CoOOH (HNO₃) et β (III)-CoOOH (H₂O₂)).

b) Oxydation de la phase β (III)-CoOOH ex- γ

Comme le montre la Fig. B-2, le diagramme de diffraction X de la phase oxydée par NaClO pendant 4 jours (β' (III)-CoOOH ex- γ) est identique à celui de la phase initiale (β (III)-CoOOH ex- γ). L'oxydation chimique n'a donc pas permis l'obtention d'une phase de type γ et ceci, quelle que soit la durée de la réaction ou la quantité de réactifs utilisées. La distance interfeuillet de la phase de type β est sans doute trop faible pour permettre l'intercalation de molécules d'eau. Par ailleurs, on peut penser que les liaisons O—H—O dans l'espace interfeuillet sont très fortes pour être rompues lors de l'oxydation.

Il faut également remarquer que l'élargissement des raies de diffraction X, caractéristique du phénomène d'interstratification, n'est pas modifié lors du cyclage chimique. On peut donc penser qu'à l'échelle d'un cycle il n'y a pas de modification structurale notable.

II-2-2-2) Oxydation et réduction des phases de type β obtenues par chimie douce et par précipitation.

Comme pour la phase de type γ , une phase de type β est obtenue après réduction de la phase β (III)-CoOOH (HNO₃). Le diagramme de diffraction X de cette phase réduite n'est pas représenté car il est identique à celui de la phase initiale (β (III)-CoOOH (HNO₃)) et donc à celui de la phase β (III)-CoOOH ex- γ représentée sur la Fig. B-2. La phase obtenue après réduction de la phase β (III)-CoOOH (HNO₃) n'a pas été ré-oxydée dans la mesure où l'oxydation de cette phase ne ferait que reproduire ce qui a déjà été réalisé pour la phase β (III)-CoOOH ex- γ .

L'oxydation de la phase de type β a donc été réalisée sur la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée). Lors de cette réaction d'oxydation, aucune modification du diagramme de diffraction X n'a été observé.

II-2-3) ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRONIQUE DES PHASES OXYDEES ET REDUITES

La caractérisation structurale ne permettant pas de différencier les phases réduites ($\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ ou $\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\beta(\text{HNO}_3)$) des phases oxydées ($\beta'(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ ou $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\beta(\text{précipitée})$), l'étude des propriétés électroniques de ces matériaux a été entreprise.

II-2-3-1) Cas des phases issues du cyclage chimique de la phase du type γ

La Fig. B-3 représente l'évolution du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température réciproque pour les phases de type β obtenues au cours du cyclage chimique des oxyhydroxydes $\gamma\text{-CoOOH}$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3)$.

La phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$, obtenue par réduction de la phase de type γ , présente un comportement de type semi-conducteur proche de celui de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (H}_2\text{O}_2)$. La réduction du cobalt tétravalent contenu dans la phase de type γ , a permis l'obtention d'une phase dont la conductivité à température ambiante est très faible, de l'ordre de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

Par contre, si les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ et $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ semblent identiques du point de vue structure, elles diffèrent par leurs propriétés électriques. Les mesures de conductivités menées sur la phase $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ ont montré que la conduction électronique augmentait sensiblement lors de l'oxydation. En effet, comme le montre la Fig. B-3, la phase $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ présente un comportement de type semi-conducteur avec une conductivité mesurée à température ambiante légèrement supérieur à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Cet accroissement de la conductivité est dû à la légère désintercalation en proton qui s'est produite lors de l'oxydation et qui a permis l'augmentation du taux de cobalt tétravalent.

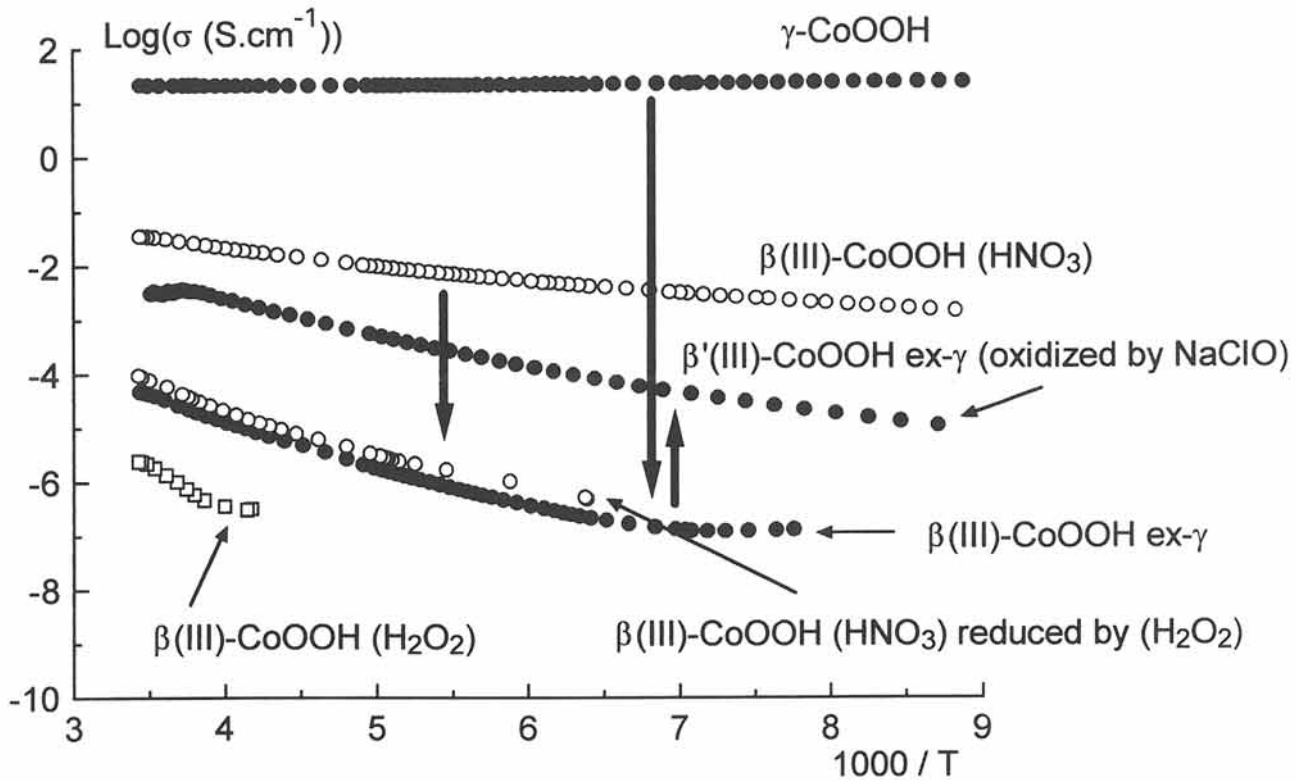


Fig. B-3

Evolution du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température réciproque pour les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par réduction chimique de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ et par oxydation chimique des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3)$ comparé aux phases synthétisées par hydrolyse de la phase $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ (phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3)$, $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (H}_2\text{O}_2)$ et $\gamma\text{-CoOOH}$).

L'accroissement de la conductivité des phases de type β lors de l'oxydation permet d'envisager l'utilisation d'un oxyhydroxyde de cobalt, même isolant, comme additif à l'électrode de nickel car au cours du cyclage électrochimique, et notamment lors de la charge de l'accumulateur, l'oxydation de la phase cobaltée permettra l'obtention d'une phase conductrice.

II-2-3-2) Cas des phases issues du cyclage chimique des phases de type β obtenues par chimie douce et par précipitation

Comme le montre aussi la Fig. B-3, la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3) réduite par (H_2O_2) a un comportement de type semi-conducteur identique à celui de la phase obtenue par réduction de l'hydroxyde de type γ ($\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$). Le comportement électronique de cette phase est donc proche de celui de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (H_2O_2) avec une conductivité à température ambiante valant $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. La réduction par H_2O_2 a permis la réintercalation des protons et la diminution du taux de cobalt tétravalant.

La Fig. B-4 représente l'évolution du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température réciproque pour les phases $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\beta(\text{précipitée})$ obtenues par oxydation chimique des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitées) comparé à la phase précipitée et aux phases de type β obtenues par hydrolyse acide de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$. Les valeurs de la conductivité électronique à température ambiante de ces différents oxyhydroxydes de type β et β' , ainsi que leurs énergies d'activation, sont reportées dans le Tableau B-I.

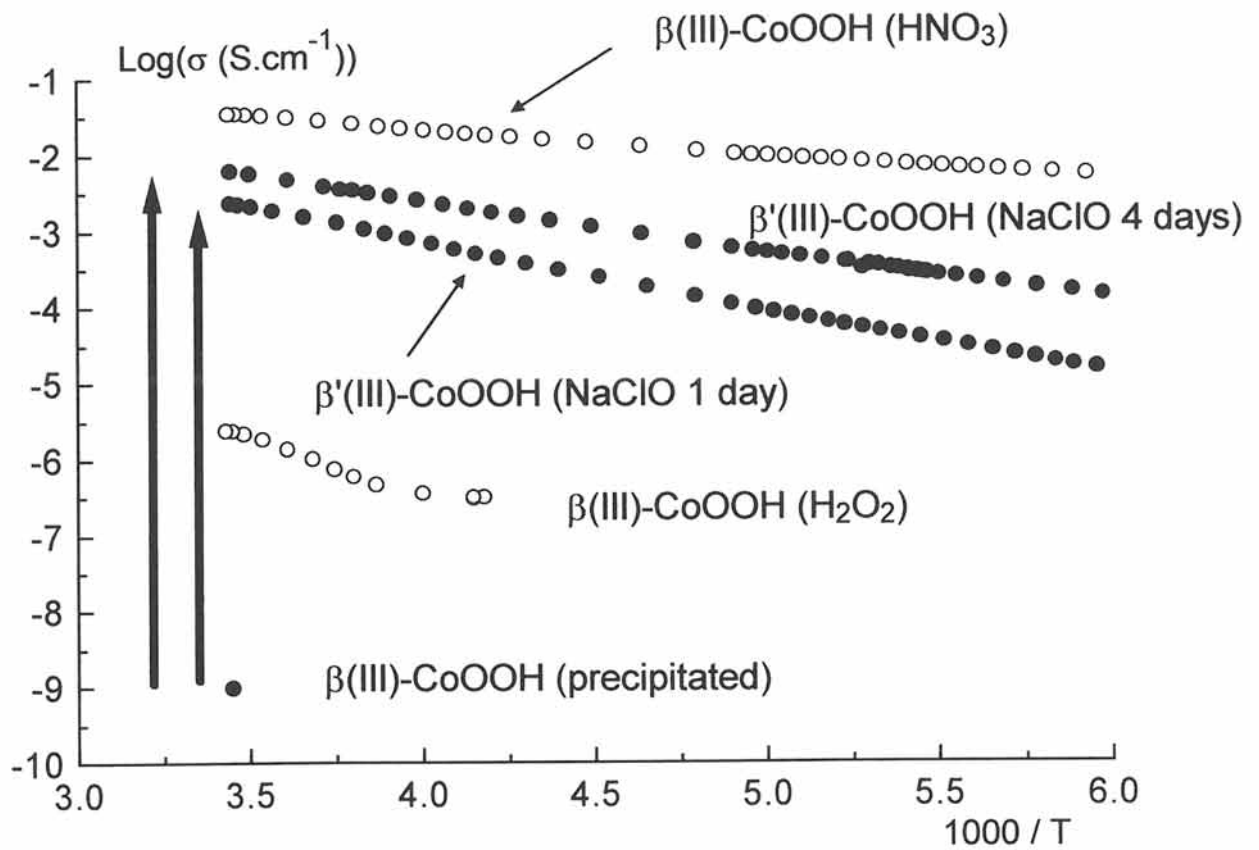


Fig. B-4

Evolution du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température réciproque pour les phases $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par oxydation chimique des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipitées comparé à la phase précipitée et aux phases de type β obtenues par hydrolyse acide de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.

Tableau B-I

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

Matériau	E_a (290 K) (eV)	σ (290 K) (S.cm^{-1})
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipité	-	10^{-9}
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (NaClO - 1 j)	0.16	2.10^{-3}
$\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (NaClO - 4 j)	0.12	6.10^{-3}

Comme le montre le Tableau B-I et la Fig. B-4, l'oxydation chimique a permis une augmentation significative de la conductivité électronique. La phase initiale présente un comportement isolant avec une conductivité électronique à température ambiante de l'ordre de $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$. Après oxydation, les phases de type β' présentent un comportement de type semi-conducteur, leurs conductivités à température ambiante dépassant $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Ce comportement est proche de ceux observés pour l'oxyhydroxyde de cobalt de type β obtenu par hydrolyse acide ($\beta(\text{III})\text{-CoOOH} (\text{HNO}_3)$) et pour l'oxyhydroxyde de cobalt du type $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$.

En conclusion, le cyclage chimique permet de moduler la conductivité des matériaux. A l'état oxydé, toutes les phases de type β ont des conductivités de l'ordre de 10^{-2} à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. La conductivité électronique des phases oxydées permet donc d'envisager l'utilisation de ces matériaux en tant que conducteur électronique ajouté à l'hydroxyde de nickel. A l'état réduit, une légère différence est observée selon la nature des phases d'origine. La conductivité est plus forte pour les matériaux issus des réactions de chimie douce car le phénomène d'interstratification conduit à la présence de domaines de type Na_xCoO_2 qui accroissent la conductivité.

II-3) CYCLAGE ELECTROCHIMIQUE DES OXYHYDROXYDES DE COBALT

L'étude électrochimique des matériaux pouvant servir d'additif conducteur ajouté à l'hydroxyde de nickel peut s'effectuer de deux manières différentes. La première consiste à étudier le rôle du conducteur électronique non pas en tant que tel mais comme matériau d'électrode positive intrinsèque. La seconde consiste à étudier l'action de l'additif ajouté à l'hydroxyde de nickel en étudiant le cyclage de ce dernier. Nous avons donc étudié le cyclage galvanostatique d'accumulateurs Ni//Cd possédant des oxyhydroxydes de cobalt comme additif conducteur ajouté à l'hydroxyde de nickel et le cyclage voltampérométrique et galvanostatique d'accumulateurs Co//Cd ayant des oxyhydroxydes comme matériaux d'électrode positive.

II-3-1) GENERALITES

II-3-1-1) *Mise en oeuvre de l'électrode pour les cyclages galvanostatique et voltampérométrique*

L'électrode positive est réalisée en effectuant un broyage fin du matériau actif et du conducteur électronique : hydroxyde de nickel et oxyhydroxyde de cobalt pour l'étude des accumulateurs Ni//Cd ou oxyhydroxyde de cobalt et graphite pour l'étude des accumulateurs Co//Cd. Lorsqu'une répartition homogène du conducteur électronique est obtenue autour des grains du matériau d'électrode, 1 % de téflon est rajouté à ce mélange de poudre de façon à accroître la tenue mécanique. Après formation d'une pâte homogène, la mousse de nickel est empâtée de façon à obtenir une capacité surfacique de l'ordre de 10 mA.h.cm^{-2} . L'électrode ainsi obtenue est pressée à 1 T.cm^{-2} avant d'être entourée d'un séparateur microporeux et placée dans une cellule en PVC. Enfin, l'électrode positive est placée avec une électrode de cadmium servant de contre électrode et d'électrode de référence dans une solution de potasse concentrée (5M). Pour certaines mesures fines, une électrode à oxyde mercurique (Hg / HgO) a été utilisée comme électrode de référence. La différence de potentiel entre les deux électrodes de référence utilisées au cours de cette étude est relativement stable ($\Delta E = 0.9 \text{ V}$), ce qui permet la comparaison des courbes de cyclages obtenues dans ces deux cas de figures.

II-3-1-2) *Mise en oeuvre du cyclage galvanostatique*

Le cyclage galvanostatique consiste à effectuer une oxydation ou une réduction du matériau à étudier en maintenant un courant constant et à mesurer la variation de potentiel du matériau à étudier par rapport à une électrode de référence.

Les tests électrochimiques ont été effectués en mode galvanostatique au régime de C/5, c'est à dire en fixant le courant à partir de la capacité totale de l'électrode de façon à échanger 1 électron par atome de nickel en 5 heures. Le processus de cyclage galvanostatique d'une batterie Ni//Cd est directement inspiré de celui utilisé par les fabricants d'accumulateurs : les deux premiers cycles, appelés cycles de formation de l'électrode comportent de fortes surcharges de 20 h et 15 h (surcharges respectivement de 300 % et 200 %) qui permettent une activation du matériau d'électrode tandis que les cycles suivants comportent des durées de charges moins importantes, limitées à 7 h 30 (surcharge de 50 %). Ces surcharges sont rendues nécessaire par la compétition entre l'oxydation de l'hydroxyde de nickel et la décomposition de l'électrolyte par dégagement d'oxygène. Quel que soit le cycle, la décharge s'effectue avec une limitation en potentiel (0.9 V / Cd) qui permet la réduction de l'hydroxyde de nickel dans des conditions proches de celles d'une application réelle, le potentiel de réduction de ce dernier se situant vers 1.2 V / Cd. De façon à mieux comprendre le comportement d'une batterie réelle, le matériau actif utilisé est un hydroxyde de nickel qui a été optimisé pour le cyclage électrochimique en accumulateur nickel // cadmium. Cet hydroxyde de nickel (Tanaka Y-265) comporte en effet un fort pourcentage de substituants : 3 % de cobalt et 5.9 % de cadmium.

La Fig. B-5 représente une partie de la courbe de cyclage galvanostatique d'une électrode d'hydroxyde de nickel additionnée d'un oxyhydroxyde de cobalt effectuée au régime C/5 (a et b), ainsi que la dérivée de la courbe de décharge par rapport au potentiel (c). Comme le montre cette figure, le cyclage galvanostatique consiste en une mesure de la variation du potentiel en fonction du temps. Cette mesure permet de déterminer certains paramètres caractéristiques du matériau étudié : les potentiels des différentes réactions s'effectuant au cours du cyclage et la capacité récupérée en décharge.

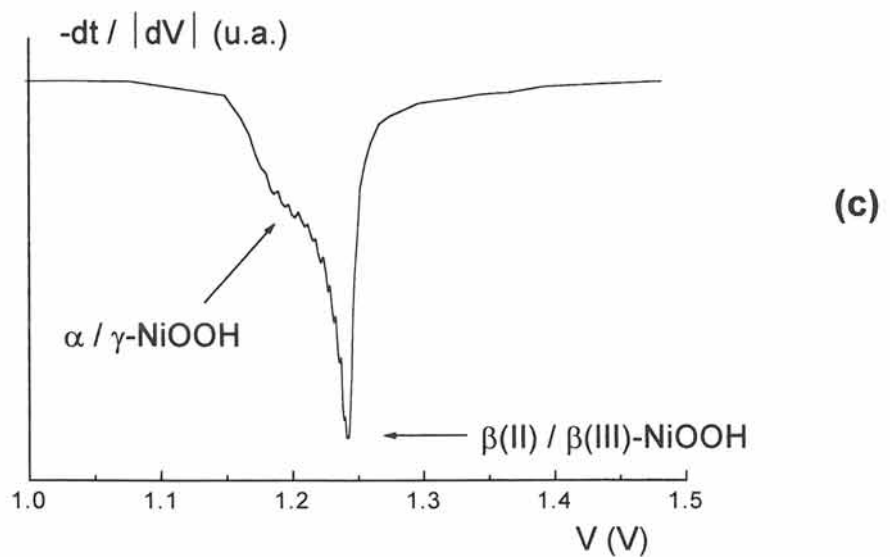
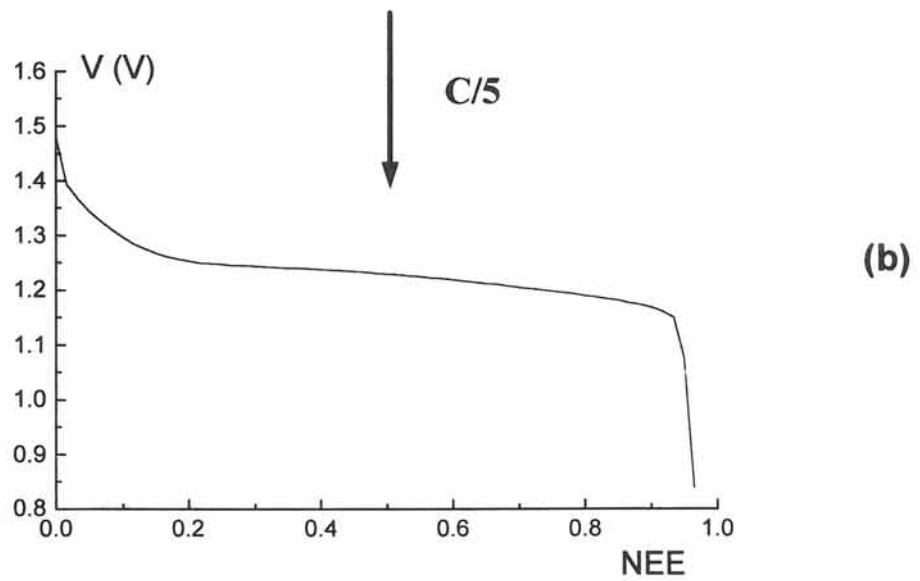
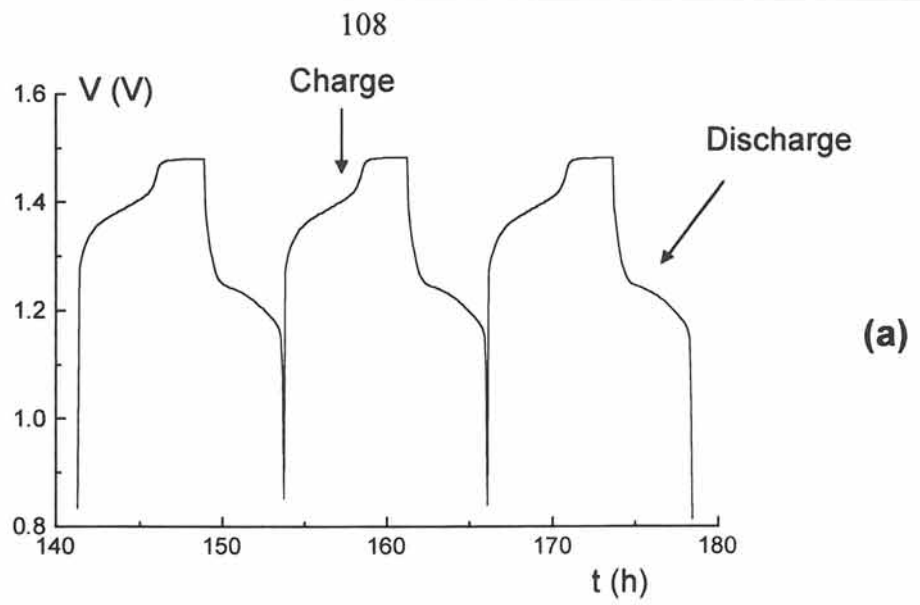


Fig. B-5 Courbe de cyclage galvanostatique représentant la variation du potentiel d'une électrode d'hydroxyde de nickel, additionnée d'oxyhydroxyde de cobalt, au régime C/5 par rapport à l'électrode de cadmium prise comme électrode de référence en fonction du temps (a); courbe de décharge en fonction du nombre d'électron échangé (NEE) par atome de nickel (b); dérivée par rapport au potentiel de la courbe de décharge (c).

En effet, le cyclage galvanostatique s'effectuant à courant constant, la détermination de la durée de décharge permet de déterminer la capacité Q (mA.h) récupérée au cours de la décharge.

La capacité Q (mA.h) est donnée par :

$$Q = I.t = \frac{F.m.\Delta x}{3600 M} \quad (\text{A.h})$$

- avec :
- I : intensité de courant constante (A)
 - t : durée de passage du courant (h)
 - F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)
 - m : masse de matériau actif (g)
 - Δx : nombre d'électron échangé
 - M : masse molaire du matériau actif (g.mol⁻¹)

La capacité et le nombre d'électron échangé étant proportionnel, les courbes de capacités seront donc exprimées en Nombre d'Electron Echangé (par atome de nickel pour les batteries à électrode positive constituée d'hydroxyde de nickel ou par atome de cobalt pour les batteries constituées d'une phase cobaltée comme électrode positive). La Fig. B-5b représente la variation du potentiel en fonction du nombre d'électron échangé par atome de nickel obtenue lors d'une décharge d'un accumulateur constitué, pour l'électrode positive, d'une électrode de nickel additionnée d'un oxyhydroxyde de cobalt. Comme le montre cette figure, le nombre d'électron échangé par atome de nickel atteint quasiment la valeur d'1 électron échangé par atome de nickel. Par contre, lorsque le graphite est utilisé comme conducteur électronique ajouté à l'hydroxyde de nickel, la capacité récupérée en décharge n'est que de 0.9 électron par atome de nickel. La meilleure capacité de l'électrode de nickel additionnée d'oxyhydroxyde de cobalt peut donc être directement attribuée à l'additif conducteur : l'oxyhydroxyde de cobalt permet une meilleure percolation des électrons autour des grains d'hydroxyde de nickel.

Cette meilleure capacité de l'électrode de nickel est également due au cyclage mixte des couples $\beta(\text{II}) / \beta(\text{III})\text{-NiOOH}$ (1 électron échangé par atome de nickel) et $\alpha / \gamma\text{-NiOOH}$ (1.5 électron échangé par atome de nickel). Les conditions opératoires utilisées (fortes surcharges en milieu potassique concentré (5 M)) favorisent la formation de la phase $\gamma\text{-NiOOH}$ qui en se réduisant permet l'obtention d'une capacité plus élevée. La Fig. B-5c représentant la dérivée de la courbe de décharge confirme la participation au cyclage de la phase $\gamma\text{-NiOOH}$: les deux pics observés sur cette courbe peuvent être attribués aux réductions des phases γ et $\beta(\text{III})\text{-NiOOH}$. Le cyclage du seul couple $\beta(\text{II}) / \beta(\text{III})\text{-NiOOH}$ permet l'obtention d'une capacité égale à 0.8 électron échangé par atome de nickel.

II-3-1-3) *Mise en oeuvre du cyclage voltampérométrique*

Ces matériaux ont été également étudiés par cyclage voltampérométrique. La cellule électrochimique conçue pour ce genre de cyclage est identique à celle utilisée pour les cyclages galvanostatique (montage à trois électrodes : électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence). L'électrode de travail est constituée de l'électrode positive contenant le matériau à étudier, la contre-électrode de l'hydroxyde de cadmium et l'électrode de référence d'une électrode à oxyde mercurique (Hg / HgO).

Pendant la charge ou la décharge, un balayage en potentiel est appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le matériau, initialement en équilibre à un potentiel thermodynamique, subit une surtension qui le met hors équilibre. En vue de rétablir l'état d'équilibre, le matériau d'électrode positive s'oxyde ou se réduit, respectivement pendant la charge ou la décharge, ce qui entraîne l'apparition d'un courant d'oxydation (courant anodique) ou de réduction (courant cathodique) entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Par convention, le courant anodique (enregistré pendant la charge) est positif alors que le courant cathodique est négatif. Le balayage en potentiel a été effectué par pas de 1,25 mV pendant une durée variant de 40 secondes à 2 minutes de -0.4 V à 0.6 V / (Hg / HgO). La phase de type γ a donc été étudiée en effectuant un balayage de 40 mV.h⁻¹. Les autres phases cobaltées ont été étudiées en effectuant un balayage de 113 mV.h⁻¹.

Les voltamogrammes présentés dans cette partie ne sont pas exprimés sous la forme de la variation de l'intensité en fonction du potentiel mais sous la forme de la variation de la capacité enregistrée à chaque pas (ΔQ) en fonction du potentiel. Cette représentation permettra une meilleure comparaison des résultats obtenus lors des cyclages voltampérométriques et galvanostatique. La capacité enregistrée à chaque pas peut être reliée à l'intensité par la relation suivante :

$$\Delta Q = \int_{t_D}^{t_F} I(t).dt \quad \text{avec :} \quad t_D : \text{ temps du début du pas}$$

$$t_F : \text{ temps de la fin du pas}$$

Les cyclages à balayage constant de potentiel et galvanostatique sont étroitement liés. On peut démontrer que la variation $I = f(V)$ enregistrée pendant les cyclages à balayage de potentiel est proportionnelle à celle, $dx / dV = f(V)$, obtenue par dérivation de la courbe galvanostatique $V = f(x)$ [5]. L'avantage essentiel de la voltamétrie cyclique par rapport au cyclage galvanostatique est qu'en permettant de réaliser un processus d'oxydo-réduction à potentiel contrôlé, cette méthode devrait théoriquement permettre de mieux séparer les différents phénomènes d'oxydo-réduction. En fait, en fonction de la variation des potentiels thermodynamiques peu marqués des phases γ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et aussi en fonction de la dynamique du système, il peut être plus avantageux d'utiliser l'une ou l'autre des techniques.

II-3-2) ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES PHASES $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$

II-3-2-1) Description des résultats

a) Cyclage galvanostatique

Un cyclage galvanostatique a été réalisé au régime C/5 sur les oxyhydroxydes de cobalt obtenus par précipitation et par hydrolyse acide en milieu HNO_3 . La charge est limitée en temps, avec une surcharge de 50 %, et la décharge est limitée en potentiel, avec un seuil bas fixé à $0 \text{ V}_{/(\text{Hg}/\text{HgO})}$. Le graphite a été utilisé comme conducteur électronique permettant ainsi de ne pas introduire de limitation due à une éventuelle évolution du matériau.

La Fig. B-6 représente la courbe de cyclage galvanostatique d'une électrode d'oxyhydroxyde de cobalt additionné de graphite sous la forme de la variation du potentiel en fonction du temps au régime C/5. Comme le montre cette figure, le cyclage de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ est très faiblement capacitif (0.1 électron échangé par atome de cobalt au dessus de 1 V). Ce matériau ne peut donc pas être utilisé comme matériau actif à la place de l'hydroxyde de nickel.

La Fig. B-7 représente l'évolution de la capacité récupérée en décharge exprimée en Nombre d'Electron Echangé par atome de cobalt en fonction du nombre de cycles pour les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par précipitation (Fig. B-7a) et par hydrolyse acide (Fig. B-7b). Comme le montre cette figure, quel que soit le matériau, la capacité récupérée en décharge atteint une valeur stable comprise entre 0.10 et 0.15 électron par atome de cobalt.

Les matériaux d'électrodes, réalisés initialement avec l'oxyhydroxyde de cobalt obtenu par précipitation, ont été récupérés après une décharge effectuée jusqu'à $0 \text{ V}_{/(\text{Hg}/\text{HgO})}$ et après la charge suivante. Leurs diagrammes de diffraction X, représentés sur la Fig. B-8, montrent qu'une phase de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ possédant une distance interfeuillet égale à 4.41 \AA est obtenue aussi bien à l'état chargé qu'à l'état déchargé.

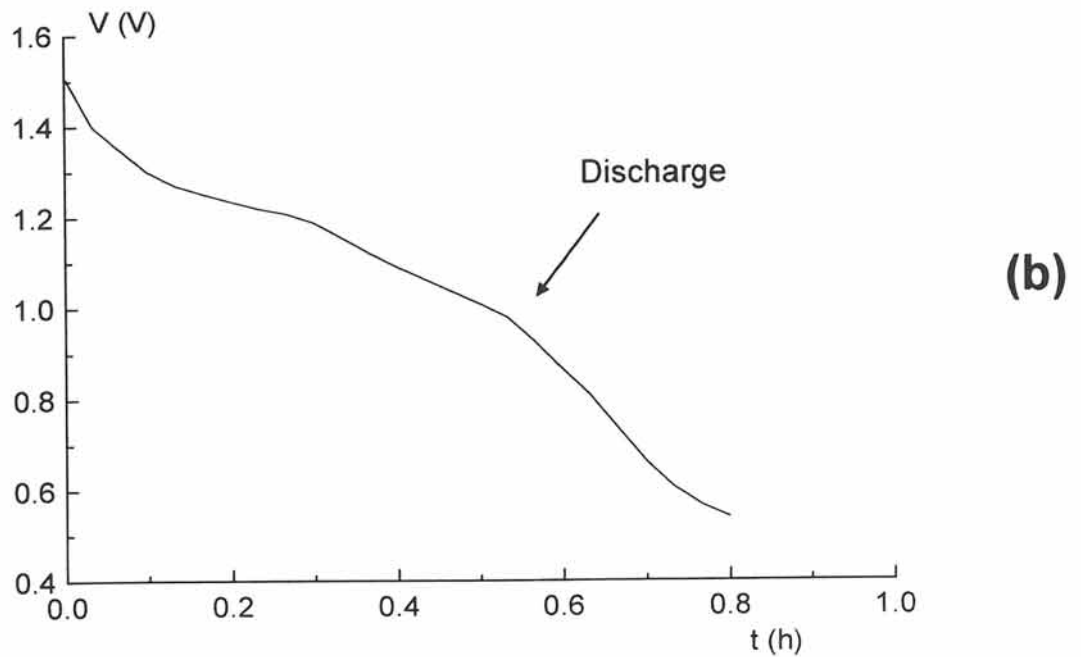
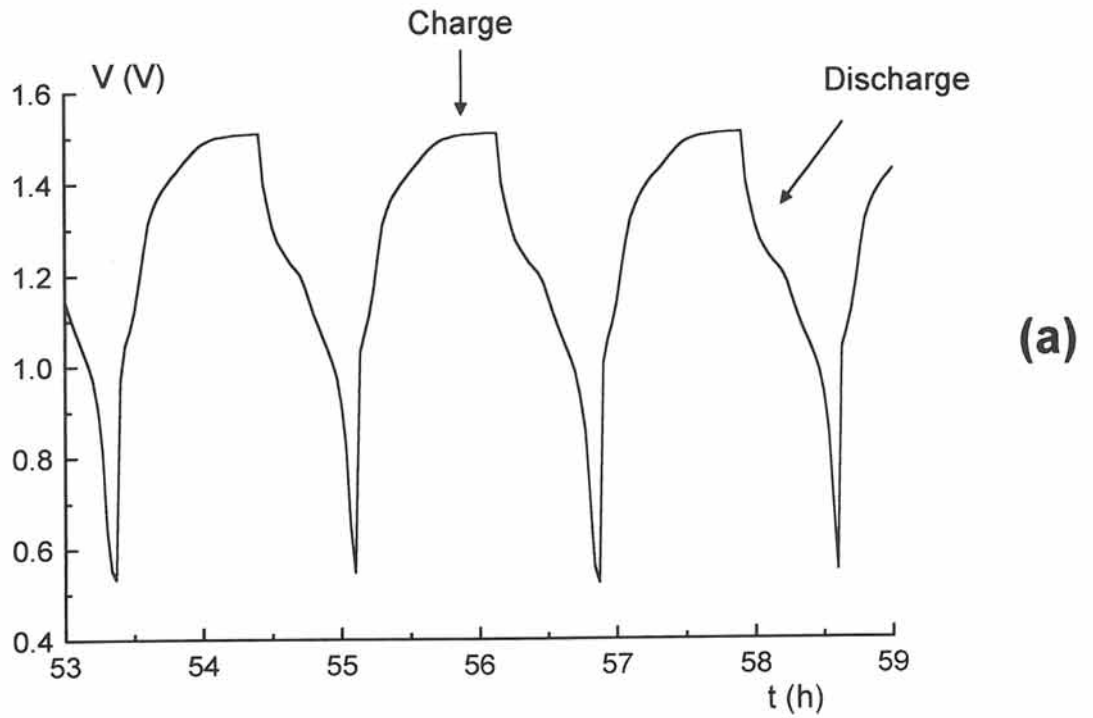


Fig. B-6 Courbe de cyclage galvanostatique représentant la variation du potentiel d'une électrode d'oxyhydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, additionnée de graphite, au régime C/5 par rapport à l'électrode de cadmium prise comme électrode de référence en fonction du temps (a); courbe de décharge en fonction du temps (b).

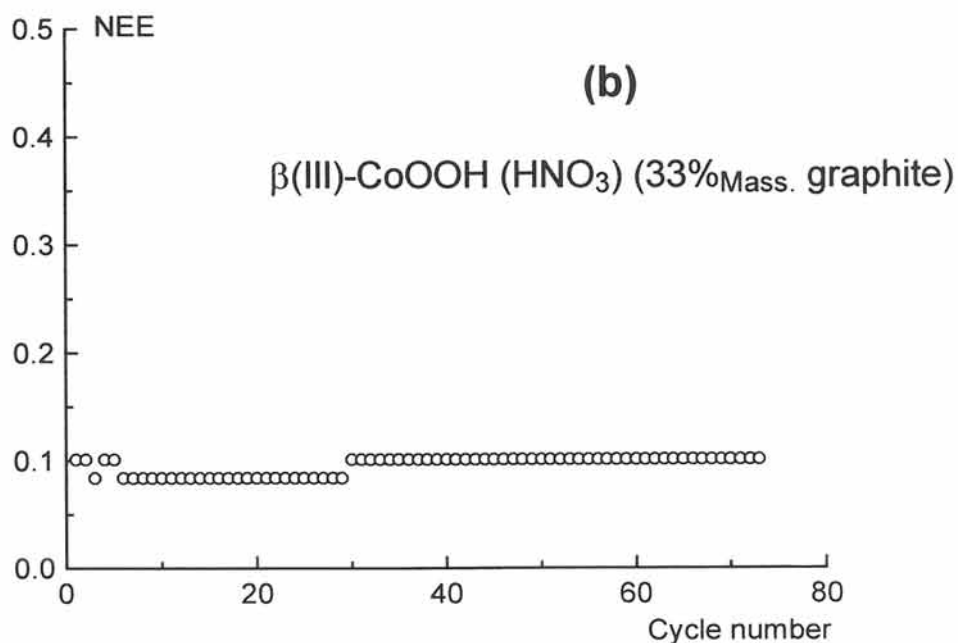
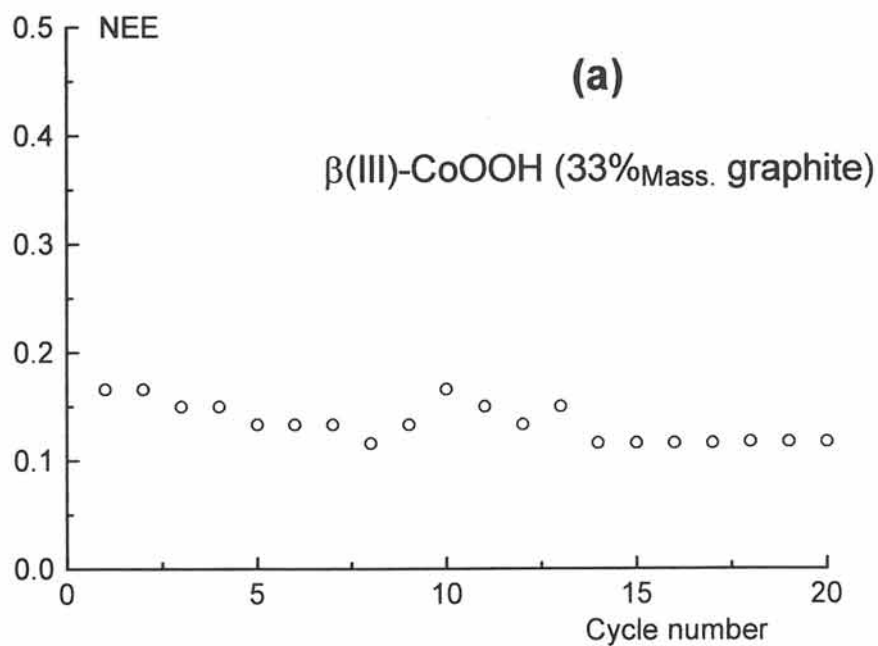


Fig. B-7 Evolution de la capacité exprimée sous la forme du nombre d'électron échangé par atome de cobalt (NEE) en fonction du nombre de cycles pour des oxyhydroxydes $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenus par précipitation à température ambiante (a) et par hydrolyse acide en milieu HNO_3 de la phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ (b). Les deux cyclages galvanostatiques ont été effectués au régime C/5 avec une surcharge de 50 % et avec une décharge jusqu'à 0 V / (Hg / HgO).

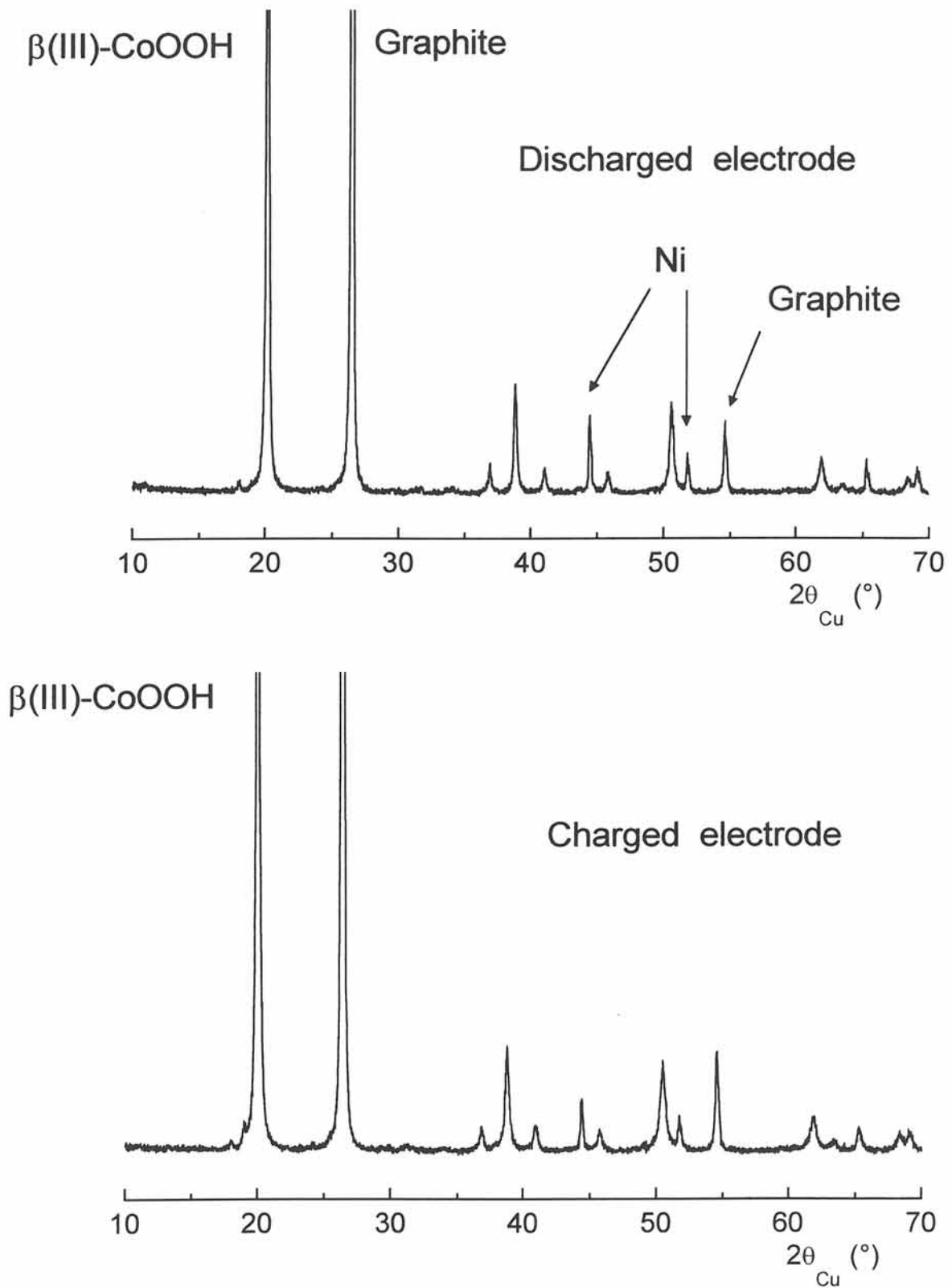


Fig. B-8 Diagrammes de diffraction X des matériaux d'électrodes réalisés initialement avec un oxyhydroxyde de cobalt de type $\beta(III)\text{-CoOOH}$ obtenu par précipitation et récupérés après une décharge effectuée en mode galvanostatique au régime C/5 jusqu'à 0 V / Hg / HgO et après la charge suivante.

b) Cyclage voltampérométrique

Afin de pouvoir déterminer plus aisément les différentes réactions mises en jeu lors du cyclage électrochimique des oxyhydroxydes de cobalt du type β , nous avons étudié le cyclage voltampérométrique de différentes phases cobaltées : les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée), $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3), $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$ et Co_3O_4 ont fait l'objet d'un cyclage voltampérométrique entre -0.4 V et $0.6 \text{ V}_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$ avec une vitesse de balayage de 113 mV.h^{-1} par pas de 1.25 mV .

i) Description du cyclage voltampérométrique de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée)

Les trois premiers cycles voltampérométriques effectués sur la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée) sont représentés sur la Fig. B-9. Le cyclage se stabilisant à partir du troisième cycle, les cycles suivants ne sont pas représentés sur cette figure.

D'une manière générale, lors de l'oxydation, trois pics (Ia, IIa et IIIa ; a : anodique) peuvent être observés sur ces voltamogrammes. Ils sont respectivement situés à -0.09 , 0.15 et 0.46 V . En ce qui concerne la réduction, trois pics (Ic, IIc et IIIc ; c : cathodique) peuvent être observés. Ils sont respectivement situés à -0.16 , 0.14 et 0.32 V . De tous les pics observés sur ces voltamogrammes, seul le pic Ia évolue au cours du cyclage. En effet, contrairement aux autres pics, le pic Ia ne peut être observé qu'à partir du second cycle sous la forme d'un pic légèrement dédoublé, ce dédoublement disparaissant au cours du cycle suivant.

Les diagrammes de diffraction X des matériaux d'électrodes, constitué au départ de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée), récupéré après un cyclage voltampérométrique à la fin d'une décharge effectuée jusqu'à $-0.4 \text{ V}_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$ et à la fin d'une charge comparés à la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée) sont représentés sur la Fig. B-10. Comme le montre cette figure, une phase de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ possédant une distance interfeuillet égale à 4.41 \AA est obtenue aussi bien à l'état chargée qu'à l'état déchargée. Ce résultat correspond parfaitement à ce qui a été observé après cyclage galvanostatique.

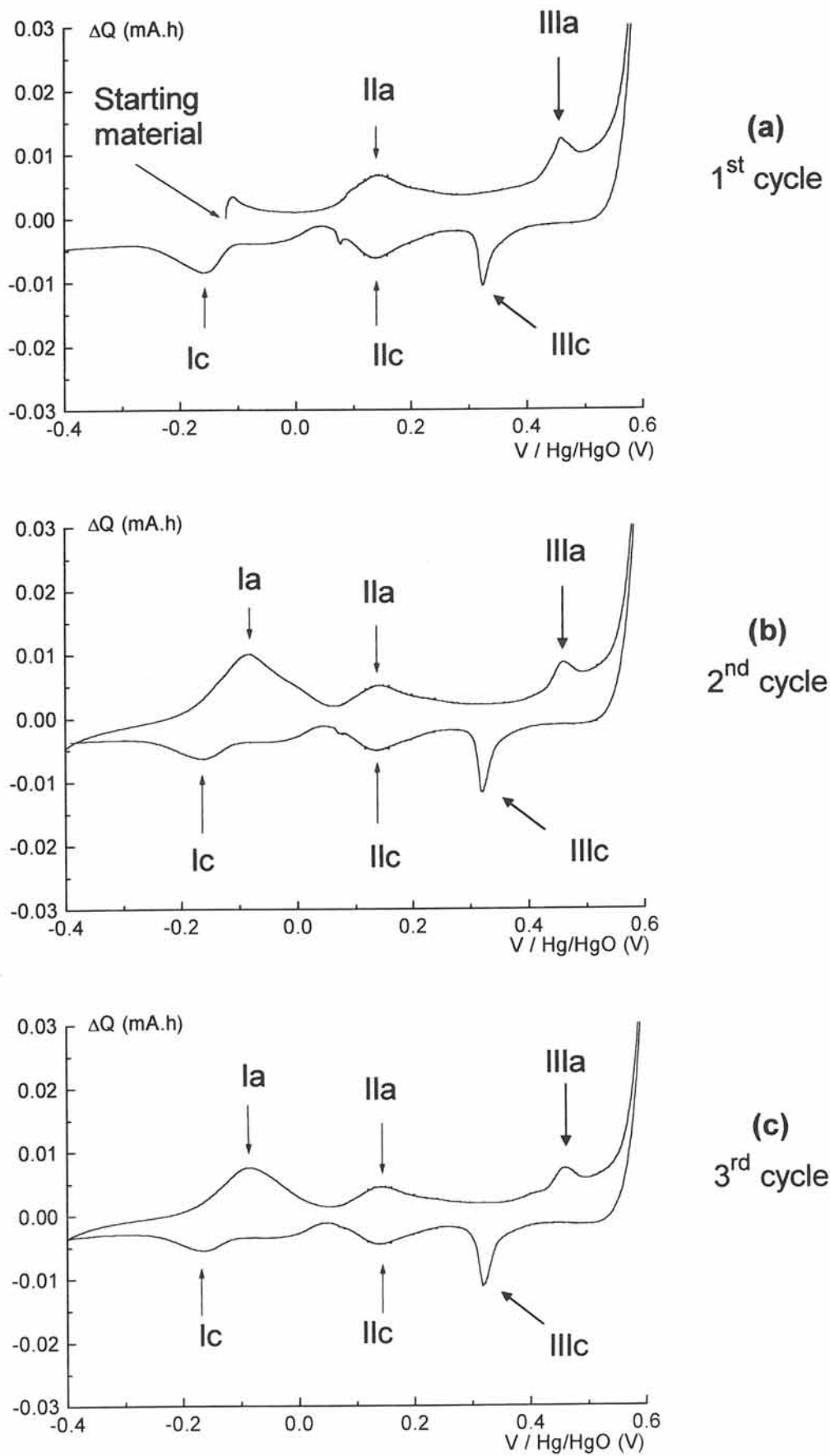


Fig. B-9

Courbes de voltamétrie cyclique obtenues au cours des trois premiers cycles pour une électrode d'oxyhydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, préparé par précipitation, additionnée de 33 %_{Mass.} de graphite.

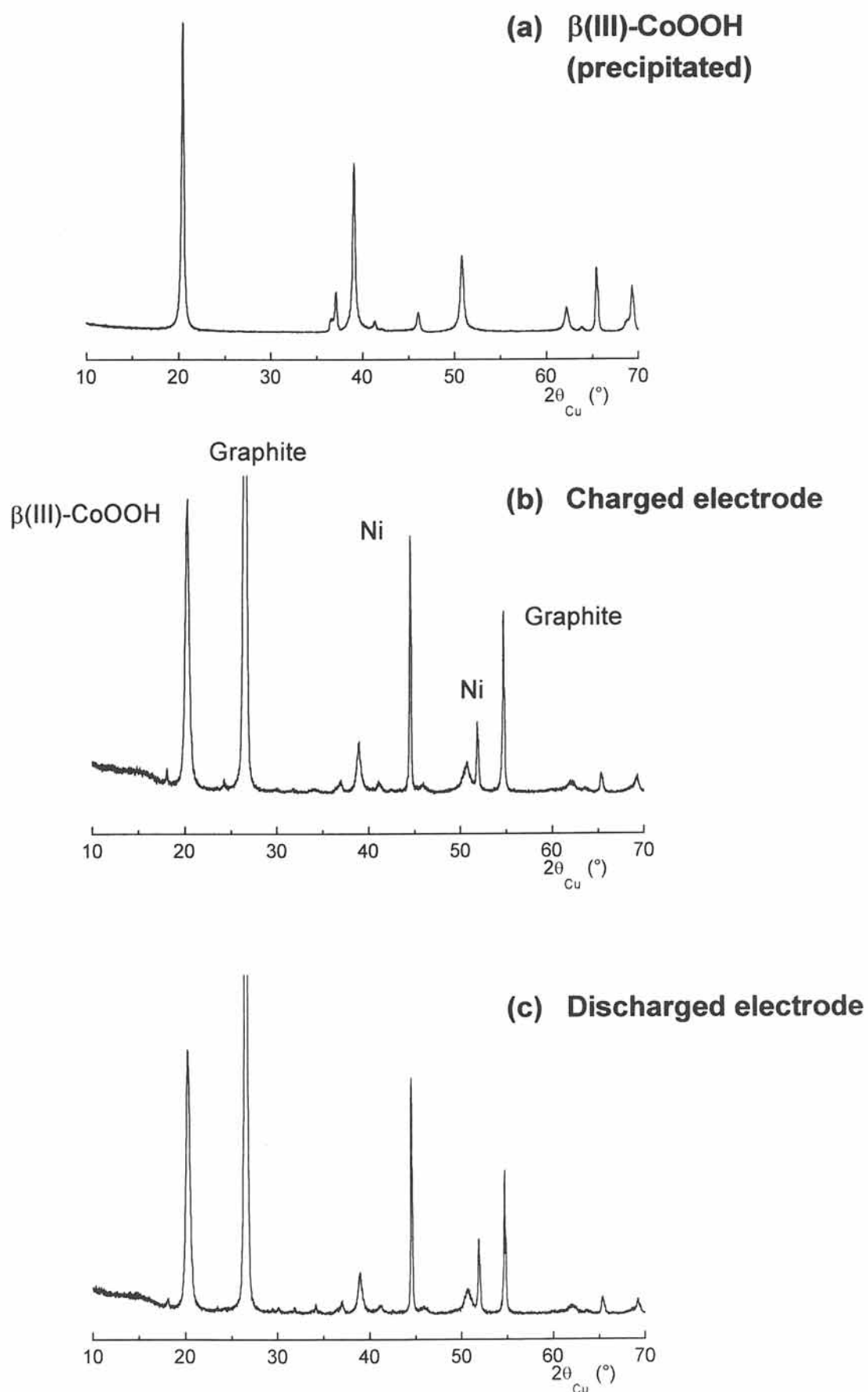


Fig. B-10 Diagrammes de diffraction X de l'oxyhydroxyde de cobalt de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenu par précipitation (a) et des matériaux d'électrodes réalisés initialement avec cette phase et récupéré après 5 cycles voltampérométriques en fin de charge (b) et en fin de décharge (c).

ii) Description du cyclage voltampérométrique de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3\text{)}$

Les trois premiers cycles voltampérométriques effectués sur la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3\text{)}$ sont représentés sur la Fig. B-11.

Malgré quelques petites différences concernant principalement l'intensité relative des différents pics observés en oxydation (pics Ia, IIa et IIIa) et en réduction (pics Ic, IIc et IIIc) au cours des deux premiers cycles effectués sur les phases hydrolysée et précipitée, la position des différents pics diffère très peu d'une phase à l'autre.

La différence majeure concerne le début de l'oxydation qui s'effectue à un potentiel plus élevé pour la phase hydrolysée (0.09 V) par rapport à la phase précipitée (-0.12 V). Ce décalage s'accompagne de la disparition du pic IIa, observé à 0.15 V sur le voltamogramme de la phase précipitée. Dès le troisième cycle, le cyclage de la phase hydrolysée se stabilise. Il ne diffère plus de celui de la phase précipitée.

Enfin, la position du potentiel de dégagement de l'oxygène semble dépendre de la nature de l'oxyhydroxyde de cobalt. Lorsque l'oxyhydroxyde de cobalt obtenu par précipitation est cyclé, le dégagement de l'oxygène est situé à 0.59 V. Dans le cas du cyclage de l'oxyhydroxyde obtenu par hydrolyse, le dégagement de l'oxygène est situé à 0.53 V. Ce léger décalage n'a pu être expliqué. A la suite de ce cyclage voltampérométrique (après une dizaine de cycles), les matériaux d'électrodes ont été récupérés à l'état chargé et à l'état déchargé. Leurs diagrammes de diffraction X sont représentés sur la Fig. B-12 avec celui de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3\text{)}$.

Tout comme ce qui a pu être observé sur les diffractogrammes réalisés après le cyclage galvanostatique de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (précipitée)}$, ces diagrammes de diffraction X ne permettent pas de distinguer la phase oxydée de la phase réduite. En effet, une phase de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ est obtenue aussi bien à l'état chargé qu'à l'état déchargé.

Par contre, ces diagrammes de diffraction X diffèrent de celui de la phase hydrolysée. L'élargissement inhomogène, caractéristique de la présence de sodium dans l'espace interfeuillet, a fortement diminué après ce cyclage. Après cyclage, l'intensité relative des raies (003) et (012) est caractéristique d'une phase non interstratifiée, l'intensité de la raie (102) étant inférieure à celle de la raie (003). Par contre, les raies

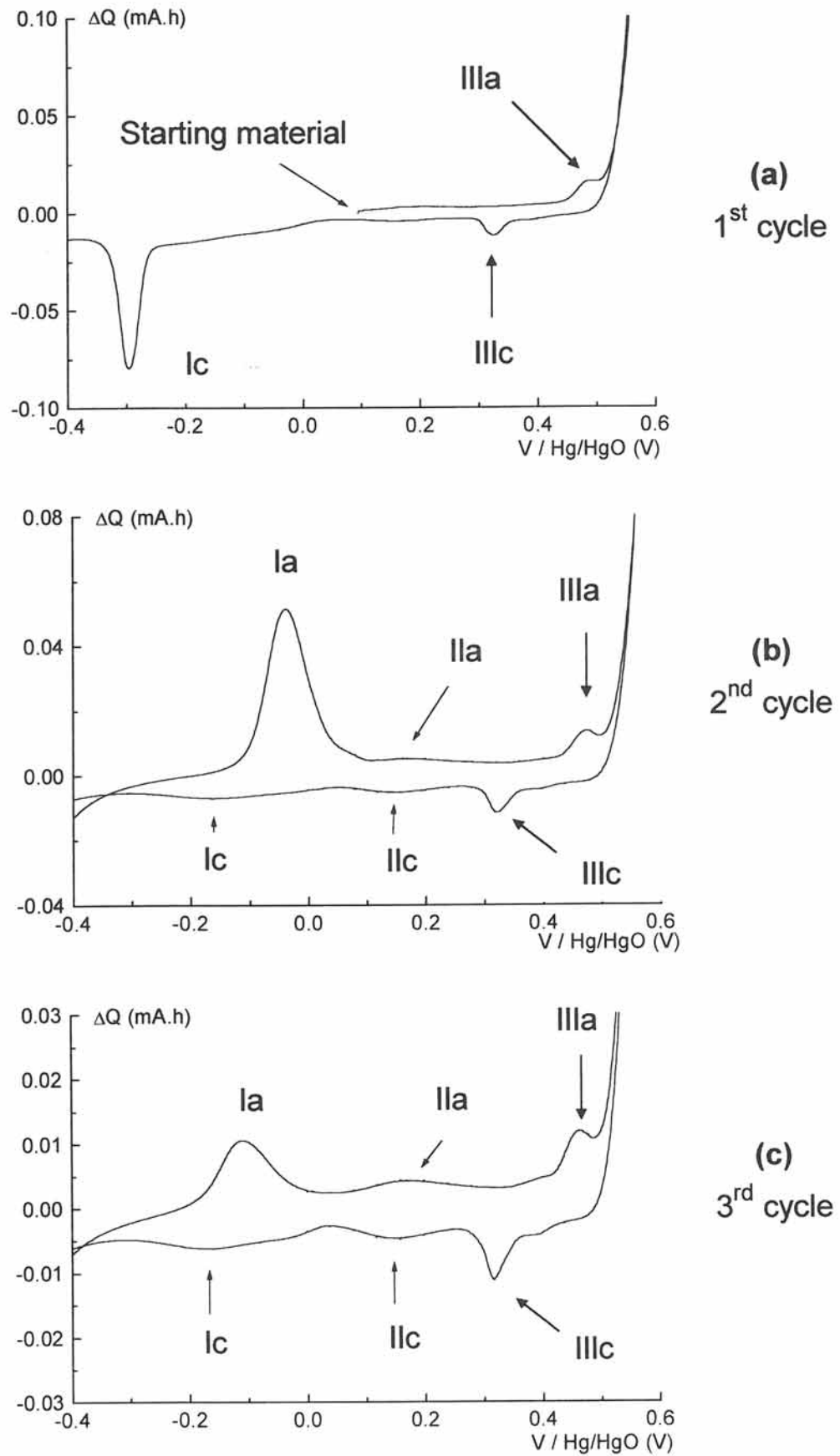


Fig. B-11

Courbes de voltamétrie cyclique obtenues au cours des trois premiers cycles pour une électrode d'oxyhydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ préparée par hydrolyse acide en milieu HNO_3 de la phase $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ additionnée de 33 %_{Mass.} de graphite.

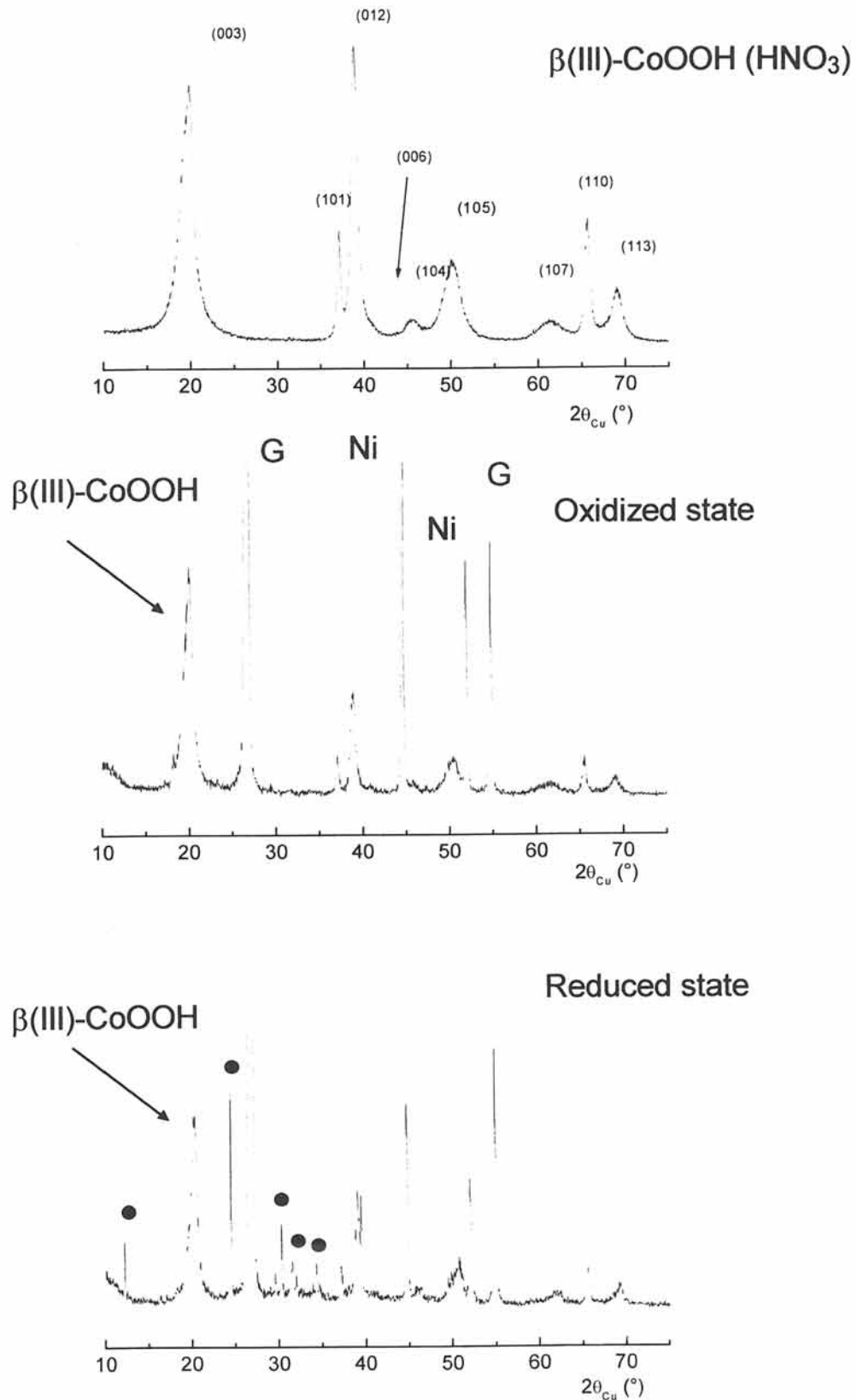


Fig. B-12

Diagrammes de diffraction X du matériau d'électrode, constitué au départ de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3\text{)}$, récupéré après une dizaine de cycles à la fin d'une décharge effectuée jusqu'à $-0.4 \text{ V / Hg / HgO}$ et à la fin d'une charge comparés à la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3\text{)}$. Les raies fines repérées par des points (•) correspondent à des résidus (KOH, $\text{K}_2\text{CO}_3, \dots$) car l'électrode n'a pas été rincée pour éviter une réduction éventuelle du matériau.

(105) et (107) présentent un élargissement supérieur à celui des raies (003) ou (110). Cet élargissement inhomogène pourrait être dû, comme pour les phases précipitées, à la présence de microdomaines d'empilement ABAB (caractéristique de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$) au sein du réseau ABBCCA (caractéristique de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$).

iii) Description du cyclage voltampérométrique de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$

Les Fig. B-13a et B-13b représentent les trois premiers cycles voltampérométriques effectués sur la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$. Sur la Fig. B-13a, le cyclage voltampérométrique est représenté sous la forme de la variation de la capacité en fonction du potentiel tandis que la Fig. B-13b représente le cyclage voltampérométrique sous la forme de la variation du potentiel en fonction du nombre total d'électron échangé dans la cellule.

A partir du second cycle, le cyclage de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ est caractérisé par la présence de trois pics d'oxydation (Ia, IIa et IIIa) et trois pics de réduction (Ic, IIc et IIIc). La position de ces pics ne diffère pas de celle des pics observés sur les voltamogrammes des oxyhydroxydes de cobalt obtenus par précipitation et par hydrolyse acide en milieu HNO_3 . De plus, tout comme ce qui a pu être observé sur le voltamogramme de la phase précipitée, le pic Ia est dédoublé. Si ce dédoublement est légèrement plus amplifié pour l'hydroxyde de cobalt par rapport à l'oxyhydroxyde, il tend, tout comme ce qui a été observé sur le voltamogramme de ce dernier, à disparaître.

Le premier cycle voltampérométrique de l'hydroxyde de cobalt diffère fortement des deux premiers cycles réalisés sur les deux oxyhydroxydes de cobalt. Au cours de la première oxydation, deux pics de fortes intensités sont observés vers 0.04 V et vers 0.11 V / (Hg / HgO) sur le voltamogramme de l'hydroxyde de cobalt (Fig. B-13a).

Comme le montre la Fig. B-13b, ces deux pics correspondent à l'échange d'1 électron par atome de cobalt. Par analogie avec l'étude de la synthèse des phases précipitées qui avait montré la formation de l'oxyhydroxyde par oxydation de l'hydroxyde de cobalt, ces deux pics peuvent être attribués à l'oxydation de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ en la phase de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$.

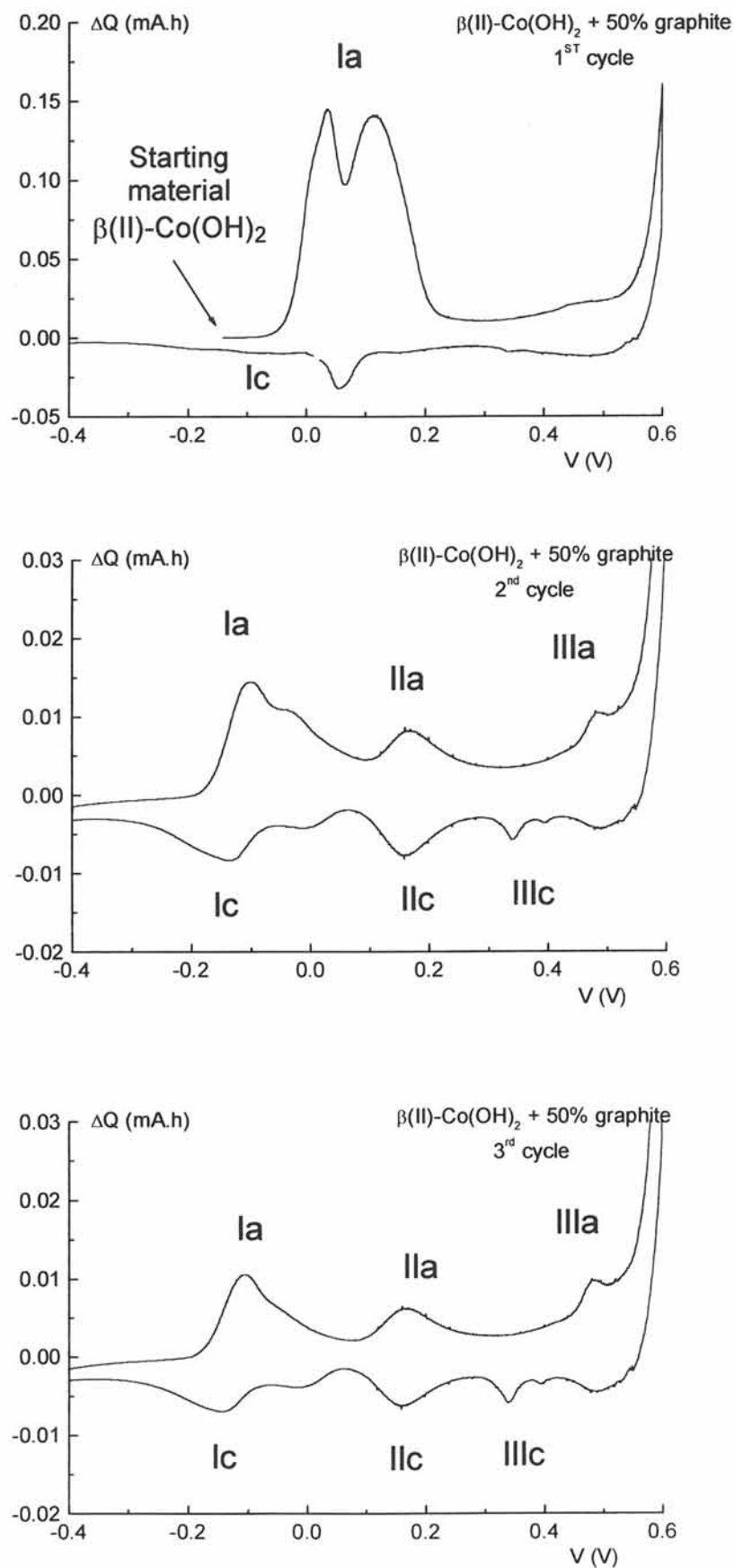


Fig. B-13a

Courbes de voltamétrie cyclique d'une phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ durant les trois premiers cycles (charge-décharge) représentant la variation de la capacité enregistrée à chaque pas de 1.25 mV en fonction du potentiel mesuré par rapport à l'électrode de référence à oxyde mercurique (Hg/HgO), pour une vitesse de balayage en potentiel de $113 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$.

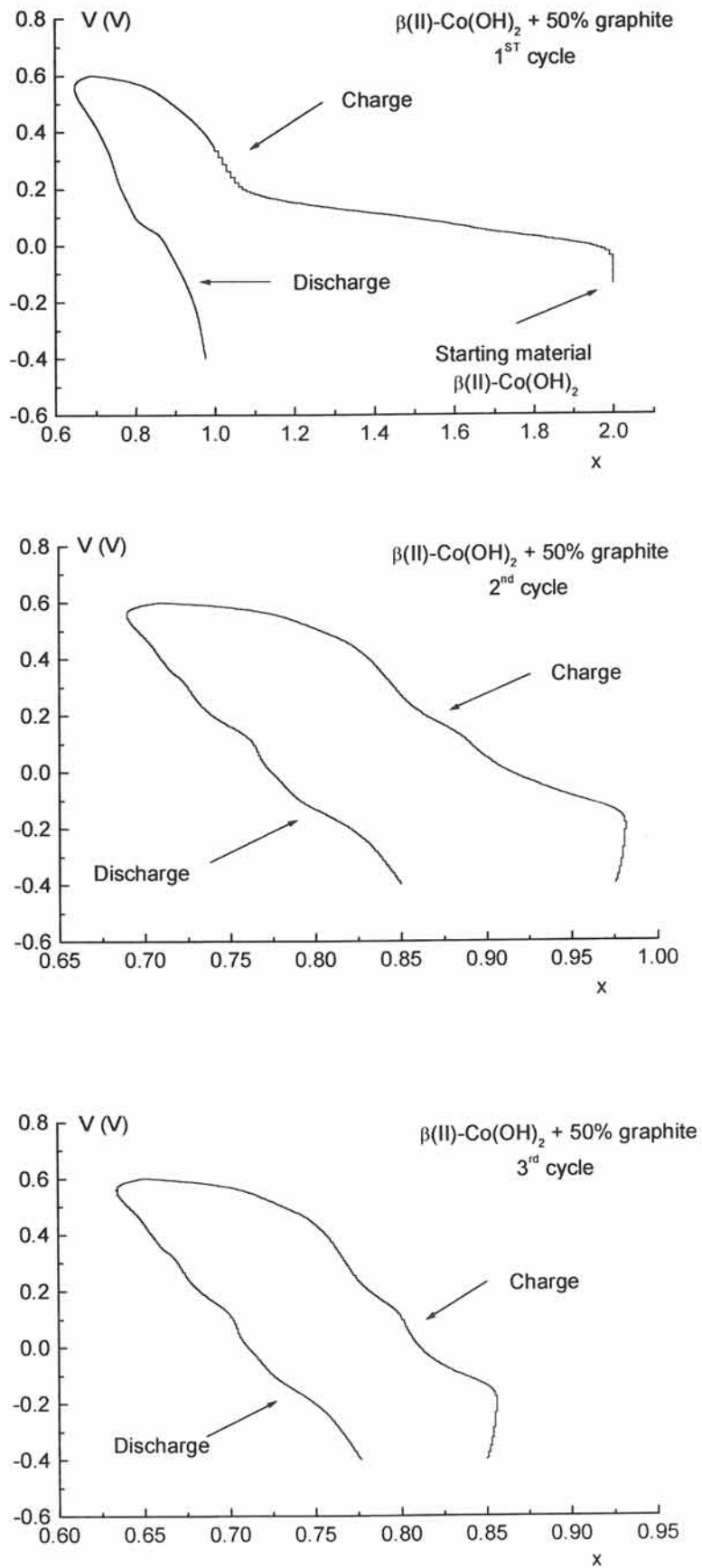


Fig. B-13b Courbes de voltamétrie cyclique d'une phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ durant les trois premiers cycles (charge-décharge) représentant la variation du potentiel en fonction du taux d'intercalation.

Lors de l'oxydation de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$, la présence de la phase de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, formée à la périphérie des grains de l'hydroxyde de cobalt, doit certainement passiver le grain. Cette hypothèse permettrait d'expliquer le dédoublement du pic d'oxydation de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$. Le premier pic correspond donc à l'oxydation des ions Co^{II} situés en bordure des grains tandis que le second pic est dû à l'oxydation des ions Co^{II} situés au centre du grain.

iv) Description du cyclage voltampérométrique de la phase Co_3O_4

La phase Co_3O_4 étant souvent présentée comme impurifiée dans les matériaux étudiés, certains pics dans le voltamogramme de l'oxyhydroxyde de cobalt pourraient résulter de la présence de Co_3O_4 dans l'électrode. Ce matériau a donc été étudié de façon comparative.

La Fig. B-14 représente les deux premiers cycles voltampérométriques effectués sur la phase Co_3O_4 . Comme l'a montré E. Veggetti, le cobalt trivalent contenu dans les sites octaédriques est oxydé à l'état tétravalent vers 0.48 V pour être à nouveau réduit vers 0.47 V [6]. Cependant, l'oxyde de cobalt du type Co_3O_4 ne permettant pas ou difficilement la compensation des charges par l'intercalation ou la désintercalation d'espèces ioniques, le cyclage électrochimique doit s'effectuer principalement à la surface des grains.

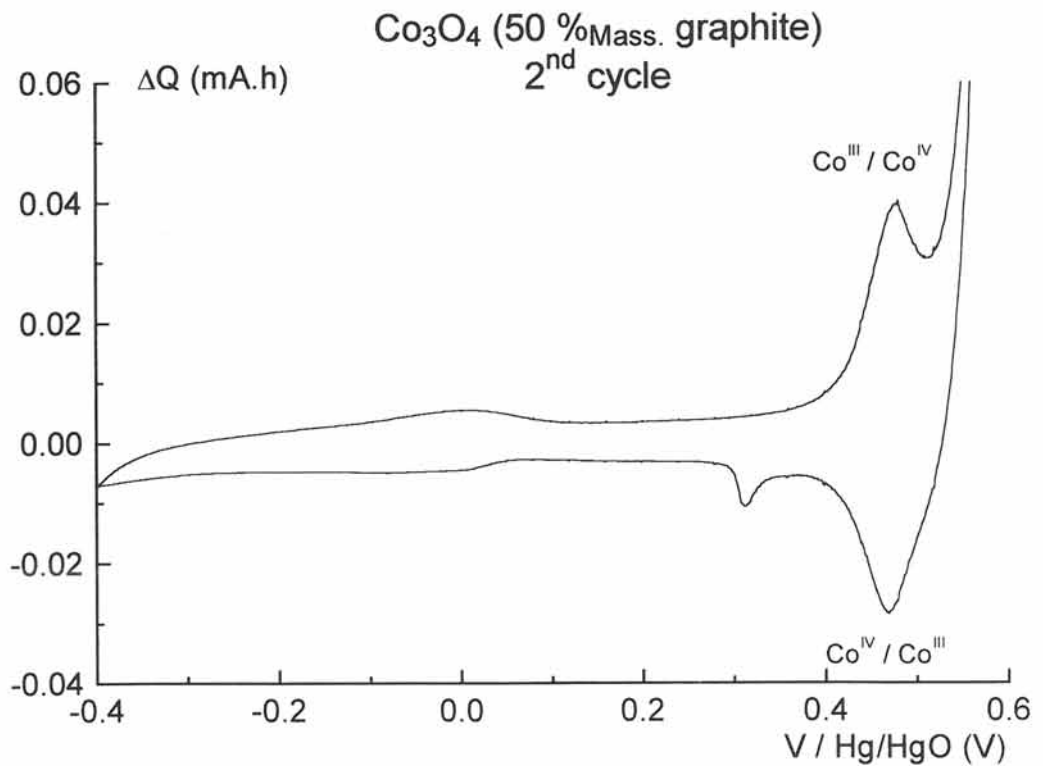
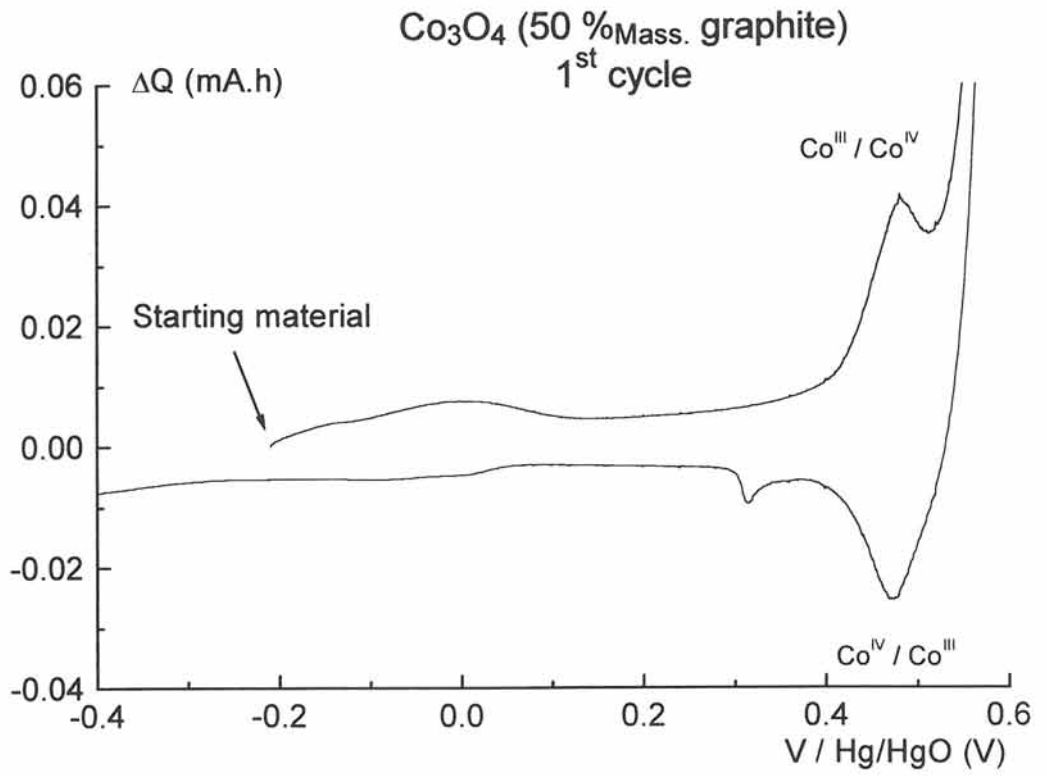
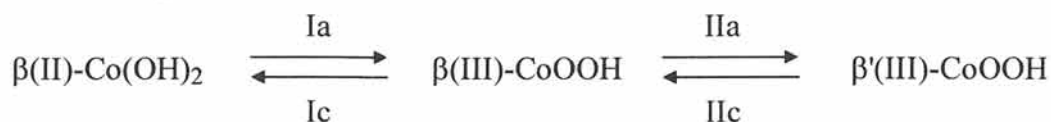


Fig. B-14 Courbes de voltamétrie cyclique obtenues au cours des deux premiers cycles pour un oxyde de cobalt du type Co_3O_4 .

II-3-2-2) Discussion

La comparaison des voltamogrammes obtenus à partir des différentes phases cobaltées permet de mettre en évidence le cyclage suivant :



a) Cyclage entre les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$

Par analogie avec les notations utilisées pour les différents oxyhydroxydes étudiés lors de la réduction et de l'oxydation des oxyhydroxydes de type β et de type γ , la phase de type β est une phase stoechiométrique constituée d'ions Co^{III} tandis que la phase de type β' est une phase déficitaire en proton constituée partiellement d'ions Co^{IV} .

La comparaison des deux premiers cycles voltampérométriques effectués sur les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée) et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3), et plus particulièrement les deux premières oxydations, permet d'attribuer le pic IIa à l'oxydation du cobalt trivalent dans la phase de type β et donc à l'obtention de la phase conductrice $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$. La phase précipitée ne contenant que des ions cobalt trivalent, le cyclage débute donc par l'oxydation de ces ions. Par contre, le fait que les ions cobalt présents dans la phase hydrolysée $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3) soient partiellement à l'état tétravalent (degré d'oxydation moyen du cobalt égal à 3.15 - 3.20) explique l'absence du pic IIa du voltamogramme de la phase hydrolysée et le décalage du début d'oxydation.

Par analogie avec les résultats du cyclage chimique qui a montré la réversibilité de la réaction d'oxydation des ions Co^{III} , la réaction qui conduit au pic IIc peut être attribuée à la réduction des ions Co^{IV} dans la phase $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$ et donc à la formation de la phase stoechiométrique $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$.

b) Cyclage entre les phases $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$

La comparaison des voltamogrammes des phases $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (premiers cycles) permet d'attribuer le pic Ia à l'oxydation du Co^{II} dans la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$. Cette réaction conduit donc à l'obtention de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$. Si cette réaction d'oxydation (réaction Ia) est totale, la réaction de réduction de l'oxyhydroxyde en l'hydroxyde de cobalt (réaction Ic) n'est que partielle. Il faut remarquer, comme le montre la Fig. B-13b (deuxième et troisième cycle), qu'un très faible nombre d'électron est mis en jeu lors de la réaction de réduction de CoOOH en $\text{Co}(\text{OH})_2$ (0.05 électron échangé par atome de cobalt). Cette réduction partielle explique le faible nombre d'électron échangé lors des cycles suivants au cours de la réaction Ia. Le faible taux de matériau impliqué dans cette réaction de réduction explique également pourquoi les diagrammes de diffraction X en charge et en décharge sont pratiquement identiques.

c) Cas des pics situés à hauts potentiels

Les pics situés à 0.46 V en oxydation (réaction IIIa) et à 0.32 V en réduction (réaction IIIc) n'ont pu être identifiés. Comme nous le montrerons par la suite avec l'étude du cyclage électrochimique de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$, ces pics ne peuvent pas être attribués à la formation de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$, celle-ci étant réduite vers 0.05 V.

La comparaison des voltamogrammes des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée), $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3) et $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ avec celui de la phase de type Co_3O_4 ne permet pas d'identifier les réactions responsables des pics IIIa et IIIc.

Durant l'étude de l'oxydation anodique de l'hydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ préparé sous forme de film mince, G.W. Simmons a mis en évidence la formation de l'oxyhydroxyde de type β suivi de celle de la phase de type CoO_2 [7]. Selon P. Vishnu Kamath, le cyclage d'un tel matériau à haut potentiel s'effectuerait entre les phases HCoO_2 et $\text{H}_{0,3}\text{CoO}_2$ [8]. Les pics, que nous avons observé sur les voltamogrammes de l'oxyhydroxyde de cobalt à $0.48 \text{ V}_{/(\text{Hg}/\text{HgO})}$, pourrait donc être

attribués à une oxydation supplémentaire du cobalt trivalent dans l'oxyhydroxyde de cobalt, du moins en surface. Cette oxydation, s'accompagnant de la désintercalation des protons, conduirait à la formation d'une phase dont le taux de proton pourrait être proche de celle des phases mises en évidence par G.W. Simmons ou par P. Vishnu Kamath. Comme l'a montré l'étude structurale effectuée sur l'oxyhydroxyde de cobalt de type β , les protons sont situés dans l'espace interfeuillelet entre deux atomes d'oxygène. La stabilisation structurale apportée par ces protons (effet d'écran de la répulsion électrostatique entre les deux atomes d'oxygènes qui se font face à travers l'espace interfeuillelet) permettrait d'expliquer la présence de deux pics, correspondant à l'oxydation du cobalt trivalent, situés à des potentiels différents : 0.15 et 0.48 V / (Hg / HgO).

II-3-3) ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA PHASE γ -CoOOH

Tout comme la phase β (III)-CoOOH, le comportement électrochimique de la phase γ -CoOOH a été étudié à l'aide de cyclages galvanostatique et voltampérométrique en utilisant cette phase comme matériau d'électrode positive d'un accumulateur cobalt-cadmium, le graphite étant utilisé comme conducteur électronique afin de ne pas induire de limitation due à une éventuelle évolution du matériau.

II-3-3-1) Description des résultats

a) Cyclage galvanostatique

Deux régimes différents ont été utilisés pour réaliser le cyclage galvanostatique de cette phase : C/5 et C/100. Le premier, C/5, correspond au régime rapide couramment utilisé par les industriels pour le cyclage de l'hydroxyde de nickel (additionné de phases cobaltées ou non). Ce régime sera utilisé lors de l'étude de ces phases en tant que conducteur électronique ajouté à l'hydroxyde de nickel. Le second, C/100, correspond au régime lent utilisé lors de l'étude par voltamétrie cyclique des différentes phases cobaltées (hydroxyde, oxyhydroxyde et oxyde de cobalt). La charge est limitée en temps, avec une surcharge de 50 %, et la décharge est limitée en potentiel, avec un seuil bas fixé à -0.40 V par rapport à l'électrode de référence. Comme nous le montrerons par la suite, ce potentiel de fin de décharge permet de reproduire électrochimiquement la réduction irréversible de la phase γ -CoOOH en la phase β (III)-CoOOH qui a été observée lors du cyclage chimique de la phase γ -CoOOH.

La Fig. B-15a représente une partie de la courbe de cyclage galvanostatique d'une électrode d'oxyhydroxyde de cobalt du type γ -CoOOH additionné de 33 % de graphite effectuée au régime C/100. La courbe représentant la première décharge effectuée au régime C/100, ainsi que sa dérivée par rapport au potentiel, sont représentées sur les Fig. B-15b et B-15c. Ces figures montrent l'existence d'une réaction s'effectuant à $0.06 \text{ V} / (\text{Hg} / \text{HgO})$.

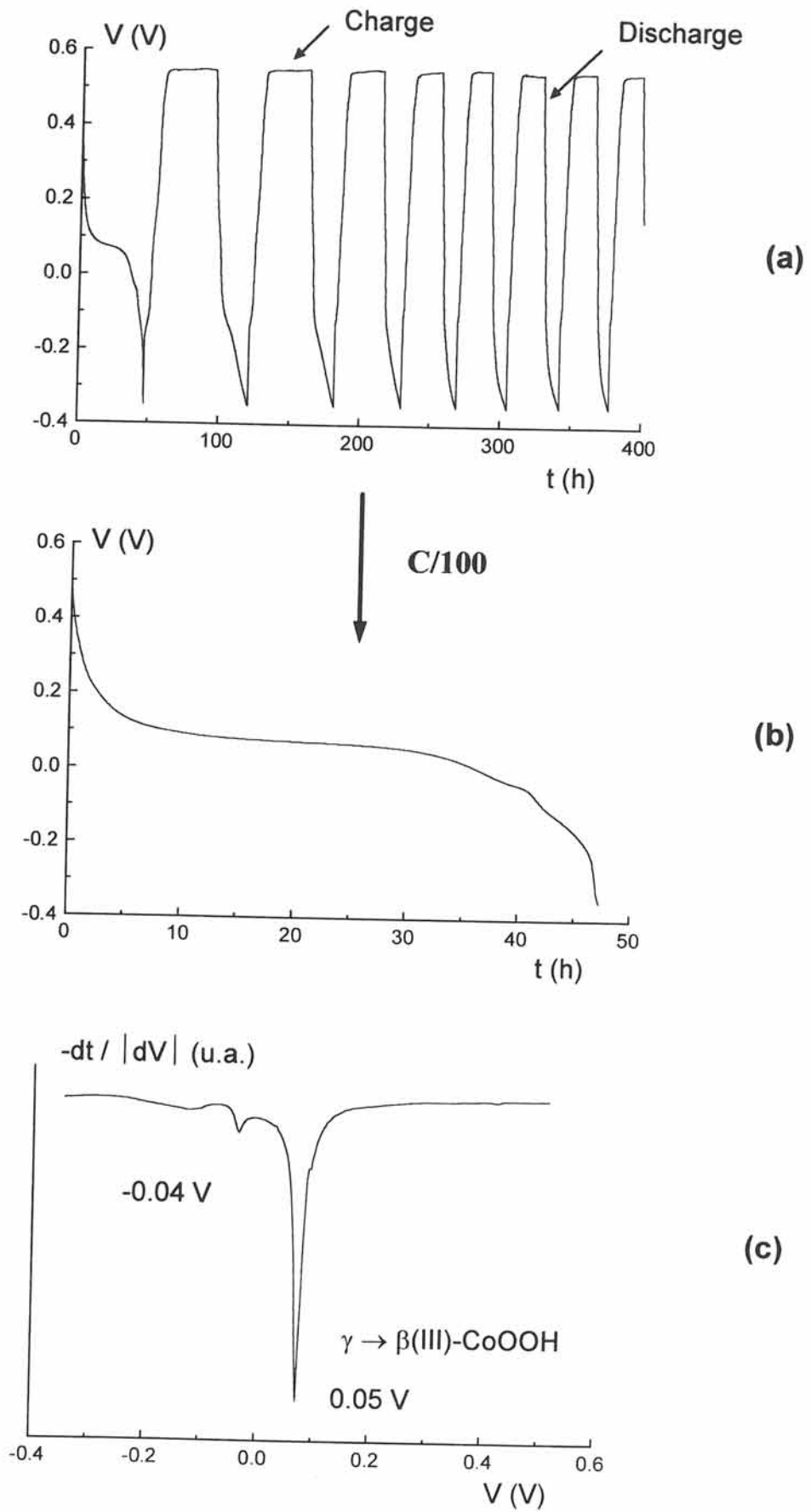


Fig. B-15 Courbe de cyclage galvanostatique représentant la variation du potentiel d'une électrode d'oxyhydroxyde de cobalt du type $\gamma\text{-CoOOH}$, additionnée de graphite, au régime C/100 par rapport à l'électrode de cadmium prise comme électrode de référence en fonction du temps (a); courbe de première décharge en fonction du temps (b); dérivée par rapport au potentiel de la courbe de décharge (c).

L'évolution de la capacité récupérée en décharge au cours du cyclage galvanostatique de la phase de type γ aux régimes C/5 et C/100, exprimée en Nombre d'Electron Echangé par atome de cobalt en fonction du nombre de cycles, est représentée sur la Fig. B-16. Au régime C/5, la capacité décroît en quelques cycles de 0.35 à 0.10 électron par atome de cobalt pour se stabiliser à cette valeur. Au régime C/100, une évolution identique est observée. Cependant, la décroissance de la capacité est beaucoup plus rapide puisqu'elle ne nécessite qu'un seul cycle. La décroissance progressive de la capacité récupérée en décharge au régime C/5 est vraisemblablement la conséquence du régime plus élevé créant une polarisation plus importante.

b) Cyclage voltampérométrique

Les Fig. B-17 et B-18 représentent les deux premiers cycles voltampérométriques effectués sur la phase γ -CoOOH avec une vitesse de balayage de 40 mV.h^{-1} . Sur la Fig. B-17, le cyclage voltampérométrique est représenté sous la forme de la variation de la capacité en fonction du potentiel, tandis que la Fig. B-18 représente le cyclage voltampérométrique sous la forme de la variation du potentiel en fonction du nombre total d'électron échangé dans la cellule. Le décalage de la courbe vers la gauche traduit la non réversibilité globale de la cellule due à l'oxydation de l'électrolyte en charge à haut potentiel. Cette étude ayant pour but la compréhension de la réduction irréversible de la phase γ -CoOOH, le cyclage a débuté par une décharge. Ces figures ne représentent que les deux premiers cycles car le cyclage se stabilise dès le second cycle.

Au cours de la première décharge, deux pics de fortes intensités sont observés à 0.05 V et à -0.12 V. A partir de la charge suivante, le cyclage devient similaire à ceux des deux oxyhydroxydes de cobalt de type β .

Comme le montre la Fig. B-18, le palier qui peut être observé au cours de la première décharge est beaucoup plus important que ceux qui peuvent être observés durant les décharges suivantes. Ce palier permet la récupération de 0.58 électron par atome de cobalt alors que lors des cycles suivants, 0.1 à 0.2 électrons par atome de cobalt sont réversiblement échangés. Cette évolution du cyclage voltampérométrique est similaire à celle du cyclage galvanostatique.

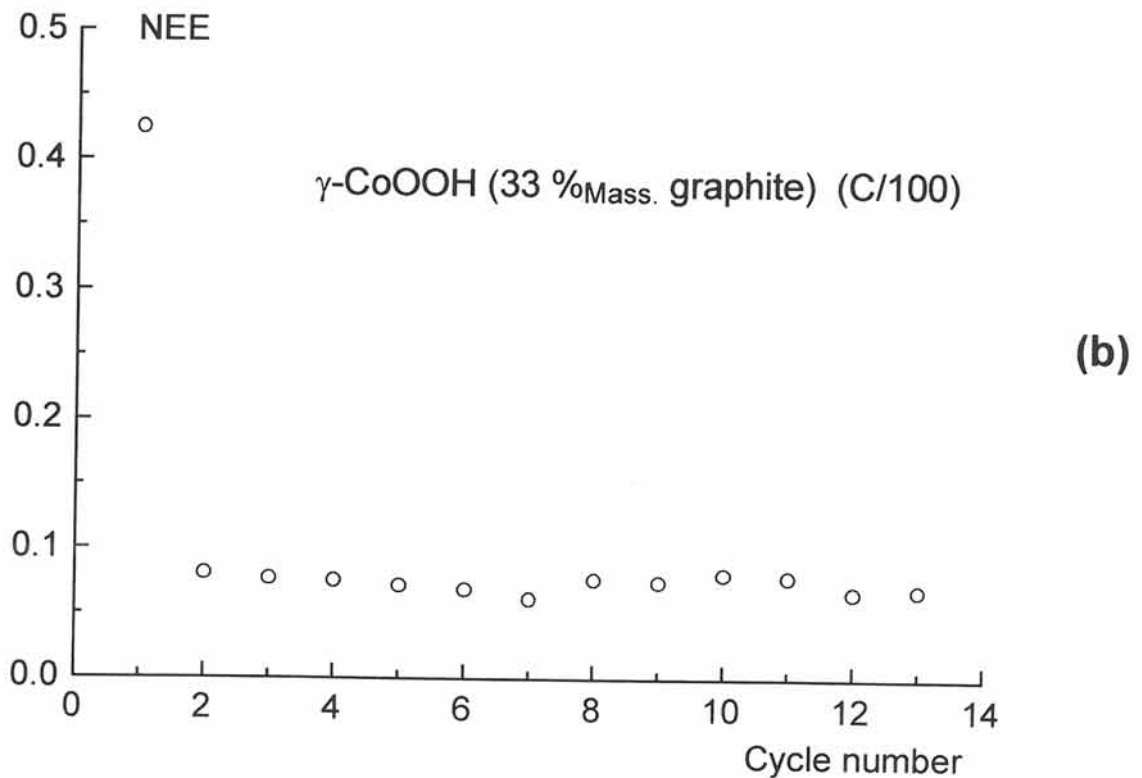
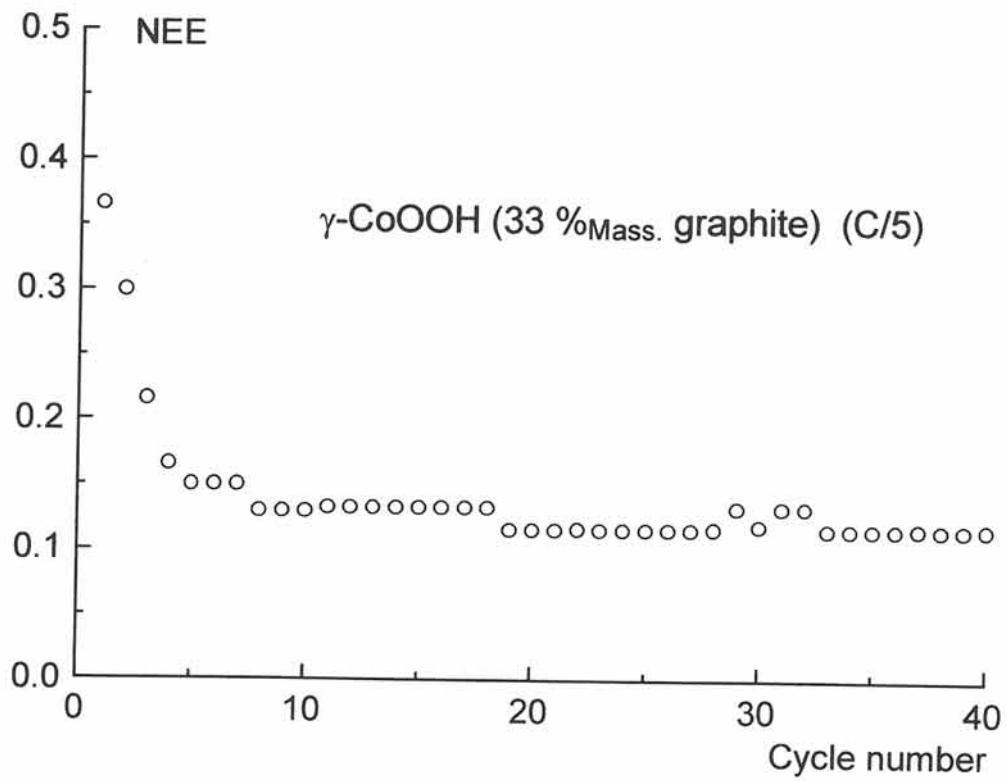


Fig. B-16 Evolution de la capacité exprimée sous la forme du nombre d'électron échangé par atome de cobalt (NEE) en fonction du nombre de cycles pour une phase γ -CoOOH ex- $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ au régime C/5 (a) et au régime C/100 (b).

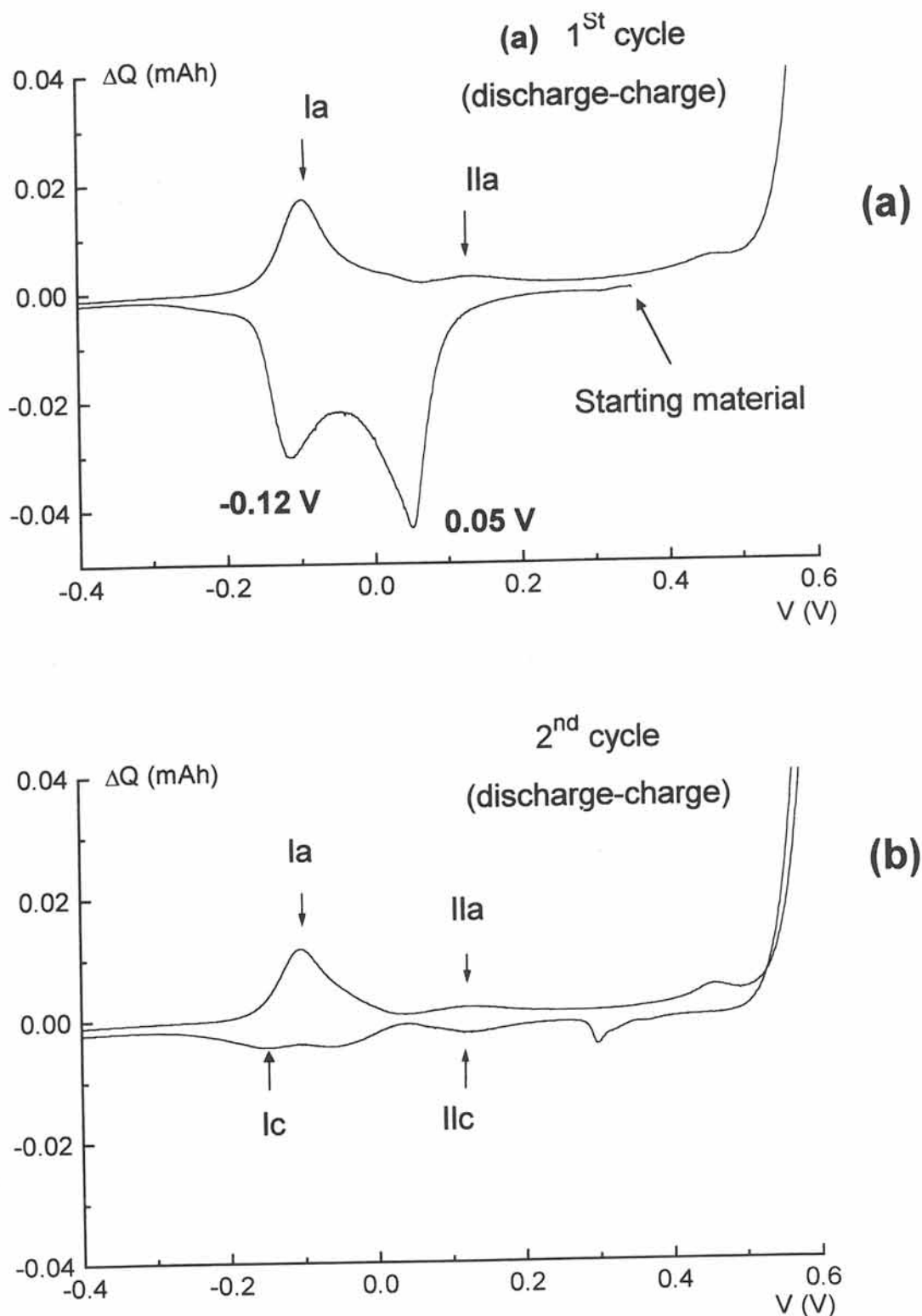


Fig. B-17 Courbes de voltamétrie cyclique d'une phase γ -CoOOH ex- $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ durant les deux premiers cycles (décharge-charge) représentant la variation de la capacité enregistrée à chaque pas de 1.25 mV en fonction du potentiel mesuré par rapport à l'électrode de référence à oxyde mercurique (Hg/HgO), pour une vitesse de balayage en potentiel de $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

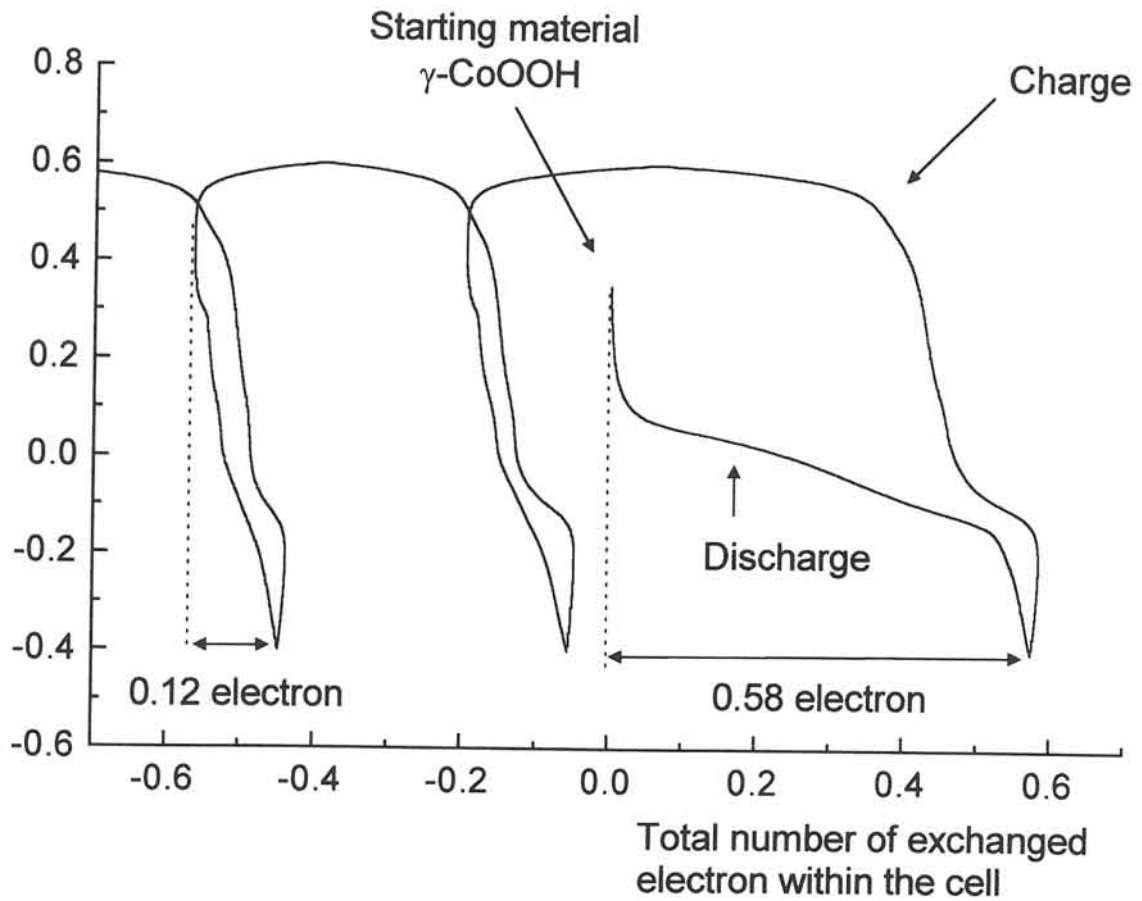


Fig. B-18 Courbe de voltamétrie cyclique d'une phase $\gamma\text{-CoOOH}$ ex- $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ durant les trois premiers cycles (décharge-charge) représentant la variation du potentiel en fonction du nombre total d'électron échangé dans la cellule.

Après une dizaine de cycles, les matériaux d'électrodes ont été récupérés à la fin de la décharge voltamétrique effectuée à 40 mV.h^{-1} jusqu'à -0.40 V et après la charge suivante. Leurs diagrammes de diffraction X sont représentés avec ceux des phases de type γ et β sur la Fig. B-19.

Ces diagrammes ne font que confirmer l'irréversibilité de la transformation $\gamma \rightarrow \beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ lorsque la décharge s'effectue jusqu'au potentiel de $-0.40 \text{ V} / \text{Hg} / \text{HgO}$. En effet, une phase de type β est obtenue à la suite de la réduction de l'oxyhydroxyde de cobalt de type $\gamma\text{-CoOOH}$. Tout comme les phases de type β , ces diagrammes ne permettent pas de différencier la phase réduite de la phase oxydée. Par contre, par rapport à la réduction chimique de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ par H_2O_2 qui avait conduit à la formation d'une phase interstratifiée (fig. B-2), la réduction électrochimique conduit à une phase non interstratifiée.

Enfin, ces électrodes, qui ont cyclées dans la potasse (5 M), n'ont pas été rincées avant d'être analysées par diffraction X de façon à ne pas réduire une éventuelle phase pouvant se former à haut potentiel. De plus, de façon à obtenir une bonne résolution, l'acquisition des données a été réalisée en 5 heures (pas de 0.02° en 2θ d'une durée de 5 secondes). De ce fait, la potasse contenue sur l'électrode a pu cristalliser et diffracter en donnant les pics fins observés sur le diagramme de diffraction X des deux électrodes.

II-3-3-2) Discussion

La comparaison des voltamogrammes des phases $\gamma\text{-CoOOH}$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ permet d'attribuer les pics observés lors de la première réduction de la phase de type γ . A la suite de cette première réduction la phase de type γ est transformée en une phase de type β . Le pic situé à -0.05 V sur la Fig. B-17a n'apparaissant pas sur le voltamogramme de la phase de type β , il peut donc être attribué à la réduction des ions Co^{IV} en Co^{III} dans la phase $\gamma\text{-CoOOH}$, c'est à dire à la transformation $\gamma \rightarrow \beta(\text{III})\text{-CoOOH}$. L'obtention de la phase de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ pourrait s'expliquer par le rôle stabilisant que jouent les ions cobalt tétravalent dans cette phase, en permettant la stabilisation des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet. De ce fait, la réduction de ces ions entraîne

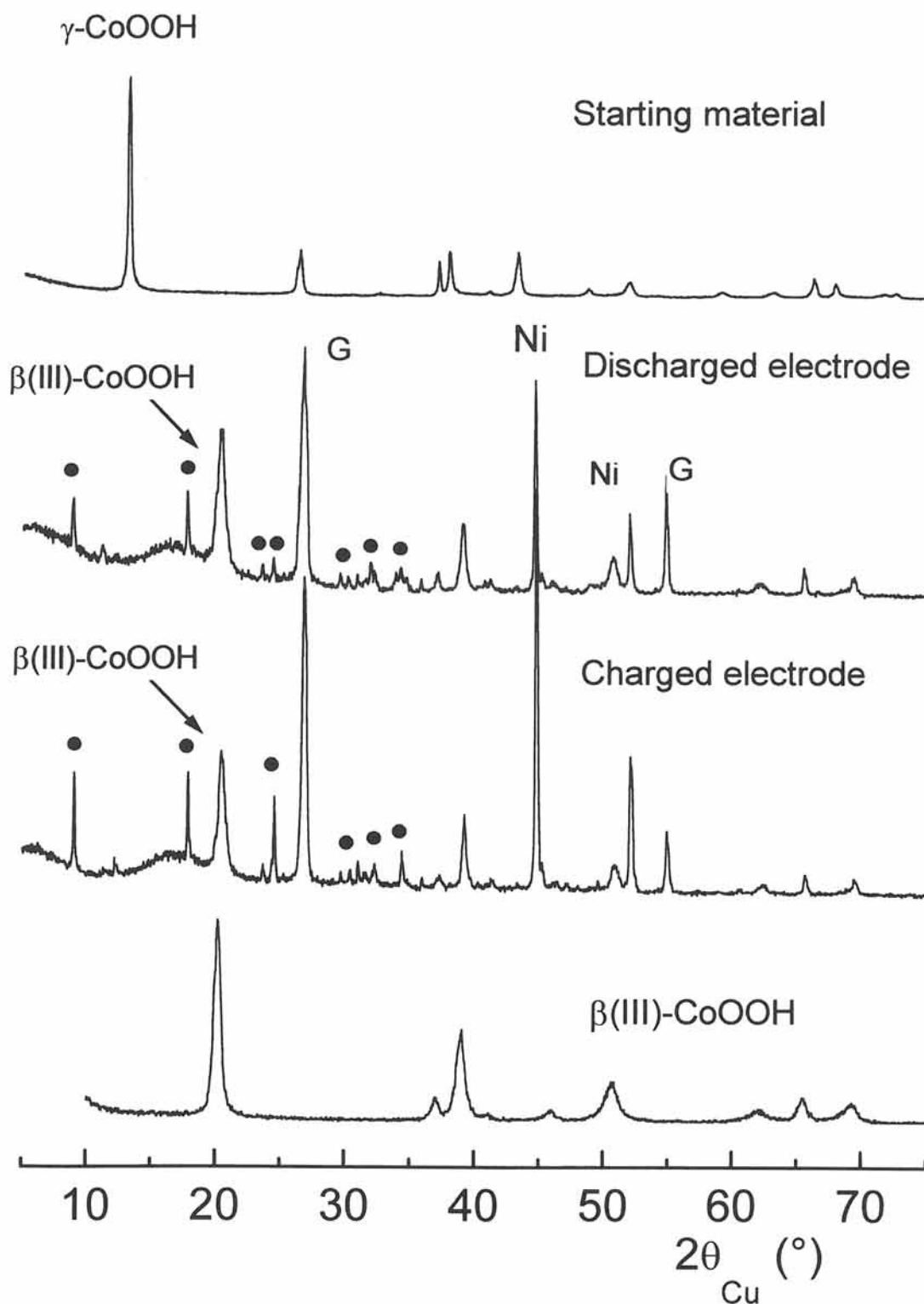


Fig. B-19 Diagrammes de diffraction X des matériaux d'électrodes récupérés après une dizaine de cycles voltampérométriques à la fin d'une décharge effectuée jusqu'à $-0.4 \text{ V}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ et à la fin de la charge suivante comparés aux phases γ et β (III)-CoOOH. Les raies fines repérées par des points (\bullet) correspondent à des résidus (KOH, K_2CO_3 ,...) car l'électrode n'a pas été rincée pour éviter une réduction éventuelle du matériau.

nécessairement la désintercalation des molécules d'eau de l'espace interfeuillet d'où la formation de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$.

Le second pic, situé à -0.12 V sur la Fig. B-17a, pourrait donc correspondre à la réduction des ions Co^{III} en Co^{II} dans la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$. L'examen de la première décharge montre que le pic correspondant à la réduction de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ est dissymétrique. La vitesse de balayage étant trop rapide, ce pic se superpose avec le suivant correspondant à la réduction des ions Co^{III} en Co^{II} . De ce fait, cette réduction débute avant que la précédente, accompagnée de la désintercalation des molécules d'eau, ne soit complète. L'existence d'une phase contenant à la fois des molécules d'eau et des ions Co^{III} réduit en Co^{II} pourrait expliquer la différence d'intensité des pics observés entre la première et la seconde décharge pour la réduction des ions Co^{III} en Co^{II} . En effet, la présence de molécules d'eau pourrait augmenter la cinétique de cette réduction et de ce fait permettre l'obtention d'un pic plus fin.

Cette étude par voltamétrie cyclique permet donc de confirmer ce qui a déjà été montré au cours du cyclage chimique, à savoir la réduction irréversible de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ en la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ suivi du cyclage électrochimique réversible entre les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (stœchiométrique) et $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$ (déficiente en protons). La réduction de l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ permet d'obtenir l'hydroxyde $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$, mais cette réduction n'étant que partielle, un cyclage réversible total ne peut être obtenu entre les phases $\beta(\text{II})$ et $\beta(\text{III})$, certainement pour des raisons cinétiques.

Le cyclage galvanostatique conduit à des résultats similaires. Au régime C/100, la première décharge permet la réduction irréversible de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ en la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, le cyclage se stabilisant dès le premier cycle. Au régime C/5, une évolution identique est observée. Cependant, la réduction irréversible de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ est beaucoup plus lente puisque quelques cycles sont nécessaires pour réduire totalement la phase γ .

Enfin, la décharge de l'accumulateur jusqu'au potentiel de $-0.40\text{ V}_{\text{ (Hg/HgO)}}$ conduit à la formation d'une très faible quantité d'hydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$. En conséquence, cette phase n'a pas été observée sur les

diffractogrammes des matériaux d'électrodes. Par ailleurs, l'absence de cette phase pourrait être dû à l'oxydation spontanée de l'hydroxyde de cobalt par l'oxygène de l'air.

II-3-4) DISCUSSION GENERALE

L'objet de cette étude étant la compréhension du rôle joué par les phases cobaltées au sein de l'électrode d'hydroxyde de nickel, nous avons reporté sur la Fig. B-20 les voltamogrammes de Ni(OH)_2 et de l'oxyhydroxyde de type β . La phase de type γ se réduisant irréversiblement en une phase de type β , nous n'avons pas reporté son voltamogramme sur cette figure. Comme le montre cette figure, le cyclage électrochimique de l'hydroxyde de nickel a lieu dans un domaine de potentiel qui correspond à l'existence d'une phase oxydée et donc conductrice. Ceci, explique le mécanisme d'action des oxyhydroxydes de cobalt en tant que conducteurs électroniques dans l'électrode de nickel.

Cette figure montre également l'existence d'un seuil de potentiel critique ($0.05 \text{ V}_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$) où a lieu la réduction partielle du CoOOH en Co(OH)_2 . Bien que cette réduction soit complètement réversible, la dissolution partielle de Co(OH)_2 dans le milieu électrolytique peut conduire à une redistribution du cobalt dans l'électrode et à des problèmes de vieillissements.

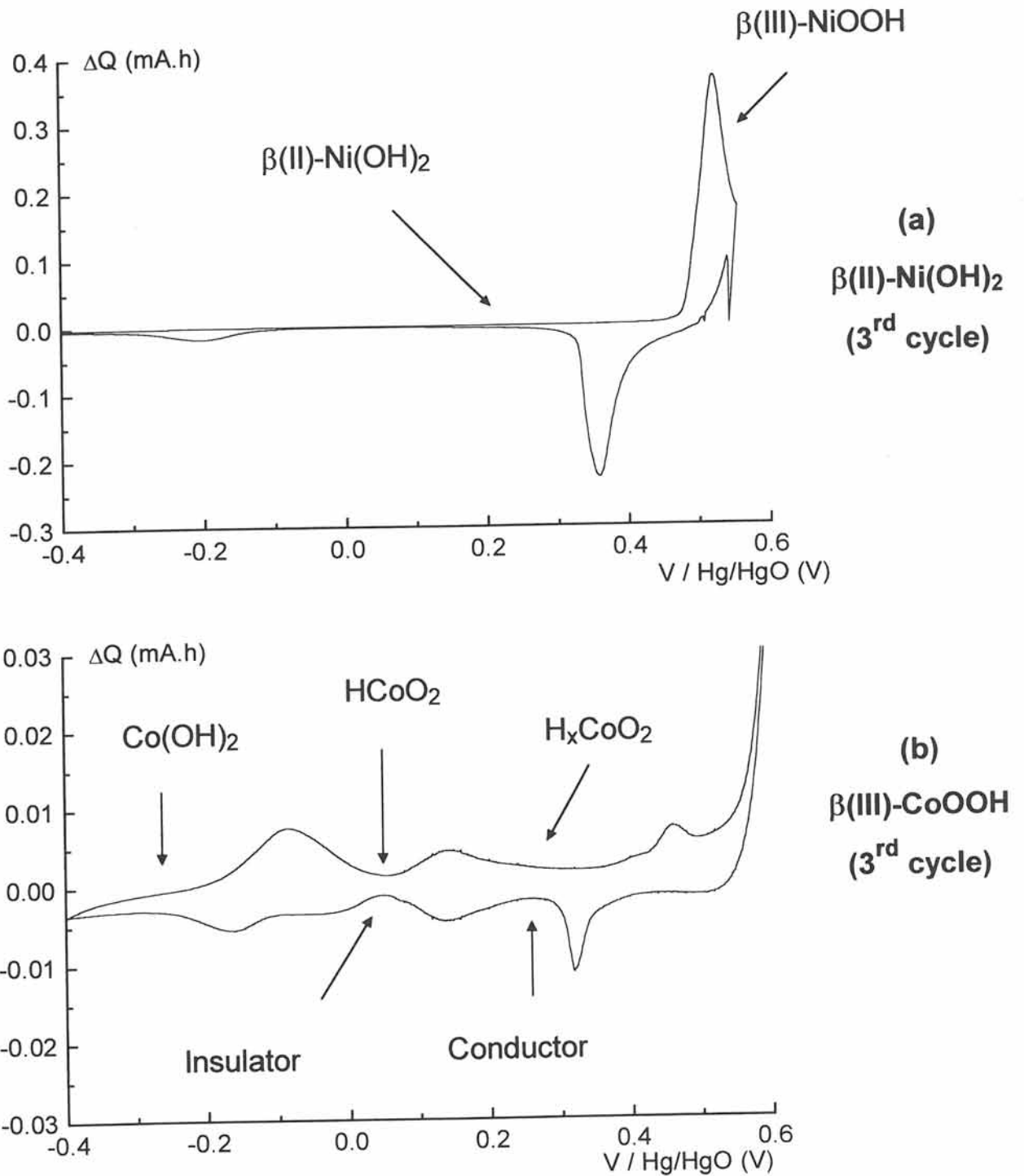


Fig. B-20 Comparaison des réactions d'oxydo-réductions des phases $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (a) et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (b).

L'hydroxyde de nickel du type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ est utilisé comme matériau d'électrode positive dans les batteries alcalines. Les oxyhydroxydes de cobalt (phases de type β et γ) peuvent être utilisés comme conducteurs électroniques ajoutés à l'hydroxyde de nickel.

II-4) ETUDE DE L'ADDITION DES OXYHYDROXYDES DE COBALT A L'ELECTRODE DE NICKEL

II-4-1) GENERALITES

L'étude électrochimique de l'addition des phases cobaltées à l'hydroxyde de nickel a été réalisée en mode galvanostatique au régime C/5, les conditions de cyclages étant identiques à celles utilisées lors de l'étude électrochimique des oxyhydroxydes de cobalt.

L'évolution du nombre d'électron échangé par atome de nickel en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec ou sans addition de graphite est représenté à la Fig. B-21a. Sans conducteur électronique, la capacité récupérée en décharge est très faible puisqu'elle n'atteint que 0.5 électron par atome de nickel. Par contre, avec l'ajout d'un fort taux de graphite (33 %_{Mass.}), la capacité récupérée en décharge atteint une valeur plus élevée (0.9 électron par atome de nickel). Comme nous l'avons signalé dans le §-II-3-1-2, la capacité élevée, obtenue avec l'ajout du graphite, est due au cyclage mixte des couples $\beta(\text{II}) / \beta(\text{III})\text{-NiOOH}$ (1 électron échangé par atome de nickel) et $\alpha / \gamma\text{-NiOOH}$ (1.5 électron échangé par atome de nickel), le cyclage du seul couple $\beta(\text{II}) / \beta(\text{III})\text{-NiOOH}$ ne permettant l'obtention que de 0.8 électron par atome de nickel.

L'étude du cyclage électrochimique des phases γ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ a montré que la formation d'une phase conductrice du type $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$ à un potentiel inférieur à celui du cyclage de l'hydroxyde de nickel permettait d'envisager leur utilisation en tant que conducteur électronique ajouté à l'hydroxyde de nickel. Les phases $\gamma\text{-CoOOH}$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3) ont donc été utilisées comme conducteur électronique à la place du graphite dans les électrodes à hydroxydes de nickel.

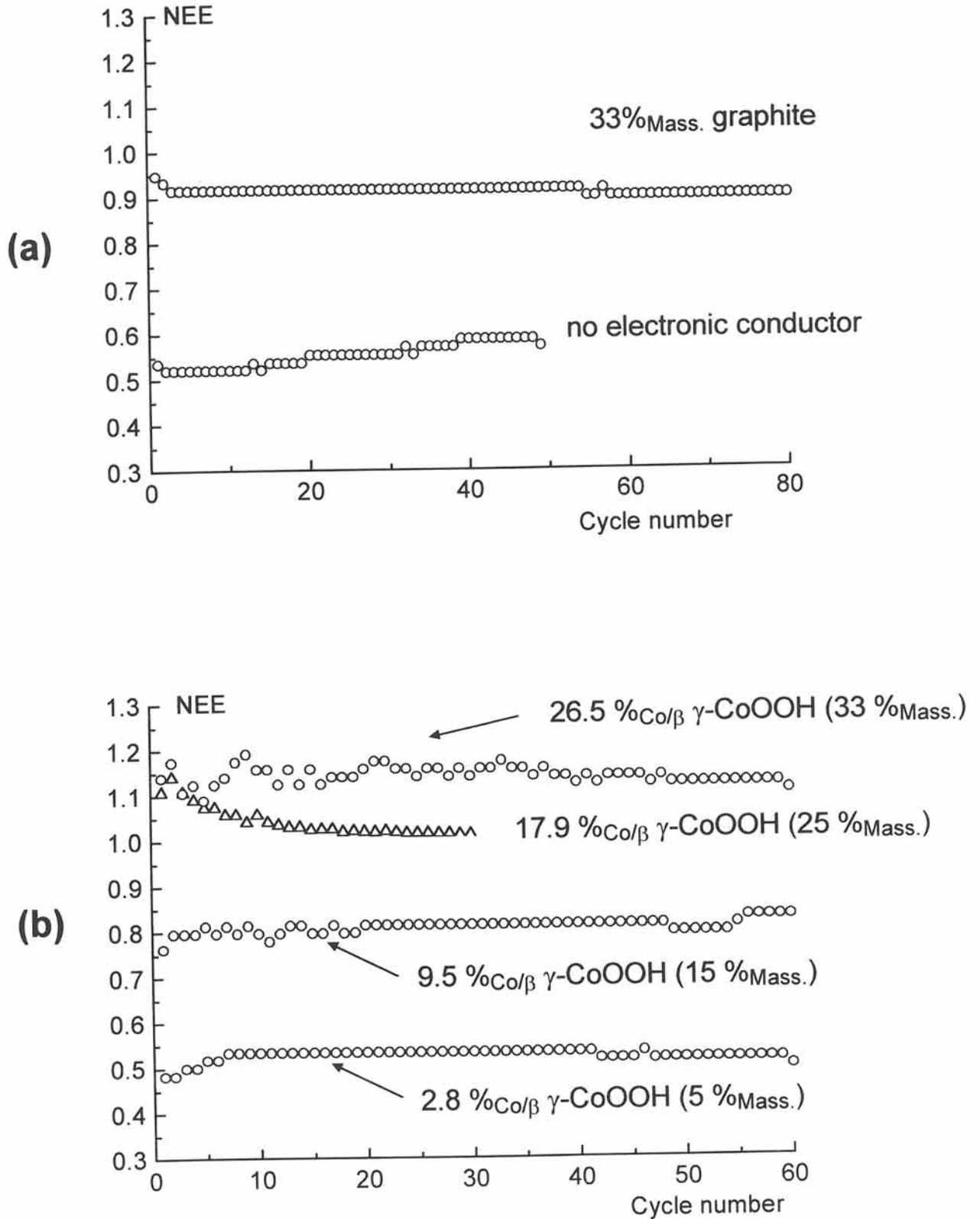


Fig. B-21 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ sans conducteur électronique (a), avec addition de graphite (a) ou avec addition d'une phase conductrice du type $\gamma\text{-CoOOH}$ (b) à différents taux.

Note : *Les taux de conducteurs électroniques peuvent être exprimés en pourcentage massique de matériaux par rapport à la masse totale de l'électrode. Cette notation permet une comparaison directe des taux utilisés pour les phases cobaltées avec celui utilisé pour le graphite. Cependant, les fabricants d'accumulateurs expriment les taux de conducteurs électroniques à base de cobalt sous la forme de pourcentages massiques de cobalt métal par rapport à la masse d'hydroxyde de nickel. Cette notation leur permet d'utiliser différentes phases cobaltées tout en ne considérant qu'un seul taux c'est à dire celui qui permettra d'obtenir in-situ le même taux d'oxyhydroxyde conducteur et ceci quelle que soit la phase de départ (oxyde, hydroxyde ou sel de cobalt).*

De ce fait, l'addition de 5 %, 15 %, 25 %, et 33 %_{Mass.} d'oxyhydroxyde γ -CoOOH correspond respectivement à 2.8 %, 9.5 %, 17.9 % et 26.5 % de cobalt métal ajouté par rapport à l'hydroxyde de nickel. Pour la phase β (III)-CoOOH, l'addition de 5 %, 15 %, 25 % et 33 %_{Mass.} correspond respectivement à 3.2 %, 10.7 %, 20.3 % et 30% de cobalt métal ajouté par rapport à l'hydroxyde de nickel.

Dans la suite de ce mémoire, les notations %_{Mass.} et %_{Co/ β} seront utilisées pour distinguer respectivement les pourcentages massiques et les pourcentages de cobalt métal par rapport à la masse d'hydroxyde de nickel.

II-4-2) ADDITION DE L'OXYHYDROXYDE γ -CoOOH

II-4-2-1) Addition d'un fort taux d'oxyhydroxyde

De manière à pouvoir comparer l'effet de l'addition de l'oxyhydroxyde de cobalt par rapport à celui du graphite, la phase γ -CoOOH a dans un premier temps été ajoutée à l'hydroxyde de nickel en conservant le taux de conducteur électronique déjà utilisé pour le graphite (33 %_{Mass.}). Puis ce taux a été optimisé de façon à permettre de mieux mettre en évidence l'amélioration apportée par les phases cobaltées. L'évolution du nombre d'électron échangé par atome de nickel en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type β (II)-Ni(OH)₂ avec addition d'oxyhydroxyde γ -CoOOH à différent taux est représenté à la Fig. B-21b. Avec un taux égal à 33 %_{Mass.} d'oxyhydroxyde γ -CoOOH, la capacité récupérée en décharge, de l'ordre de 1.10 électron échangé par atome de nickel, est supérieure à celle obtenue avec l'ajout du même taux de graphite. De plus, cette capacité est supérieure à la capacité maximale permise par l'hydroxyde de nickel de type β (II)-Ni(OH)₂ (1 électron échangé par atome de nickel).

Les conditions de cyclage utilisées lors de cette étude (surcharge de 50 %) favorisent la formation partielle de la phase γ -NiOOH. Lors de la décharge de l'accumulateur, cette phase est réduite en une phase de type α -Ni(OH)₂, cette réduction permettant l'échange théorique de 1.5 électrons par atome de nickel. La valeur élevée de la capacité peut donc s'expliquer en tenant compte de la contribution de la phase γ -NiOOH.

Une faible partie de la capacité pourrait également résulter, en début du cyclage, de la contribution de la phase γ -CoOOH à la capacité totale. En effet, la réduction irréversible de cette phase en la phase de type β permet l'échange de 0.5 électron par atome de cobalt. Comme l'a montré l'analyse électrochimique de la phase γ -CoOOH, la réduction irréversible de cette phase s'effectue à un potentiel légèrement supérieur à celui du potentiel-seuil de fin de décharge : 0.05 V pour la phase γ contre 0 V / (Hg / HgO) pour le potentiel-seuil de fin de décharge. De ce fait, à chaque fin de décharge seule une petite partie de la phase γ -CoOOH sera réduite en la phase β (III)-CoOOH. Il est donc nécessaire d'attendre un grand nombre de cycles pour que la phase γ -CoOOH soit

entièrement réduite et pour que l'oxyhydroxyde $\beta'(III)$ -CoOOH puisse assurer seul la conductivité au sein de l'électrode positive. Cette contribution de la phase γ -CoOOH à la capacité pourrait aussi expliquer la légère diminution de la capacité avec le nombre de cycle observée pour les taux de cobalt les plus élevés.

Pour déterminer la cause de la réduction de la capacité des électrodes d'hydroxyde de nickel additionnée de d'oxyhydroxyde de cobalt du type γ -CoOOH, nous avons étudié les dérivées des courbes de cyclage de l'électrode contenant un fort taux d'oxyhydroxyde de cobalt (26.5 %_{Co/β} (33 %_{Mass.})). Les Fig. B-22a et B-22b représentent donc l'évolution des dérivées des courbes de décharges par rapport au potentiel pour l'électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de 26.5 %_{Co/β} (33 %_{Mass.}) d'oxyhydroxyde de cobalt du type γ -CoOOH. Les dérivées correspondant aux 5, 10 et 20ème cycle sont représentés sur la Fig. B-22a, tandis que les dérivées correspondant aux 30, 40 et 50ème cycle sont représentés sur la Fig. B-22b.

Comme le montrent ces figures, deux pics peuvent être observés en oxydation et en réduction. Ces pics peuvent être attribués au cyclage des couples α / γ -NiOOH et $\beta(II) / \beta(III)$ -NiOOH. Au 5ème cycle, la capacité récupérée en décharge est essentiellement due au cyclage du couple α / γ -NiOOH. Par contre, lorsque le nombre de cycles augmente, le cyclage du couple $\beta(II) / \beta(III)$ -NiOOH augmente, tandis que celui du couple α / γ -NiOOH diminue. Cette évolution permet d'expliquer la décroissance de la capacité puisque le couple α / γ -NiOOH permet l'échange d'un plus grand nombre d'électron échangé par atome de nickel par rapport au couple $\beta(II) / \beta(III)$ -NiOOH (1.5 pour le premier contre 1 pour le second).

Cette évolution est vraisemblablement liée aux conditions de cyclage utilisés. En effet, les deux premier cycles (cycles de formation) comportent de très fortes surcharges (surcharges de 300 % et 200 %) favorisant la formation de la phase γ -NiOOH. Lors des cycles suivants, les surcharges plus faibles (surcharges de 50 %) permettent sans doute de réduire la quantité de phase γ -NiOOH formée.

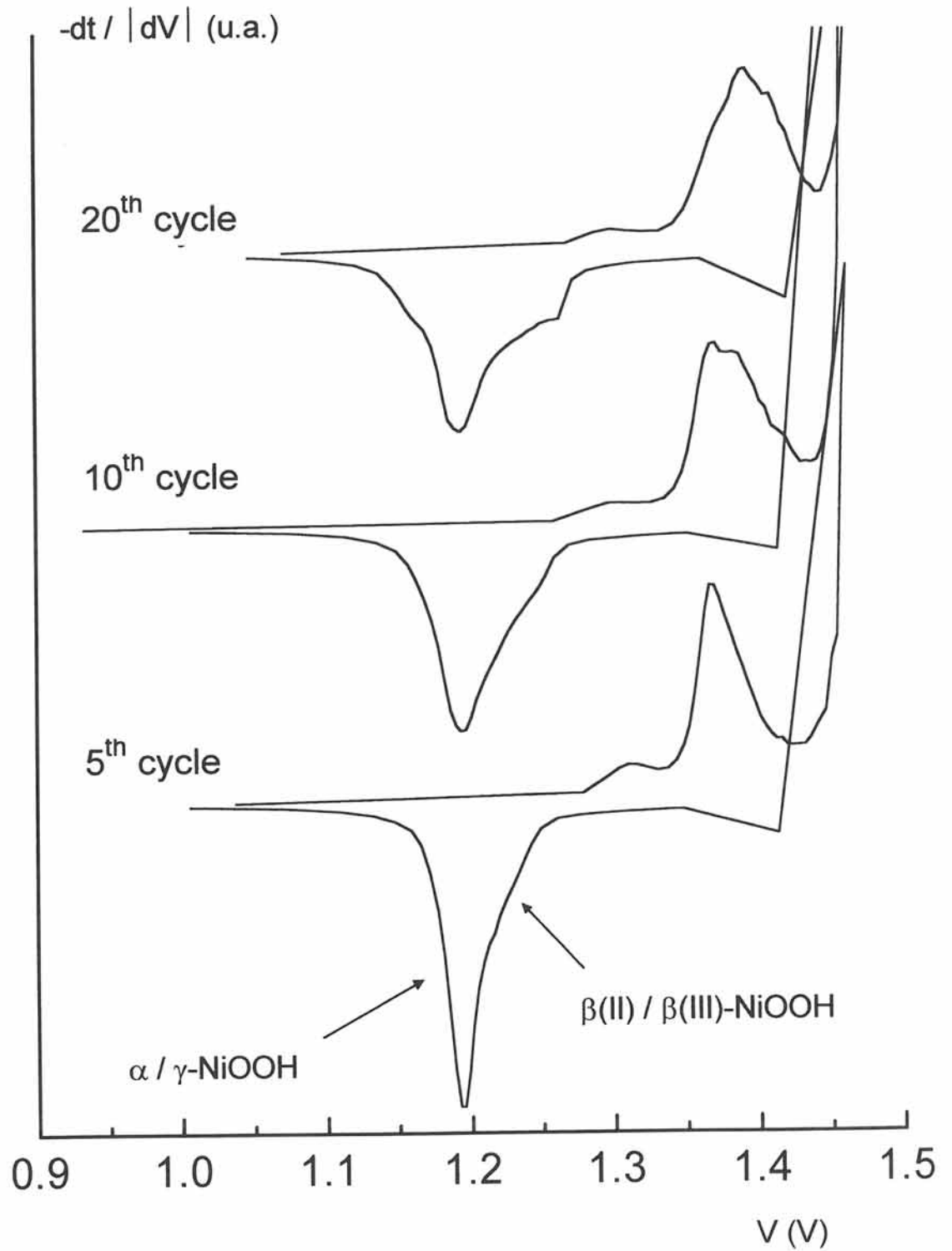


Fig. B-22a Dérivées des courbes de cyclage galvanostatique par rapport au potentiel (5^{ème}, 10^{ème} et 20^{ème} cycle) d'une électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de 26.5 %_{Co/β} (33 %_{Mass.}) d'oxyhydroxyde de cobalt du type γ -CoOOH au régime C/5. Lors de cette étude, l'électrode de cadmium a été utilisée comme contre-électrode et comme électrode de référence.

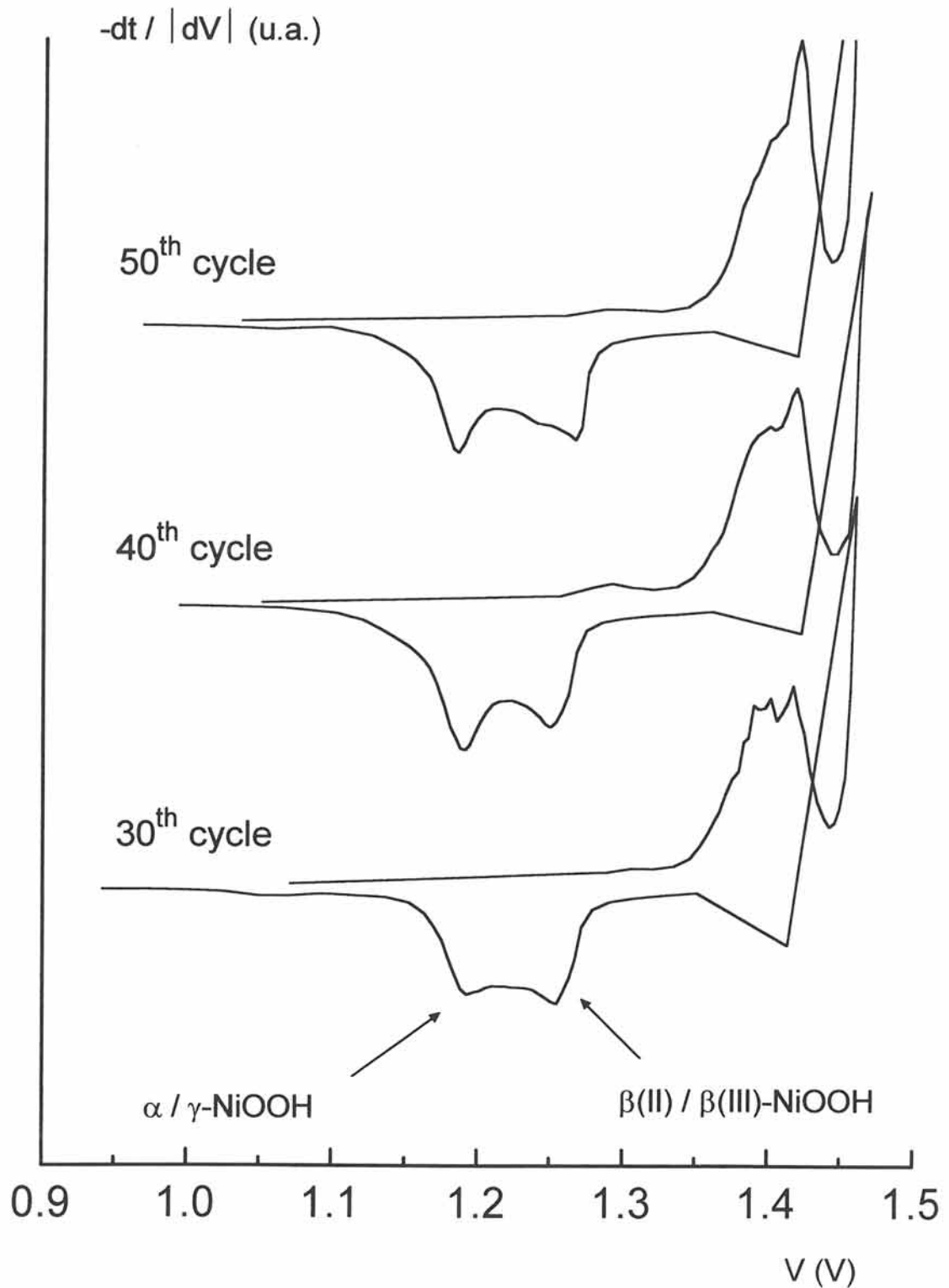


Fig. B-22b Dérivées des courbes de cyclage galvanostatique par rapport au potentiel (30^{ème}, 40^{ème} et 50^{ème} cycle) d'une électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de 26.5 %_{Co/β} (33 %_{Mass.}) d'oxyhydroxyde de cobalt du type $\gamma\text{-CoOOH}$ au régime C/5. Lors de cette étude, l'électrode de cadmium a été utilisée comme contre-électrode et comme électrode de référence.

II-4-2-2) Optimisation de la quantité d'oxyhydroxyde γ -CoOOH

La quantité de phase γ -CoOOH ajoutée à l'hydroxyde de nickel a fait l'objet d'une optimisation de façon à mieux comprendre l'amélioration apportée par cette phase cobaltée par rapport au graphite. Lorsque le taux de phase γ -CoOOH ajouté à l'hydroxyde de nickel est porté à 17.9 %_{Co/β} (25 %_{Mass.}) (Fig. B-21b), la capacité récupérée en décharge reste supérieure à celle obtenue avec le graphite (Fig. B-21a). Par contre, lorsque le taux d'oxyhydroxyde est égal à 9.5 %_{Co/β} (15 %_{Mass.}), la capacité récupérée en décharge devient inférieure à celle obtenue avec le graphite. Enfin, avec 2.8 %_{Co/β} (5 %_{Mass.}), la capacité récupérée est quasiment identique à celle récupérée sans ajout de conducteur électronique.

II-4-3) ADDITION DE L'OXYHYDROXYDE β (III)-CoOOH

La phase γ -CoOOH évoluant très lentement vers la phase β (III)-CoOOH dans les conditions de cyclage galvanostatique (seuil bas = 0.9 V / Cd), il nous a paru intéressant d'effectuer un test électrochimique avec différents oxyhydroxydes de cobalt de type β . Cette étude a été réalisée dans un premier temps à partir de la phase obtenue par hydrolyse acide en milieu HNO₃ (phase β (III)-CoOOH (HNO₃)). Le taux de phase conductrice a été fixé à 33%_{Mass.} dans un premier temps, puis il a fait l'objet d'une optimisation identique à celle qui a été réalisée pour la phase de type γ .

Deux phases synthétisées par précipitation ont également été utilisées comme additif conducteur électronique. Il s'agit des phases appelées β (III)-CoOOH (précipitée) et β (III)-CoOOH (précipitée (H₂O₂)).

II-4-3-1) Addition de la phase β (III)-CoOOH (HNO₃)

L'évolution du nombre d'électron échangé par atome de nickel en fonction du nombre de cycles pour l'accumulateur constitué d'un hydroxyde de nickel additionné de 33 %_{Mass.} d'oxyhydroxyde β (III)-CoOOH (HNO₃) est représentée à la Fig. B-23.

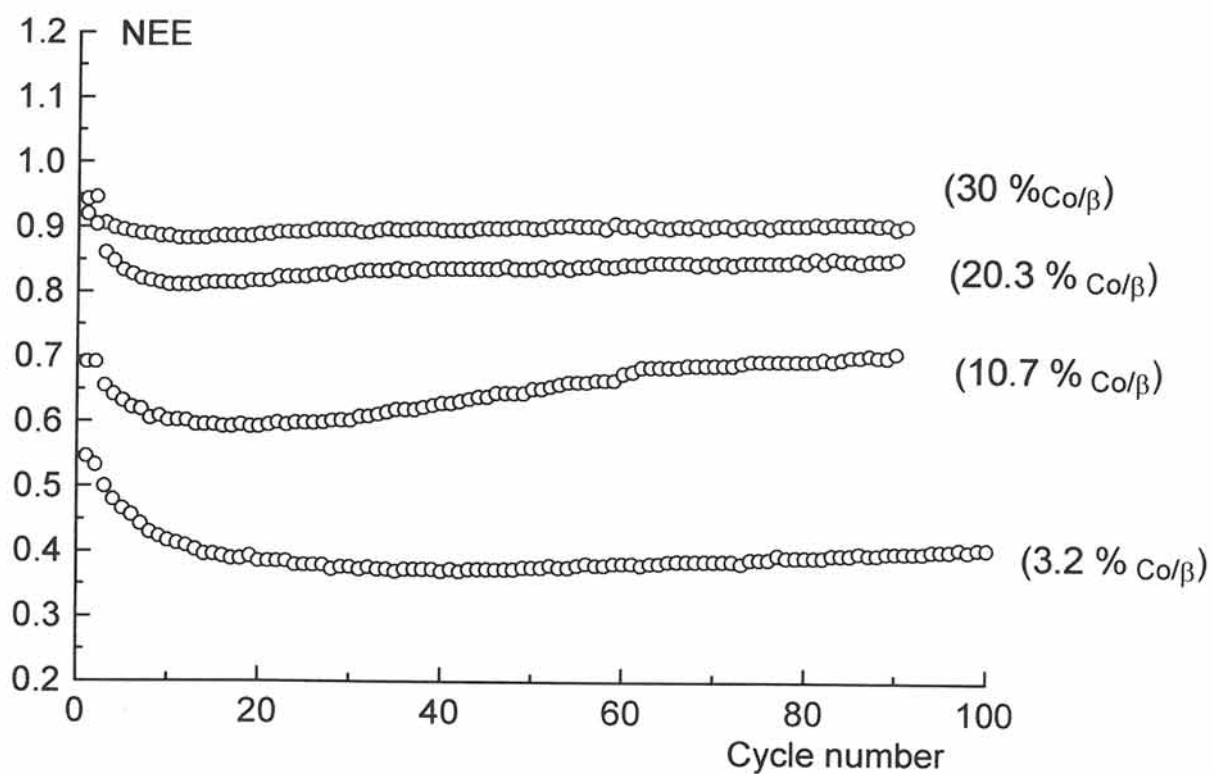
$\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (with %Co/ β $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3))


Fig. B-23 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec addition d'une phase conductrice du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3) à différents taux.

Comme le montre cette figure, avec un taux égal à 30 %_{Co/β} (33%_{Mass.}), la capacité se stabilise dès les premiers cycles à 0.9 électron échangé par atome de nickel, c'est à dire à la même valeur que celle obtenue avec addition d'un même taux de graphite. L'utilisation de cette phase permet d'obtenir une capacité satisfaisante mais ne permet pas d'envisager la réduction des taux de phase conductrice. En effet, avec des taux inférieurs la capacité récupérée en décharge est inférieure à celle obtenue avec le graphite.

II-4-3-2) Addition de la phase β(III)-CoOOH (précipitée)

La Fig. B-24 représente l'évolution du nombre d'électron échangé par atome de nickel en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type β(II)-Ni(OH)₂ avec ou sans addition de phase conductrice (graphite ou oxyhydroxyde de cobalt de type β(III)-CoOOH (précipité). La phase précipitée utilisée pour cette étude est une phase obtenue à la suite d'une précipitation rapide à température ambiante. Comme il a été montré dans le §-I-4-2-3, cette phase est constituée de particules de très faibles tailles (140 Å selon la direction [003] et 260 Å selon la direction [110]). L'ajout d'un faible taux d'oxyhydroxyde précipité (10 %_{Co/β}) permet d'atteindre la capacité maximale permise par le couple β(II) / β(III)-NiOOH (1 électron par atome de nickel). Par rapport aux phases obtenues par chimie douce, qui possèdent des tailles de particules interdisant une réduction significative du taux de conducteur électronique, les phases précipitées permettent de diviser la masse ajoutée par trois et ceci sans pénaliser la capacité récupérée en décharge.

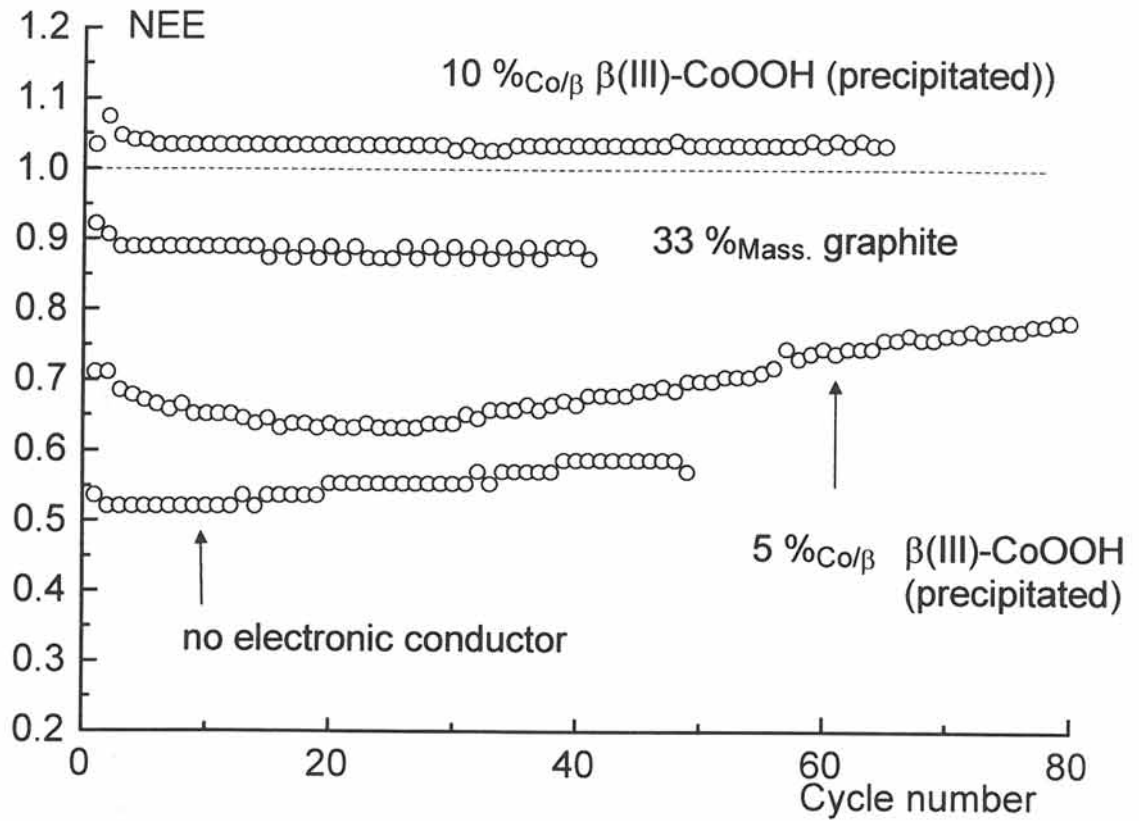


Fig. B-24 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec addition d'une phase conductrice de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée) aux taux de 5 et 10 %_{Co/β}, comparé à la capacité récupéré avec et sans addition de 33 %_{mass.} de graphite.

II-4-3-3) Addition de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée (H_2O_2))

La Fig. B-25 représente l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni(OH)}_2$ avec addition d'une phase conductrice de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée (H_2O_2)) aux taux de 5 et 10 % $_{\text{Co}/\beta}$. L'oxyhydroxyde de cobalt utilisé a été décrit dans le §-I-4-2-3. Cette phase est constituée de particules de très faibles tailles (140 Å selon la direction [003] et 220 Å selon la direction [110]). La capacité récupérée en décharge est en tout point identique à celle obtenue avec la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue par la précipitation d'une petite quantité de réactifs. L'optimisation du taux de conducteur conduit au même résultat : avec un taux de 10 % $_{\text{Co}/\beta}$ de phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, le nombre d'électron échangé par atome de nickel est égal à 1. Ce résultat était prévisible dans la mesure où l'oxydation par H_2O_2 reproduit, sur de plus grandes quantités de réactifs, la précipitation conduisant à de fines particules.

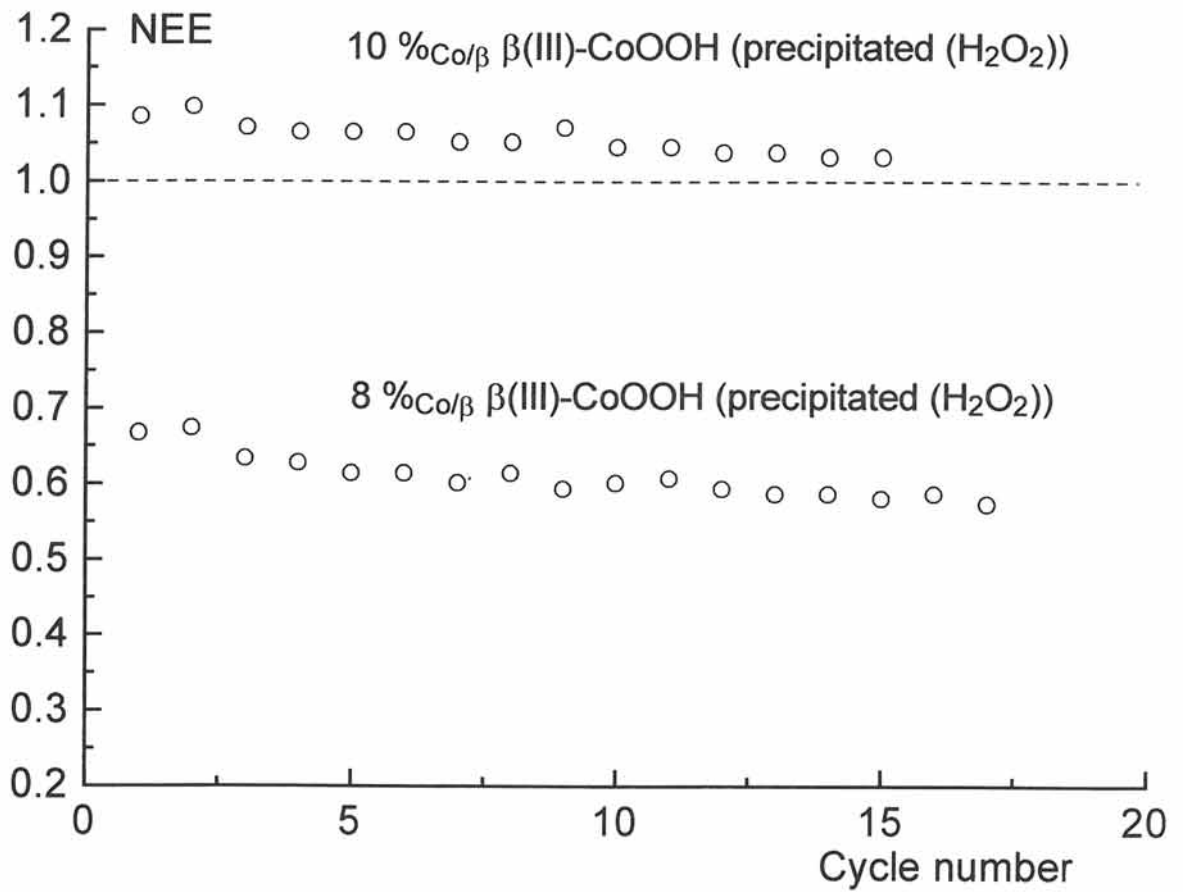


Fig. B-25 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec addition d'une phase conductrice de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée avec H_2O_2) aux taux de 8 et 10 %_{Co/β}.

II-4-4) DISCUSSION

La représentation schématique de la répartition de la phase conductrice autour des grains d'hydroxyde de nickel au sein d'une électrode positive pour des conducteurs électroniques de tailles de particules différentes est représentée sur la Fig. B-26. Comme le montre cette figure, le conducteur électronique permet d'assurer la conduction électronique entre le collecteur et le grain d'hydroxyde de nickel. La répartition du conducteur électronique autour des grains d'hydroxyde de nickel sera d'autant plus efficace que la taille des particules du conducteur sera faible. La taille des particules des phases γ -CoOOH et β (III)-CoOOH obtenues par chimie douce étant élevée, l'optimisation qui a été faite ne pouvait conduire à des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas de batteries industrielles. En effet, les fabricants d'accumulateurs peuvent diminuer sensiblement les taux de conducteur électronique car ils utilisent des phases cobaltées qui se transforment au sein de l'électrode en oxyhydroxyde de cobalt. Cette transformation in-situ permet d'obtenir une répartition homogène d'une phase possédant des tailles de particules très faibles. L'optimisation des taux d'additifs conducteurs nécessitera donc l'utilisation d'un oxyhydroxyde de cobalt possédant des tailles de particules les plus faibles possibles.

Les Fig. B-27a et B-27b représentent les courbes de cyclage galvanostatique d'une électrode de nickel additionnée de graphite et d'oxyhydroxyde de cobalt à différents taux (0, 5 et 10 % $_{Co/\beta}$), respectivement aux régimes C/5 et C/20. Les conditions opératoires ont été modifiées de façon à permettre le cyclage du seul couple β (II) / β (III)-NiOOH. Pour éviter la formation de la phase γ -NiOOH, les cycles de formation (4 cycles) ont été réalisés en effectuant des durées de charges de 5 heures au régime C/5 et de 20 heures au régime C/20 ; le taux de surcharge a ensuite été porté à 50 % pour le cycle suivant, permettant ainsi la charge optimale de l'hydroxyde de nickel. De plus, pour ne pas introduire de limitation due à des problèmes de conduction électronique au sein de l'électrode, le taux d'additif conducteur a été maintenu constant : l'électrode est donc constituée de 66 % d'hydroxyde de nickel et de 33 % d'additif conducteur (graphite additionné de 0, 5 ou 10 % $_{Co/\beta}$ d'oxyhydroxyde de cobalt du type β (III)-CoOOH). Enfin, la décharge a été effectuée jusqu'à 0.1 V / Cd, permettant ainsi l'étude complète du cyclage de l'hydroxyde de nickel (premier et second plateau).

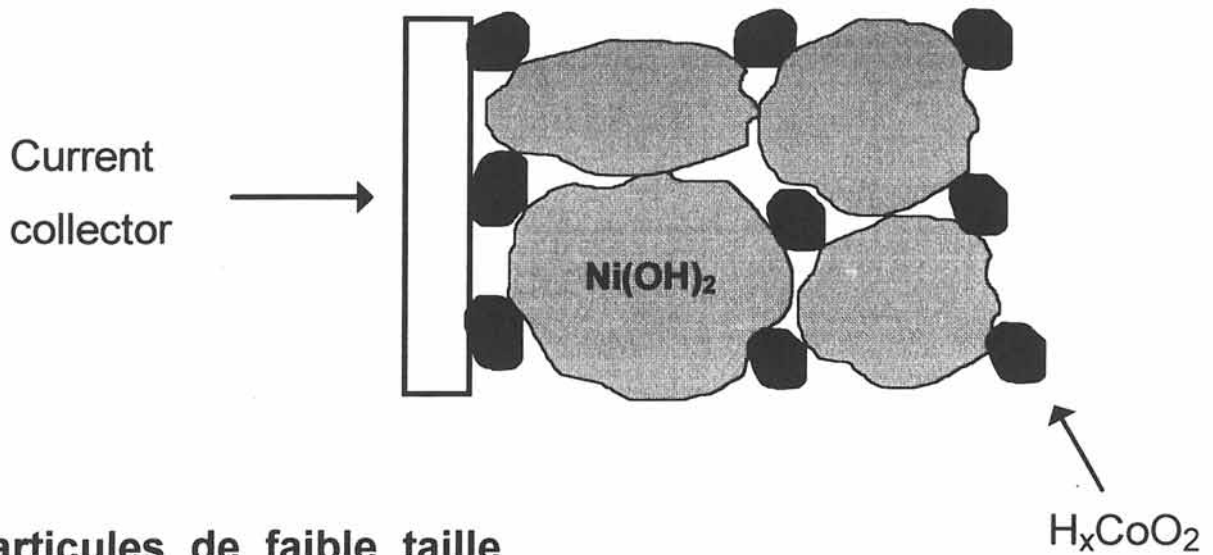
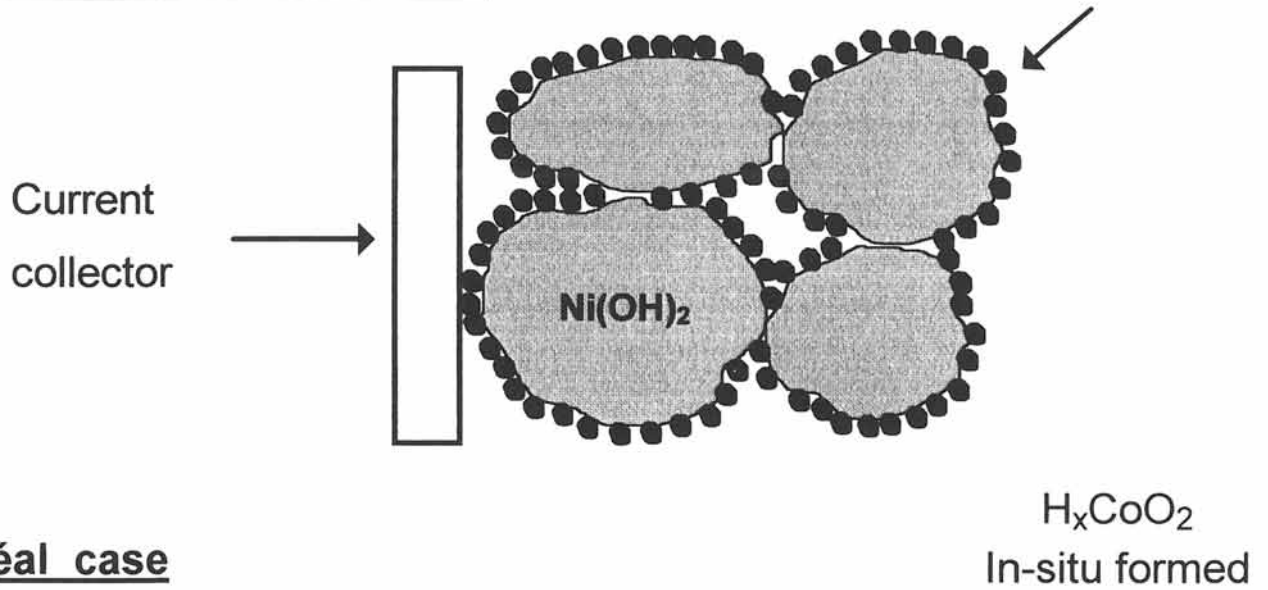
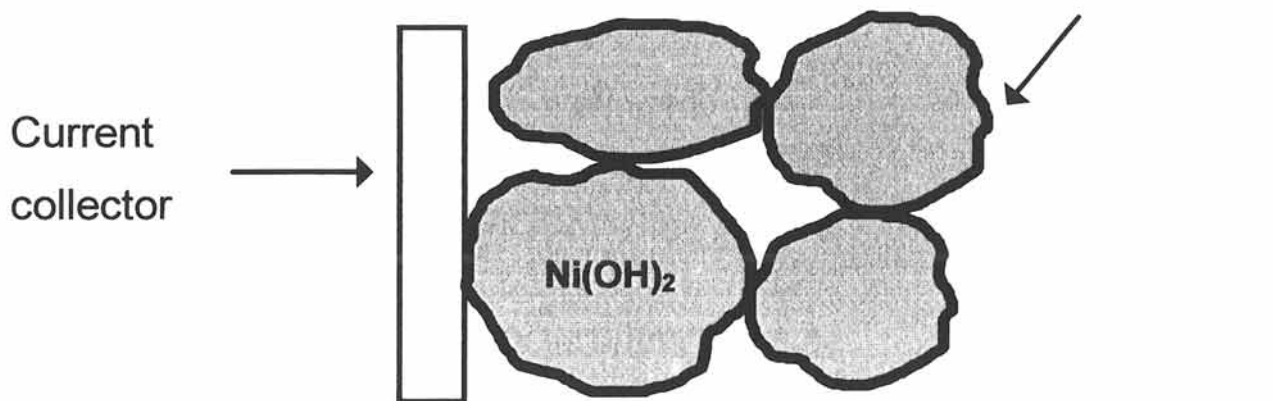
Large size particules**Particules de faible taille****Idéal case**

Fig. B-26

Représentation schématique de la répartition de la phase conductrice autour des grains de l'hydroxyde de nickel en fonction de la taille des particules assurant la conduction électronique.

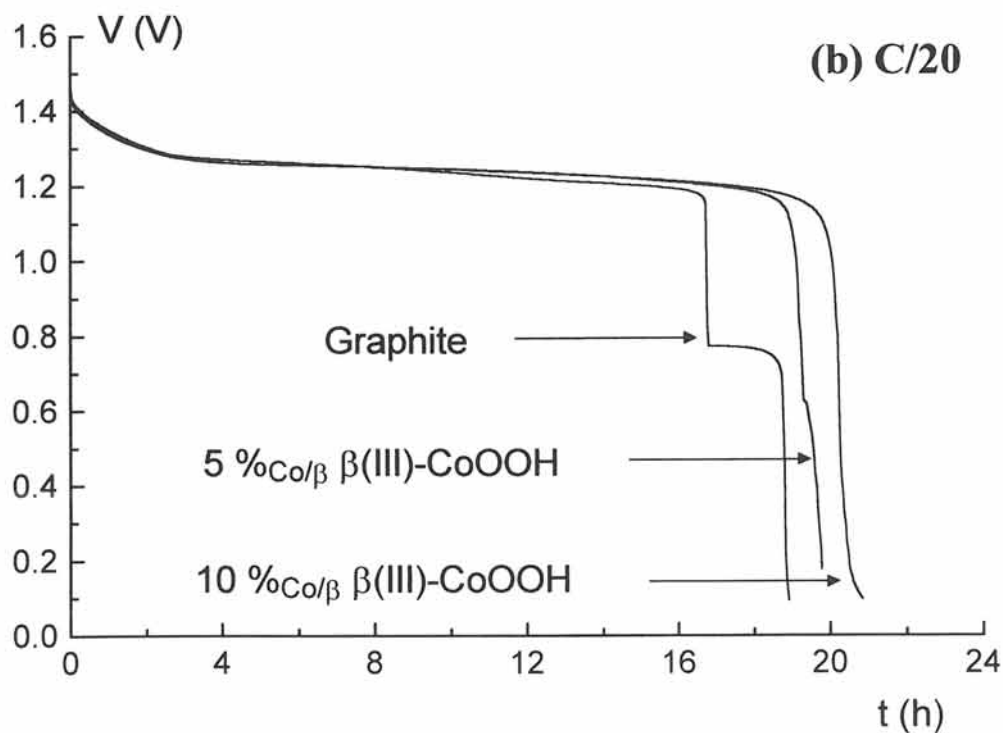
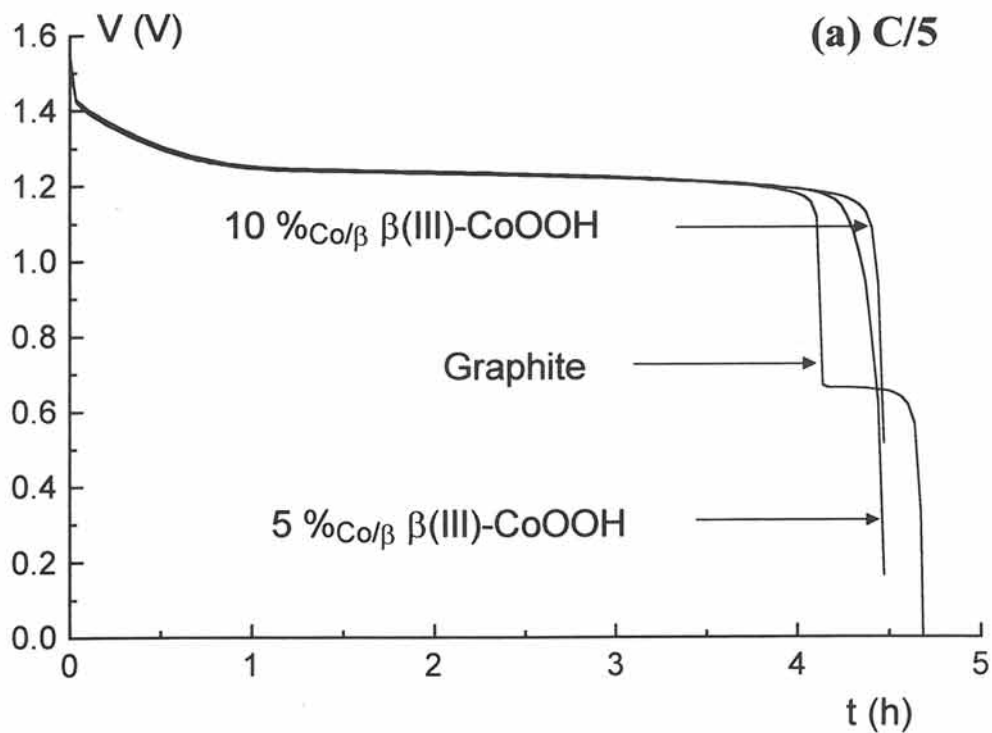


Fig. B-27 Courbe de cyclage galvanostatique (décharge) représentant la variation du potentiel d'une électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de graphite et d'oxyhydroxyde de cobalt à différents taux (0, 5 et 10 % Co/β), respectivement au régime C/5 (a) et C/20 (b), par rapport à l'électrode de cadmium prise comme électrode de référence en fonction du temps (a).

Lorsque le graphite est utilisé, la réduction de la phase $\beta(\text{III})\text{-NiOOH}$ en la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni(OH)}_2$ s'effectue entre 1.2 et 1.3 V en permettant l'échange de 0.75 à 0.8 électron par atome de nickel puis entre 0.6 et 0.8 V en permettant l'échange de 0.10 à 0.20 électron par atome de nickel selon le régime (Fig. B-27a et B-27b).

Ce phénomène, appelé « second plateau », est dû à la mauvaise conduction électronique de la phase $\beta(\text{II})\text{-Ni(OH)}_2$. Lors de la réduction de la phase $\beta(\text{III})\text{-NiOOH}$, les grains qui sont en contact avec le collecteur sont réduits à haut potentiel (réaction située au potentiel de 1.2-1.3 V). Pour réduire les grains isolés du collecteur de courant, les électrons doivent donc traverser la phase isolante $\beta(\text{II})\text{-Ni(OH)}_2$. L'existence de cette barrière isolante permet d'expliquer ce phénomène (9).

Lorsque l'oxyhydroxyde de cobalt est utilisé, la capacité récupérée en décharge augmente, atteignant même au régime C/20, la valeur maximale permise par le cyclage du couple $\beta(\text{II}) / \beta(\text{III})\text{-NiOOH}$ (1 électron échangé par atome de nickel) (Fig. B-27b). Cette plus grande capacité qui est obtenue dès le premier plateau peut s'expliquer par la meilleure répartition du conducteur électronique autour des grains de l'hydroxyde de nickel. Cette meilleure répartition entraîne une meilleure percolation des électrons et donc le cyclage de tous les grains d'hydroxyde de nickel.

Il faut remarquer qu'il n'y a pas de capacité résiduelle dans le cas de l'ajout de cobalt et d'un cyclage à C/20. Par contre, dans le cas de l'ajout de graphite, il y a toujours une capacité résiduelle qui ne peut être restituée que lors d'un cyclage à très bas régime (9). Dans le cas du cyclage à C/5, un comportement similaire est observé. Le second plateau a disparu en présence d'additif cobalté étant donné le développement très important de la surface de contact entre le matériau actif et le collecteur de courant. Par contre, une faible capacité résiduelle est toujours observée. Ce comportement résulte de la persistance de zones oxydées entourées de zones isolantes au sein des particules de matériau actif. Il est inhérent au diagramme de phase du système $\beta(\text{III})\text{-NiOOH} / \beta(\text{II})\text{-Ni(OH)}_2$.

II-5) CONCLUSION

Le cyclage électrochimique qui a été effectué sur les phases γ -CoOOH et β (III)-CoOOH a montré que ces oxyhydroxydes de cobalt se transformaient irréversiblement en une phase conductrice, appelée β' (III)-CoOOH, dans la gamme de potentiel habituellement utilisée lors du cyclage de l'hydroxyde de nickel.

Ces deux phases ont donc été utilisées comme additif conducteur à l'hydroxyde de nickel. Cette étude électrochimique a permis de confirmer que ces matériaux pouvaient effectivement se substituer au graphite en permettant une amélioration des performances électrochimiques de l'électrode positive. L'utilisation de l'oxyhydroxyde de cobalt permet d'envisager l'obtention de batteries à hautes densités d'énergie en permettant d'augmenter la capacité récupérée en décharge, et ceci avec une quantité de phase conductrice largement inférieure à celle utilisée avec le graphite mais à condition de pouvoir contrôler la granulométrie de ces phases.

La phase γ -CoOOH est intéressante du point de vue conductivité électronique mais possède deux inconvénients majeurs qui excluent, dans l'état actuel de ces travaux, son utilisation en tant qu'additif conducteur au sein de l'électrode positive de l'accumulateur nickel-cadmium. Cette phase est instable au potentiel utilisé pour le cyclage de l'hydroxyde de nickel et se transforme irréversiblement en l'oxyhydroxyde de type β . La stabilisation de cette phase serait possible à condition d'éviter la désintercalation des molécules d'eau par la présence de cations fortement chargés dans le feuillet. Une substitution partielle du cobalt par un cation tétravalent ne se réduisant pas dans les domaines de potentiel utilisés pour le cyclage de l'hydroxyde de nickel pourrait permettre d'y parvenir.

La phase β (III)-CoOOH présente un intérêt réel puisqu'elle est stable électrochimiquement et peut être obtenue par des techniques de synthèses permettant un meilleur contrôle de la granulométrie (synthèse par précipitation). En effet, la technique de synthèse par chimie douce a permis l'étude des propriétés physico-chimique et électrochimique en permettant d'explicitier le mécanisme réel d'action du cobalt (formation d'une phase conductrice à un potentiel inférieur à celui utilisé pour le cyclage de l'hydroxyde de nickel). Cependant, cette technique de synthèse n'a pas permis

d'obtenir des performances comparables à celles des accumulateurs industriels utilisant des phases cobaltées.

Par contre, l'optimisation des conditions de synthèses par précipitation a permis l'obtention de matériaux possédant une granulométrie plus fine. L'optimisation de la quantité de conducteur électronique permet d'envisager des applications industrielles puisqu'il est possible d'obtenir des capacités récupérées en décharge supérieures à celle obtenue avec le graphite et ceci avec une quantité de conducteur électronique sensiblement réduite.

L'ensemble des résultats présentés dans les chapitres qui précèdent ont permis pour la première fois de comprendre les mécanismes de fonctionnement des additifs cobaltés dans l'hydroxyde de nickel.

Cependant, cette étude a également montré l'influence des conditions de préparation sur l'optimisation des taux de conducteurs électroniques. La méthode de synthèse la plus efficace est celle permettant la meilleure dispersion du cobalt, ainsi qu'une "peinture" optimale des grains d'hydroxydes de nickel. Ce revêtement optimal des grains d'hydroxydes de nickel peut être obtenu par précipitation très rapide du nitrate de cobalt dans la soude suivi d'une oxydation par un oxydant faible tel que H_2O_2 . De ce fait, des particules de tailles suffisamment réduite pour permettre la formation d'un réseau conducteur autour des grains d'hydroxyde de nickel avec peu de matériaux sont obtenues.

Ce revêtement idéal peut également être obtenu en favorisant la formation de l'oxyhydroxyde de cobalt directement au sein de l'électrode de nickel. C'est d'ailleurs la solution retenue par les industriels, ces derniers utilisant, en outre, l'oxyde de cobalt de type CoO . L'étude de cet oxyde de cobalt, qui fait l'objet du chapitre suivant, permettra de mieux comprendre l'amélioration apportée par les phases cobaltées dans les accumulateurs industriels.

<p style="text-align: center;">BIBLIOGRAPHIE PARTIE B</p>

- (1) M. OSHITANI, K. TAKASHIMA and Y. MATSUMARA
« proceedings of the Symposium on Nickel Hydroxyde Electrode », D.A. Corrigan and A.H. Zimmerman Eds, Hollywood U.S.A. (1990) 197.
- (2) M. OSHITANI, M. WATADA, T. TANAKA and T. IIDA
« Development of a High-Energy-Density Cadmium-Free Nickel Metal Hydride Battery », Yuasa Corporation and Tanaka Chemical Corporation, Osaka, Japan (1994).
- (3) M. OSHITANI
Japanese Patent JP 62 222 566 (1987).
- (4) M. OSHITANI
European Patent EP 89 30 3952 (1989).
- (5) I. SAADOUNE
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1992).
- (6) E. VEGGETTI, I.M. KODINTSEV and S. TRASATTI
J. Electroanal. Chem., 339 (1992) 255.
- (7) G.W. SIMMONS, A. VERTES, M.L. VARSANYI and H. LEIDHEISER
J. Electrochem. Soc., 126 (2) (1979) 187.
- (8) P. VISHNU KAMATH and M.F. AHMED
J. of Applied Electrochemistry, 23 (1993) 225.
- (9) C. LEGER, M. MENETRIER, C. TESSIER, C. DENAGE and C. DELMAS
« stacking faults in the structure of nickel hydroxide », J. Electrochem. Soc., in press.

CHAPITRE III
CARACTERISATION DU MECANISME
REACTIONNEL CONDUISANT DU MONOXYDE
DE COBALT A L'OXYHYDROXYDE
CONDUCTEUR ELECTRONIQUE

III-1) INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années, les fabricants d'accumulateurs ajoutent à l'hydroxyde de nickel de faibles quantités de cobalt (5 - 10 %) [1-3]. Quelle que soit la phase cobaltée utilisée (Co, CoO ou Co(OH)₂), un oxyhydroxyde de cobalt est formé, ce dernier permettant d'améliorer la conductivité électronique au sein de l'électrode positive de l'accumulateur nickel-cadmium [3-6]. Ce dernier point a pu être vérifié lors de l'étude des oxyhydroxydes de cobalt obtenus par chimie douce et par précipitation. Les mécanismes mis en jeu ont d'ailleurs été décrit dans cette étude (chapitre I).

Selon M. Oshitani, l'oxyde de cobalt du type CoO permettrait d'obtenir une répartition homogène du conducteur électronique autour des grains d'hydroxyde de nickel avec un taux relativement faible par rapport aux autres phases cobaltées (Co ou Co(OH)₂) [6, 7]. L'efficacité de ces différents matériaux est liée au mécanisme de transformation de ces phases cobaltées en l'oxyhydroxyde conducteur et à leurs solubilités dans la potasse. Dans le cas de l'oxyde de cobalt du type CoO, le mécanisme réactionnel s'effectue à travers un passage par la solution. L'efficacité de ce matériau serait due à la bonne solubilité de l'oxyde de cobalt dans la solution de potasse qui permet l'obtention d'un film conducteur homogène et efficace autour des grains de l'hydroxyde de nickel. La formation de cette phase au sein de l'électrode positive, autour des grains de l'hydroxyde de nickel, permet de diminuer les taux d'additifs conducteurs par rapport aux autres phases cobaltées. En effet, le mécanisme réactionnel conduisant

de Co(OH)_2 à l'oxyhydroxyde conducteur a lieu essentiellement dans le solide. Ce mécanisme entraîne une moins bonne dispersion du conducteur électronique autour des grains de l'hydroxyde de cobalt. Cependant, cette phase étant légèrement soluble dans la potasse, de plus faibles taux d'additifs conducteurs peuvent être utilisés par rapport au graphite. Enfin, le cobalt métallique, qui est soluble dans la potasse, se dissout totalement dans le milieu basique mais le cobalt diffuse dans toute l'électrode. L'ajout de cobalt doit donc se faire lors d'une étape supplémentaire en dehors de la batterie. Ces trois phases sont actuellement utilisées par les fabricants d'accumulateurs.

Lors de la mise en oeuvre du monoxyde de cobalt dans les accumulateurs Ni//Cd, une grande sensibilité des performances électrochimiques aux conditions de mise en oeuvre dans l'électrode a été constatée. Nous avons donc entrepris une étude systématique de la transformation du monoxyde de cobalt en l'oxyhydroxyde de cobalt dans différentes conditions. Les premières études réalisées sur le monoxyde montrent que ce dernier évolue en milieu potassique vers un oxyhydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ identique à ceux précédemment étudiés. Les oxyhydroxydes de cobalt ayant déjà été étudiés précédemment, l'étude du mécanisme de transformation de l'oxyde de cobalt du type CoO en l'oxyhydroxyde conducteur a été réalisée.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec la société Eurotungstène Poudres qui produit l'oxyde de cobalt CoO en vue de son utilisation dans les accumulateurs Ni//Cd et Ni//MH, et qui désirait d'une part comprendre le fonctionnement de cet additif conducteur et d'autre part optimiser la stabilisation de cette phase vis à vis de l'oxydation par l'oxygène de l'air en vue du stockage.

III-2) CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE CoO

L'oxyde de cobalt étudié a été synthétisé par la société Eurotungstène qui le commercialise en tant qu'additif conducteur dans des accumulateurs nickel-cadmium et nickel-hydrure métallique.

Cette phase a été obtenue par déshydratation de l'hydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ sous atmosphère d'azote. Les diagrammes de diffraction X de la phase utilisée pour synthétiser le monoxyde de cobalt (phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$) et des oxydes de cobalt du type CoO et Co_3O_4 sont représentés sur la Fig. C-1. La taille moyenne des cristallites du monoxyde de cobalt a été calculée selon différentes directions ([111], [200] et [220]) sur le diagramme de diffraction X (Fig. C-1b) à partir de la formule de Scherrer (§-I-3) [8]. Quelle que soit la direction, les cristallites présentent une faible taille qui varie de 200 à 220 Å. La taille des particules du monoxyde de cobalt étant faible, on peut s'attendre à une grande activité électrochimique de ce matériau.

Cependant, le diagramme de diffraction X de cette phase (Fig. C-1b) montre une légère fluctuation du fond continu qui peut être attribuée à la présence, en très faible quantité, de la phase de type Co_3O_4 . La présence de cet oxyde pourrait nuire au bon fonctionnement du monoxyde de cobalt au sein de l'électrode de nickel car des travaux antérieurs avaient montré que le comportement des batteries utilisant la phase de type Co_3O_4 ou un mélange de CoO et de Co_3O_4 n'était pas satisfaisant [1-3, 6, 7].

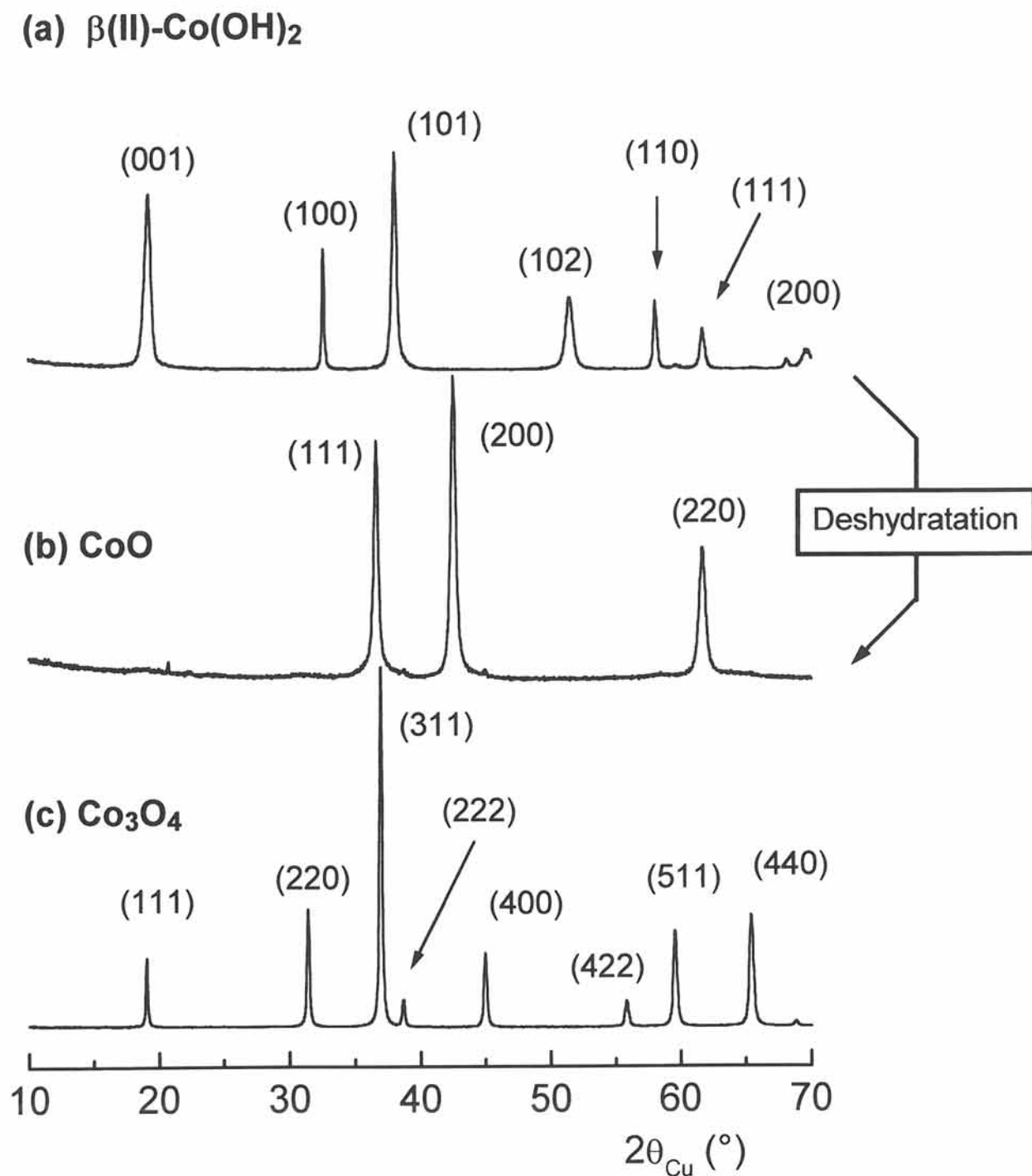


Fig. C-1 Diagrammes de diffraction X de l'hydroxyde de cobalt utilisé pour synthétiser le monoxyde de cobalt (a), de la phase du type CoO (b) et de la phase du type Co_3O_4 (c).

III-2-1) ETUDE DU MECANISME DE TRANSFORMATION DU MONOXYDE DE COBALT EN LA PHASE CONDUCTRICE

III-2-1-1) Etude du mécanisme réactionnel

Cette étude a été effectuée en mettant 2 g d'oxyde de cobalt dans 200 ml d'une solution de potasse de concentration 5 M, et ceci en contact permanent avec l'air.

Comme le montre la Fig. C-2, représentant les diagrammes de diffraction X des matériaux récupérés après hydrolyse de CoO dans KOH (5 M), cette réaction conduit à la formation d'une phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ qui s'oxyde spontanément à l'air en la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$. Après 24 heures, la réaction permettant d'obtenir la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ est complète puisque CoO n'apparaît plus sur le diagramme de diffraction X (Fig. C-2a). Les diagrammes de diffraction X des hydroxydes de cobalt obtenus par précipitation (Fig. C-1a) et par hydrolyse de CoO dans KOH (Fig. C-2a) ne diffèrent que par la forme des pics de diffraction X. Les pics de diffraction X de la phase précipitée sont assez larges et présentent un élargissement inhomogène analogue à celui observé sur le diffractogramme des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ synthétisées par chimie douce. L'existence d'un matériau présentant des défauts d'empilements permettrait d'expliquer l'existence de raies plus ou moins élargies [9]. Au contraire, les pics de diffraction X de la phase hydrolysée sont relativement fins et présentent une largeur homogène. La meilleure cristallisation de la phase obtenue à partir de CoO pourrait résulter de la présence, en faible quantité, de l'oxyde de cobalt du type Co_3O_4 observé sur le diagramme de diffraction X du monoxyde de cobalt (Fig. C-1b). Cette phase pourrait ralentir l'hydrolyse du monoxyde de cobalt et entraîner une croissance des particules de l'hydroxyde de cobalt dans la potasse selon le mécanisme de mûrissement décrit au chapitre I pour les phases précipitées. Les tailles des cristallites des hydroxydes de cobalt précipité et hydrolysé ont été calculées à partir de leurs diagrammes de diffraction X (Fig. C-1a et C-2a) selon les directions [001] et [110]. La taille des particules de l'hydroxyde de cobalt issu de l'hydrolyse de CoO est plus importante (900 Å selon la direction [001] et 800 Å selon la direction [110]) par rapport à celle des particules de l'hydroxyde de cobalt précipité (160 Å selon la direction [001] et 320 Å selon la direction [110]). L'oxydation de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ ex-CoO, qui s'effectue sur une

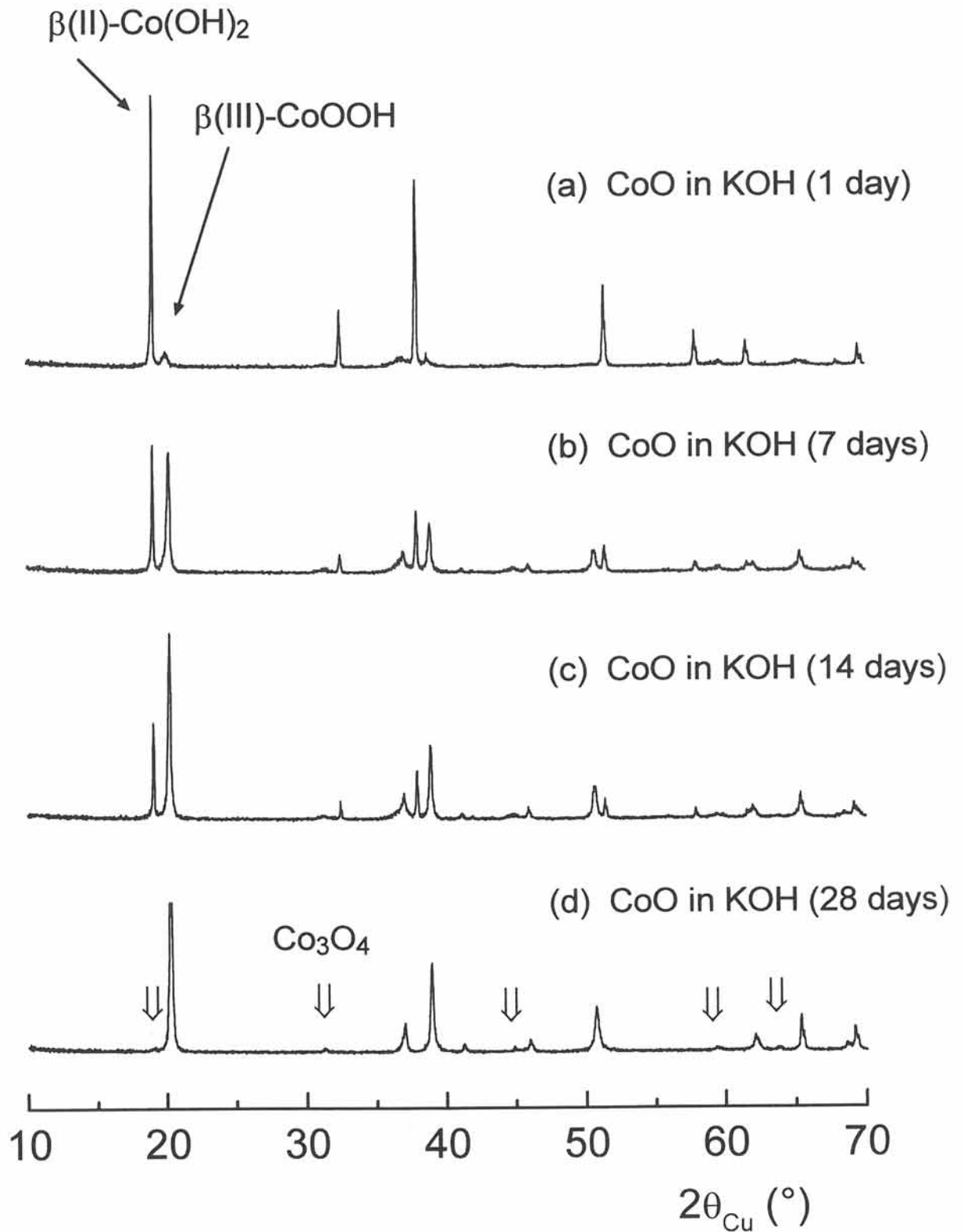


Fig. C-2 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par KOH (5 M) de l'oxyde de cobalt du type CoO pendant 24 heures (a), 7 jours (b), 14 jours (c) et pendant 28 jours (d). Les pics de diffraction X de la phase de type Co_3O_4 non superposés avec ceux de l'oxyhydroxyde de cobalt sont représentés par des flèches (\Downarrow). Le diagramme de diffraction X de Co_3O_4 est donné à la Fig. C-1.

phase mieux cristallisée selon un processus s'effectuant dans le solide, explique donc le fort ralentissement observé.

Si la formation de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ est relativement rapide, la seconde étape, l'oxydation de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ par l'oxygène de l'air, est très lente puisqu'une durée de réaction de 1 mois est nécessaire pour obtenir une phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ pure (Fig. C-2d). En effet, les diagrammes de diffraction X réalisés sur les matériaux récupérés après hydrolyse de CoO dans KOH pendant 7 jours (Fig. C-2b) et pendant 14 jours (Fig. C-2c) montrent que la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ disparaît progressivement au profit de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$. Cette oxydation progressive de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ ex-CoO est similaire à celle obtenue lors de la précipitation des hydroxydes de cobalt. Cependant, la durée de réaction nécessaire pour oxyder totalement l'hydroxyde de cobalt est beaucoup plus longue avec les phases issues de l'hydrolyse de l'oxyde de cobalt. Le ralentissement de cette réaction d'oxydation pourrait être lié à la présence de l'oxyde de cobalt du type Co_3O_4 observé sur le diagramme de diffraction X du matériau récupéré après hydrolyse de CoO pendant 28 jours (Fig. C-2d). En effet, en se formant autour des grains de l'hydroxyde de cobalt, cette phase pourrait passiver la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ ex-CoO et ralentir son oxydation. Par ailleurs, la phase de type $\text{Co}(\text{OH})_2$ obtenue à partir de CoO étant mieux cristallisée (particules plus grosses et moins de défauts), on peut penser que l'oxydation sera plus difficile.

La compétition entre la formation de l'oxyhydroxyde de cobalt et l'oxyde de type Co_3O_4 permettrait d'expliquer le ralentissement de l'oxydation de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ ex-CoO. La compétition entre la formation des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et Co_3O_4 est également évoquée par W.K. Behl et par C.Q. Cui [10, 11]. Selon ces deux auteurs, l'oxydation chimique ou électrochimique de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ conduit à la formation d'une petite quantité d'oxyde du type Co_3O_4 en plus de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$.

III-2-1-2) Oxydation chimique de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ ex-CoO par NaClO

Une oxydation chimique par NaClO (48 °C) a été réalisée sur le matériau résultant de l'hydrolyse de CoO par KOH pendant 24 heures afin d'accélérer l'obtention de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et de simuler le comportement électrochimique de l'oxyde de cobalt. Les diagrammes de diffraction X du matériau récupéré après hydrolyse par KOH et du matériau récupéré après oxydation chimique par NaClO sont représentés sur la Fig. C-3. Après 24 heures d'hydrolyse de CoO par KOH (5 M), l'oxydation de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ conduit à la formation d'une très faible quantité d'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$. L'oxydation par NaClO du matériau ayant subi l'hydrolyse dans KOH permet d'augmenter la proportion de phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ dans le mélange, par contre, elle ne permet toujours pas d'obtenir une phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ pure.

Pourtant, l'étude des phases précipitées a montré qu'il était possible, avec le même oxydant chimique (NaClO), d'augmenter suffisamment la cinétique de cette réaction d'oxydation pour permettre la synthèse d'un oxyhydroxyde de cobalt en quelques minutes. Ce fort ralentissement est analogue à celui observé lors de l'étude de l'hydrolyse de CoO sans oxydant (Fig. C-2). Il pourrait être causé par la présence d'une phase formée simultanément avec la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ en très faible quantité. Cette phase, qui pourrait être un oxyde de cobalt de type Co_3O_4 , n'a pas été observée sur les diffractogrammes des matériaux récupérés après oxydation mais sur ceux des phases récupérées après avoir séjourné dans la solution basique pendant 1 mois. La formation d'une fine couche d'oxyde de cobalt du type Co_3O_4 entourant les grains de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ permettrait d'expliquer le ralentissement de l'oxydation de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ en l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$.

Enfin, ce fort ralentissement de la réaction d'oxydation de l'hydroxyde de cobalt, analogue à celui observé dans le paragraphe précédent lors de l'oxydation de l'hydroxyde par l'oxygène de l'air, pourrait être lié à la taille plus importante des particules de l'hydroxyde de cobalt hydrolysée. L'oxydation chimique de ces particules pourrait donc conduire à l'obtention de grains formés d'hydroxyde de cobalt superficiellement oxydé en un oxyhydroxyde de cobalt. Ce phénomène pourrait

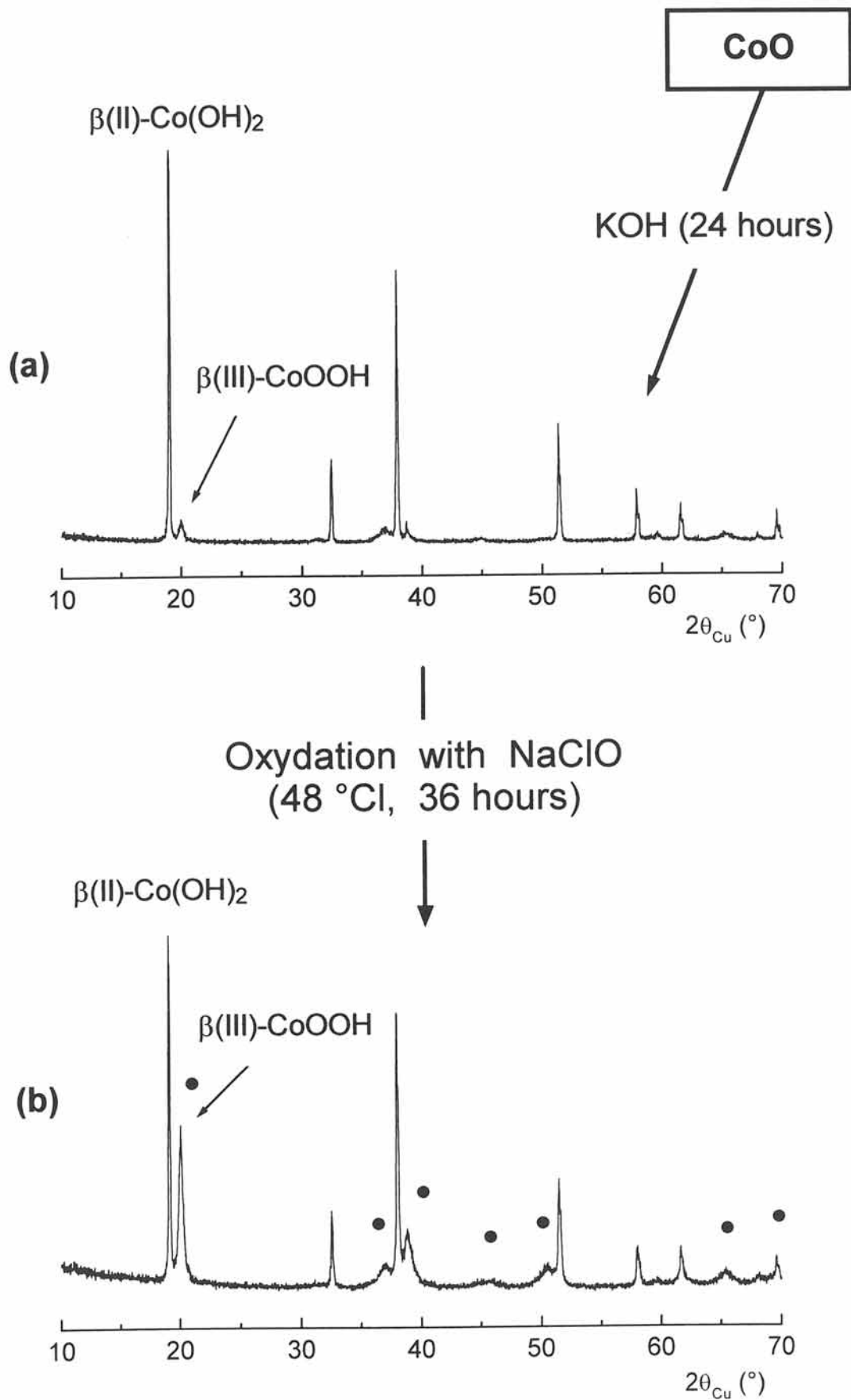


Fig. C-3 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par KOH (5 M) du monoxyde de cobalt pendant 24 heures (a) et après oxydation par NaClO pendant 36 heures de la phase obtenue par hydrolyse (b). Les pics de diffraction X de la phase $\beta(III)\text{-CoOOH}$ sont repérés par des points (•).

s'expliquer par la contraction de l'espace interfeuillet qui se produit lors de l'oxydation de l'hydroxyde en l'oxyhydroxyde de cobalt. En effet, comme nous l'avons montré dans le premier chapitre, la distance interfeuillet des phases de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ est très faible (inférieure à la somme des rayons ioniques des atomes d'oxygène). Il faut remarquer que les raies de diffraction X de CoOOH (• sur la Fig. C-3b) sont considérablement élargies. L'hypothèse de la présence de défauts d'empilement a été émise lors de l'oxydation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en CoOOH . Ce phénomène pourrait être amplifié dans le cas de la formation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ présentant de plus grandes particules.

III-2-1-3) Caractérisation fine des différentes phases produites lors de l'hydrolyse de CoO en milieu basique

Pour permettre une meilleure caractérisation des différentes phases produites lors de l'hydrolyse de l'oxyde de cobalt, une recristallisation hydrothermale de CoO en milieu potassique a été effectuée. Pour cela, 500 mg d'oxyde de cobalt ont été placés dans un conteneur hermétique contenant 25 ml d'une solution de potasse 5 M. Ce dernier a ensuite été placé pendant 1 semaine à 60, 100 et 150 °C. Les diagrammes de diffraction X des phases récupérées après la recristallisation hydrothermale effectuée sur l'oxyde de cobalt de type CoO à différentes températures sont représentés sur la Fig. C-4. Comme le montre cette figure, l'hydrolyse de CoO conduit à la formation de l'hydroxyde de cobalt et d'une très faible quantité de Co_3O_4 , et ceci quelle que soit la température de l'hydrolyse. Le conteneur étant hermétique, l'hydroxyde de cobalt ne peut être oxydé en l'oxyhydroxyde de cobalt. Cependant, le conteneur n'ayant pas été dégazé, celui-ci contient suffisamment d'oxygène pour permettre une oxydation partielle du Co^{II} . L'augmentation de la température de l'hydrolyse a permis de mettre en évidence de façon plus aisée la formation de Co_3O_4 , les particules synthétisées étant mieux cristallisées. La phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ n'étant pas visible sur ces diffractogrammes, l'oxyde de cobalt de type Co_3O_4 pourrait être formé à partir de CoO ou de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Cependant, comme l'a montrée l'étude des phases précipitées, l'oxyhydroxyde de cobalt se transformant en Co_3O_4 au-dessus de 100 °C, seule la température de 60 °C permet de

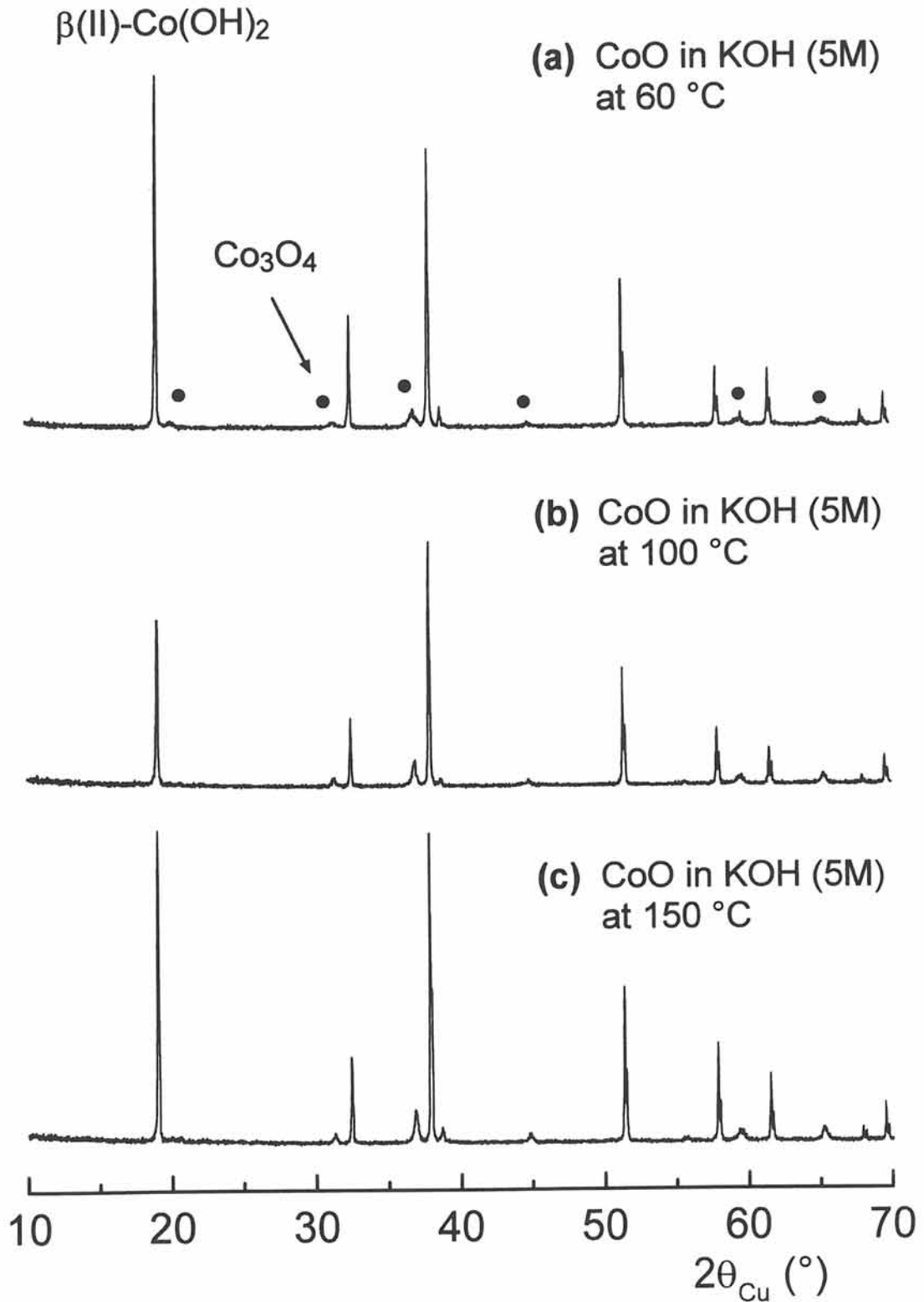


Fig. C-4 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après la recristallisation hydrothermale effectuée dans KOH (5M) pendant 7 jours sur l'oxyde de cobalt de type CoO à différentes températures : 60 °C (a), 100 °C (b) et 150 °C (c).

rendre compte de la compétition entre la formation de la phase conductrice et celle de la phase passivante.

III-2-2) MISE EN EVIDENCE DE LA PHASE PASSIVANTE

L'étude par recristallisation hydrothermale a montré que la phase passivante pouvait se former à partir de CoO ou de $\text{Co}(\text{OH})_2$. L'étude de l'hydrolyse de CoO en milieu aqueux permettra d'étudier le mécanisme de formation de Co_3O_4 à partir de CoO . En effet, le pH de la solution étant maintenu à une valeur inférieure au pH de précipitation de l'hydroxyde de cobalt déterminé au §-I-2 (pH = 8), seule la phase passivante pourra éventuellement se former. Cette étude a été effectuée en mettant 2 g de monoxyde de cobalt (CoO) dans 200 ml d'eau, et ceci en contact permanent avec l'oxygène de l'air. Le produit de cette réaction a été récupéré par filtration puis séché à 50 °C, avant d'être étudié par diffraction de rayons X.

La Fig. C-5 représente les diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse de CoO par H_2O pendant 24 heures et pendant 7 jours. Les diagrammes de diffraction X des matériaux récupérés après hydrolyse de CoO par H_2O pendant 14 jours et 1 mois ne sont pas représentés sur cette figure car ils sont identiques à celui du matériau récupéré après une durée de réaction de 7 jours. Ces diffractogrammes mettent en évidence la transformation progressive de CoO en Co_3O_4 . Cette réaction est relativement lente à température ambiante, car après 24 heures, seule une faible quantité de Co_3O_4 a été formée (Fig. C-5a). L'oxydation de CoO en Co_3O_4 n'est complète qu'après une durée de réaction de 7 jours (Fig. C-5b). La phase ainsi formée, Co_3O_4 , ne subit pas de modification supplémentaire lorsque l'hydrolyse est prolongée au-delà de 7 jours, le milieu aqueux étant peu propice à la recristallisation de cette phase.

Le diagramme de diffraction X de la phase récupérée après une hydrolyse par H_2O d'une durée de 24 heures, représentée sur la Fig. C-6 avec les diffractogrammes de CoO et de Co_3O_4 , confirme le caractère biphasique de la réaction d'oxydation de CoO en Co_3O_4 . En effet, M. Figlarz a montré que l'oxydation de CoO en Co_3O_4 pouvait s'effectuer selon un processus monophasique ou biphasique selon la taille des cristallites de l'oxyde de cobalt [12]. Dans le cas d'une réaction monophasique, les pics de

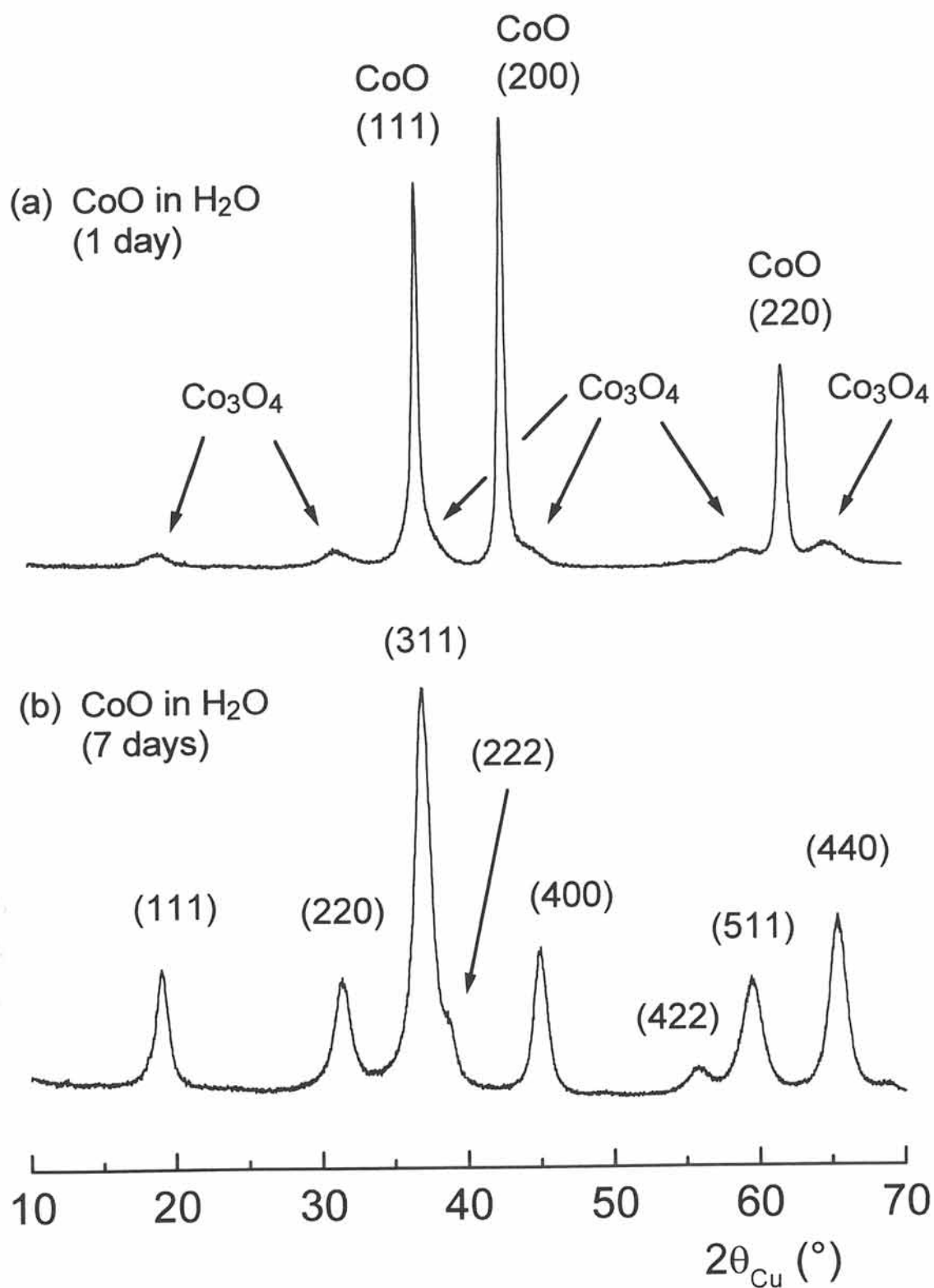


Fig. C-5 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par H₂O de l'oxyde de cobalt du type CoO pendant 24 heures (a) et pendant 7 jours (b).

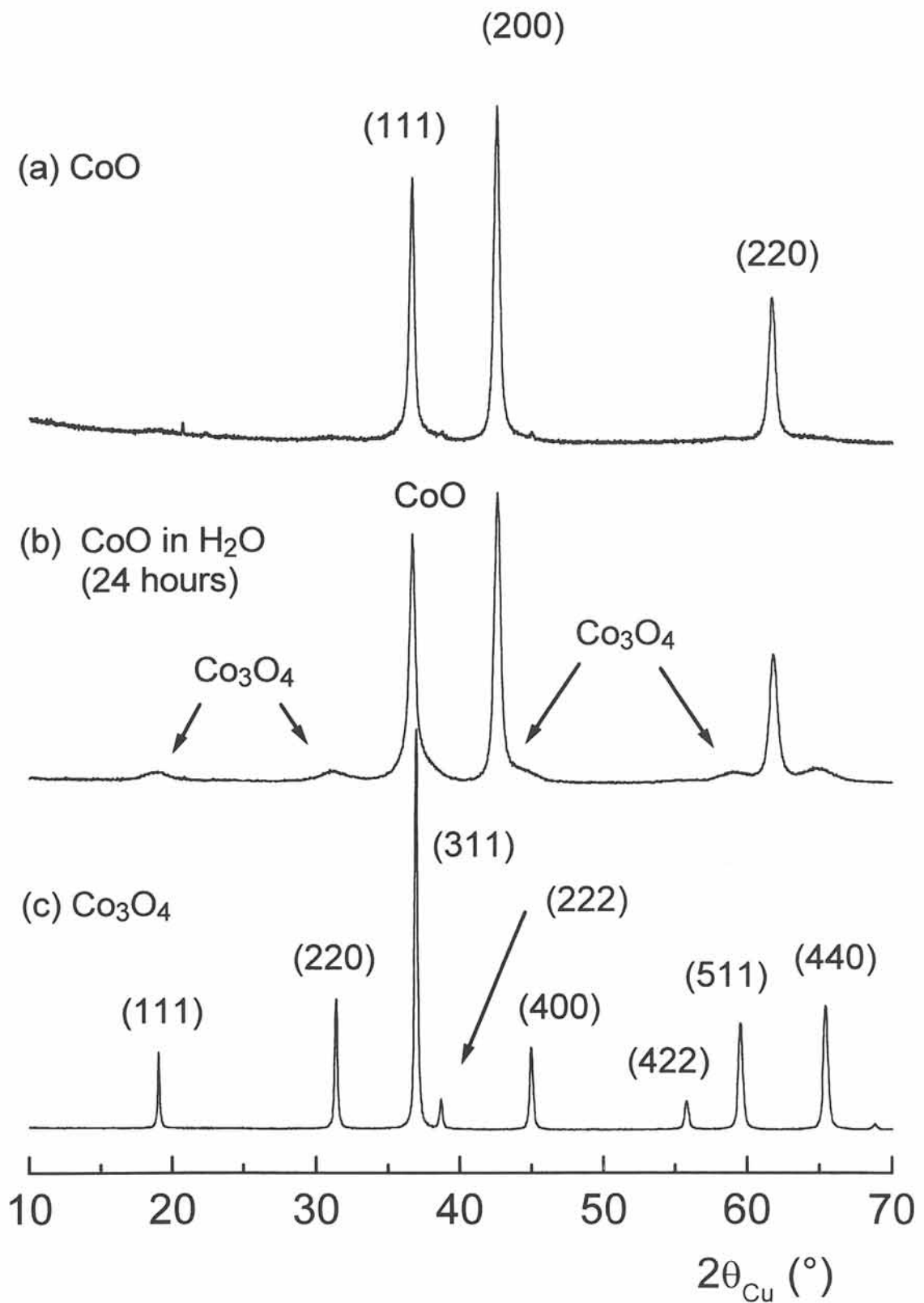


Fig. C-6 Diagramme de diffraction X de la phase récupérée après hydrolyse par H₂O (24 heures) de l'oxyde de cobalt du type CoO (b) comparé aux diffractogrammes des oxydes de cobalt de type CoO (a) et Co₃O₄ (c).

diffraction X de CoO évoluent progressivement vers ceux de Co_3O_4 en prenant des positions intermédiaires. De ce fait, les pics de diffraction X correspondant à Co_3O_4 ne sont situés à la position correspondant à Co_3O_4 que lorsque l'oxydation est totale. Par contre dans le cas d'une réaction biphasique, dès le début de l'oxydation, CoO et Co_3O_4 apparaissent simultanément sur le diagramme de diffraction X à leurs positions respectives.

La taille moyenne des cristallites de CoO et de Co_3O_4 obtenu par hydrolyse de CoO dans H_2O a été calculée sur le diagramme de diffraction X à partir de la formule de Scherrer (§-I-3-2) [8]. La taille moyenne des cristallites du monoxyde de cobalt initial, calculée à partir de la raie (220) du diagramme de diffraction X représenté à la Fig. C-6a, est de l'ordre de 220 Å. Dans les deux autres directions ([111] et [200]), la taille des cristallites du monoxyde de cobalt initial varie entre 200 et 220 Å. La taille moyenne des cristallites de la phase de type Co_3O_4 obtenue après une hydrolyse de 7 jours, calculée à partir de la raie (220) du diagramme de diffraction X représenté à la Fig. C-5b est de l'ordre de 90 Å (direction [220]). Dans les autres directions, la taille des cristallites varie de 80 à 110 Å. Selon le mode d'oxydation de CoO en Co_3O_4 , deux hypothèses permettent d'expliquer la taille plus faible des cristallites de Co_3O_4 par rapport à celle des cristallites de CoO. Si cette réaction a lieu dans le solide, la taille plus faible des cristallites de Co_3O_4 pourrait être due aux tensions apparaissant lors de l'oxydation de CoO, provoquant la cassure du grain. Cependant, ce mécanisme, qui nécessite la diffusion du cobalt dans le réseau cubique (cfc), est difficile à imaginer à température ambiante. Dans le cas de particules de très faibles tailles, la réaction se déroulant selon un processus monophasique, ce mécanisme peut néanmoins avoir lieu [12]. Par contre, si l'oxydation de CoO s'effectue après dissolution de ce dernier dans la solution, alors la différence de taille entre CoO et Co_3O_4 pourrait s'expliquer par la reprecipitation de Co_3O_4 sous la forme de particules de plus petites tailles. Cette réaction étant biphasique, cette seconde hypothèse paraît plus réaliste.

III-2-3) ETUDE DE LA PASSIVATION DE CoO

Une oxydation chimique du monoxyde de cobalt par NaClO a été réalisée. De façon à éviter la dissolution de CoO dans la solution et à favoriser l'oxydation dans le solide, 2 g de CoO ont été introduits dans une solution oxydante en large excès (NaClO 48 °Cl ; 10 fois la quantité nécessaire pour oxyder totalement la phase de type CoO en Co₃O₄). Le produit de cette réaction a été récupéré par filtration après 24 heures d'agitation puis rincé et séché à 50 °C.

Comme le montre la Fig. C-7, représentant les diagrammes de diffraction X du monoxyde de cobalt avant et après oxydation par NaClO pendant 24 heures, cet oxydant permet l'oxydation partielle de CoO en Co₃O₄. Le diagramme de diffraction X du matériau récupéré à la suite d'une oxydation plus longue (durée de 7 jours) n'est pas représenté sur cette figure car celui-ci est identique au diffractogramme obtenu à la suite d'une oxydation de 24 heures. La quantité de Co₃O₄ formée en 24 heures n'évolue pas par la suite lorsque l'oxydation est prolongée. Le diagramme de diffraction X réalisé sur le matériau résultant de l'oxydation de CoO par NaClO (Fig. C-7b) permet de mettre en évidence la formation d'une faible quantité de Co₃O₄. Par contre, les phases mises en évidence lors de l'étude de l'hydrolyse de CoO dans KOH (β (II)-Co(OH)₂ et β (III)-CoOOH) ne sont pas observées sur ce diffractogramme.

Comme nous l'avons précédemment signalé, l'oxydation de CoO en Co₃O₄ n'est monophasique que pour de très petites particules. On peut donc penser que la surface d'un grain de CoO soumis à un milieu oxydant présentera toujours quelques couches d'oxyde du type Co₃O₄. Dans ce cas, on peut penser que l'oxydation superficielle se fait directement dans l'état solide. De façon à vérifier le caractère passivant de Co₃O₄, nous avons étudié l'hydrolyse en milieu aqueux du CoO préalablement oxydé par NaClO.

La Fig. C-8 représente les diagrammes de diffraction X de la phase récupérée après oxydation du monoxyde de cobalt par NaClO et des phases récupérées après hydrolyse de ce matériau dans H₂O pendant 24 heures et pendant 7 jours. Contrairement au monoxyde de cobalt qui s'oxydait totalement en 7 jours, le monoxyde de cobalt oxydé par NaClO évolue très lentement en milieu aqueux. En effet, comme le montre cette figure, après une hydrolyse de 24 heures, la quantité de Co₃O₄ n'évolue quasiment pas

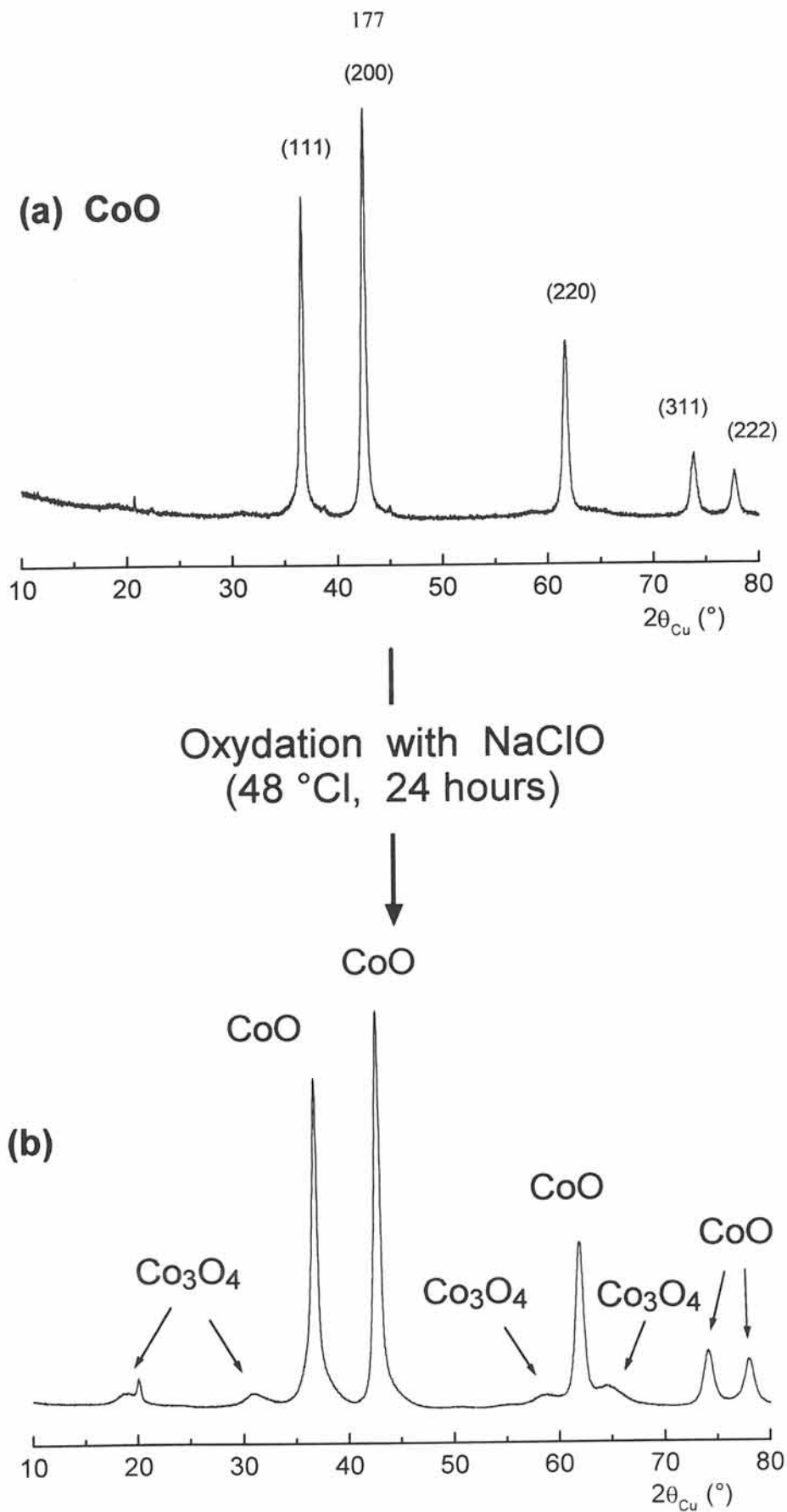


Fig. C-7 Diagrammes de diffraction X de l'oxyde de cobalt du type CoO (a) et de la phase récupérée après oxydation chimique de CoO par NaClO (48 °C) pendant 24 heures (b).

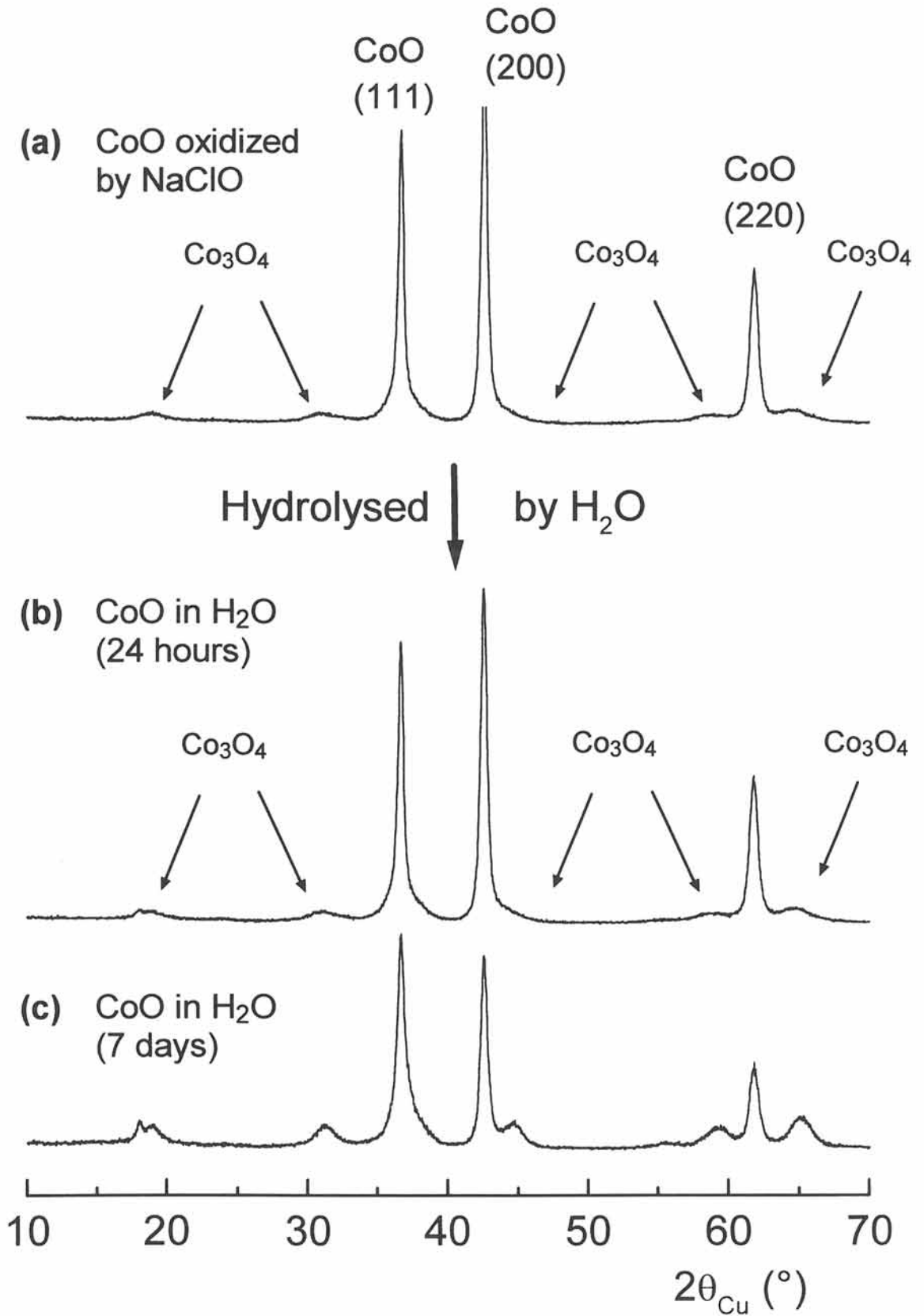


Fig. C-8 Diagrammes de diffraction X de la phase récupérée après oxydation chimique du CoO par NaClO (48 °C) pendant 24 heures (a) et des phases récupérées après hydrolyse par H₂O du CoO (oxydé par NaClO) pendant 24 heures (b) et pendant 7 jours (c).

par rapport au matériau initial. Lorsque la durée de l'hydrolyse est portée à 7 jours, la quantité de Co_3O_4 augmente mais très faiblement. Il semble que la présence de Co_3O_4 autour des grains de la phase de type CoO bloque la dissolution du monoxyde de cobalt.

Nous avons essayé d'hydrolyser l'oxyde de cobalt passivé dans une solution de potasse (5 M) afin d'obtenir l'hydroxyde de cobalt. Cette phase n'a jamais été obtenue à partir du monoxyde de cobalt passivé par Co_3O_4 , et ceci quel que soit le temps de séjour de cette phase dans la potasse. Les diagrammes de diffraction X des différents matériaux récupérés n'ont pas été représentés car ils sont identiques à celui de la phase présentée sur la Fig. C-7b (monoxyde de cobalt passivé par Co_3O_4).

En milieu potassique, le monoxyde de cobalt est hydrolysé en un hydroxyde de cobalt, l'oxydation de cette phase permettant l'obtention de l'oxyhydroxyde conducteur. Le passage par la solution, en permettant une répartition homogène de la phase conductrice autour des grains de l'hydroxyde de nickel, explique les performances électrochimiques élevées des accumulateurs utilisant ces matériaux en tant qu'additif conducteur [1-3]. Cependant, la passivation du monoxyde de cobalt par un oxyde de type Co_3O_4 conduit, selon l'importance de cette passivation, soit à un ralentissement de la dissolution du monoxyde de cobalt dans la potasse, soit à une passivation totale des grains de CoO . La présence plus ou moins grande de cette phase passivante permet d'expliquer la grande sensibilité des performances électrochimiques aux conditions de mise en oeuvre du monoxyde de cobalt dans l'électrode d'hydroxyde de nickel. La compréhension de ce phénomène de passivation permet d'optimiser la mise en oeuvre de l'électrode de nickel utilisant le monoxyde de cobalt comme conducteur électronique.

III-3) CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE CoO

Le mode opératoire utilisé pour l'étude électrochimique des oxyhydroxydes de cobalt (§ II-3-1) a été conservé pour l'étude électrochimique du monoxyde de cobalt en tant que matériau actif ou en tant qu'additif conducteur. Les courbes de cyclages galvanostatiques et voltampérométriques d'accumulateurs Co//Cd, possédant le monoxyde de cobalt comme matériau d'électrode positive, et d'accumulateurs Ni//Cd, possédant cette phase comme additif conducteur ajouté à l'électrode de nickel, ont été interprétées, permettant une meilleure compréhension du rôle joué par les phases cobaltées lors du cyclage électrochimique de l'électrode de nickel. Les cyclages galvanostatiques ont été réalisés au régime C/5 dans une solution de potasse de concentration 5 M. En ce qui concerne les cyclages voltampérométriques, le balayage en potentiel a été effectué par pas de 1,25 mV avec une vitesse de balayage de 113 mV.h^{-1} et sur un domaine de potentiel allant de -0.4 V à $0.6 \text{ V} / (\text{Hg} / \text{HgO})$.

III-3-1) MISE EN EVIDENCE DE LA PHASE ACTIVE

L'étude de l'hydrolyse de CoO dans KOH a montré qu'une durée de 24 heures suffisait pour permettre l'obtention de l'hydroxyde de cobalt à partir du monoxyde de cobalt. De façon à permettre la dissolution totale du monoxyde de cobalt dans la potasse, l'électrode a été placée dans une solution de potasse (5 M) pendant 3 jours avant que ne débute le cyclage voltampérométrique.

La Fig. C-9 représente les trois premiers cycles voltampérométriques effectués à partir de l'oxyde de cobalt de type CoO selon les conditions définies précédemment. Le cyclage se stabilisant à partir du troisième cycle, les cycles suivants ne sont pas représentés. Hormis le premier cycle qui diffère fortement des suivants, notamment en ce qui concerne le premier pic en oxydation, les cycles suivants sont semblables à ceux obtenus avec les oxyhydroxydes de cobalt de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (Fig. B-8 et B-9). En effet, la première oxydation montre l'oxydation de l'hydroxyde de cobalt $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$ formé au cours de l'hydrolyse de CoO, tandis que les cycles suivants sont caractéristiques du cyclage entre l'oxyhydroxyde isolant $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et l'oxyhydroxyde conducteur $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$.

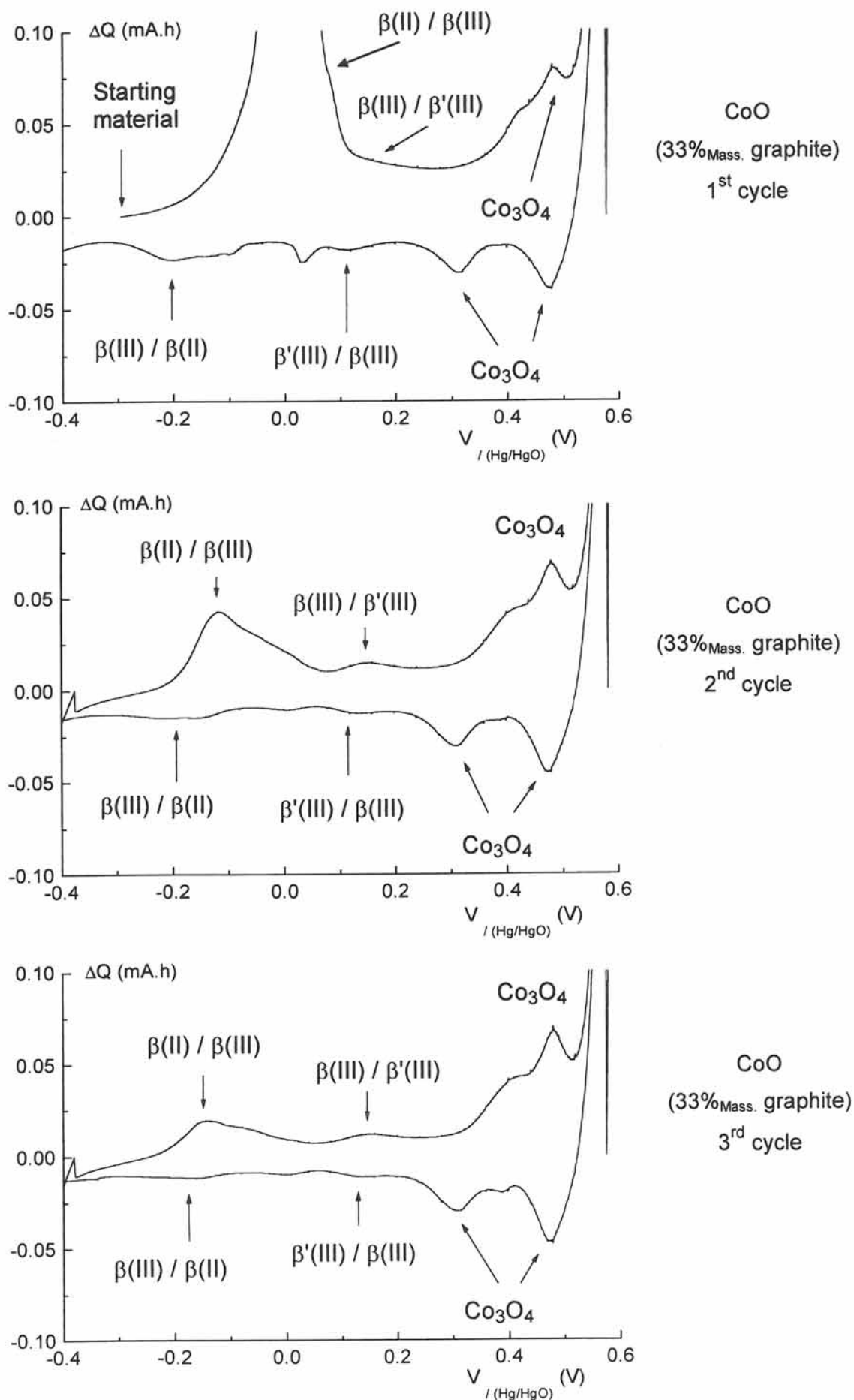
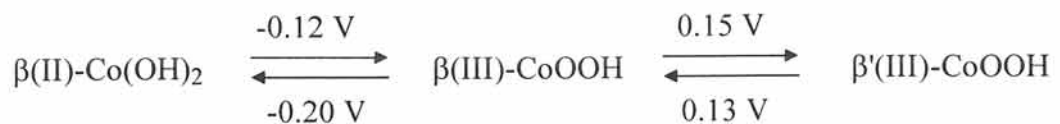


Fig. C-9 Courbes de voltamétrie cyclique (trois premiers cycles) du monoxyde de cobalt obtenu après dissolution de CoO dans KOH (5 M) pendant 3 jours.

Pendant la période précédant le cyclage (3 jours), l'hydrolyse de l'oxyde de cobalt a conduit à un mélange d'hydroxyde de cobalt et d'oxyhydroxyde de cobalt. Le pic de forte intensité, observé durant la première oxydation à $0.10 \text{ V}_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$, correspond à l'oxydation des ions Co^{II} de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$. Au cours de cette réaction, le nombre d'électron échangé par atome de cobalt, égal à 0.65, est inférieur à la valeur théorique permise par le couple $\beta(\text{II}) / \beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (1 électron par atome de cobalt). Cette plus faible valeur est due à l'oxydation partielle de l'hydroxyde de cobalt en oxyhydroxyde de cobalt par l'oxygène de l'air, cette oxydation ayant lieu avant le début de l'oxydation électrochimique. Ce résultat correspond à ce qui a été observé lors de l'étude de l'hydrolyse de CoO dans la potasse, le diagramme de diffraction X du matériau récupéré après hydrolyse montrant la présence simultanée des phases $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (Fig. C-2).

L'oxydation de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ débutant en bordure du grain, la présence de la phase isolante $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ autour des grains de l'hydroxyde de cobalt permet d'expliquer le décalage du pic d'oxydation de l'hydroxyde de cobalt : ce pic est observé à $0.01 \text{ V}_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$ lors de cette première oxydation contre $-0.12 \text{ V}_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$ lors des oxydations suivantes. La réduction de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ n'étant que partielle, un pic de très faible intensité peut être observé, en réduction, vers $-0.20 \text{ V}_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$. Les cycles suivants, analogue à ceux observés lors du cyclage des oxyhydroxydes de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ ont déjà fait l'objet d'une description détaillée dans le §-II-3-2. Ils permettent de mettre en évidence le cyclage suivant :



Ces voltamogrammes permettent de confirmer le processus de transformation de l'oxyde de cobalt en l'oxyhydroxyde conducteur : l'hydrolyse de CoO permet d'obtenir l'hydroxyde de cobalt, ce dernier étant oxydé en l'oxyhydroxyde conducteur lors de la première charge de l'accumulateur [2]. Cependant, ces voltamogrammes diffèrent de ceux des oxyhydroxydes de cobalt, notamment en ce qui concerne les pics

observés à haut potentiel sur la Fig. C-9. De façon à permettre l'identification de la phase responsable de ces pics, une comparaison a été effectuée entre ces voltammogrammes et les voltammogrammes obtenus au cours des deux premiers cycles à partir de la phase de type Co_3O_4 . Les courbes de voltamétrie cyclique obtenues au cours des deux premiers cycles sont représentés sur la Fig. C-10.

Le cyclage de la phase du type Co_3O_4 a déjà été décrit dans le chapitre précédent (§-II-3-2) [13]. La comparaison de ces voltammogrammes avec ceux obtenus à partir de CoO (Fig. C-9) permet de confirmer la présence de cet oxyde sur l'électrode réalisée à partir de CoO , les pics correspondant au cyclage du Co_3O_4 apparaissant sur les voltammogrammes de la Fig. C-9.

Enfin, deux autres pics, situés à $0.41 \text{ V}_{/(\text{Hg}/\text{HgO})}$ en oxydation et à $0.31 \text{ V}_{/(\text{Hg}/\text{HgO})}$ en réduction, sont observables sur ces voltammogrammes. Ces pics ne peuvent donc pas être attribués au cyclage de la phase de type CoO car, comme l'a montré l'étude de l'hydrolyse de cette phase dans KOH , 24 heures suffisent pour hydrolyser la totalité du monoxyde de cobalt. Ces pics ne peuvent pas être attribués au cyclage de la phase de type Co_3O_4 car ils n'apparaissent pas sur les voltammogrammes correspondant au cyclage de cette phase (Fig. C-10). Ces pics pourraient résulter du cyclage d'un hydroxyde de cobalt fortement passivé par l'oxyde de cobalt du type Co_3O_4 . Une telle situation permettrait d'expliquer le décalage des pics d'oxydation et de réduction vers les plus hauts potentiels. Enfin, une dernière hypothèse peut être envisagée. L'étude voltampérométrique des oxyhydroxydes de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (II-3-2) a permis de mettre en évidence des pics similaires situés à 0.46 V en oxydation et à 0.32 V en réduction. Lors de cette étude, nous avons émis l'hypothèse qu'ils puissent être attribués à une oxydation supplémentaire du cobalt trivalent de l'oxyhydroxyde de cobalt du moins en surface. Le monoxyde de cobalt se transformant en un oxyhydroxyde de cobalt, cette hypothèse reste valide.

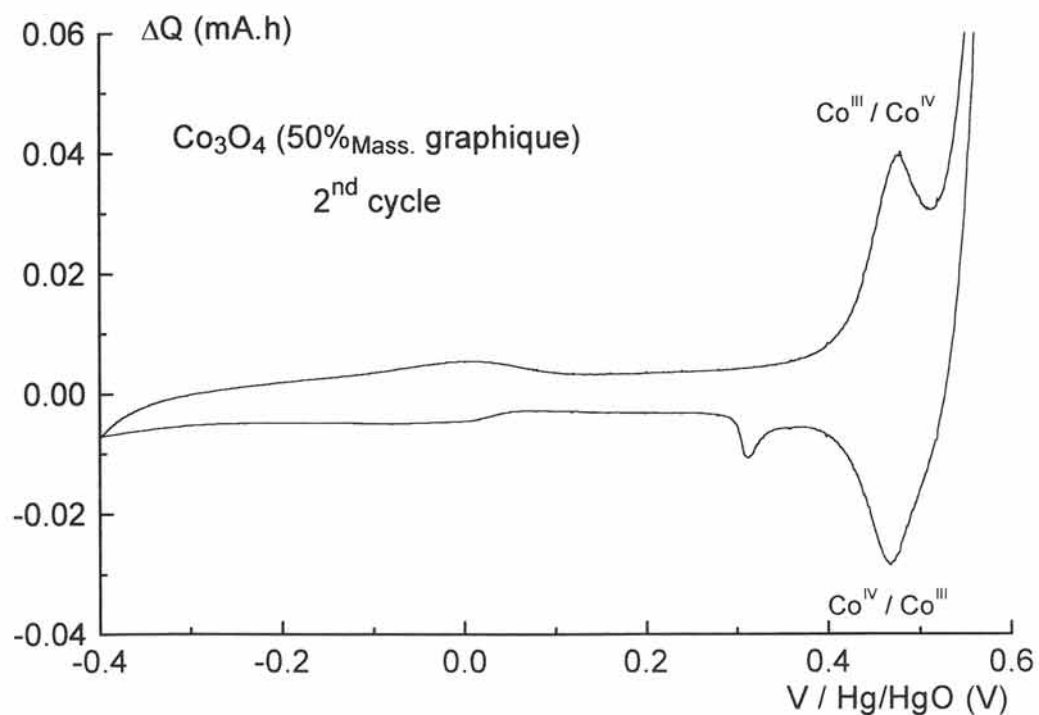
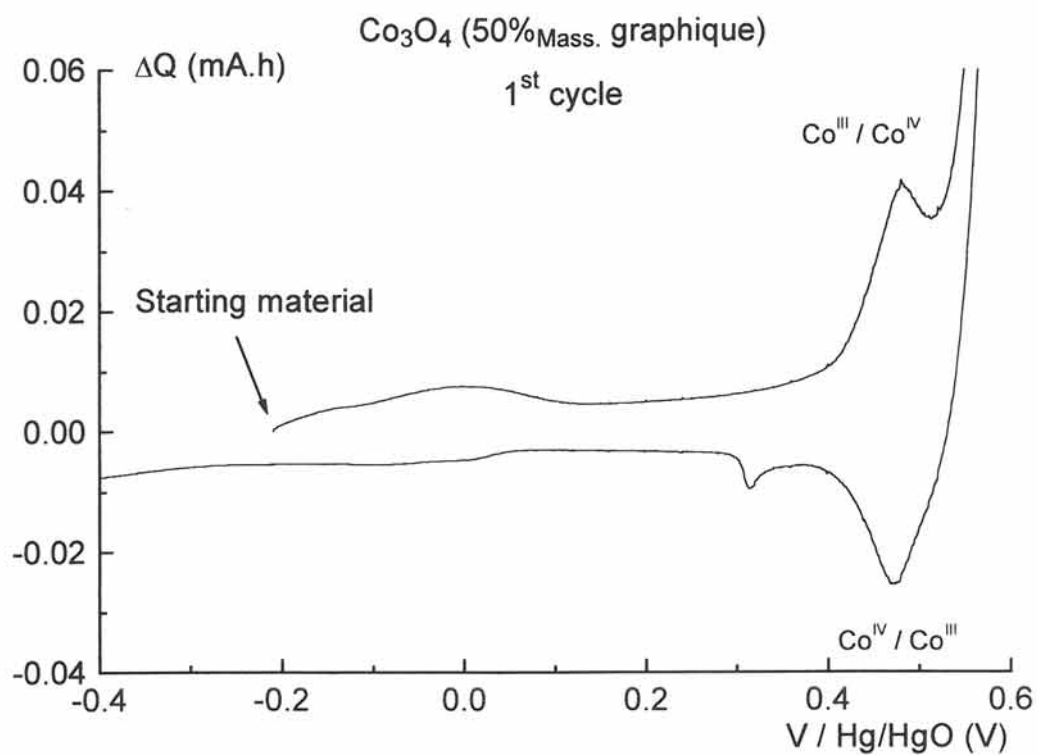


Fig. C-10 Courbes de voltamétrie cyclique obtenues au cours des deux premiers cycles pour un oxyde de cobalt du type Co_3O_4 .

III-3-2) MISE EN EVIDENCE DE LA PHASE PASSIVANTE

L'étude précédente a montré que la présence de l'oxyde de cobalt de type Co_3O_4 sur une électrode ayant séjourné dans la potasse avant cyclage n'empêchait pas l'obtention de l'oxyhydroxyde de cobalt. Par contre, l'étude de l'oxydation chimique de CoO par NaClO a montré qu'une oxydation directe de CoO pouvait passiver cette phase, interdisant l'obtention de la phase conductrice. L'étape précédant le cyclage, pendant laquelle l'électrode est plongée dans l'électrolyte, est déterminante car elle permet l'obtention de l'oxyhydroxyde de cobalt à la suite de l'hydrolyse de CoO . Lorsque cette étape est court-circuitée, une phase passivante est formée autour des grains du monoxyde de cobalt, interdisant l'obtention de la phase conductrice. L'étude de la passivation du monoxyde de cobalt a donc été étudiée en effectuant un cyclage voltampérométrique entre -0.4 V et $0.6 \text{ V}_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$ avec une vitesse de balayage de 113 mV.h^{-1} par pas de 1.25 mV . De façon à éviter la dissolution du monoxyde de cobalt dans la potasse et à permettre une oxydation directe du CoO , le cyclage a débuté quelques minutes après l'immersion de l'électrode dans la potasse. De plus, la vitesse de balayage utilisée lors de la première oxydation a été multipliée par 100 jusqu'à $0.25 \text{ V}_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$, puis réduite à 113 mV.h^{-1} pour le reste du cyclage.

Les trois premiers cycles voltampérométriques effectués sur le monoxyde de cobalt selon les conditions définies précédemment sont représentés sur la Fig. C-11.

La comparaison de ces trois voltamogrammes avec ceux présentés à la Fig. C-9 montre que les réactions rédox relatives à l'hydroxyde et à l'oxyhydroxyde n'apparaissent que très peu par rapport à ceux qui concernent l'oxyde de cobalt Co_3O_4 . On peut donc penser qu'en passivant le monoxyde de cobalt, Co_3O_4 inhibe la dissolution de cette phase dans la potasse, interdisant la formation de l'oxyhydroxyde conducteur. Le nombre d'électron échangé au cours de ces cyclages voltampérométriques est très faible (de l'ordre de 0.05 électrons par atome de cobalt). Les diagrammes de diffraction X ont été effectués sur les matériaux d'électrode. Ils ne montrent que la présence de CoO . Cette phase ayant déjà été présentée (Fig. C-1b), nous n'avons pas représentés les diagrammes de diffraction X des matériaux d'électrode.

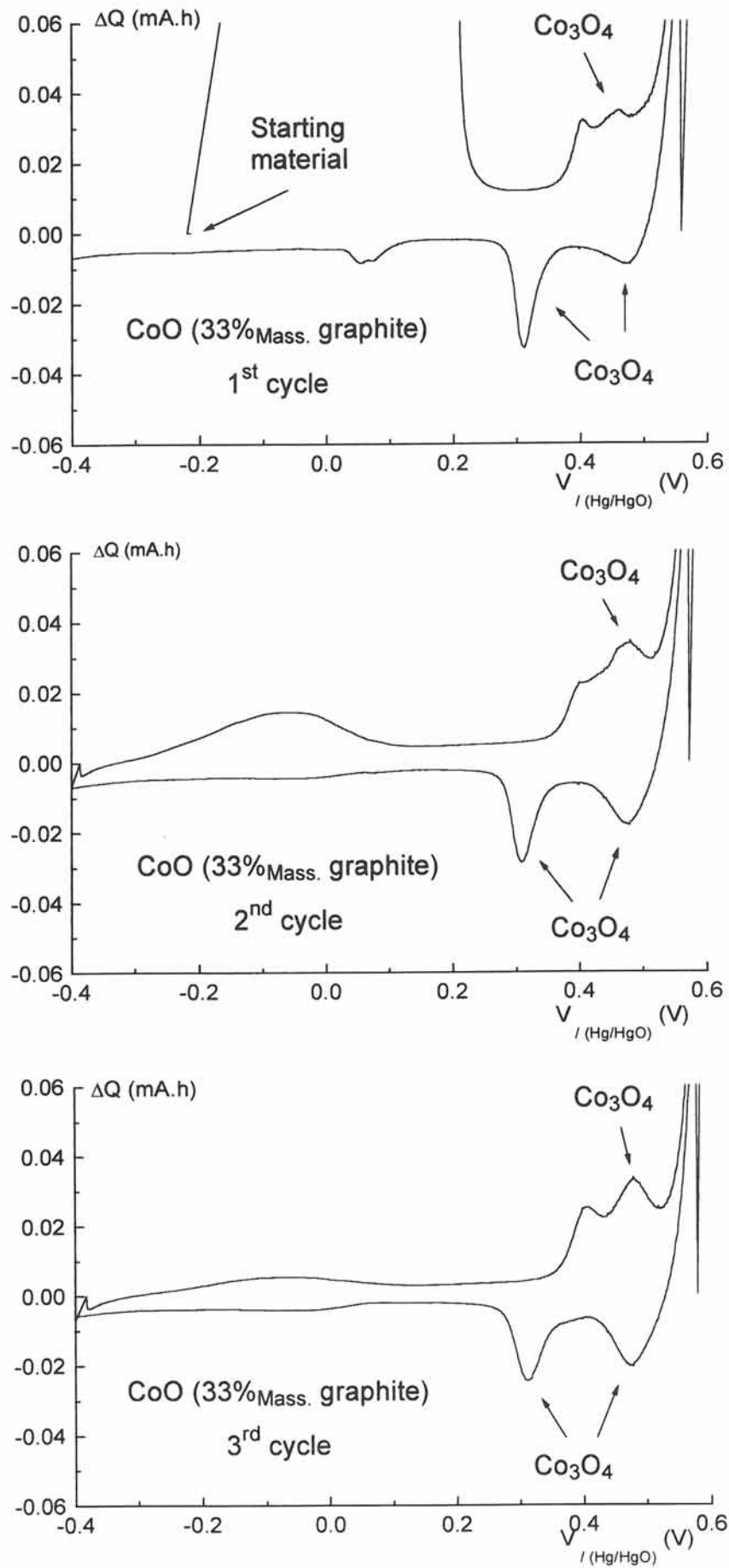


Fig. C-11 Courbes de voltamétrie cyclique (trois premiers cycles) d'un monoxyde de cobalt obtenues sans dissolution préalable de CoO dans KOH (5 M).

L'étude voltampérométrique du monoxyde de cobalt, effectuée selon deux modes opératoires différents (avec ou non dissolution du matériau avant cyclage), permet d'optimiser la mise en oeuvre des électrodes d'hydroxyde de nickel utilisant le monoxyde de cobalt comme conducteur électronique. En effet, pour éviter la passivation de la phase cobaltée, **l'électrode devra être placée dans la potasse au moins 24 heures avant le début de l'oxydation électrochimique.**

III-3-3) ETUDE DE L'ADDITION DE CoO A L'ELECTRODE DE NICKEL

III-3-3-1) Addition d'un fort taux de monoxyde de cobalt

L'étude des cyclages voltampérométriques du monoxyde de cobalt a permis de mettre en évidence la formation d'une phase conductrice du type $\beta'(III)\text{-CoOOH}$, du moins dans certaines conditions. En effet, la formation de cette phase nécessite au préalable l'hydrolyse du monoxyde de cobalt. La formation de l'oxyhydroxyde de cobalt à partir du monoxyde de cobalt autorise donc l'utilisation du monoxyde de cobalt en tant que conducteur électronique ajouté à l'hydroxyde de nickel. L'étude électrochimique de ce matériau a donc été complétée par l'étude du cyclage galvanostatique, au régime C/5 et en milieu potassique concentré (5 M), d'un hydroxyde de nickel additionné de monoxyde de cobalt. De plus, de façon à pouvoir comparer l'effet de l'addition du monoxyde de cobalt par rapport à celui du graphite, la phase CoO a été ajoutée à l'hydroxyde de nickel en conservant le taux de conducteur électronique déjà utilisé pour le graphite (33 %_{Mass.}). Les conditions opératoires utilisées pour ce cyclage sont identiques à celles utilisées pour le cyclage des différents oxyhydroxydes de cobalt (§-II-3-1-2) : les deux premiers cycles, qui permettent une activation du matériau d'électrode, comportent de fortes surcharges de 20 h et 15 h (surcharges respectivement de 300 et 200 %) tandis que les cycles suivants comportent des durées de charges moins importantes, limitées à 7 h 30 (surcharges de 50 %). Enfin, le cyclage débutant par une oxydation du matériau d'électrode positive, le monoxyde de cobalt pourrait être passivé durant cette étape. De façon à éviter cette passivation et à permettre la dissolution totale du monoxyde de cobalt dans la potasse, l'électrode a été placée dans une solution de potasse (5 M) pendant 24 heures. Ensuite, le cyclage galvanostatique a pu débuter par une oxydation.

a) Présentation des résultats

Une partie de la courbe de cyclage galvanostatique d'une électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de 37.5 %_{Co/β} (33 %_{Mass.}) de monoxyde de cobalt (CoO) au régime C/5 est représentée sur la Fig. C-12a. Cette courbe de cyclage a permis la détermination de la capacité récupérée en décharge. L'évolution de cette capacité, exprimée sous la forme du nombre d'électron échangé par atome de nickel en fonction du nombre de cycles, est représentée sur la Fig. C-12b. Enfin, pour permettre une meilleure évaluation des réactions rédox se produisant au cours du cyclage de l'électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de monoxyde de cobalt, nous avons étudié les dérivées par rapport au potentiel de la courbe de cyclage galvanostatique. Les dérivées des courbes de cyclage galvanostatique (5ème, 10ème et 20ème cycle) sont représentées sur la Fig. C-13.

b) Discussion

Comme le montre la Fig. C-12a, la courbe de cyclage galvanostatique d'une électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de monoxyde de cobalt est similaire à celle de l'hydroxyde de nickel additionnée d'oxyhydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ présentée sur la Fig. B-5a. En effet, l'additif conducteur ajouté à l'hydroxyde de nickel (les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ ou CoO) ne modifie pas les potentiels des réactions d'oxydo-réduction observés en charge et en décharge sur ces deux courbes de cyclage. Les dérivées des courbes de cyclage, représentées sur la Fig. C-13, mettent en évidence le cyclage mixte des couples $\alpha / \gamma\text{-NiOOH}$ et $\beta(\text{II}) / \beta(\text{III})\text{-NiOOH}$. La formation de la phase de type $\gamma\text{-NiOOH}$, et donc la participation au cyclage du couple $\alpha / \gamma\text{-NiOOH}$, peut être attribuée aux conditions opératoires utilisées pour ce cyclage galvanostatique (fortes surcharges en milieu potassique concentré (5 M)). Comme le montre la Fig. C-12b, la capacité récupérée en décharge est très élevée puisqu'elle atteint la valeur 1.1 électron échangé par atome de nickel. Cette capacité est supérieure à celle obtenue avec le graphite (0.9 électron échangé par atome de nickel) (Fig. B-21a). La transformation du monoxyde de cobalt en un oxyhydroxyde de cobalt au sein de l'électrode permet d'expliquer la forte capacité récupérée en décharge. La transformation de l'additif conducteur au sein de l'électrode permet en effet une percolation plus

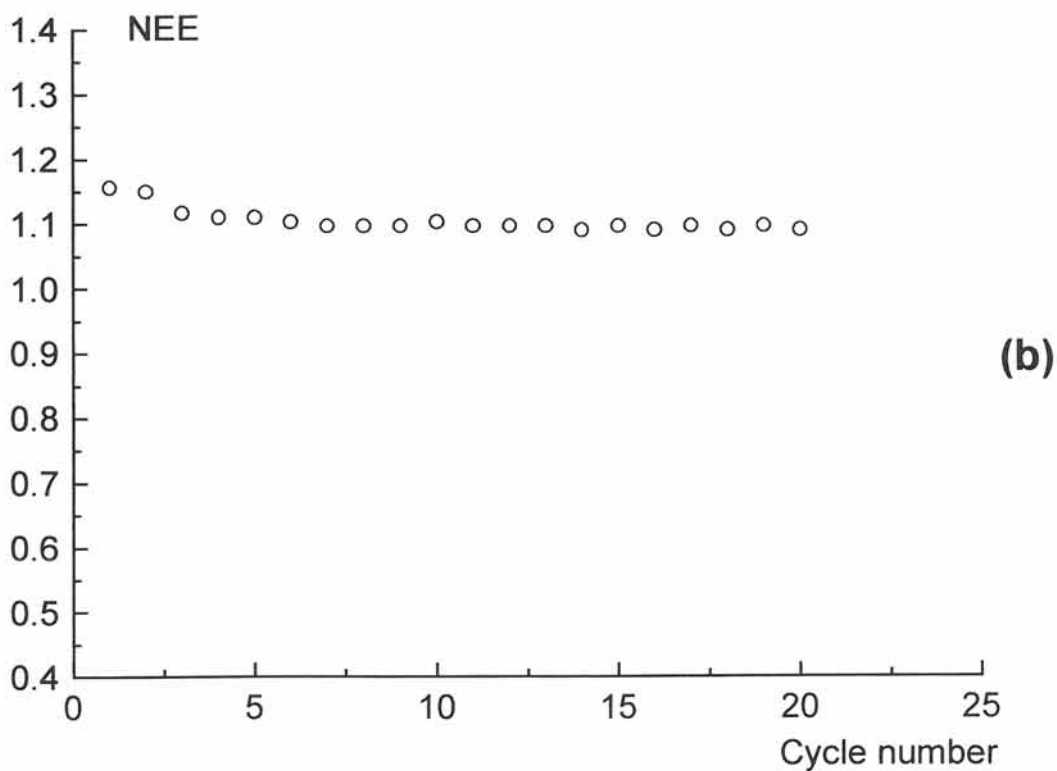
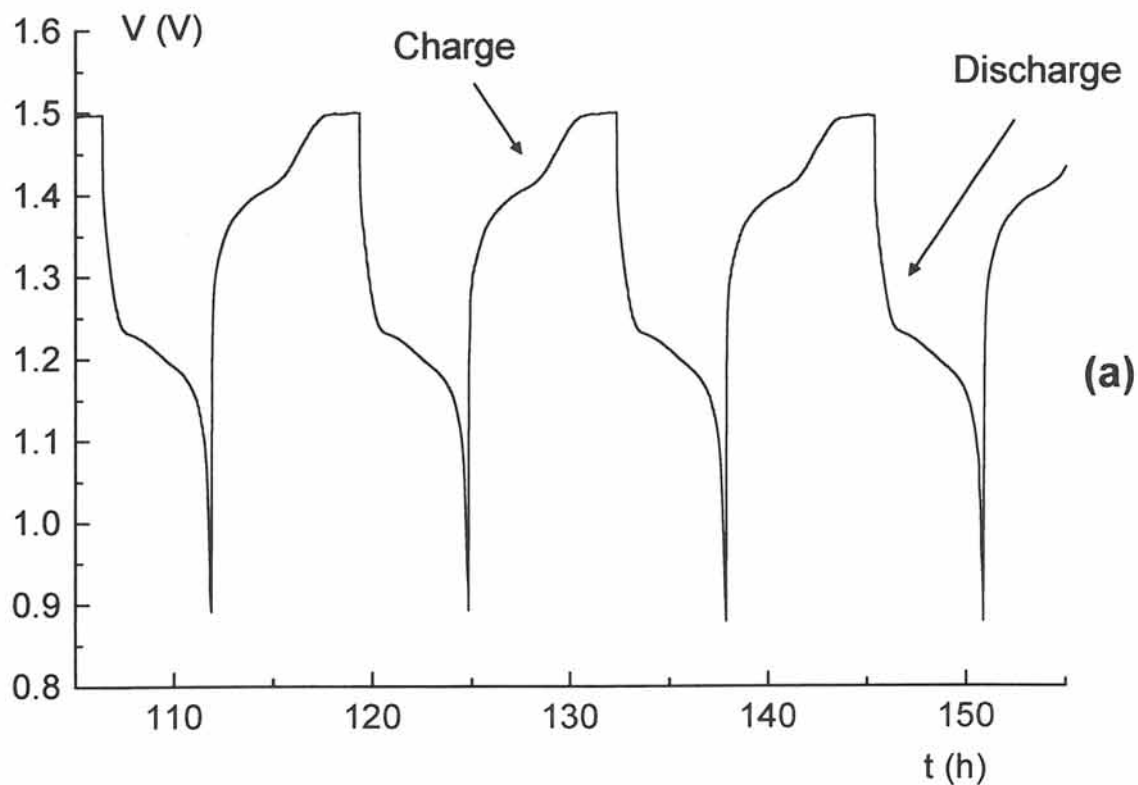


Fig. C-12 Courbe de cyclage galvanostatique d'une électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de 37.5 % $_{Co/\beta}$ (33 % $_{Mass.}$) de monoxyde de cobalt (CoO) au régime C/5 (a).
Evolution de la capacité récupérée en décharge (NEE) en fonction du nombre de cycles pour cette même électrode (b).

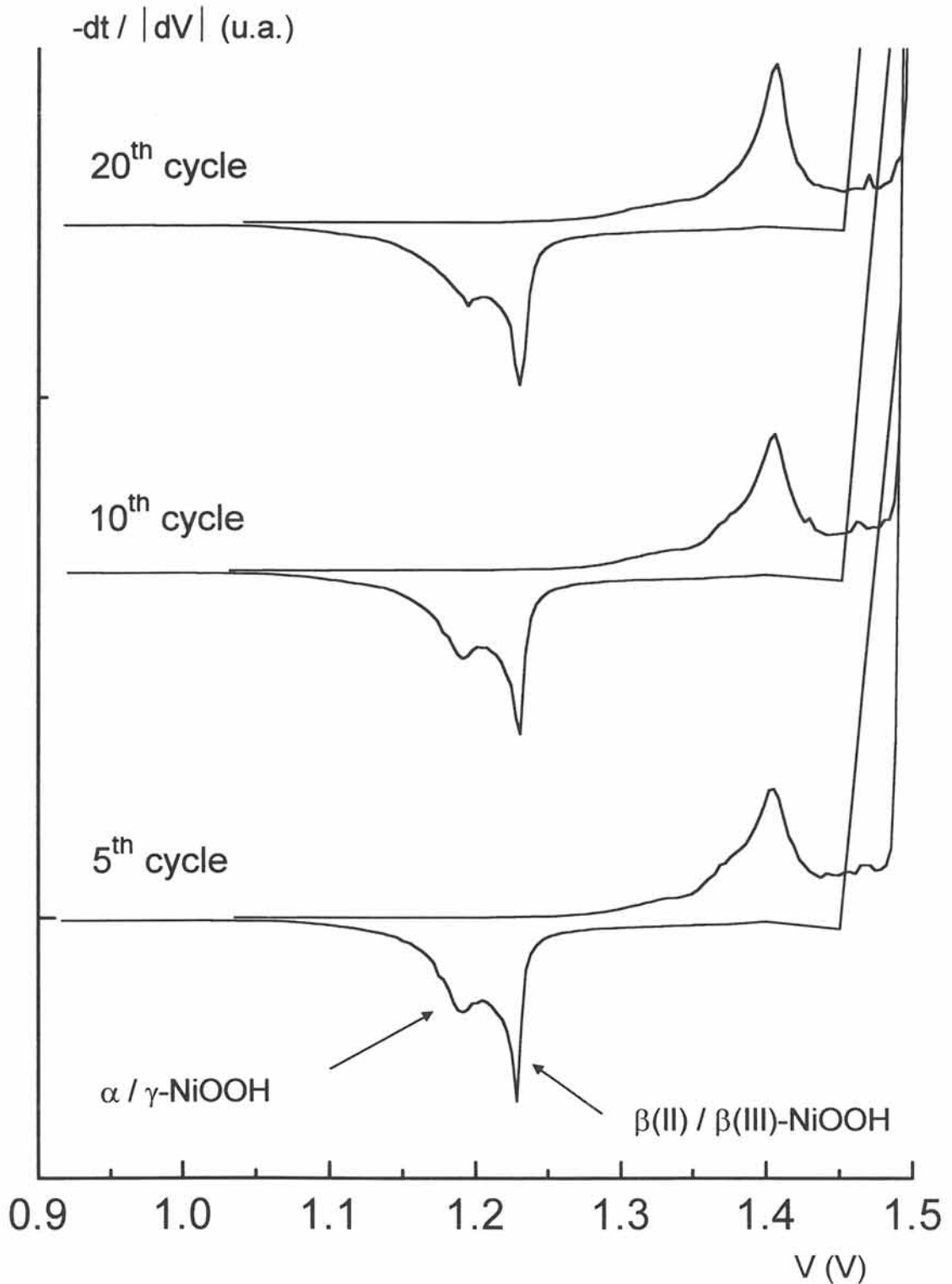


Fig. C-13 Dérivées des courbes de cyclage galvanostatique par rapport au potentiel (5^{ème}, 10^{ème} et 20^{ème} cycle) d'une électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de 37.5 %_{Co/β} (33 %_{Mass.}) de monoxyde de cobalt (CoO) au régime C/5. Lors de cette étude, l'électrode de cadmium a été utilisée comme électrode de référence.

efficace des électrons et donc le cyclage de tous les grains de l'hydroxyde de nickel. Enfin, la participation au cyclage du couple α / γ -NiOOH (1.5 électron échangé par atome de nickel) permet d'expliquer la capacité récupérée en décharge, supérieure à 1, observée sur la Fig. C-12b.

III-3-3-2) Optimisation de la quantité de monoxyde de cobalt ajouté à l'hydroxyde de nickel et étude d'une batterie réelle utilisant un très faible taux de CoO (5 %_{Co/β})

La quantité de monoxyde ajoutée à l'hydroxyde de cobalt a fait l'objet d'une optimisation de façon à mieux comprendre l'amélioration due à cette phase cobaltée par rapport au graphite et par rapport aux autres phases cobaltées (oxyhydroxydes de cobalt du type β (III) et γ -CoOOH). De plus, pour permettre une meilleure compréhension du comportement des accumulateurs industriels, du nickel métallique a également été ajouté à l'hydroxyde de nickel (taux fixe de 12.5 %_{Mass.}).

L'évolution du nombre d'électron échangé par atome de nickel en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type β (II)-Ni(OH)₂ avec ou non addition de différents conducteurs électroniques est représentée à la Fig. C-14. Sans conducteur électronique, la capacité récupérée en décharge est très faible puisqu'elle n'atteint que 0.5 électron par atome de nickel. L'ajout de nickel métallique ne permet pas une augmentation significative de la capacité récupérée en décharge, celle-ci atteignant 0.6 électron par atome de nickel. L'ajout du mélange constitué de 2.5 %_{Co/β} de monoxyde de cobalt et de 12.5 %_{Mass.} de nickel métallique ne permet pas une augmentation significative de la capacité récupérée en décharge par rapport à l'ajout unique du nickel métallique, la capacité atteignant la valeur de 0.7 électron par atome de nickel. Par contre, l'ajout du mélange constitué de 5 %_{Co/β} de monoxyde de cobalt et de 12.5 %_{Mass.} de nickel métallique permet une augmentation de la capacité récupérée en décharge par rapport aux autres conducteurs électroniques. En effet, avec ce mélange la capacité récupérée en décharge atteint la valeur maximale permise par le couple β (II) / β (III)-NiOOH (1 électron par atome de nickel). Cependant, cette capacité diminue progressivement au cours du cyclage pour se stabiliser à une valeur identique à

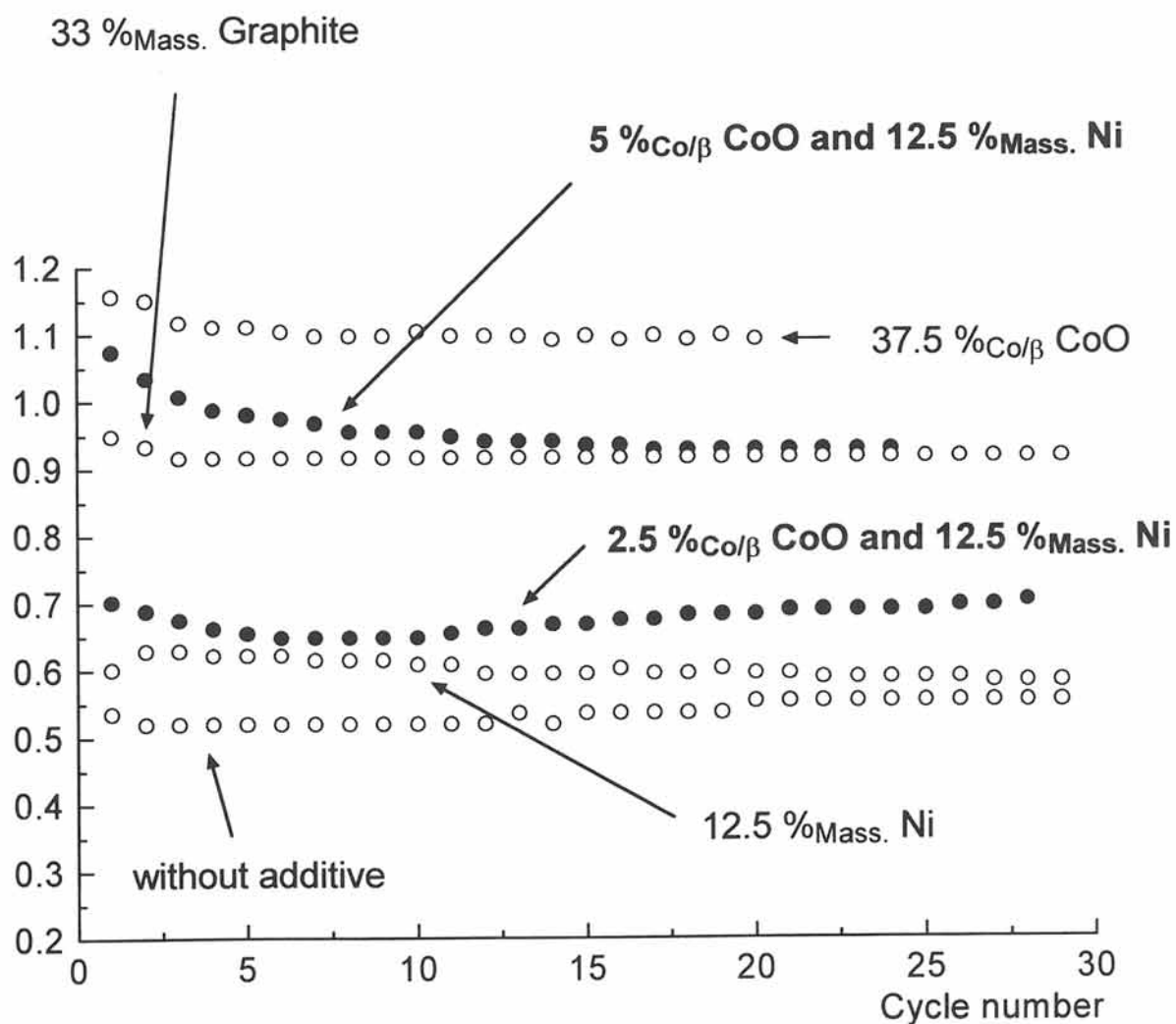


Fig. C-14 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec ou non addition de différents conducteurs électroniques : mélange constitué de 2.5 %_{Co/β} de monoxyde de cobalt et de 12.5 %_{Mass.} de nickel métallique, mélange constitué de 5 %_{Co/β} de monoxyde de cobalt et de 12.5 %_{Mass.} de nickel métallique, 37.5 %_{Co/β} de monoxyde de cobalt, 12.5 %_{Mass.} de nickel métallique ou 33 %_{Mass.} de graphite.

celle obtenue avec 33 %_{Mass.} de graphite (0.9 électron par atome de nickel). Une électrode contenant 10 %_{Co/β} de monoxyde de cobalt a également été cyclée. L'évolution de la capacité de cette électrode n'est pas représentée sur cette figure car cette évolution est similaire à celle de l'électrode contenant 5 %_{Co/β} de monoxyde de cobalt. La capacité de l'électrode d'hydroxyde de nickel additionné de 5 %_{Co/β} de monoxyde de cobalt étant proche du maximum, une faible augmentation du taux d'additif cobalté (augmentation de 5 à 10 %_{Co/β}) ne permet pas une amélioration significative de la capacité récupérée en décharge.

La Fig. C-15 représente les diagrammes de diffraction X du matériau d'électrode, contenant un hydroxyde de nickel du type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ additionné de 5 %_{Co/β} de monoxyde de cobalt, récupéré après 25 cycles en fin de décharge et en fin de charge.

Comme le montre cette figure, et comme le laissait supposer l'étude de l'hydrolyse de CoO dans KOH, l'oxyhydroxyde de cobalt de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ peut être observé aussi bien en charge qu'en décharge sur ces électrodes.

L'ajout d'un très faible taux d'oxyde de cobalt permet donc une augmentation significative de la capacité récupérée en décharge, l'ajout de nickel métallique ne permettant qu'une très faible amélioration de la capacité. Cette amélioration peut être directement attribuée à la transformation in-situ du monoxyde de cobalt en oxyhydroxyde, permettant une répartition homogène du conducteur électronique autour des grains d'hydroxyde de nickel. Lorsque le monoxyde de cobalt est dissous dans la potasse avant le début du cyclage, l'oxyhydroxyde conducteur peut être formé au sein de l'électrode.

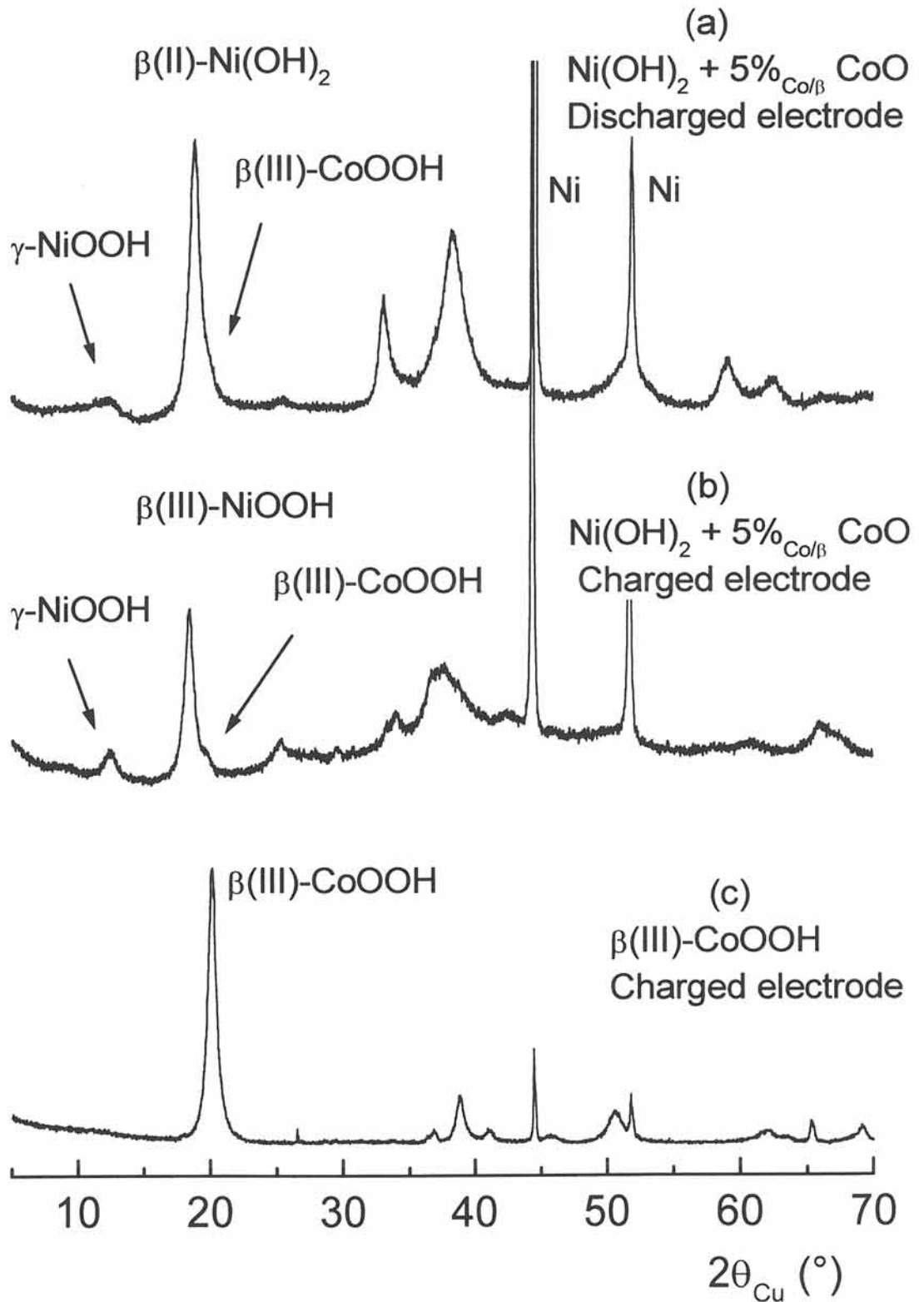


Fig. C-15 Diagrammes de diffraction X du matériau d'électrode contenant un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ additionné de monoxyde de cobalt récupéré après une décharge (a) et après une charge (b), comparé au diagramme de diffraction X du matériau d'électrode contenant exclusivement la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ récupérée après une charge.

III-4) CONCLUSION

En milieu potassique concentré, le monoxyde de cobalt est dissous dans KOH avant d'être hydrolysé en la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$. Cette phase peut ensuite être oxydée, lors de la première charge de l'accumulateur, en l'oxyhydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$. La formation de cette phase au sein de l'électrode d'hydroxyde de nickel permet la formation d'un film conducteur autour des grains d'hydroxyde de nickel. La répartition homogène du conducteur électronique autour des grains de l'hydroxyde de nickel permet d'expliquer l'efficacité de ce matériau par rapport à d'autres conducteurs électroniques ajoutés à l'hydroxyde de nickel, notamment lorsque ceux-ci sont ajoutés dans l'électrode sous la forme d'un mélange de poudre.

Cependant, la compétition entre la formation de l'hydroxyde de cobalt et la formation de l'oxyde de cobalt du type Co_3O_4 perturbe le bon fonctionnement de l'accumulateur. Lorsque l'oxydation a lieu avant la dissolution de CoO , la formation d'une fine couche de Co_3O_4 autour des grains du monoxyde de cobalt conduit à une passivation totale de cette phase, empêchant la formation de l'oxyhydroxyde conducteur. Lorsque la dissolution peut avoir lieu avant l'oxydation, la formation de l'oxyhydroxyde de cobalt est possible mais cette phase n'est quasiment jamais formée sans être accompagnée d'une petite quantité de Co_3O_4 .

Cet oxyde étant d'une part stable dans la potasse au potentiel utilisé pour le cyclage de l'électrode de nickel et d'autre part, inactif électrochimiquement, la stabilisation du monoxyde de cobalt s'avère nécessaire. Elle permettra de privilégier la formation de la phase conductrice en évitant la formation de la phase passivante. L'étude de la stabilisation du monoxyde de cobalt fait l'objet de la dernière partie de ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE**PARTIE C**

- (1) M. OSHITANI, M. WATADA, T. TANAKA and T. IIDA
« Development of a High-Energy-Density Cadmium-Free Nickel Metal Hydride Battery », Yuasa Corporation and Tanaka Chemical Corporation, Osaka, Japan (1994).
- (2) M. OSHITANI
European Patent EP 89 30 3952 (1989).
- (3) M. OSHITANI
Japanese Patent JP 62 222 566 (1987).
- (4) R.D. COWLING and A.C. RIDDIFORD
Electrochimica Acta, 14 (1968) 981.
- (5) T. KESSLER, A. VISINTIN, W.E. TRIACA, A.J. ARVIA and
M.R. GENNERO DE CHIALVO
J. of Applied Electrochemistry, 21 (1991) 516.
- (6) M. OSHITANI, M. WATADA, T. TANAKA and T. IIDA
« Development of a High-Energy-Density Cadmium-Free Nickel Metal Hydride Battery », Yuasa Corporation and Tanaka Chemical Corporation, Osaka, Japan (1994).
- (7) M. OSHITANI, K. TAKASHIMA and Y. MATSUMARA
« proceedings of the Symposium on Nickel Hydroxyde Electrode », D.A. Corrigan and A.H. Zimmerman Eds, Hollywood U.S.A. (1990) 197.

- (8) P. SCHERRER
Gött. Nachr., 2 (1918) 98.
- (9) C. DELMAS and C. TESSIER
« stacking faults in the structure of nickel hydroxide », J. of Material Science, in press.
- (10) W.K. BEHL and J.E. TONI
J. Electroanal. Chem., 31 (1971) 63.
- (11) C.Q. CUI, S.P. JIANG and A.C.C. TSEUNG
J. Electrochem. Soc., 139 (5) (1992) 1276.
- (12) D. COLAITIS, F. FIEVET-VINCENT, J. GUENOT and M. FIGLARZ
Mat. Res. Bull., 6 (1971) 1211.
- (13) E. VEGGETTI, I.M. KODINTSEV and S. TRASATTI
J. Electroanal. Chem., 339 (1992) 255.

CHAPITRE IV

STABILISATION DU MONOXYDE DE COBALT PAR TRAITEMENT SURFACIQUE

IV-1) INTRODUCTION

Les premières études, effectuées sur le monoxyde de cobalt, ont mis en évidence le rôle parasite joué par Co_3O_4 . Dans certains cas, la formation de cette phase autour des grains du monoxyde de cobalt passive totalement CoO , empêchant la transformation du monoxyde en la phase conductrice $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$. Cette passivation peut avoir lieu lors de la fabrication du monoxyde de cobalt mais aussi lors du stockage du matériau avant la mise en oeuvre de l'électrode.

Pour favoriser une utilisation optimale du monoxyde de cobalt, il est nécessaire de disposer d'un matériau non passivé par Co_3O_4 . Ensuite, lors de la mise en oeuvre de l'électrode, il est nécessaire de favoriser la transformation du monoxyde de cobalt en l'oxyhydroxyde conducteur tout en empêchant la formation de la phase parasite. La stabilisation du monoxyde de cobalt vis à vis de l'oxydation par l'oxygène de l'air est donc indispensable.

Pour tenter de stabiliser le monoxyde de cobalt, nous avons utilisé trois approches complémentaires :

- la première consiste à éliminer la phase parasite qui aurait pu se former autour des grains du monoxyde de cobalt à l'aide d'un traitement électrochimique. Pour cela, nous avons essayé de réduire la phase de type Co_3O_4 en une phase de type Co ou CoO .

- la seconde technique de stabilisation consiste à recouvrir la surface des grains par une couche protectrice qui passerait en solution lors de la construction de l'accumulateur (stabilisation par le tétraborate de potassium).
- Enfin, la dernière technique de stabilisation consiste en une modification du potentiel chimique de CoO visant à diminuer son caractère réducteur (dopage surfacique par NiO).

A la suite de ces différents traitements surfaciques, les produits récupérés ont été caractérisés et comparés à l'oxyde de cobalt non stabilisé.

IV-2) TRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE

La première technique de stabilisation consiste à réduire la couche de Co_3O_4 qui a pu se former autour des grains du monoxyde de cobalt ou de l'hydroxyde $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$. Le monoxyde de cobalt étant utilisé dans des accumulateurs électrochimiques, un traitement électrochimique préventif à bas potentiel pourrait être utilisé lors de la construction de l'accumulateur. En étudiant le cyclage de la phase de type Co_3O_4 , E. Veggetti a montré que le traitement à bas potentiel de cette phase permettait l'obtention de l'hydroxyde de cobalt [1]. La réduction de la phase de type Co_3O_4 conduit aux phases de type Co ou CoO , ces dernières étant hydrolysées en milieu potassique en la phase de type $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ [2-5].

L'électrode contenant une phase de type Co_3O_4 , dont la courbe de voltamétrie cyclique est représenté à la Fig. C-10, a subi un traitement cyclique entre -0.6 et $-0.9 \text{ V} / (\text{Hg} / \text{HgO})$ pendant 3 jours avec une vitesse de balayage de 113 mV.h^{-1} . A la suite de ce traitement électrochimique à bas potentiel, un cyclage voltampérométrique a été effectué entre -0.4 et $0.6 \text{ V} / (\text{Hg} / \text{HgO})$ afin de caractériser les matériaux formés à très bas potentiel. Les trois premiers cycles voltampérométriques, effectués avec une vitesse de balayage de 113 mV.h^{-1} , sont représentés sur la Fig. D-1.

Par analogie avec les travaux précédents, décrits Fig. B-11a, le pic situé à 0.02 V peut être attribué à l'oxydation des ions Co^{II} en Co^{III} dans la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$. La présence de ce pic implique nécessairement la formation de l'hydroxyde de cobalt à partir de la phase de type Co_3O_4 . Cet oxyde de cobalt étant stable dans la potasse, l'hydroxyde de cobalt n'a pu être formé qu'au cours du traitement à bas potentiel qui a précédé le cyclage voltampérométrique.

Cependant, tout comme le monoxyde de cobalt dissous dans la potasse avant cyclage (Fig. C-9), ces courbes montrent la présence de la phase de type Co_3O_4 , ainsi que les effets de celle-ci sur l'hydroxyde de cobalt car le pic correspondant à l'oxydation de cette phase est légèrement élargi.

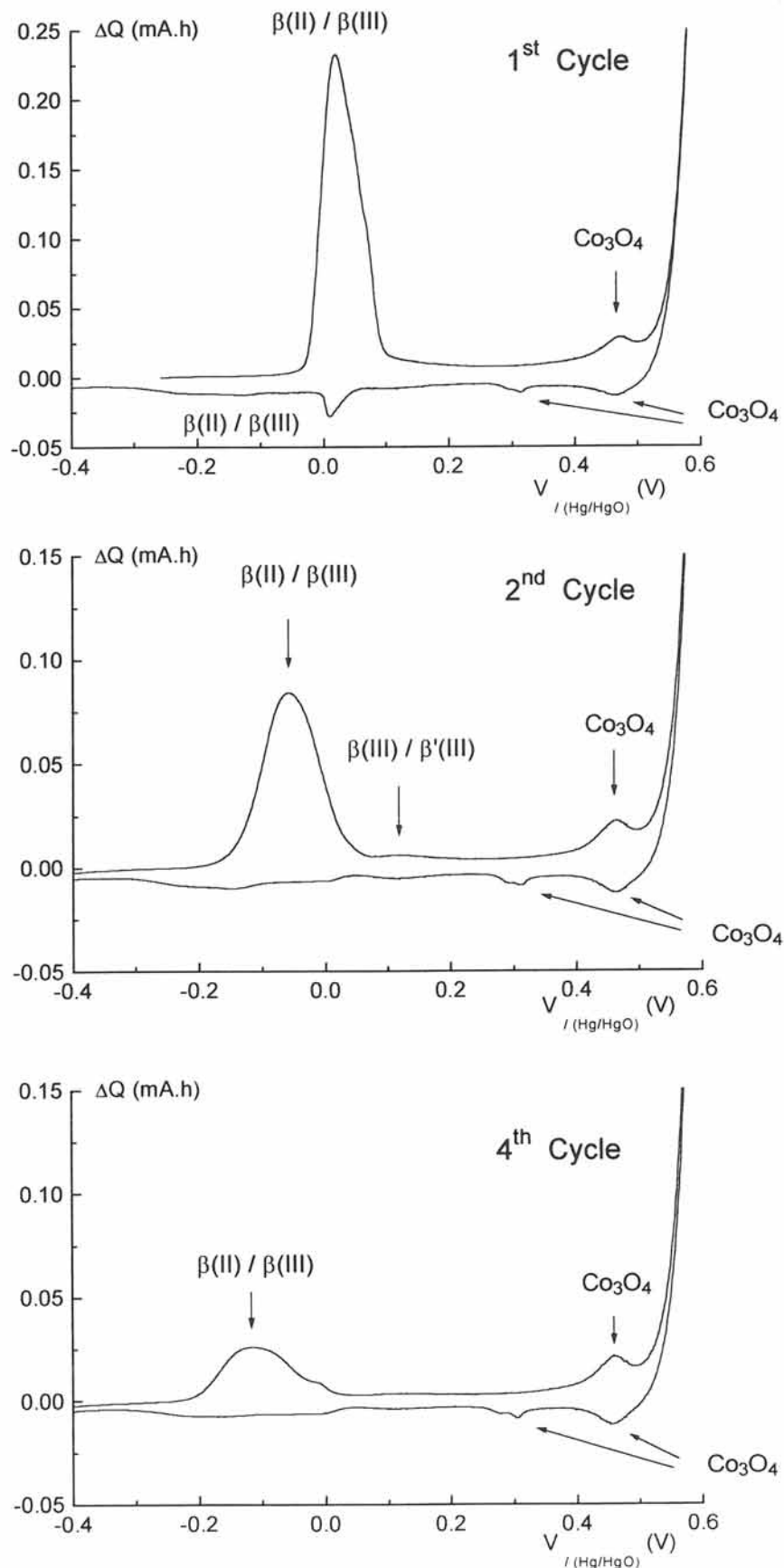


Fig. D-1

Courbes de voltamétrie cyclique, représentant la variation de la capacité enregistrée à chaque pas de 1.25 mV en fonction du potentiel mesuré par rapport à l'électrode de référence à oxyde mercurique (Hg/HgO) pour une vitesse de 113 mV.h^{-1} , obtenues pour un oxyde de cobalt de type Co_3O_4 après que ce dernier ait effectué quelques cycles à très bas potentiel entre -0.6 et -0.9 V / (Hg/HgO) pendant 3 jours.

La présence de la phase de type Co_3O_4 peut s'expliquer par la lenteur de la réaction de réduction de cette dernière. Cette réaction est d'autant plus lente que l'épaisseur de la couche de Co_3O_4 à réduire est importante. L'élargissement du pic correspondant à l'oxydation de la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ peut s'expliquer par la compétition qui existe entre la formation de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et l'oxyde Co_3O_4 lors de la réoxydation de l'hydroxyde $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ [2]. Le traitement électrochimique à bas potentiel de l'électrode favorise la formation de l'hydroxyde de cobalt mais à la réoxydation, une partie de Co_3O_4 se reforme. Cette technique permet donc une réduction de la quantité de la phase de type Co_3O_4 mais sans l'éliminer totalement. Par ailleurs, en réduisant le matériau en la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ partiellement soluble dans la potasse, le traitement à bas potentiel entraîne une redistribution du cobalt qui peut être préjudiciable au comportement de l'électrode.

IV-3) TRAITEMENT SURFACIQUE PAR $K_2B_4O_7$

Le tétraborate de potassium, $K_2B_4O_7 \cdot 7(H_2O)$, est un des matériaux utilisés par les fabricants d'accumulateurs pour stabiliser le cadmium métallique vis à vis de l'oxydation par l'oxygène de l'air. L'addition de cette phase permettant de stabiliser le cadmium métallique sans nuire aux performances électrochimiques, il pourrait en être de même pour l'oxyde de cobalt. Le tétraborate de potassium pourra, comme pour le cadmium métallique, former un revêtement de surface autour des grains de CoO et empêcher l'oxydation directe du cobalt par l'oxygène de l'air.

IV-3-1) PREPARATION DES MATERIAUX

Ce traitement a été effectué en plaçant 2 g d'oxyde de cobalt du type CoO en suspension dans 20 ml d'une solution aqueuse de borate de potassium, $K_2B_4O_7$, de concentration 25 g/l. Après une durée d'agitation relativement courte (20 minutes), cette solution est filtrée sans rinçage puis séchée à 50 °C de façon à obtenir un matériau que nous appellerons par la suite CoO boraté.

IV-3-2) CARACTERISATION PHYSICO - CHIMIQUE

IV-3-2-1) Etude par diffraction de rayon X

La Fig. D-2 représente les diagrammes de diffraction X du monoxyde de cobalt avant et après traitement par le tétraborate de potassium. Les diagrammes de diffraction X de l'oxyde de cobalt initial (Fig. D-2b) et de l'oxyde de cobalt boraté (Fig. D-2a) sont identiques.

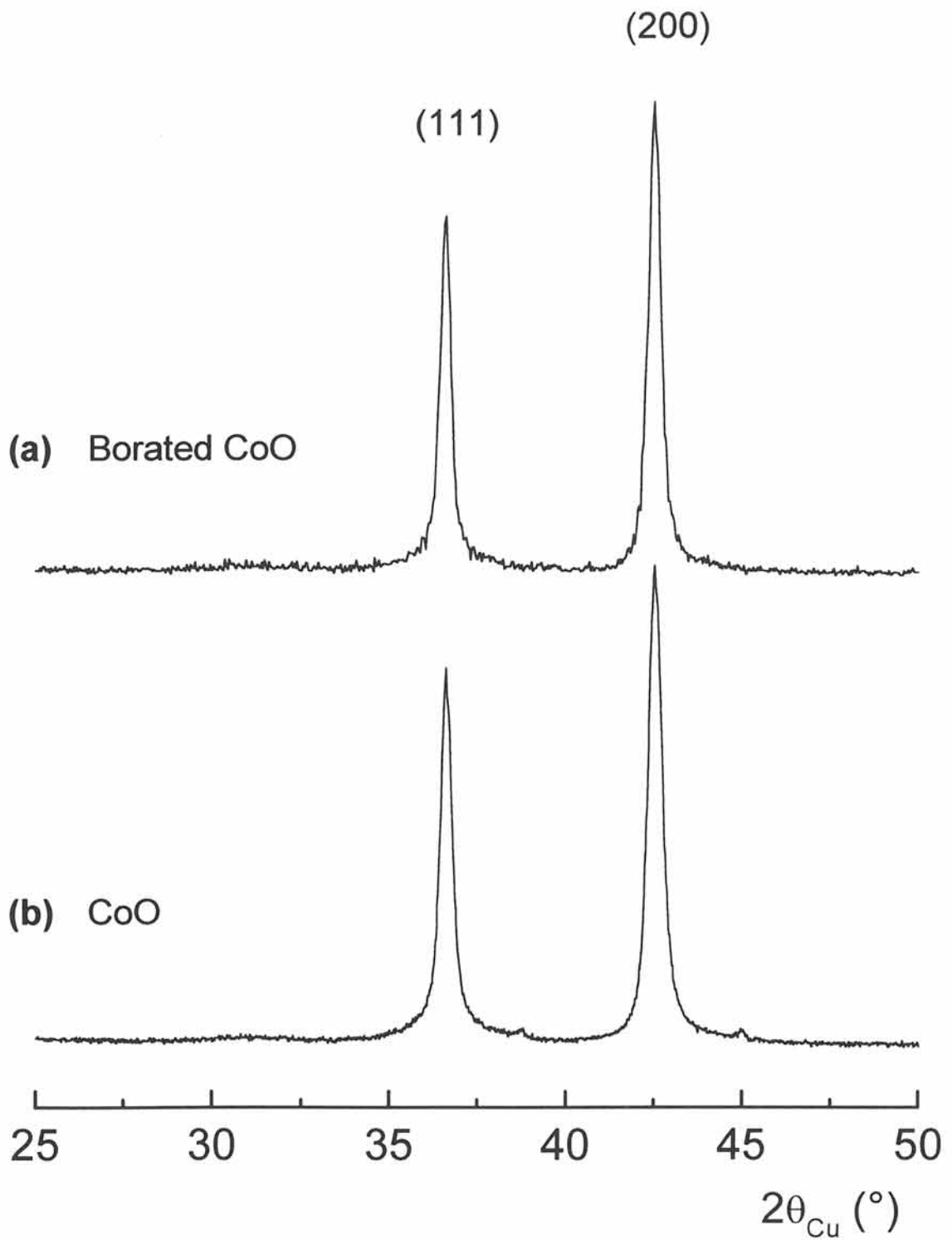


Fig. D-2 Diagrammes de diffraction X du monoxyde de cobalt du type CoO (b) et du monoxyde de cobalt après traitement surfacique par le tétraborate de potassium $K_2B_4O_7$ (CoO boraté) (a).

IV-3-2-2) Analyse chimique

Le dosage du cobalt et du bore a été effectué par spectroscopie d'émission atomique au Laboratoire d'Analyse Élémentaire du CNRS à Vernaison. Les pourcentages massiques du cobalt et du bore présent dans ces matériaux sont respectivement de 73 et de 0.38 %_{Mass.}, ce qui conduit à un rapport massique du bore sur le cobalt égal à 0.5 %_{B/Co}. Cette valeur, qui est reproductible pour les différents monoxydes de cobalt boratés synthétisés au cours de cette étude, confirme la présence du tétraborate de potassium autour des grains du monoxyde de cobalt.

A partir des pourcentages de cobalt et de bore, nous avons déterminé le pourcentage de CoO et de tétraborate de potassium K₂B₄O₇. Cette phase est constituée de 92.8 %_{Mass.} de CoO et de 2.1 %_{Mass.} de K₂B₄O₇. La masse manquante (5.1 %) peut être attribuée à l'eau absorbée dans le matériau.

IV-3-2-3) Etude de la stabilisation apportée par le traitement de surface par le tétraborate de potassium

a) Analyses thermogravimétriques

L'étude de la stabilisation du monoxyde de cobalt vis à vis de l'oxydation par l'oxygène de l'air a été réalisée en comparant les courbes d'analyses thermogravimétriques des oxydes de cobalt avant et après traitement par le tétraborate de potassium. Dans le cas de particules de très faibles tailles, l'oxydation du monoxyde de cobalt par l'oxygène peut être pyrophorique [6]. De façon à éviter une oxydation trop rapide de l'oxyde de cobalt, les deux analyses thermogravimétriques ont été effectuées sous courant d'air sec dans une nacelle en platine. De plus, l'étude de l'oxydation du monoxyde de cobalt, réalisée par M. Figlarz, a permis de mettre en évidence la température minimale permettant d'obtenir une oxydation totale du monoxyde de cobalt : cette réaction est totale dès 250 °C [6-8]. Cependant, le but de cette étude étant de protéger CoO vis à vis de l'oxydation par l'oxygène de l'air, l'étude thermogravimétrique a été effectuée sur un intervalle de température plus important (25 à 450 °C avec une rampe en température de 2 °C/minute).

La Fig. D-3 représente les courbes d'analyses thermogravimétriques des phases CoO et CoO boraté. L'allure générale de ces courbes, représentant la variation de masse en fonction de la température, est identique pour les deux oxydes de cobalt (CoO boraté et CoO non stabilisé). Lorsque la température augmente, la masse de l'échantillon décroît, atteint un minimum puis croît jusqu'à atteindre un palier. La perte de masse initiale peut être attribuée à la perte de l'eau absorbée. L'augmentation de la masse de l'échantillon avec la température est due à l'oxydation de CoO en Co_3O_4 , cette oxydation débutant vraisemblablement à une température proche du minimum de la perte de masse. Les diagrammes de diffraction X effectués sur les produits récupérés après traitement thermique jusqu'à 450°C du monoxyde de cobalt non stabilisé (Fig D-4b) et du monoxyde de cobalt boraté (fig. D-4a) confirment l'oxydation de CoO en Co_3O_4 .

Il faut toutefois remarquer que le gain de masse est sensiblement inférieur à la valeur théorique. En effet, pour le monoxyde de cobalt non stabilisé, le gain de masse observé n'est que de 5.8 % alors qu'il aurait dû être égal à 7.1 %. Il en est de même pour CoO boraté qui lors de l'oxydation en Co_3O_4 , subit un gain de masse égal à 5 %, au lieu de 7.1 %. De plus, en ce qui concerne la phase CoO boraté, la perte de masse initiale, attribuée à la perte de l'eau absorbée, est inférieure à la valeur calculée à la suite de l'analyse chimique. On peut donc penser que les deux phénomènes (perte de l'eau absorbée et oxydation de CoO en Co_3O_4) ne sont pas totalement séparés. L'oxydation pourrait débiter avant que la perte d'eau ne soit complète. L'existence de phénomènes non découplés conduit à fausser la détermination de perte de masse et la détermination du début de l'oxydation. De ce fait, nous ne nous intéresserons pas aux valeurs numériques mais à la comparaison de courbes obtenues avec des conditions expérimentales identiques.

Par ailleurs, comme l'a montré M. Figlarz, l'oxydation de CoO en Co_3O_4 peut avoir lieu à travers un processus monophasé dans le cas de particules de très faibles tailles. Ceci conduirait à un matériau de type spinelle et non-stœchiométrique en oxygène [6, 7]. Nos études réalisées sur l'oxydation du monoxyde de cobalt ont montré que cette oxydation s'effectuait essentiellement selon un processus biphasique. Cependant, la taille des particules d'oxyde de cobalt présentant une certaine dispersion, il n'est pas exclu que les deux phénomènes coexistent.

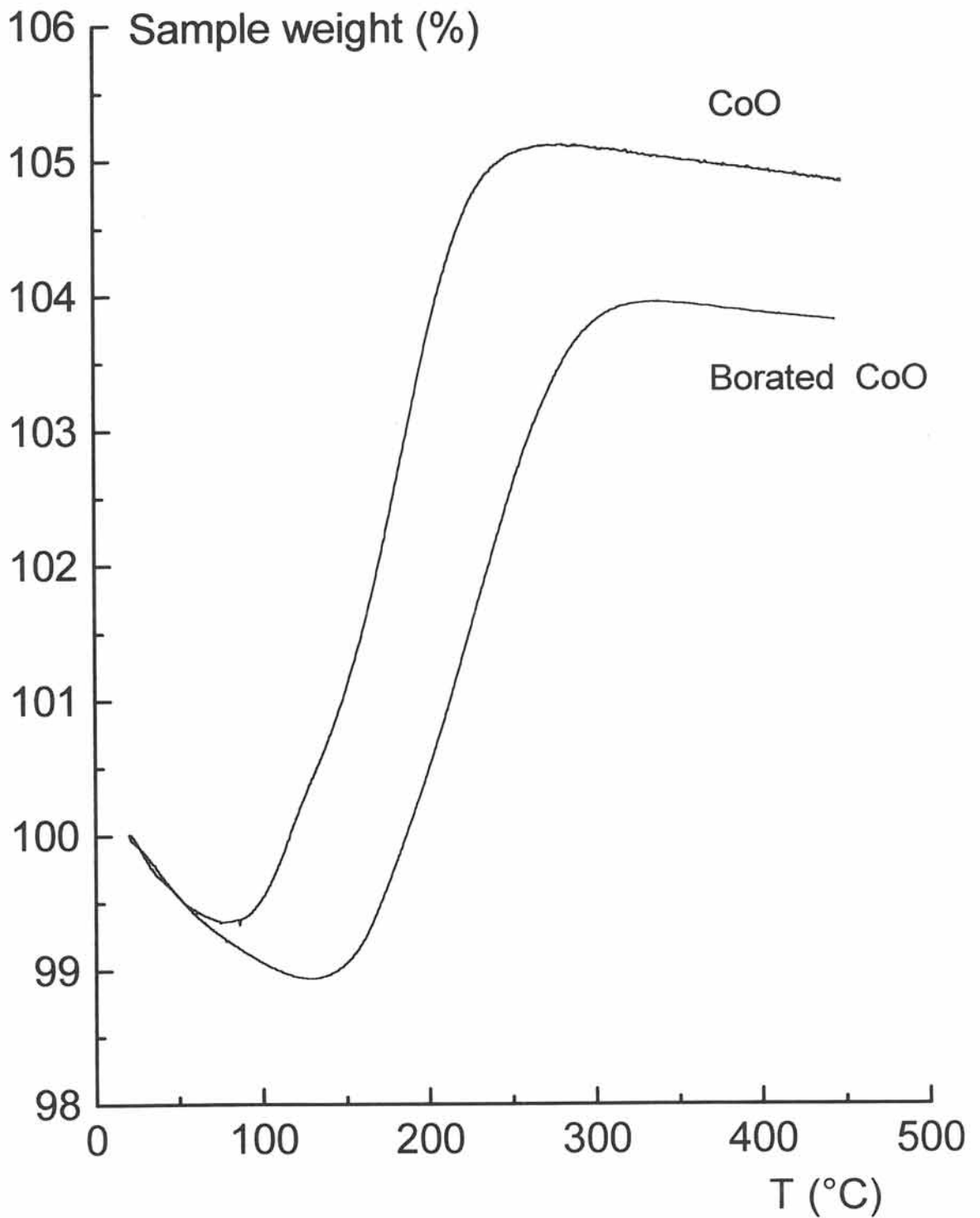


Fig. D-3 Courbes d'analyse thermogravimétrique du monoxyde de cobalt du type CoO et du monoxyde de cobalt après traitement par le tétraborate de potassium $K_2B_4O_7$ (CoO boraté).

(a) Co_3O_4 ex-CoO borated

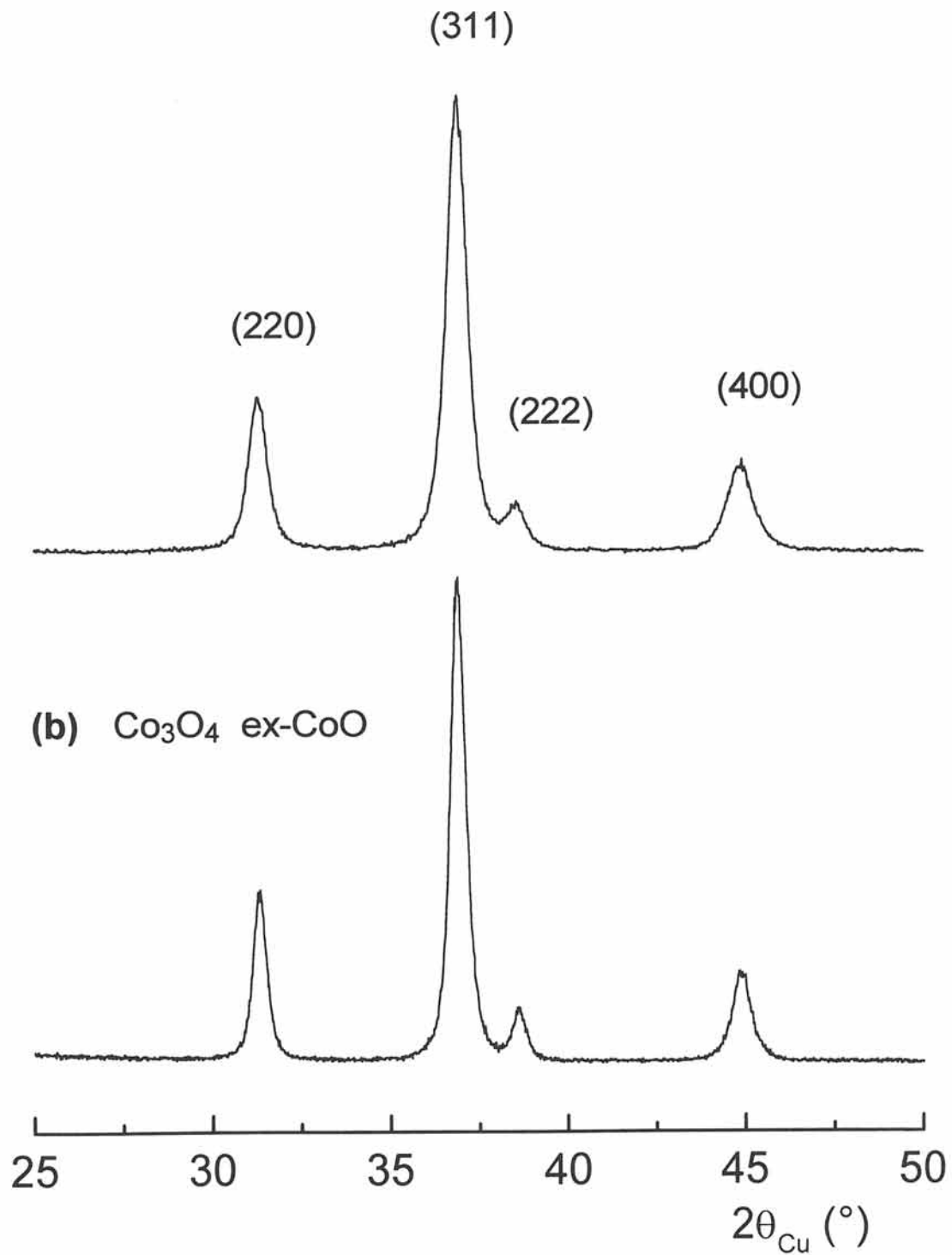


Fig. D-4 Diagrammes de diffraction X des matériaux récupérés après analyse thermogravimétrique jusqu'à 450 °C du monoxyde de cobalt (b) et du monoxyde de cobalt après traitement par le tétraborate de potassium (a).

Comme le montre la Fig. D-3, la présence même minime de tétraborate de potassium ($0.5 \%_{B/Co}$) suffit pour modifier les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cobalt. Le traitement de CoO par $K_2B_4O_7$ ne permet pas d'empêcher l'oxydation du monoxyde de cobalt, par contre ce traitement surfacique décale vers de plus hautes températures son initiation. En effet, l'oxydation de l'oxyde de cobalt boraté débute à une température plus élevée que celle de l'oxyde de cobalt non stabilisé : $120\text{ }^\circ\text{C}$ pour l'oxyde de cobalt boraté contre $80\text{ }^\circ\text{C}$ pour l'oxyde de cobalt non stabilisé. Cette différence de comportement laisse supposer que la pellicule de borate à la surface des grains de CoO doit limiter sa réactivité vis à vis de l'air ambiant.

b) Etude de l'hydrolyse du CoO boraté dans l'eau

L'étude du vieillissement de l'oxyde de cobalt boraté a été effectuée dans des conditions identiques à celles utilisées pour le monoxyde de cobalt non stabilisé. Le pH de la solution étant inférieur au pH de précipitation de l'hydroxyde de cobalt ($\text{pH} = 8$), seule l'oxydation directe de CoO en Co_3O_4 pourra éventuellement se produire.

Les diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse dans l'eau pendant 24 heures, 7 jours et pendant 14 jours sont représentés sur la Fig. D-5. Ces diffractogrammes mettent en évidence une oxydation progressive de CoO en Co_3O_4 . Après 24 heures, une faible quantité de Co_3O_4 a été formée à partir du monoxyde de cobalt boraté (Fig. D-5a). Après 7 jours, le diffractogramme montre une augmentation de la quantité de Co_3O_4 formée. Contrairement à l'oxyde de cobalt non stabilisé qui était complètement oxydé en 7 jours (Fig. C-5b), l'oxyde de cobalt boraté est encore présent sur le diffractogramme du matériau récupéré après l'hydrolyse d'une durée de 7 jours (Fig. D-5b). Cependant, la quantité de CoO présent sur ce diffractogramme est très faible. Après une durée de 14 jours, l'oxydation du monoxyde de cobalt boraté est totale (Fig. D-5c). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus à la suite de l'hydrolyse dans l'eau de l'oxyde de cobalt non stabilisé, la présence d'une très faible quantité de CoO après l'hydrolyse du monoxyde de cobalt boraté durant 7 jours n'étant pas significative.

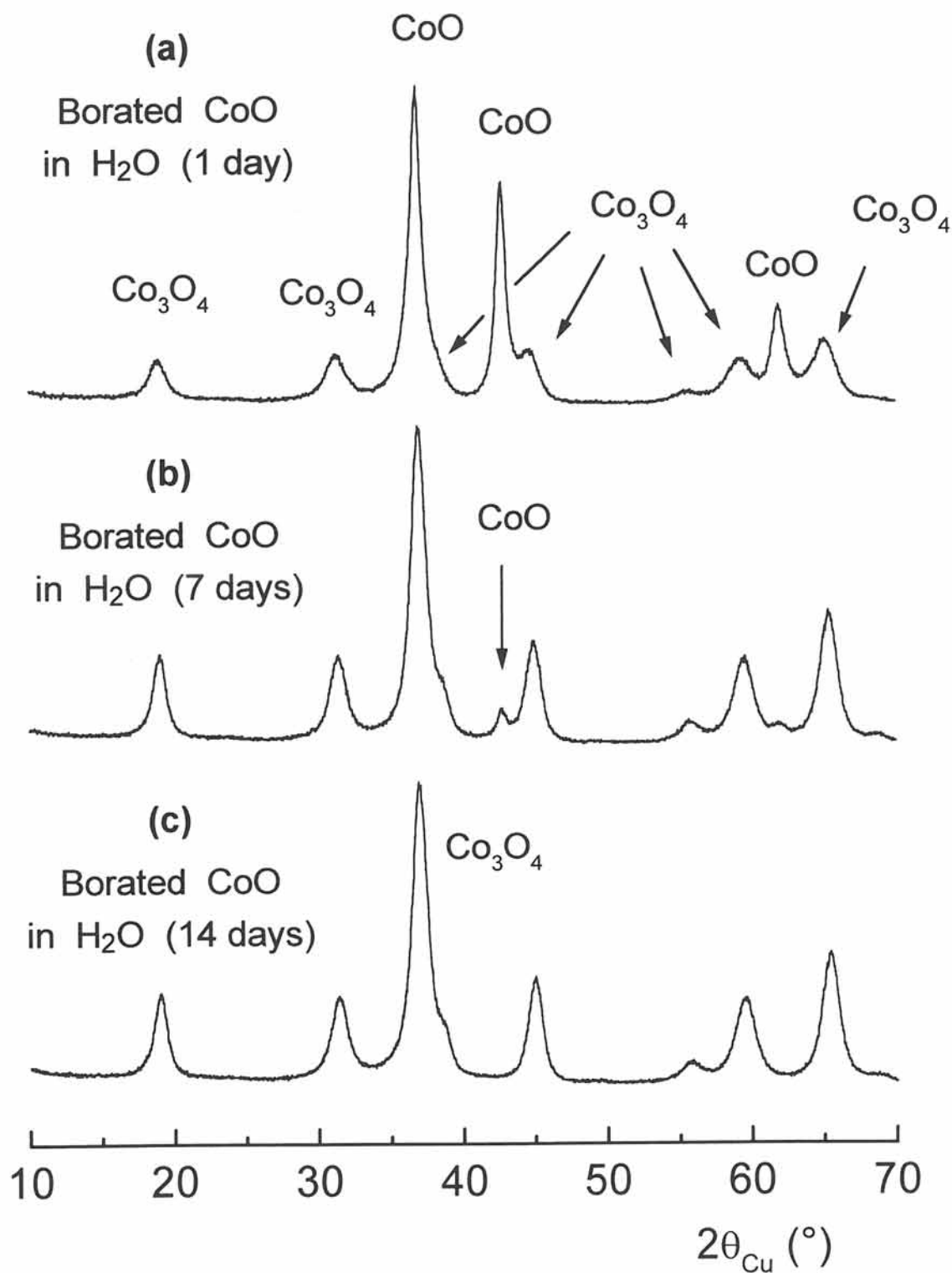


Fig. D-5 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par H_2O du CoO boraté pendant 24 heures (a), 7 jours (b) et pendant 14 jours (c).

L'analyse chimique du produit récupéré après 24 heures d'hydrolyse a été réalisée. Elle montre une diminution du taux de bore et donc du taux de borate de potassium. Après hydrolyse, le rapport du bore sur le cobalt est égal à 0.1 %_{B/Co} contre 0.5 %_{B/Co} initialement. Il semble donc que l'oxydation de l'oxyde de cobalt boraté soit précédée d'une dissolution du tétraborate de potassium dans la solution.

Le tétraborate étant soluble dans l'eau, cette phase ne permet pas de stabiliser efficacement le monoxyde de cobalt dans ces conditions. En effet, lors de l'immersion du CoO boraté dans l'eau, la couche de tétraborate étant éliminée, le monoxyde de cobalt boraté peut réagir comme le monoxyde de cobalt non stabilisé. Ces résultats ne permettent donc pas de confirmer la plus faible réactivité du monoxyde de cobalt boraté vis à vis de l'oxydation. Par contre, ils montrent que la stabilisation du monoxyde de cobalt par le tétraborate de potassium ne peut se faire en atmosphère très humide. Le monoxyde de cobalt peut néanmoins être stabilisé par ce revêtement de surface s'il est conservé sous forme de poudre en atmosphère sèche, ce qui est le cas dans l'application réelle.

c) Etude de l'hydrolyse du CoO boraté dans KOH

Le monoxyde de cobalt devant être utilisé en tant qu'additif conducteur électronique dans l'électrode positive de batteries nickel-cadmium, la stabilisation du monoxyde de cobalt doit permettre l'obtention de l'oxyhydroxyde de cobalt. La dissolution de la phase de type $K_2B_4O_7$ dans la potasse demeure donc indispensable à la formation de la phase électrochimiquement active, cette dernière étant formée après une étape de dissolution de CoO suivie d'une reprecipitation sous la forme d'un hydroxyde de cobalt du type $\beta(II)\text{-Co(OH)}_2$.

La Fig. D-6, représentant les diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse du monoxyde de cobalt boraté dans KOH, montre les deux étapes qui permettent l'obtention de la phase conductrice à partir de l'oxyde de cobalt boraté. Ces étapes sont identiques à celles déterminées lors de l'étude de l'hydrolyse du monoxyde de cobalt non stabilisé. Après dissolution du tétraborate de potassium dans la potasse, l'oxyde de cobalt est hydrolysé en la phase du type $\beta(II)\text{-Co(OH)}_2$ puis cette dernière est oxydée en la phase du type $\beta(III)\text{-CoOOH}$. La durée de l'hydrolyse du

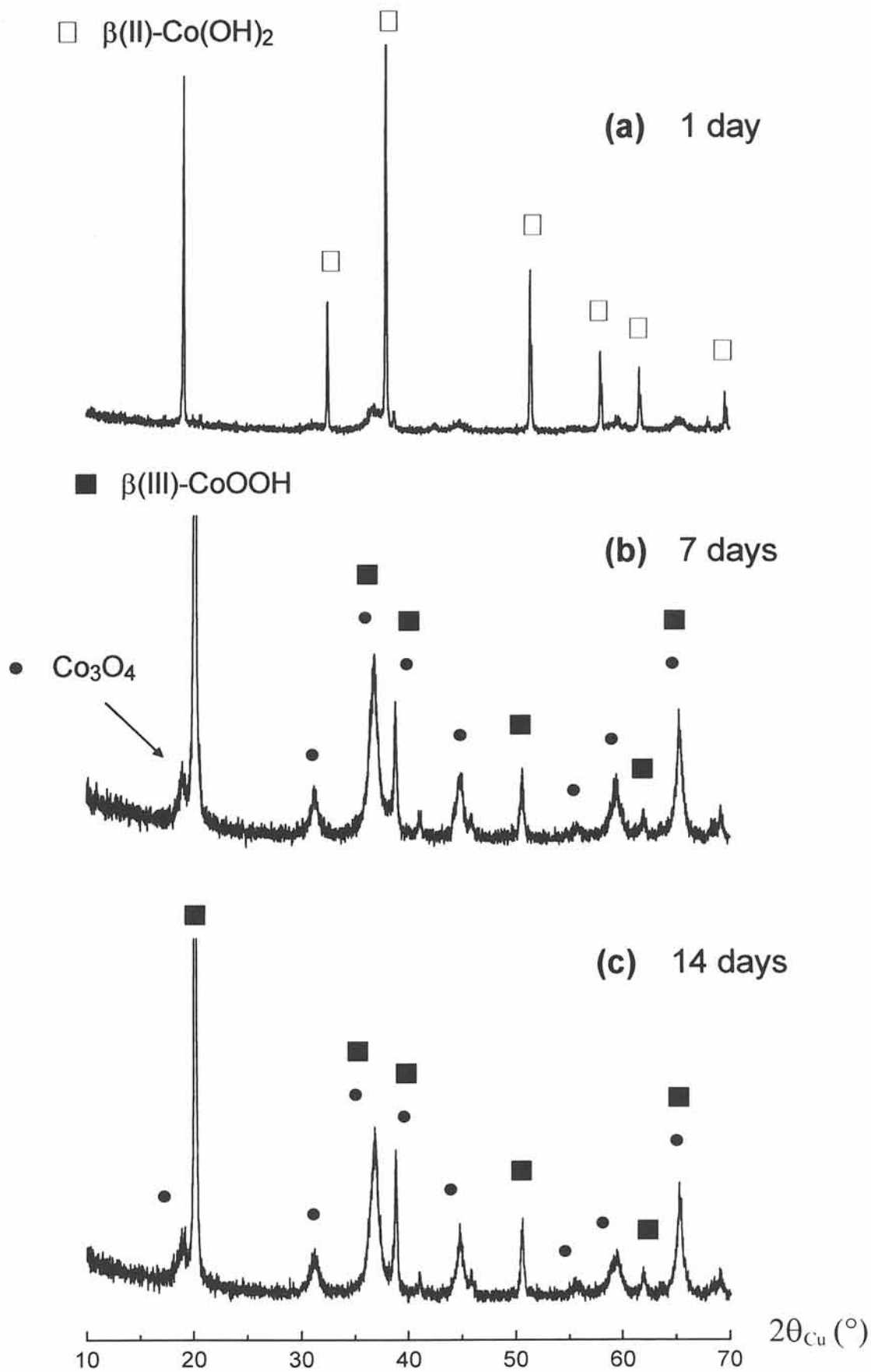


Fig. D-6 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par KOH (5 M) du monoxyde de cobalt boraté pendant 24 heures (a), 7 jours (b) et pendant 14 jours (c). Les pics de diffraction X des phases $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$, $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et Co_3O_4 sont respectivement repérés par les symboles \square , \blacksquare et \bullet .

monoxyde de cobalt boraté est identique à celle de la phase non stabilisée puisque l'hydroxyde $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ est obtenu en 24 heures. Par contre, la durée nécessaire pour oxyder la totalité de l'hydroxyde en l'oxyhydroxyde de cobalt est beaucoup plus courte à partir du monoxyde de cobalt boraté : 7 jours pour CoO boraté contre 28 jours pour le monoxyde de cobalt non stabilisé. Cependant, les diagrammes de diffraction X des phases récupérées après une hydrolyse d'une durée de 7 et de 14 jours montrent la présence d'une quantité non négligeable de la phase passivante du type Co_3O_4 . Apparemment, la présence de cette phase ne perturbe pas l'oxydation de l'hydroxyde de cobalt en l'oxyhydroxyde conducteur. Le tétraborate permet de stabiliser le monoxyde de cobalt vis à vis de l'oxydation par l'oxygène de l'air mais cette phase n'est efficace qu'en atmosphère sèche. En effet, après dissolution du tétraborate de potassium, Co_3O_4 peut être formé à partir de la phase de type CoO ou, comme l'affirment C.Q. Cui et W.K. Behl, à partir de l'hydroxyde de cobalt [9, 10]. Le tétraborate de potassium, en retardant la formation de la phase passivante permet l'obtention d'une manière plus aisée de l'oxyhydroxyde de cobalt, ce qui permet d'envisager l'utilisation du CoO boraté en tant qu'additif conducteur électronique.

IV-3-2-4) Etude du comportement électrochimique du CoO boraté

Le monoxyde de cobalt boraté a été utilisé comme conducteur électronique ajouté à l'hydroxyde de nickel dans l'électrode positive de batteries nickel-cadmium. De façon à permettre une meilleure comparaison du comportement électrochimique de cette phase avec celui de la phase non stabilisée, le mode opératoire utilisé pour l'étude du monoxyde de cobalt non stabilisé a été conservé (§-III-3-3). L'électrode positive, constituée d'hydroxyde de nickel, de 12.5 %_{Mass.} de nickel métallique et d'un pourcentage variable de monoxyde de cobalt (5, 7.5 ou 10 %_{Co/ β}), a été placée dans une solution de potasse, de concentration 5 M, 24 heures avant le début du cyclage. Ce dernier a été effectué en mode galvanostatique au régime C/5.

La Fig. D-7 représente l'évolution de la capacité, exprimée sous la forme du nombre d'électron échangé par atome de nickel, en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel du type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec addition de 5, 7.5 ou 10 % $_{\text{Co}/\beta}$ de monoxyde de cobalt boraté.

Avec un taux de 5 % $_{\text{Co}/\beta}$ (pourcentage exprimé en cobalt métallique par rapport à l'hydroxyde de nickel $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$), les capacités récupérées sont plus faibles que celles obtenues avec l'oxyde de cobalt non stabilisé (Fig. C-11). En effet, l'utilisation de 5 % $_{\text{Co}/\beta}$ de monoxyde de cobalt boraté permet la récupération de 0.8 électron par atome de nickel contre 0.9 à 1 électron par atome de nickel pour la phase non stabilisée. Lorsque le taux de phase conductrice est augmenté, la capacité augmente également mais sans atteindre la valeur maximale permise par le cyclage de l'hydroxyde de nickel. Avec des taux de monoxyde de cobalt boraté égaux à 7.5 et 10 % $_{\text{Co}/\beta}$, 0.85 et 0.9 électron peuvent respectivement être récupéré par atome de nickel.

Une hypothèse peut être envisagée pour expliquer les capacités plus faibles obtenues avec l'ajout de CoO boraté. La présence du tétraborate de potassium autour des grains du monoxyde de cobalt pourrait rendre plus difficile la dissolution de cette phase dans la potasse. Les performances électrochimiques de l'électrode positive contenant cet additif conducteur sont fortement liées à la dissolution du monoxyde de cobalt et à la réprécipitation de ce dernier autour des grains de l'hydroxyde de nickel. La dissolution de cette phase cobaltée permet essentiellement la formation d'un film conducteur homogène autour des grains de l'hydroxyde de nickel avec un taux d'additif conducteur relativement faible. La diminution de la solubilité du monoxyde de cobalt ou la diminution de la vitesse de dissolution de cette phase dans la potasse expliquerait la nécessité d'augmenter le taux d'additif conducteur. En effet, si la vitesse de dissolution de CoO était plus faible, la distribution de $\text{Co}(\text{OH})_2$ pourrait être modifiée, entraînant ainsi une efficacité plus faible de cette phase cobaltée. Les performances électrochimiques des électrodes de nickel contenant cette phase boratée sont d'ailleurs similaires à celles obtenues avec l'oxyhydroxyde de cobalt étudié au cours des chapitres précédents, ce dernier étant très peu soluble dans la potasse.

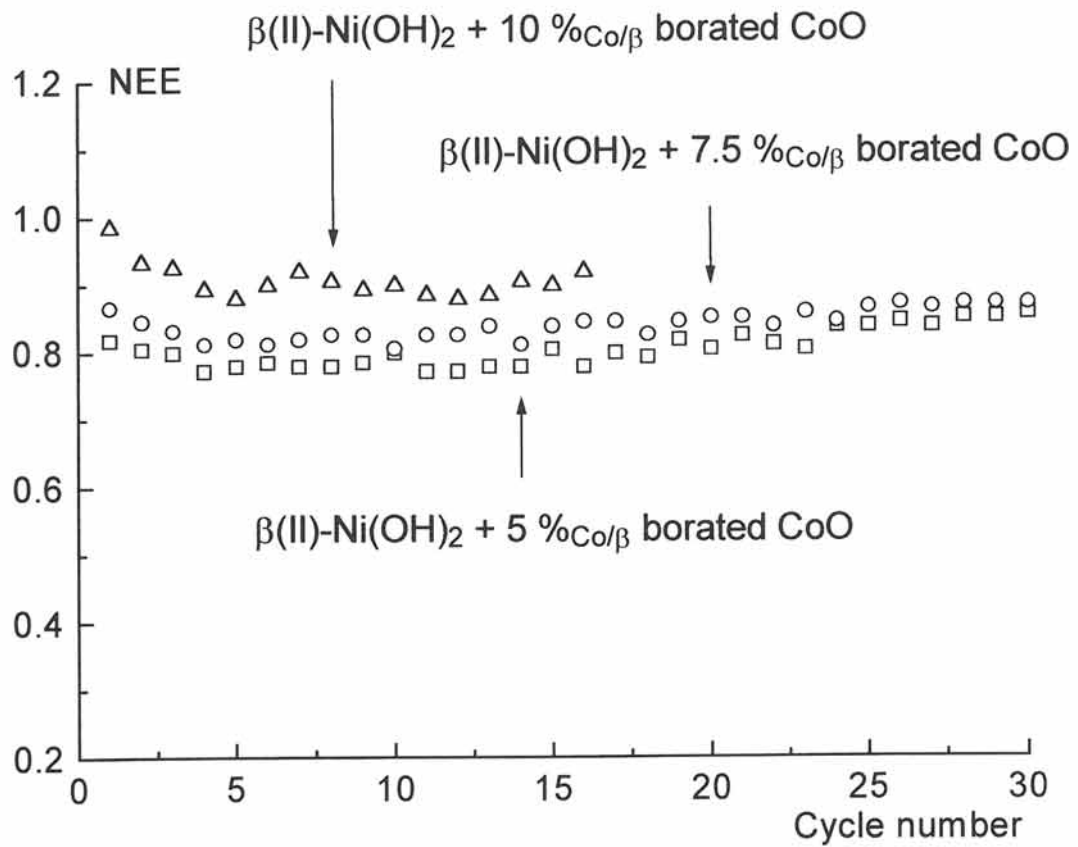


Fig. D-7 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel du type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec addition de monoxyde de cobalt boraté aux taux de 5, 7.5 et 10% $_{\text{Co}/\beta}$.

Les diagrammes de diffraction X du matériau d'électrode contenant la phase boratée ne sont pas représentés car ils sont identiques à ceux des électrodes contenant le monoxyde de cobalt non stabilisé (Fig. C-13) : ils montrent la présence de l'oxyhydroxyde conducteur $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$.

Enfin, l'épaisseur de la phase boratée entourant le monoxyde de cobalt est un paramètre difficilement contrôlable. Les différents monoxydes de cobalt boratés peuvent donc présenter un taux variable de phase stabilisante ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Cela permettrait d'expliquer la très grande dispersion des capacités obtenues avec les différents monoxydes de cobalt boratés synthétisés au cours de cette étude. La Fig. D-8, qui représente le nombre d'électron échangé par atome de nickel en fonction du nombre de cycle pour des électrodes réalisées avec différents monoxydes de cobalt boratés, montre cette très grande dispersion des résultats. En effet, les capacités évoluent de la valeur correspondant à une électrode réalisée sans monoxyde de cobalt (0,7 électrons par atome de nickel) à la valeur correspondant à une électrode réalisée avec un excès de monoxyde de cobalt boraté (1 électron par atome de nickel).

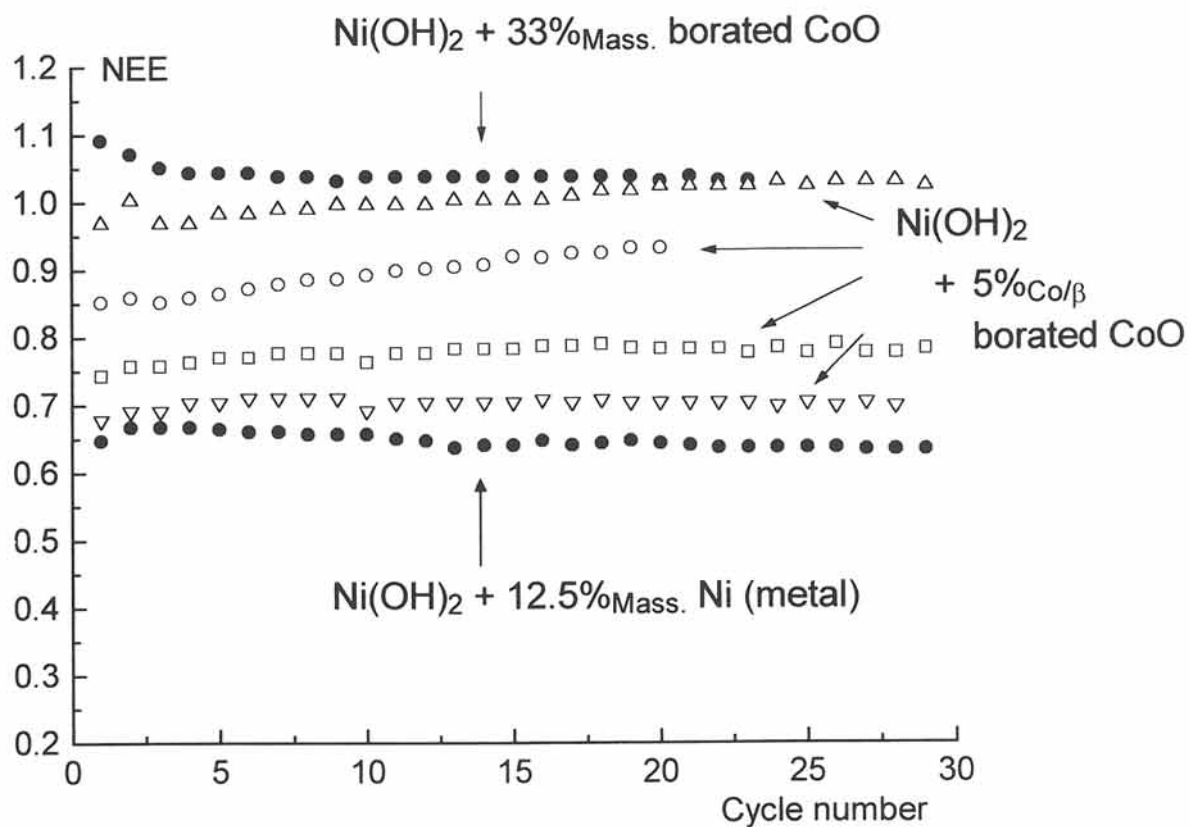


Fig. D-8 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel du type $\beta(\text{II})\text{-Ni(OH)}_2$ avec addition de monoxyde de cobalt boraté issus de synthèses différentes à un taux de $5\%_{\text{Co}/\beta}$.

IV-4) TRAITEMENT SURFACIQUE PAR UN OXYDE DE NICKEL

La seconde technique utilisée pour stabiliser le monoxyde de nickel consiste à former une couche de NiO ou d'un oxyde mixte du type $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}$ autour des grains de la phase du type CoO. Le monoxyde de nickel étant stable vis à vis de l'oxygène de l'air, l'oxydation du cœur du grain, constitué de monoxyde de cobalt, sera alors difficile.

IV-4-1) PREPARATION DES MATERIAUX

Une solution aqueuse de NiSO_4 (10 %_{Ni/Co} (pourcentage exprimé en nickel métallique par rapport au cobalt métallique contenu dans CoO)) contenant des particules de CoO en suspension est ajoutée à une solution de soude en excès. La précipitation du sulfate de nickel dans la soude conduira à la formation de l'hydroxyde de nickel directement autour des grains du monoxyde de cobalt [11]. Après avoir été filtré et rincé par centrifugation, ce mélange, obtenu en faible quantité (environ 2 g), a subi une déshydratation à 400° C sous vide pendant 5 heures afin d'obtenir le matériau final. La déshydratation de l'hydroxyde de nickel conduisant à la formation d'une phase du type NiO, ce matériau sera nommé CoO (NiO) dans la suite de cette discussion.

IV-4-2) CARACTERISATION PHYSICO - CHIMIQUE

IV-4-2-1) Analyse chimique

L'analyse chimique du taux de nickel et de cobalt présent dans la phase du type CoO (NiO) a été réalisée. Les pourcentages massiques du cobalt et du nickel présent dans ce matériau sont respectivement de 66 % et 4.7 %_{Mass.}, ce qui conduit à un rapport massique du nickel sur le cobalt égal à 7.1 %_{Ni/Co}.

IV-4-2-2) Etude par diffraction des rayons X

La Fig. D-9 représente les diagrammes de diffraction X du monoxyde de cobalt avant et après stabilisation par le monoxyde de nickel. Le diffractogramme de la phase CoO (NiO) a été obtenu avec un temps de pause optimisé de façon à obtenir un diagramme de diffraction X de bonne qualité. En effet, le temps d'acquisition habituellement de 5 à 10 secondes par pas de 0.02° en 2θ , a été porté à 60 secondes.

Comme le montre la Fig. D-9a, les pics de diffraction X de la phase CoO (NiO) sont similaires à ceux de la phase CoO. Le diffractogramme de la phase récupérée après traitement surfacique du monoxyde de cobalt par un oxyde de nickel ne permet donc pas de mettre en évidence les pics de diffraction X correspondant au monoxyde de nickel.

L'analyse chimique ayant montré la présence d'une quantité non négligeable de nickel dans le matériau, une phase nickelée est forcément présente dans le matériau. L'absence des pics de diffraction X correspondant au monoxyde de nickel peut s'expliquer par la formation, autour des grains du monoxyde de cobalt, d'un film d'oxyde de nickel de très faible épaisseur. Avec des cristallites suffisamment petits, cette phase peut en effet ne pas être visible par diffraction X.

La seconde hypothèse qui peut être envisagée est la formation d'un oxyde mixte du type $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}$ en bordure du grain du monoxyde de cobalt. Les pics de diffraction X très légèrement dissymétriques de la phase du type CoO (NiO) diffèrent de ceux du monoxyde de cobalt initial. Il se pourrait donc que la déshydratation de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ conduise à la formation en surface d'un oxyde mixte contenant du cobalt et du nickel, le cœur du grain étant constitué de la phase initiale, c'est à dire de CoO. La température à laquelle a été synthétisée ce matériau (déshydratation de l'hydroxyde de nickel à 400°C) permet d'envisager l'existence d'un tel matériau.

Enfin, ce diagramme de diffraction X révèle la présence d'une infime quantité de Co_3O_4 aussi bien sur le diffractogramme de la phase du type CoO (NiO) que sur celui du monoxyde de cobalt non stabilisé. Cette phase étant présente en très faible quantité sur ces deux diffractogrammes, l'influence de ce traitement sur l'augmentation ou non de la quantité de Co_3O_4 est difficile à évaluer. Cependant, la synthèse de ce matériau

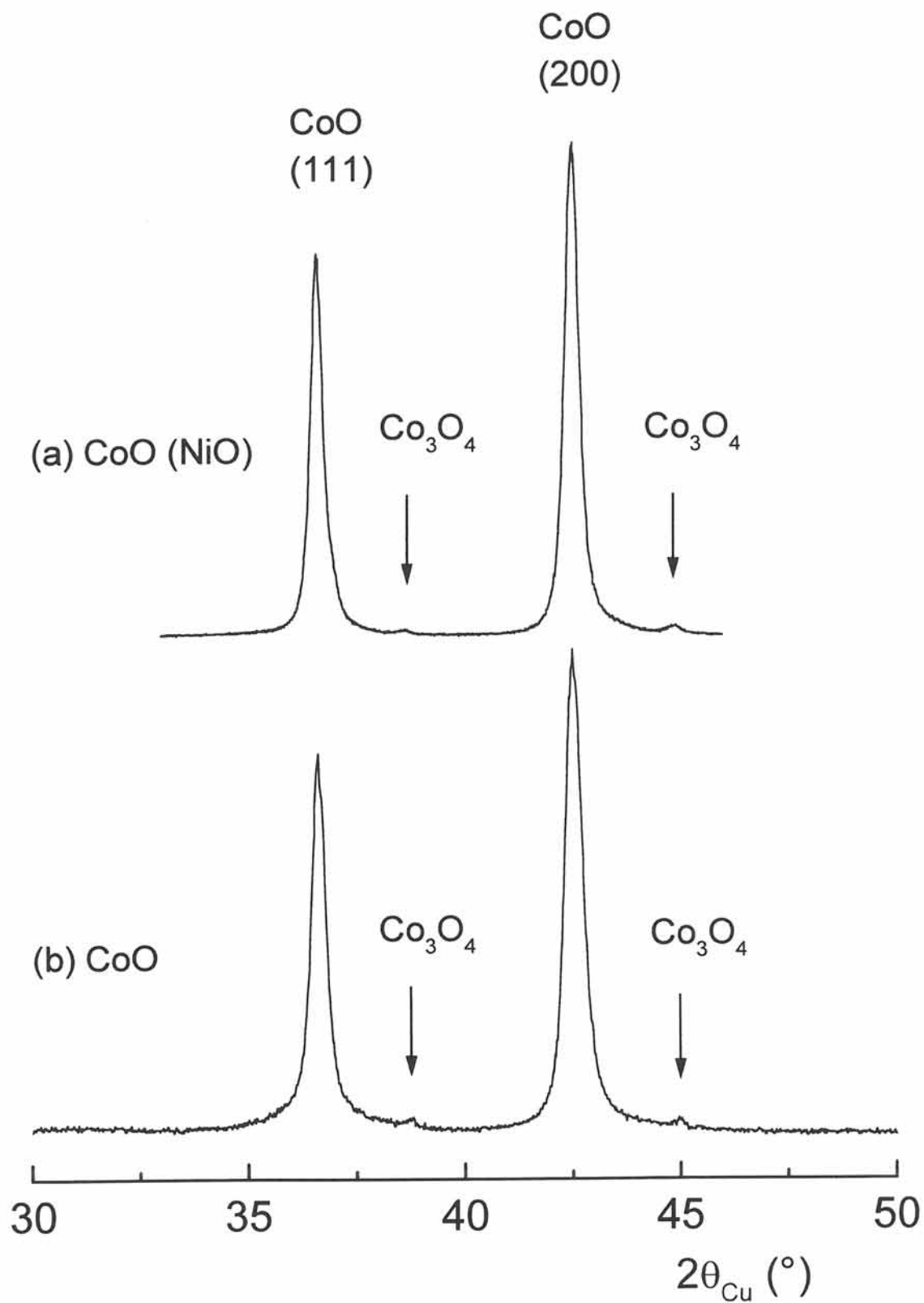


Fig. D-9 Diagrammes de diffraction X du monoxyde de cobalt initial (b) et du monoxyde de cobalt après traitement par un oxyde de nickel (CoO (NiO)) (a).

(CoO (NiO)) nécessitant un bref passage de CoO en milieu aqueux (5-10 minutes), il n'est pas impossible que le taux de phase passivante ait légèrement augmenté.

IV-4-2-3) Etude de la stabilisation apportée par ce traitement de surface

a) Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique, effectuée sous courant d'air, a été réalisée en utilisant les conditions expérimentales décrites au chapitre IV-3-2-3-a. Les courbes résultantes de l'analyse thermogravimétrique des phases de type CoO et CoO (NiO) sont représentées sur la Fig. D-10. L'évolution de la courbe de CoO (NiO) est identique à celle décrite pour le monoxyde de cobalt non stabilisé : la perte de l'eau absorbée est suivie de l'oxydation du monoxyde de cobalt en la phase de type Co_3O_4 .

La Fig. D-11 représente les diagrammes de diffraction X des matériaux récupérés après l'analyse thermogravimétrique effectuée sur les phases de type CoO et CoO (NiO) jusqu'à 450 °C. D'une manière générale, cette figure permet de confirmer, pour les deux monoxydes de cobalt, l'oxydation de la phase de type CoO en la phase de type Co_3O_4 . En ce qui concerne le diffractogramme de la phase de type CoO (NiO), un des pics de diffraction X correspond à la raie (200) du monoxyde de nickel, les autres pouvant être attribués à la phase de type Co_3O_4 . Cette phase cobaltée pourrait également contenir une certaine proportion d'ions nickel. En effet, deux spinelles mixtes contenant du nickel et du cobalt existent. Ces phases (NiCo_2O_4 et $\text{Co}_{1,29}\text{Ni}_{1,71}\text{O}_4$) possèdent une structure très voisine de celle de Co_3O_4 (structure spinelle de type MgAl_2O_4 (S.G. $\text{Fd}3\text{m}$)) avec des paramètres cristallins très proches : les paramètres cristallins a_{cub} des trois phases Co_3O_4 , NiCo_2O_4 et $\text{Co}_{1,29}\text{Ni}_{1,71}\text{O}_4$ sont respectivement égaux à 8.08 Å, 8.11 Å et 8.14 Å. Du fait de paramètres cristallins peu différents, les diagrammes de diffraction X des spinelles mixtes ne peuvent être différenciés de celui de la phase Co_3O_4 . La présence d'un spinelle mixte ne peut donc être vérifiée. Par contre, la présence du monoxyde de nickel sur ce diffractogramme permet de confirmer la présence d'une phase nickelée (NiO ou oxyde mixte $\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}$) dans le matériau initial.

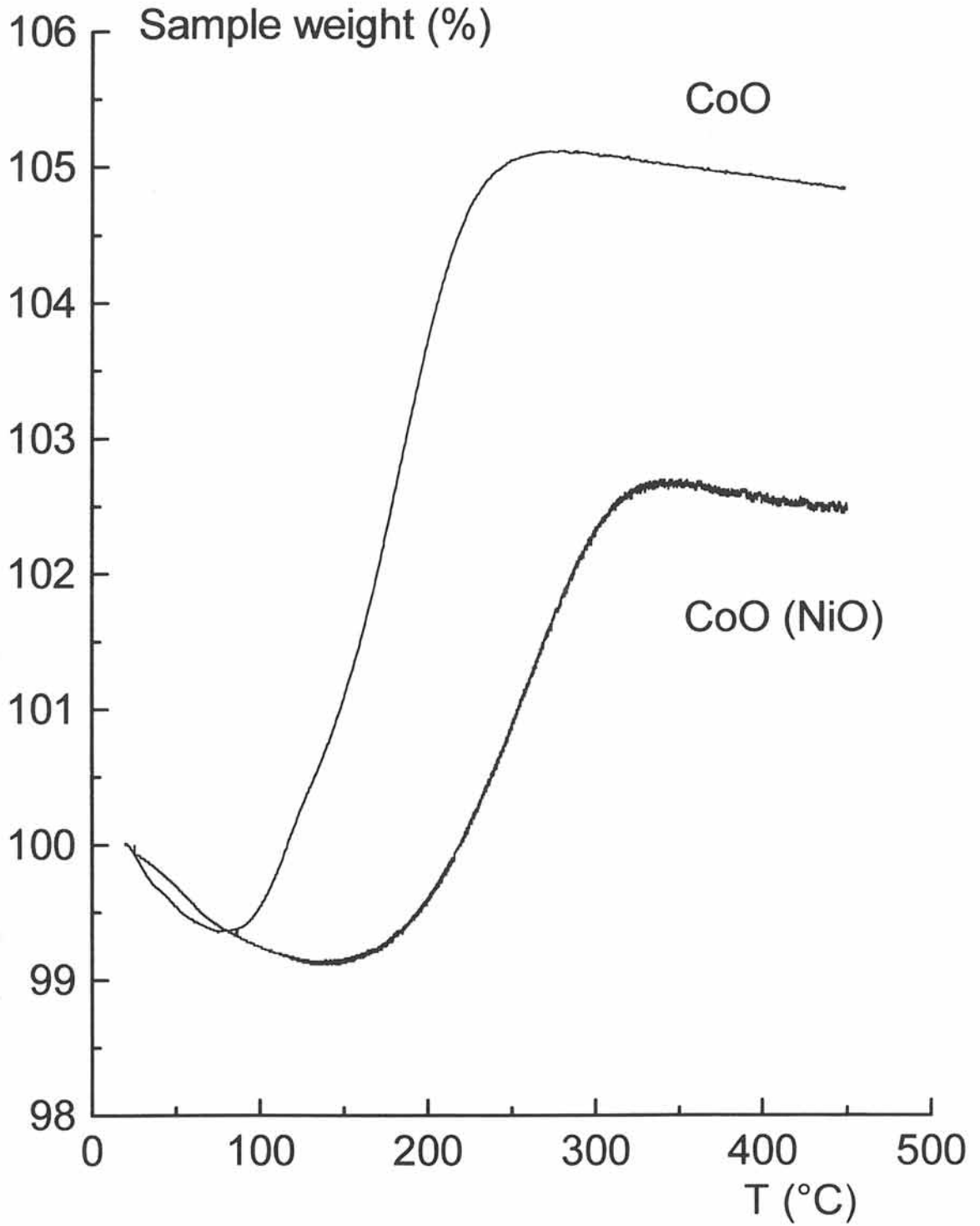


Fig. D-10 Courbes d'analyse thermogravimétrique du monoxyde de cobalt du type CoO et du monoxyde de cobalt après traitement par un oxyde de nickel (CoO (NiO)).

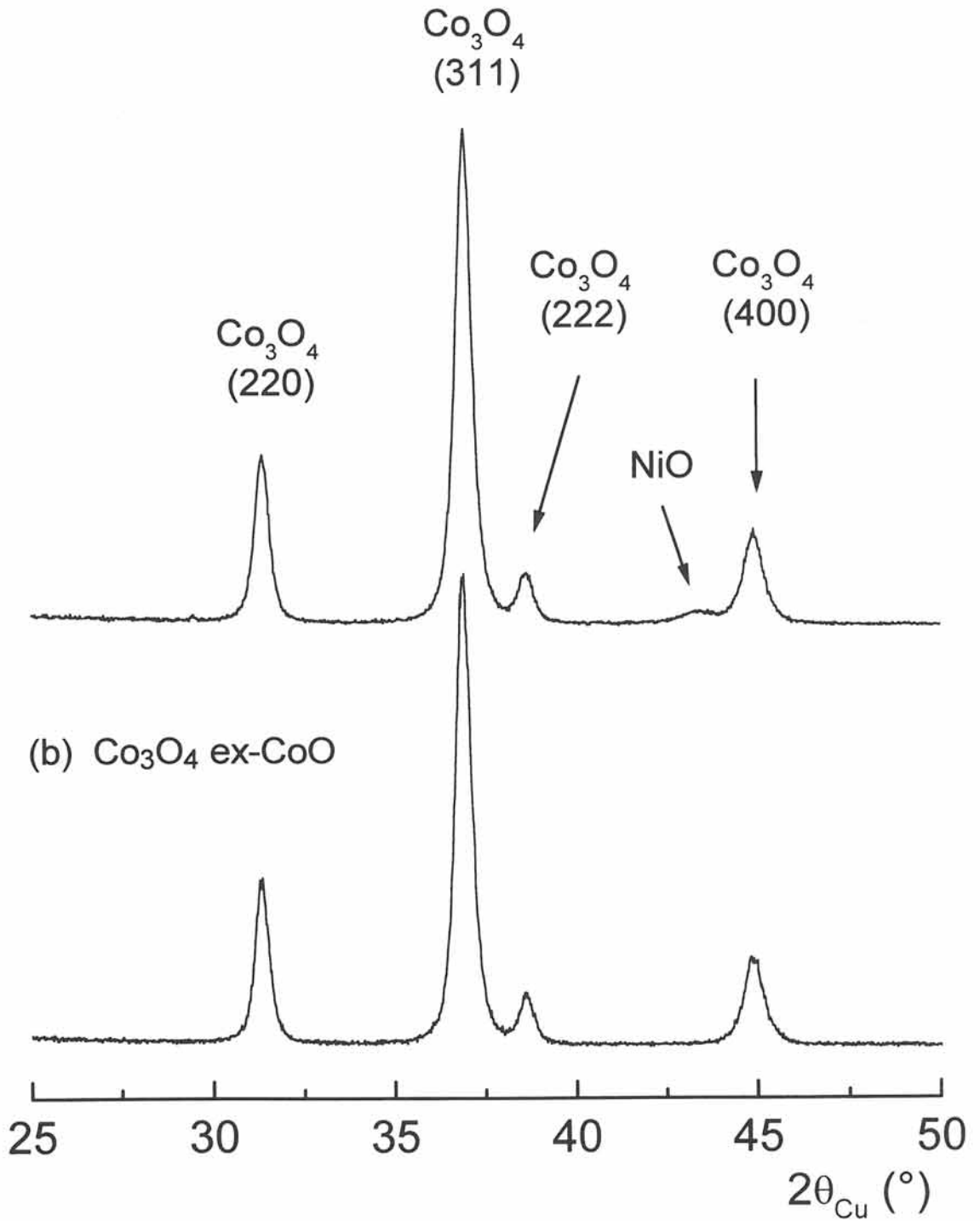
(a) Co_3O_4 ex-CoO (NiO)

Fig. D-11 Diagrammes de diffraction X des matériaux récupérés après l'analyse thermogravimétrique effectuée jusqu'à 450 °C sur le monoxyde de cobalt du type CoO (NiO) (a) et sur le monoxyde de cobalt non stabilisé (b).

Un phénomène identique à celui observé lors de l'oxydation du monoxyde de cobalt non stabilisé ou lors de l'oxydation de la phase de type CoO boraté peut être observé pour la phase de type CoO (NiO) : le gain de masse expérimental observé sur la courbe d'analyse thermogravimétrique (3.6 %) est inférieur au gain de masse théorique calculé en tenant compte de la présence de la phase nickelée (6.7 %). Les arguments utilisés pour les phases du type CoO et CoO boraté (§-IV-3-2-3-a) peuvent être de nouveau évoqués pour expliquer le plus faible gain de masse observé lors de l'analyse thermogravimétrique de la phase CoO (NiO). L'oxydation du monoxyde de cobalt pourrait débiter avant que la perte d'eau ne soit complète. L'oxydation de CoO pourrait également conduire à une phase de type Co_3O_4 déficitaire en oxygène expliquant ainsi le gain de masse plus faible.

Enfin, par rapport à l'oxyde de cobalt non stabilisé, le minimum de la perte de masse est situé à une température plus élevée : 140°C pour CoO (NiO) contre 80°C pour le monoxyde de cobalt non stabilisé. Le début de l'oxydation de CoO (NiO), qui se situe à une valeur proche du minimum de la courbe, a lieu à une température plus élevée. De plus, la pente correspondant à l'oxydation de CoO (NiO) en Co_3O_4 est plus faible par rapport à celle qui correspond à l'oxydation de la phase non stabilisé. Cette analyse thermique permet donc de confirmer l'influence positive du traitement surfacique par un oxyde de nickel sur la stabilité du monoxyde de cobalt.

b) Etude de l'hydrolyse de la phase du type CoO (NiO) dans l'eau

Les diagrammes de diffraction X des matériaux récupérés après hydrolyse dans l'eau de la phase CoO (NiO) sont représentés sur la Fig. D-12. Le diagramme de diffraction X du matériau récupéré après 1 jour de réaction n'est pas représenté car il est identique aux diffractogrammes représentés sur la Fig. D-12.

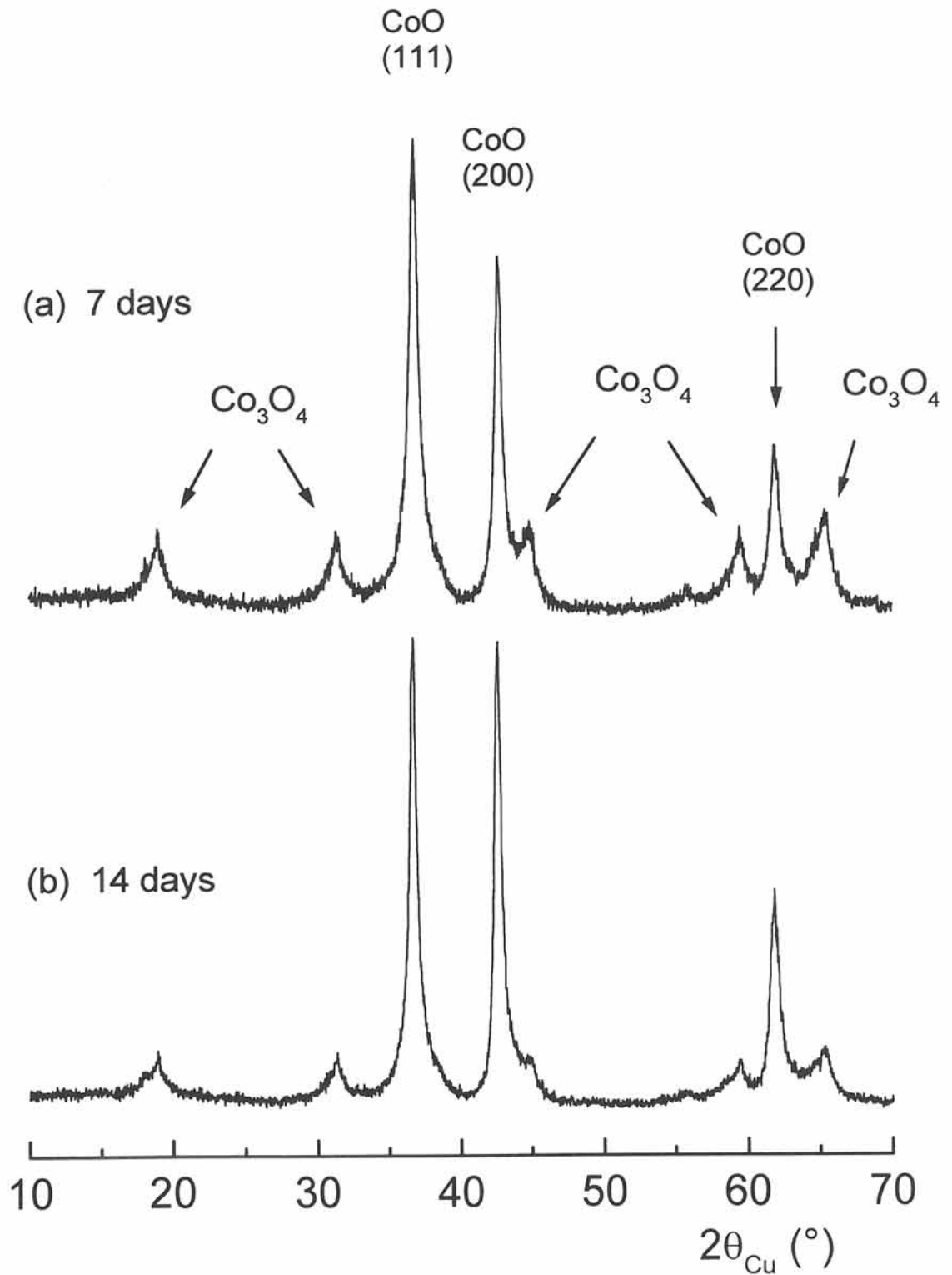


Fig. D-12 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par H_2O du monoxyde de cobalt du type CoO (NiO) pendant 7 jours (a) et pendant 14 jours (b).

Contrairement à l'oxyde de cobalt initial qui était entièrement oxydé en Co_3O_4 après 7 jours de réaction (Fig. C-5b), l'hydrolyse dans l'eau de CoO (NiO) conduit à la formation d'une faible quantité de Co_3O_4 (Fig. D-12a). Comme le montre le diffractogramme du matériau récupéré à la suite d'une réaction de 14 jours (Fig. D-12b), la quantité de Co_3O_4 formée n'évolue plus. La différence entre les taux de cobalt après 7 jours et 14 jours résulte des problèmes de reproductibilité des expériences.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la formation d'une faible quantité de Co_3O_4 lors de l'hydrolyse :

- La quantité de nickel présente dans le matériau initial (4.7 %) peut ne pas être suffisante pour permettre une répartition homogène du nickel sur la surface de tous les grains d'oxyde de cobalt.
- CoO (NiO) étant une phase constituée en surface d'un oxyde mixte du type $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}$, CoO pourrait passer en solution et s'oxyder en Co_3O_4 . Cette hypothèse permettrait d'expliquer la formation d'une faible quantité de Co_3O_4 au cours de l'hydrolyse. En effet, lors du passage en solution de CoO , la surface du matériau s'enrichit en nickel, rendant plus difficile le passage en solution du monoxyde de cobalt restant. La quantité de Co_3O_4 formée n'évolue pas lorsque l'hydrolyse est prolongée car NiO n'est pas soluble dans l'eau contrairement au borate de potassium.

c) Etude de l'hydrolyse de la phase du type CoO (NiO) dans KOH

La Fig. D-13 représente les diagrammes de diffraction X des matériaux récupérés après hydrolyse dans KOH de CoO (NiO). Comme le montre le diffractogramme réalisé à la suite d'une hydrolyse de 24 heures (Fig. D-13a), la présence du monoxyde de nickel ou de la phase mixte $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}$ autour des grains de CoO ne nuit pas à la formation de l'hydroxyde de cobalt. Cette phase, formée en moins de 24 heures, est ensuite oxydée progressivement en oxyhydroxyde de cobalt. La formation de cette phase permet donc d'envisager l'utilisation de ce matériau en tant qu'additif conducteur électronique ajouté à l'hydroxyde de nickel.

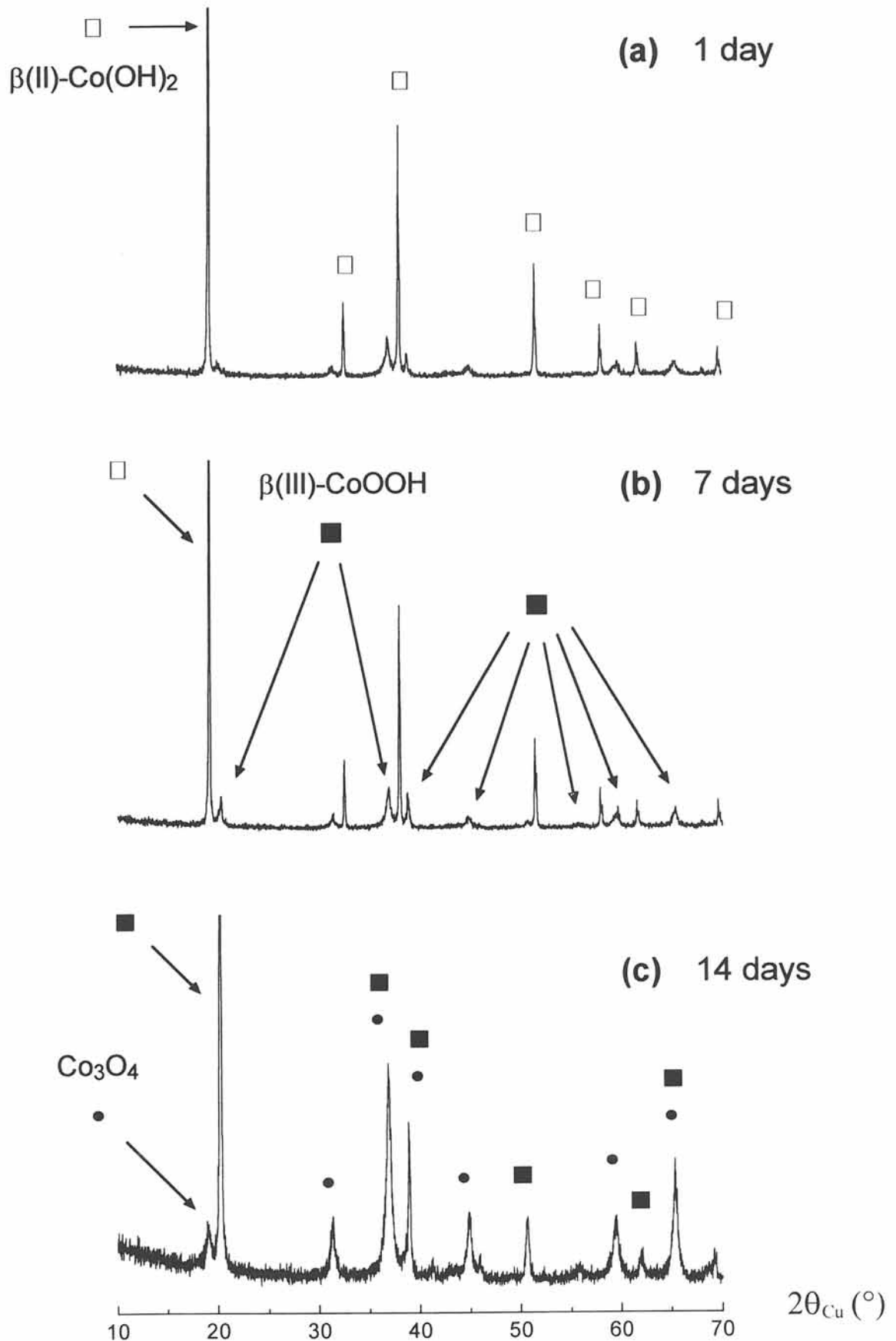


Fig. D-13 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par KOH (5 M) de l'oxyde de cobalt du type $\text{CoO}(\text{NiO})$ pendant 24 heures (a), 7 jours (b) et pendant 14 jours (c). Les pics de diffraction X des phases $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$, $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et Co_3O_4 sont respectivement repérés par les symboles \square , \blacksquare et \bullet .

Cependant, ce diffractogramme montre également la présence d'une quantité non négligeable de Co_3O_4 . La formation de cette phase ne semble pas perturber l'obtention de la phase conductrice mais la présence de celle-ci au sein de l'électrode d'hydroxyde de nickel pourrait perturber le bon fonctionnement de l'accumulateur. Cette situation, analogue à celle rencontrée lors de l'hydrolyse du monoxyde de cobalt boraté, pourrait conduire à une augmentation du taux d'additif conducteur ajouté à l'hydroxyde de nickel.

IV-4-2-4) Etude du comportement électrochimique du CoO (NiO)

La phase du type CoO (NiO) a été utilisée en tant que conducteur électronique ajouté à l'hydroxyde de nickel dans l'électrode positive de batteries nickel-cadmium. La Fig. D-14 représente l'évolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles des électrodes positives constituées d'hydroxyde de nickel, de monoxyde de cobalt du type CoO (NiO) et de 12.5 %_{Mass.} de nickel métallique.

Avec un taux d'additif conducteur égal à 5 %_{Co/β}, les capacités récupérées sont identiques à celles obtenues avec l'ajout d'un même taux de CoO boraté. Ces capacités demeurent inférieures à celles des batteries utilisant le monoxyde de cobalt non stabilisé (Fig. C-12). L'augmentation de la capacité est cependant possible avec un taux de conducteur plus élevé. Cette capacité atteint même la valeur d'un électron échangé par atome de nickel avec l'ajout d'un taux de phase cobaltée égal à 10 %_{Co/β}.

Différentes hypothèses permettent d'expliquer les capacités plus faibles obtenues avec l'ajout de la phase CoO (NiO) par rapport à l'ajout de la phase CoO :

- La méthode de synthèse de CoO (NiO) , qui nécessite la synthèse préalable d'un oxyde de cobalt suivi de la déshydratation de l'hydroxyde Ni(OH)_2 précipité à 400 °C, pourrait être à l'origine d'une croissance des grains de l'oxyde de cobalt stabilisé. Cette croissance des grains pourrait ralentir le passage en solution du monoxyde et modifier la distribution de l'hydroxyde de cobalt autour des grains de l'hydroxyde de nickel. La formation d'un réseau conducteur efficace autour des grains d'hydroxydes de nickel n'est donc possible qu'en augmentant le taux de matériau utilisé comme conducteur

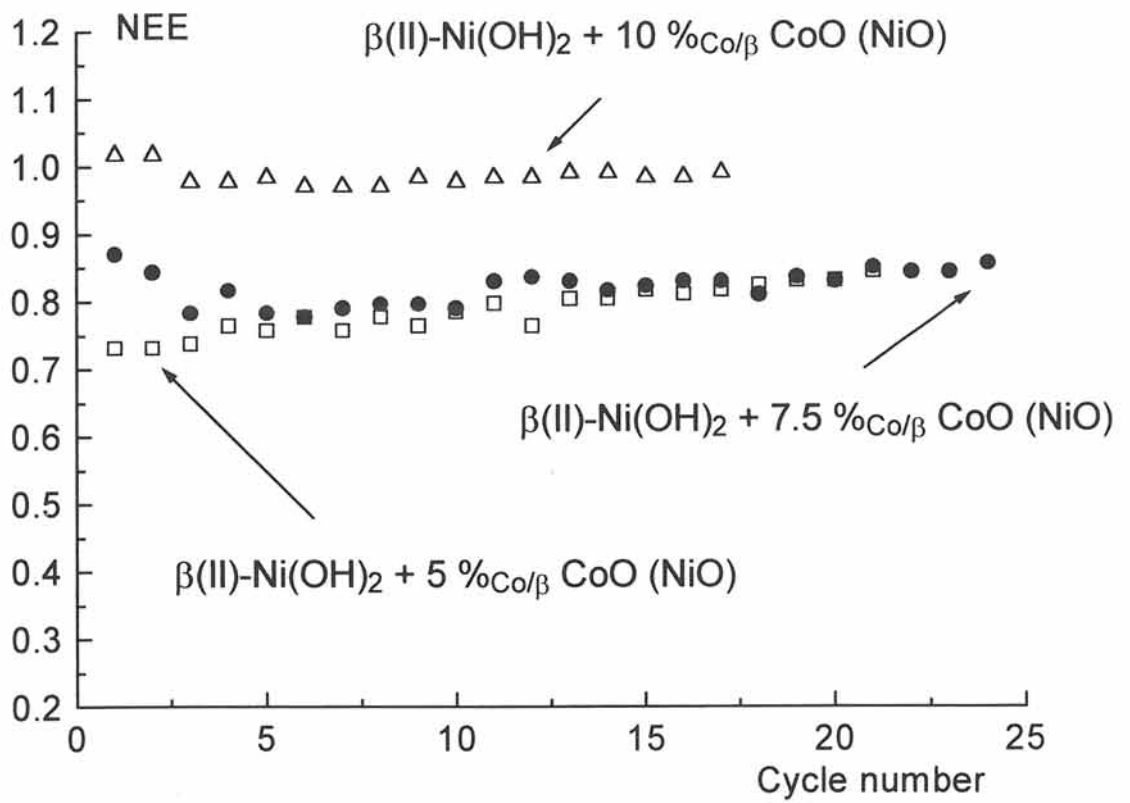


Fig. D-14 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel du type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec addition de monoxyde de cobalt du type CoO (NiO) à des taux de 5, 7.5 et 10% $_{\text{Co}/\beta}$.

électronique. L'hypothèse de la croissance de la taille des particules au cours de cette double synthèse à haute température n'a pas pu être vérifiée sur les diagrammes de diffraction X car les pics de diffraction de CoO (NiO) sont constitués de la superposition de ceux de l'oxyde mixte (Co, Ni)O et de ceux de CoO.

- Enfin, la dernière hypothèse qui peut être formulée est une modification de la solubilité du monoxyde de cobalt. En effet, NiO étant moins soluble dans la potasse par rapport à CoO, la phase mixte doit vraisemblablement posséder une solubilité intermédiaire entre celles de ces deux matériaux. La vitesse de dissolution plus faible de cette phase mixte pourrait entraîner une modification de la distribution de Co(OH)_2 au sein de l'électrode d'hydroxyde de nickel. En formant des grains d'une taille plus élevée, la formation d'un réseau conducteur efficace autour des grains de l'hydroxyde de nickel nécessiterait une plus grande quantité de phase conductrice.

IV-5) CONCLUSION

Grâce au phénomène de dissolution-précipitation, qui permet la formation de l'oxyhydroxyde conducteur directement au sein de l'électrode de nickel, il est possible d'obtenir un réseau conducteur efficace avec un taux de matériau sensiblement réduit. Cependant, parallèlement à la formation de cette phase conductrice, un autre oxyde de cobalt du type Co_3O_4 , responsable dans certains cas d'une passivation du monoxyde de cobalt, peut être formé. La formation de cette phase autour des grains de CoO a mis en évidence la nécessité de la stabilisation du monoxyde de cobalt. Cette stabilisation a pu être obtenue par transposition de méthodes déjà utilisées pour d'autres matériaux.

Le traitement électrochimique d'une électrode contenant un monoxyde de cobalt permet l'élimination de la phase passivante formée autour des grains du monoxyde. Cependant, l'utilisation de cette technique sur une électrode contenant également un hydroxyde de nickel n'a pas été étudié. En effet, pour être considérée comme efficace, ce traitement ne doit pas modifier le cyclage de l'hydroxyde de nickel.

Le traitement surfacique par le tétraborate de potassium a permis de former un revêtement de surface autour des grains de CoO et donc d'empêcher l'oxydation directe de CoO en Co_3O_4 par l'oxygène de l'air. Cette technique, qui s'est révélée efficace en permettant une stabilisation de CoO en atmosphère sèche tout en permettant son utilisation en tant que conducteur électronique, nécessite le passage de CoO dans une solution aqueuse, ce qui suffit pour former une fine couche de Co_3O_4 autour des grains de CoO . D'autre part, la dissolution du tétraborate en milieu aqueux, étape indispensable à la bonne utilisation de CoO en tant que conducteur électronique, ne permet pas de stabiliser CoO en atmosphère humide.

Le dopage surfacique par NiO a permis de stabiliser efficacement CoO, y compris en milieu aqueux. On peut penser qu'une fine pellicule de $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}$ se forme autour des grains de CoO. La présence de nickel dans cet oxyde rend le cobalt moins réducteur et empêche donc la formation de Co_3O_4 . En milieu potassique NiO s'hydrolysant en un hydroxyde de nickel, l'utilisation de cette phase ne perturbera pas le bon fonctionnement de l'électrode positive. Cependant, la présence de NiO ou de l'oxyde mixte (Co, Ni)O à la périphérie des grains du monoxyde de cobalt modifie la solubilité du matériau dans la potasse, entraînant une baisse des performances électrochimiques de cet additif conducteur.

En ce qui concerne les essais de stabilisation par dopage surfacique par NiO, la quantité de monoxyde de nickel n'a pas été optimisée. Si l'épaisseur de la phase du type $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}$ formée autour du monoxyde de cobalt est trop élevée, la stabilisation sera accrue mais simultanément la vitesse de dissolution de l'hydroxyde lors de la formation de l'électrode sera diminuée. Cet effet tendra à abaisser les performances électrochimiques. La compétition entre la stabilisation du monoxyde de cobalt et la conduction électronique assurée par la répartition de l'oxyhydroxyde de cobalt permet d'envisager une augmentation des performances électrochimiques après optimisation du taux de phase stabilisante ajouté au monoxyde de cobalt.

<p style="text-align: center;">BIBLIOGRAPHIE PARTIE D</p>

- (1) E. VEGGETTI, I.M. KODINTSEV and S. TRASATTI
J. Electroanal. Chem., 339 (1992) 255.
- (2) V.V. KLEPIKOV, V.V. SYSOEVA, N.N. MILYUTIN and R.V. BOLDIN
Zhurnal Prikladnoi Khimii, 50 (10) (1977) 2256.
- (3) T. KESSLER, A. VISINTIN, W.E. TRIACA, A.J. ARVIA and
M.R. GENNERO DE CHIALVO
J. of Applied Electrochemistry, 21 (1991) 516.
- (4) R.D. COWLING and A.C. RIDDIFORD
Electrochimica Acta, 14 (1968) 981.
- (5) M. OSHITANI, M. WATADA, T. TANAKA and T. IIDA
« Development of a High-Energy-Density Cadmium-Free Nickel Metal Hydride
Battery », Yuasa Corporation and Tanaka Chemical Corporation, Osaka, Japan
(1994).
- (6) D. COLAITIS, F. FIEVET-VINCENT, J. GUENOT and M. FIGLARZ
Mat. Res. Bull., 6 (1971) 1211.
- (7) M. FIGLARZ
Ann. Chim., 9 (1974) 367.
- (8) M. FIGLARZ, J. GUENOT and F. FIEVET-VINCENT
J. of Materials Science 11 (1976) 2267.

- (9) W.K. BEHL and J.E. TONI
J. Electroanal. Chem., 31 (1971) 63.
- (10) C.Q. CUI, S.P. JIANG and A.C.C. TSEUNG
J. Electrochem. Soc., 139 (5) (1992) 1276.
- (11) C. FAURE
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1990).

CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail était de caractériser la phase responsable de la conduction électronique dans l'électrode de nickel de façon à mieux comprendre le comportement d'une batterie réelle (batterie utilisant une phase cobaltée du type CoO comme additif conducteur électronique). La phase cobaltée habituellement utilisée comme additif conducteur dans l'électrode de nickel (le monoxyde de cobalt) se transformant au sein de l'électrode en un oxyhydroxyde de cobalt, l'étude de ces phases a été entreprise.

Pour permettre une étude plus aisée des propriétés physico-chimiques de ces matériaux, les oxyhydroxydes de cobalt ont été synthétisés directement. Pour cela, deux techniques de synthèses ont été utilisées : la première consiste en une précipitation de sels de cobalt dans la soude tandis que la seconde nécessite l'hydrolyse du cobaltate de sodium $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ préalablement synthétisé par réaction de chimie du solide à haute température à partir des oxydes Na_2O et Co_3O_4 . Ces deux techniques ont permis de synthétiser et de caractériser deux variétés d'oxyhydroxydes. Ces phases ont été appelées $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et $\gamma\text{-CoOOH}$ par analogie avec les phases nickelées qui ont été précédemment étudiées au laboratoire et qui présentent des structures très voisines de celles des phases cobaltées.

Les phases γ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ possèdent une structure lamellaire constituée d'un empilement de feuillets d'octaèdres CoO_6 à arêtes communes. L'empilement des feuillets est identique pour ces deux oxyhydroxydes de cobalt. Par contre, la nature des espèces chimiques insérées dans l'espace interfeuillelet diffère d'une phase à l'autre :

- La phase $\gamma\text{-CoOOH}$ est une phase hydratée, l'espace interfeuillelet étant constitué de molécules d'eau, de protons et d'ions alcalins. Cette phase a pu être synthétisée pour la première fois à l'aide de la technique de synthèse par chimie douce, la technique de synthèse par précipitation ne permettant pas l'insertion de molécules d'eau entre les feuillets.

- La phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ est une phase non hydratée qui présente l'existence d'un domaine de solution solide, le taux de protons présent dans cette phase, encore appelée H_xCoO_2 , pouvant varier de 0.8 à 1. Lorsque la technique de synthèse par chimie douce est utilisée, des phases interstratifiées, contenant un fort taux de sodium dans l'espace interfeuillelet, peuvent être obtenues. Ces phases, synthétisées à partir de la phase $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$, sont alors composées d'un empilement aléatoire de feuillettes correspondant à la phase HCoO_2 idéale et de feuillettes correspondant à la phase précurseur $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.

L'étude des propriétés électriques de ces oxyhydroxydes de cobalt a montré la dépendance de la conduction électronique et du taux d'ions cobalt tétravalent, la conduction électronique augmentant avec le taux d'ions cobalt tétravalent. La phase $\gamma\text{-CoOOH}$ possédant 50 % d'ions cobalt tétravalent présente un comportement métallique tandis que la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ stoechiométrique ne contenant que des ions cobalt trivalent présente un comportement isolant. Entre ces deux cas extrêmes, les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ déficitaires en protons présentent un comportement semi-conducteur, leurs conductivités électronique à température ambiante augmentant avec le taux d'ions cobalt tétravalent.

Le cyclage électrochimique effectué sur les phases de type γ et β a montré la transformation irréversible des oxyhydroxydes de cobalt en une phase conductrice, appelée $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$, dans la gamme de potentiel habituellement utilisée lors du cyclage de l'hydroxyde de nickel. Au cours de la réduction électrochimique, la réduction des ions cobalt tétravalent présent dans la phase de type γ entraîne la désintercalation des molécules d'eau de l'espace interfeuillelet, permettant ainsi l'obtention d'une phase de type β stoechiométrique. Au cours de l'oxydation électrochimique, la désintercalation partielle des protons de l'espace interfeuillelet de cette phase de type β conduit à l'augmentation du taux d'ions cobalt tétravalent et donc, à l'obtention d'une phase semi-conductrice. Ce phénomène se produisant à un potentiel inférieur à celui du cyclage de l'hydroxyde de nickel permet l'utilisation d'une phase isolante comme additif conducteur.

Les phases γ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, y compris la phase stoechiométrique et isolante, ont donc été utilisées comme additif conducteur à l'hydroxyde de nickel dans l'électrode positive d'accumulateur nickel-cadmium. Les oxyhydroxydes de cobalt peuvent remplacer le graphite tout en permettant une amélioration des performances électrochimiques de l'électrode positive. En effet, quelle que soit la phase utilisée (phases de type γ ou β), la phase conductrice $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$ permet la collection efficace du courant et le cyclage de tous les grains de l'hydroxyde de nickel.

Cette étude a également montré la dépendance existant entre la taille des particules des oxyhydroxydes et le taux d'additif conducteur permettant un cyclage optimum de l'hydroxyde de nickel : la réduction de la taille des particules de l'oxyhydroxyde permet une réduction des taux d'additifs conducteurs. Lorsque la granulométrie de l'oxyhydroxyde de cobalt est suffisamment faible, les performances électrochimiques des batteries utilisant ces phases sont alors comparables à celles des accumulateurs industriels. En effet, en milieu potassique concentré, le monoxyde de cobalt utilisé comme additif conducteur dans les accumulateurs industriels est hydrolysé en la phase $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$, cette dernière étant oxydée en la phase conductrice $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$ lors de la première charge de l'accumulateur. La transformation du monoxyde de cobalt en la phase conductrice au sein de l'électrode d'hydroxyde de nickel permet la formation d'un film conducteur efficace autour des grains de l'hydroxyde de nickel avec un taux d'additif conducteur très faible.

Cependant, à partir de CoO , un autre oxyde de cobalt, responsable d'une passivation du monoxyde de cobalt, peut être formé : il s'agit de la phase Co_3O_4 . Cette passivation peut s'effectuer par oxydation électrochimique ou par oxydation chimique, le monoxyde de cobalt étant oxydé par l'oxygène de l'air. Pour permettre une utilisation optimale de cet additif conducteur, la stabilisation du monoxyde de cobalt est indispensable.

Le traitement surfacique du monoxyde de cobalt par le tétraborate de potassium et le dopage surfacique de CoO par NiO permettent de stabiliser efficacement le monoxyde de cobalt. En effet, en formant un film protecteur autour des grains du monoxyde de cobalt, le tétraborate de potassium permet une stabilisation de ce matériau vis à vis de l'oxydation par l'oxygène de l'air. Le dopage superficiel de CoO par NiO rend le cobalt moins réducteur, ainsi l'oxydation du monoxyde de cobalt est plus difficile. Cependant, la présence du tétraborate de potassium ou de l'oxyde mixte (Co, Ni)O à la périphérie des grains du monoxyde de cobalt modifie la solubilité du matériau dans la potasse, entraînant une diminution des performances électrochimiques de cet additif conducteur. L'optimisation de la stabilisation devrait permettre d'éviter la formation de la phase du type Co_3O_4 tout en minimisant les effets négatifs de cette stabilisation.

Légende des figures

CHAPITRE I

SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICO - CHIMIQUE D'OXYHYDROXYDES DE COBALT PREPARES PAR CHIMIE DOUCE ET PAR PRECIPITATION

- Fig. A-1 Evolution du pH en fonction du rapport du nombre de mole de soude ajouté sur le nombre de moles d'ions cobalt contenus initialement dans la solution de nitrate de cobalt lors de la précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$.
- Fig. A-2 Diagramme de diffraction X du précipité récupéré à l'issue de la pH-métrie.
- Fig. A-3 Courbes d'analyse thermogravimétrique de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue par précipitation à température ambiante.
- Fig. A-4 Diagramme de diffraction X de la phase de type Co_3O_4 récupérée après l'analyse thermogravimétrique effectuée jusqu'à $400\text{ }^\circ\text{C}$ sur la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue par précipitation.
- Fig. A-5 Diagramme de diffraction X de l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipité à température ambiante (a), de la phase récupérée après avoir subi une recristallisation hydrothermale dans KOH à $150\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 7 jours (b) et de la phase de type Co_3O_4 (c). Le pic de diffraction X repéré par un point (●) pourrait être attribué à un défaut de structure.

- Fig. A-6 Diagrammes de diffraction X, calculés à l'aide du programme DIFFaX, d'oxyhydroxydes de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ composés de microdomaines d'empilement ABAB au sein du réseau ABBCCA pour des taux de défauts variant de 0 à 100 %. Le pic de diffraction X repéré par un point (●) correspond au pic de diffraction X supplémentaire qui a été observé sur les diffractogrammes des phases précipitées.
- Fig. A-7 Représentation schématique de la structure de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$.
- Fig. A-8 Diagrammes de diffraction X, expérimental et calculé, de l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipité, et spectre différence (très fortement amplifié) résultant de l'affinement Rietveld réalisé sur cette phase (hypothèse S.G. $R\bar{3}m$).
- Fig. A-9 Diagrammes de diffraction X des oxyhydroxydes $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenus par précipitation à 25 °C avec des durées de réactions de 1 jour et 1 mois. Le pic de diffraction X repéré par un point (●) est attribué à un défaut de structure.
- Fig. A-10 Diagrammes de diffraction X d'oxyhydroxydes $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenus par oxydation par l'oxygène de l'air à 25, 50 et 80 °C du précipité d'hydroxyde de cobalt. Les pics de diffraction X de la phase de type Co_3O_4 non superposés avec ceux de l'oxyhydroxyde de cobalt sont représentés par des flèches (\Downarrow).
- Fig. A-11 Diagrammes de diffraction X des oxyhydroxydes $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenus par oxydation directe (NaClO ou H_2O_2) du précipité d'hydroxyde de cobalt $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$ à température ambiante.
- Fig. A-12 Diagrammes de diffraction X de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenu par précipitation à température ambiante et des phases récupérées après oxydation chimique par NaClO et par H_2O_2 de cet oxyhydroxyde de cobalt.
- Fig. A-13 Représentation schématique de la structure de type P3 correspondant à une phase de type A_xCoO_2 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$).

- Fig. A-14 Diagramme de diffraction X des phases précurseurs $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$.
- Fig. A-15 Représentation schématique des différents échanges ioniques intervenant au niveau de l'espace interfeuillelet lors de l'hydrolyse oxydante et de l'hydrolyse acide de la phase précurseur $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$.
- Fig. A-16 Diagramme de diffraction X des phases $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenues par hydrolyse oxydante des phases $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0.50}\text{CoO}_2$. La raie (003) de ces deux diffractogrammes a été tronquée permettant ainsi une meilleure visualisation des pics de diffraction de moindre intensité. Le diagramme de diffraction X de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ est représenté dans sa totalité sur la Fig. A-19.
- Fig. A-17 Représentation schématique de la position de l'ion alcalin intercalé dans le site prismatique de l'empilement de type P3.
- Fig. A-18 Représentation spatiale de la maille de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ dans le groupe d'espace R3m.
- Fig. A-19 Diagrammes de diffraction X, expérimental et calculé, de l'oxyhydroxyde de cobalt $\gamma\text{-CoOOH ex-Na}_{0.60}\text{CoO}_2$, et spectre différence résultant de l'affinement Rietveld réalisé sur cette phase (hypothèse S.G. R3m).
- Fig. A-20 Diagrammes de diffraction X, expérimental et calculé, de l'oxyhydroxyde de cobalt $\gamma\text{-CoOOH ex-Na}_{0.60}\text{CoO}_2$, et spectre différence résultant de l'affinement Rietveld réalisé sur cette phase (hypothèse S.G. R3m).
- Fig. A-21 Diagrammes de diffraction X des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par précipitation (a), hydrolyse acide de $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ avec H_2O_2 (b) et avec HNO_3 (c).
- Fig. A-22 Représentation schématique de l'empilement de type P3 et de l'empilement interstatifié de type P3* tel qu'il a été défini dans la simulation effectuée à l'aide du programme DIFFaX.

- Fig. A-23 Diagrammes de diffraction X, calculés à l'aide du programme DIFFaX, de phases interstratifiées $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ possédant des ions sodium situés au centre du site prismatique de l'espace interfeuillet pour des taux variant de 0 % (phase HCoO_2 idéale) à 100 % (phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ idéale).
- Fig. A-24 Diagrammes de diffraction X, calculés à l'aide du programme DIFFaX de phases interstratifiées $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ possédant des ions sodium situés au centre du site prismatique de l'espace interfeuillet pour des taux variant de 10 à 20 %.
- Fig. A-25 Evolution de la conductivité en fonction de la température pour les phases $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenues par hydrolyse oxydante de $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ et de $\text{K}_{0,50}\text{CoO}_2$.
- Fig. A-26 Evolution du pouvoir thermoélectrique (α) en fonction de la température pour les phases $\gamma\text{-CoOOH}$ obtenue par hydrolyse oxydante de $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ (a) et de $\text{K}_{0,50}\text{CoO}_2$ (b).
- Fig. A-27 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 $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ comparé aux phases $\gamma\text{-CoOOH}$ ex- $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipitée.
- Fig. A-28 Evolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue par hydrolyse acide de $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ en milieu HNO_3 .

CHAPITRE II

CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES OXYHYDROXYDES DE COBALT OBTENUS PAR CHIMIE DOUCE ET PAR PRECIPITATION

- Fig. B-1 Représentation schématique du cyclage chimique effectué sur les différents oxyhydroxydes de cobalt obtenus par précipitation et par hydrolyse acide de la phase précurseur $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$.
- Fig. B-2 Evolution des diagrammes de diffraction X au cours du cyclage chimique effectué sur la phase $\gamma\text{-CoOOH ex-Na}_{0,60}\text{CoO}_2$: diffractogrammes de la phase $\gamma\text{-CoOOH ex-Na}_{0,60}\text{CoO}_2$, de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ obtenue après réduction chimique par H_2O_2 de la phase de type γ et de la phase $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ obtenue après oxydation chimique par NaClO de la phase réduite.
- Fig. B-3 Evolution du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température réciproque pour les phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par réduction chimique de la phase $\gamma\text{-CoOOH}$ et par oxydation chimique des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH ex-}\gamma$ et $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3)$ comparé aux phases synthétisées par hydrolyse de la phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ (phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (HNO}_3)$, $\beta(\text{III})\text{-CoOOH (H}_2\text{O}_2)$ et $\gamma\text{-CoOOH}$).
- Fig. B-4 Evolution du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température réciproque pour les phases $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par oxydation chimique des phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipitées comparé à la phase précipitée et aux phases de type β obtenues par hydrolyse acide de $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$.

- Fig. B-5 Courbe de cyclage galvanostatique représentant la variation du potentiel d'une électrode d'hydroxyde de nickel, additionnée d'oxyhydroxyde de cobalt, au régime C/5 par rapport à l'électrode de cadmium prise comme électrode de référence en fonction du temps (a); courbe de décharge en fonction du nombre d'électron échangé (NEE) par atome de nickel (b); dérivée par rapport au potentiel de la courbe de décharge (c).
- Fig. B-6 Courbe de cyclage galvanostatique représentant la variation du potentiel d'une électrode d'oxyhydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, additionnée de graphite, au régime C/5 par rapport à l'électrode de cadmium prise comme électrode de référence en fonction du temps (a); courbe de décharge en fonction du temps (b).
- Fig. B-7 Evolution de la capacité exprimée sous la forme du nombre d'électron échangé par atome de cobalt (NEE) en fonction du nombre de cycles pour des oxyhydroxydes $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenus par précipitation à température ambiante (a) et par hydrolyse acide en milieu HNO_3 de la phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ (b). Les deux cyclages galvanostatiques ont été effectués au régime C/5 avec une surcharge de 50 % et avec une décharge jusqu'à $0 \text{ V} / (\text{Hg} / \text{HgO})$.
- Fig. B-8 Diagrammes de diffraction X des matériaux d'électrodes réalisés initialement avec un oxyhydroxyde de cobalt de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenu par précipitation et récupéré après une décharge effectuée en mode galvanostatique au régime C/5 jusqu'à $0 \text{ V} / \text{Hg} / \text{HgO}$ et après la charge suivante.
- Fig. B-9 Courbes de voltamétrie cyclique obtenues au cours des trois premiers cycles pour une électrode d'oxyhydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, préparée par précipitation, additionnée de 33 %_{Mass.} de graphite.
- Fig. B-10 Diagrammes de diffraction X de l'oxyhydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenu par précipitation (a) et des matériaux d'électrodes réalisés initialement avec cette phase et récupéré après 5 cycles voltampérométriques en fin de charge (b) et en fin de décharge (c).

- Fig. B-11 Courbes de voltamétrie cyclique obtenues au cours des trois premiers cycles pour une électrode d'oxyhydroxyde de cobalt du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$, préparée par hydrolyse acide en milieu HNO_3 de la phase $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$, additionnée de 33 %_{Mass.} de graphite.
- Fig. B-12 Diagrammes de diffraction X du matériau d'électrode, constitué au départ de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3), récupéré après une dizaine de cycles à la fin d'une décharge effectuée jusqu'à $-0.4 \text{ V}_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$ et à la fin d'une charge comparés à la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3). Les raies fines repérées par des points (●) correspondent à des résidus (KOH , K_2CO_3 ,...) car l'électrode n'a pas été rincée pour éviter une réduction éventuelle du matériau.
- Fig. B-13a Courbes de voltamétrie cyclique d'une phase $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$ durant les trois premiers cycles (charge-décharge) représentant la variation de la capacité enregistrée à chaque pas de 1.25 mV en fonction du potentiel mesuré par rapport à l'électrode de référence à oxyde mercurique (Hg/HgO), pour une vitesse de balayage en potentiel de $113 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$.
- Fig. B-13b Courbe de voltamétrie cyclique d'une phase $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$ durant les trois premiers cycles (charge-décharge) représentant la variation du potentiel en fonction du taux d'intercalation.
- Fig. B-14 Courbes de voltamétrie cyclique obtenues au cours des deux premiers cycles pour un oxyde de cobalt du type Co_3O_4 .
- Fig. B-15 Courbe de cyclage galvanostatique représentant la variation du potentiel d'une électrode d'oxyhydroxyde de cobalt du type $\gamma\text{-CoOOH}$, additionnée de graphite, au régime C/100 par rapport à l'électrode de cadmium prise comme électrode de référence en fonction du temps (a); courbe de première décharge en fonction du temps (b); dérivée par rapport au potentiel de la courbe de décharge (c).
- Fig. B-16 Evolution de la capacité exprimée sous la forme du nombre d'électron échangé par atome de cobalt (NEE) en fonction du nombre de cycles pour une phase $\gamma\text{-CoOOH ex-Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ au régime C/5 (a) et au régime C/100 (b).

- Fig. B-17 Courbes de voltamétrie cyclique d'une phase γ -CoOOH ex- $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ durant les deux premiers cycles (décharge-charge) représentant la variation de la capacité enregistrée à chaque pas de 1.25 mV en fonction du potentiel mesuré par rapport à l'électrode de référence à oxyde mercurique (Hg/HgO), pour une vitesse de balayage en potentiel de $40 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$.
- Fig. B-18 Courbe de voltamétrie cyclique d'une phase γ -CoOOH ex- $\text{Na}_{0.60}\text{CoO}_2$ durant les trois premiers cycles (décharge-charge) représentant la variation du potentiel en fonction du nombre total d'électron échangé dans la cellule.
- Fig. B-19 Diagrammes de diffraction X des matériaux d'électrodes récupérés après une dizaine de cycles voltampérométriques à la fin d'une décharge effectuée jusqu'à $-0.4 \text{ V}_{(\text{Hg}/\text{HgO})}$ et à la fin de la charge suivante comparés aux phases γ et $\beta(\text{III})$ -CoOOH. Les raies fines repérées par des points (•) correspondent à des résidus (KOH, K_2CO_3 ,...) car l'électrode n'a pas été rincée pour éviter une réduction éventuelle du matériau.
- Fig. B-20 Comparaison des réactions d'oxydo-réductions des phases $\beta(\text{II})$ -Ni(OH)₂ (a) et $\beta(\text{III})$ -CoOOH (b).
L'hydroxyde de nickel du type $\beta(\text{II})$ -Ni(OH)₂ est utilisé comme matériau d'électrode positive dans les batteries alcalines. Les oxyhydroxydes de cobalt (phases de type β et γ) peuvent être utilisés comme conducteurs électroniques ajoutés à l'hydroxyde de nickel.
- Fig. B-21 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})$ -Ni(OH)₂ sans conducteur électronique (a), avec addition de graphite (a) ou avec addition d'une phase conductrice du type γ -CoOOH (b) à différents taux.
- Fig. B-22a Dérivées des courbes de cyclage galvanostatique par rapport au potentiel ($5^{\text{ème}}$, $10^{\text{ème}}$ et $20^{\text{ème}}$ cycle) d'une électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de 26.5 %_{Co/ β} (33 %_{Mass.}) d'oxyhydroxyde de cobalt du type γ -CoOOH au régime C/5. Lors de cette étude, l'électrode de cadmium a été utilisée comme électrode de référence.

- Fig. B-22b Dérivées des courbes de cyclage galvanostatique par rapport au potentiel ($30^{\text{ème}}$, $40^{\text{ème}}$ et $50^{\text{ème}}$ cycle) d'une électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de $26.5\%_{\text{Co}/\beta}$ ($33\%_{\text{Mass.}}$) d'oxyhydroxyde de cobalt du type $\gamma\text{-CoOOH}$ au régime C/5. Lors de cette étude, l'électrode de cadmium a été utilisée comme électrode de référence.
- Fig. B-23 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec addition d'une phase conductrice du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (HNO_3) à différents taux.
- Fig. B-24 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec addition d'une phase conductrice du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée) aux taux de 5 et $10\%_{\text{Co}/\beta}$, comparé à la capacité récupérée avec et sans addition de $33\%_{\text{Mass.}}$ de graphite.
- Fig. B-25 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec addition d'une phase conductrice de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ (précipitée avec H_2O_2) aux taux de 8 et $10\%_{\text{Co}/\beta}$.
- Fig. B-26 Représentation schématique de la répartition de la phase conductrice autour des grains de l'hydroxyde de nickel en fonction de la taille des particules assurant la conduction électronique.
- Fig. B-27 Courbe de cyclage galvanostatique (décharge) représentant la variation du potentiel d'une électrode d'hydroxyde de nickel, additionnée de graphite et d'oxyhydroxyde de cobalt à différents taux (0 , 5 et $10\%_{\text{Co}/\beta}$), respectivement au régime C/5 (a) et C/20 (b), par rapport à l'électrode de cadmium prise comme électrode de référence en fonction du temps.

CHAPITRE III**CARACTERISATION DU MECANISME REACTIONNEL CONDUISANT DU
MONOXYDE DE COBALT A L'OXYHYDROXYDE
CONDUCTEUR ELECTRONIQUE**

- Fig. C-1 Diagrammes de diffraction X de l'hydroxyde de cobalt utilisé pour synthétiser le monoxyde de cobalt (a), de la phase de type CoO (b) et de la phase du type Co₃O₄.
- Fig. C-2 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par KOH (5 M) de l'oxyde de cobalt du type CoO pendant 24 heures (a), 7 jours (b), 14 jours (c) et pendant 28 jours (d). Les pics de diffraction X de la phase de type Co₃O₄ non superposés avec ceux de l'oxyhydroxyde de cobalt sont représentés par des flèches (↓). Le diagramme de diffraction X de Co₃O₄ est donné à la Fig. C-1.
- Fig. C-3 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par KOH (5 M) du monoxyde de cobalt pendant 24 heures (a) et après oxydation par NaClO pendant 36 heures de la phase obtenue par hydrolyse. Les pics de diffraction X de la phase β(III)-CoOOH sont repérés par des points (●).
- Fig. C-4 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après la recristallisation hydrothermale effectuée pendant 7 jours sur l'oxyde de cobalt de type CoO à différentes températures : 60 °C (a), 100 °C (b) et 150 °C (c).
- Fig. C-5 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par H₂O de l'oxyde de cobalt du type CoO pendant 24 heures (a) et pendant 7 jours (b).
- Fig. C-6 Diagramme de diffraction X de la phase récupérée après hydrolyse par H₂O (24 heures) de l'oxyde de cobalt du type CoO (b) comparé aux diffractogrammes des oxydes de cobalt de type CoO (a) et Co₃O₄ (c).

- Fig. C-7 Diagrammes de diffraction X de l'oxyde de cobalt du type CoO (a) et de la phase récupérée après oxydation chimique de CoO par NaClO (48 °C) pendant 24 heures (b).
- Fig. C-8 Diagrammes de diffraction X de la phase récupérée après oxydation chimique du CoO par NaClO (48 °C) pendant 24 heures (a) et des phases récupérées après hydrolyse par H₂O du CoO (oxydé par NaClO) pendant 24 heures (b) et pendant 7 jours (c).
- Fig. C-9 Courbes de voltamétrie cyclique (trois premiers cycles) du monoxyde de cobalt obtenu après dissolution de CoO dans KOH (5 M) pendant 3 jours.
- Fig. C-10 Courbes de voltamétrie cyclique obtenues au cours des deux premiers cycles pour un oxyde de cobalt du type Co₃O₄.
- Fig. C-11 Courbes de voltamétrie cyclique (trois premiers cycles) d'un monoxyde de cobalt obtenues sans dissolution préalable de CoO dans KOH (5 M).
- Fig. C-12 Courbe de cyclage galvanostatique d'une électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de 37.5 %_{Co/β} (33 %_{Mass.}) de monoxyde de cobalt (CoO) au régime C/5 (a).
Evolution de la capacité récupérée en décharge (NEE) en fonction du nombre de cycles pour cette même électrode (b).
- Fig. C-13 Dérivées des courbes de cyclage galvanostatique par rapport au potentiel (5^{ème}, 10^{ème} et 20^{ème} cycle) d'une électrode d'hydroxyde de nickel additionnée de 37.5 %_{Co/β} (33 %_{Mass.}) de monoxyde de cobalt (CoO) au régime C/5. Lors de cette étude, l'électrode de cadmium a été utilisée comme électrode de référence.

Fig. C-14 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec ou non addition de différents conducteurs électroniques : mélange constitué de 2.5%_{Co/β} de monoxyde de cobalt et de 12.5 %_{Mass.} de nickel métallique, mélange constitué de 5%_{Co/β} de monoxyde de cobalt et de 12.5 %_{Mass.} de nickel métallique, 37.5%_{Co/β} de monoxyde de cobalt, 12.5 %_{Mass.} de nickel métallique ou de 33 %_{Mass.} de graphite.

Fig. C-15 Diagrammes de diffraction X du matériau d'électrode contenant un hydroxyde de nickel de type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ additionné de monoxyde de cobalt récupéré après une décharge (a) et après une charge (b), comparé au diagramme de diffraction X du matériau d'électrode contenant exclusivement la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ récupérée après une charge.

CHAPITRE IV**STABILISATION DU MONOXYDE DE COBALT PAR TRAITEMENT SURFACIQUE**

- Fig. D-1 Courbes de voltamétrie cyclique, représentant la variation de la capacité enregistrée à chaque pas de 1.25 mV en fonction du potentiel mesuré par rapport à l'électrode de référence à oxyde mercurique (Hg / HgO) pour une vitesse de 113 mV.h⁻¹, obtenues pour un oxyde de cobalt de type Co₃O₄ après que ce dernier ai effectué quelques cycles à très bas potentiel entre -0.6 et -0.9 V / (Hg / HgO) pendant 3 jours.
- Fig. D-2 Diagrammes de diffraction X du monoxyde de cobalt du type CoO (b) et du monoxyde de cobalt après traitement surfacique par le tétraborate de potassium K₂B₄O₇ (CoO boraté) (a).
- Fig. D-3 Courbes d'analyse thermogravimétrique du monoxyde de cobalt du type CoO et du monoxyde de cobalt après traitement par le tétraborate de potassium K₂B₄O₇ (CoO boraté).
- Fig. D-4 Diagrammes de diffraction X des matériaux récupérés après analyse thermogravimétrique jusqu'à 450 °C du monoxyde de cobalt (b) et du monoxyde de cobalt après traitement par le tétraborate de potassium (a).
- Fig. D-5 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par H₂O du CoO boraté pendant 24 heures (a), 7 jours (b) et pendant 14 jours (c).
- Fig. D-6 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par KOH (5 M) du monoxyde de cobalt boraté pendant 24 heures (a), 7 jours (b) et pendant 14 jours (c). Les pics de diffraction X des phases β(II)-Co(OH)₂, β(III)-CoOOH et Co₃O₄ sont respectivement repérés par les symboles □, ■ et ●.

- Fig. D-7 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel du type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec addition de monoxyde de cobalt boraté aux taux de 5, 7.5 et 10% $_{\text{Co}/\beta}$.
- Fig. D-8 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel du type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec addition de monoxyde de cobalt boraté issus de synthèses différentes à un taux de 5% $_{\text{Co}/\beta}$.
- Fig. D-9 Diagrammes de diffraction X du monoxyde de cobalt initial (b) et du monoxyde de cobalt après traitement par un oxyde de nickel (CoO (NiO)) (a).
- Fig. D-10 Courbes d'analyse thermogravimétrique du monoxyde de cobalt du type CoO et du monoxyde de cobalt après traitement par un oxyde de nickel (CoO (NiO)).
- Fig. D-11 Diagrammes de diffraction X des matériaux récupérés après l'analyse thermogravimétrique effectuée jusqu'à 450 °C sur le monoxyde de cobalt du type CoO (NiO) (a) et sur le monoxyde de cobalt non stabilisé (b).
- Fig. D-12 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par H_2O du monoxyde de cobalt du type CoO (NiO) pendant 7 jours (a) et pendant 14 jours (b).
- Fig. D-13 Diagrammes de diffraction X des phases récupérées après hydrolyse par KOH (5 M) de l'oxyde de cobalt du type CoO (NiO) pendant 24 heures (a), 7 jours (b) et pendant 14 jours (c). Les pics de diffraction X des phases $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$, $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et Co_3O_4 sont respectivement repérés par les symboles \square , \blacksquare et \bullet .
- Fig. D-14 Evolution de la capacité (NEE) en fonction du nombre de cycles pour un hydroxyde de nickel du type $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec addition de monoxyde de cobalt du type CoO (NiO) à des taux de 5, 7.5 et 10% $_{\text{Co}/\beta}$.

Légendes des Tableaux

CHAPITRE I

SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICO - CHIMIQUE D'OXYHYDROXYDES DE COBALT PREPARES PAR CHIMIE DOUCE ET PAR PRECIPITATION

- Tableau A-I** Degré d'oxydation moyen du cobalt présent dans les différentes phases $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par précipitation.
- Tableau A-II** Comparaison des intensités observées et calculées lors de l'affinement structural de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipitée par la méthode de Rietveld.
- Tableau A-III** Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction X de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ précipitée par la méthode de Rietveld.
- Tableau A-IV** Evolution de la taille des particules d'oxyhydroxydes de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ en fonction des durées de séjour du matériau dans la solution basique.
- Tableau A-V** Evolution de la taille des particules d'oxyhydroxydes de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ en fonction des températures de synthèses.

- Tableau A-VI** Evolution de la taille des particules de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenue par précipitation suivie d'une oxydation chimique par NaClO ou H_2O_2 .
- Tableau A-VII** Récapitulatif de l'évolution de la taille des particules des phases du type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ obtenues par précipitation en fonction des durées de réaction, de la température et de l'oxydant utilisé pour oxyder le précipité d'hydroxyde de cobalt.
- Tableau A-VIII** Paramètres calculés dans une maille multiple hexagonale pour les phases précurseurs $\text{Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ et $\text{K}_{0,50}\text{CoO}_2$.
- Tableau A-IX** Pourcentages massiques des éléments présents dans les oxyhydroxydes $\gamma\text{-CoOOH}$.
- Tableau A-X** Comparaison des distances interréticulaires observées et calculées de la phase $\gamma\text{-CoOOH ex-Na}_{0,60}\text{CoO}_2$.
- Tableau A-XI** Paramètres cristallins des oxyhydroxydes du type $\gamma\text{-CoOOH}$ déterminés pour une maille hexagonale.
- Tableau A-XII** Comparaison des intensités observées et calculées lors de l'affinement structural de la phase $\gamma\text{-CoOOH ex-Na}_{0,60}\text{CoO}_2$ par la méthode de Rietveld.

- Tableau A-XIII** Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction X de la phase γ -CoOOH par la méthode de Rietveld.
- Tableau A-XIV** Distances interatomiques (premiers voisins) déduites de l'affinement structural réalisé sur la phase γ -CoOOH avec l'hypothèse du groupe d'espace R3m.
- Tableau A-XV** Degré d'oxydation moyen du cobalt dans les différentes phases β (III)-CoOOH.
- Tableau A-XVI** Paramètres cristallins des oxyhydroxydes du type β (III)-CoOOH déterminés pour une maille hexagonale.
- Tableau A-XVII** Energie d'activation, conductivité à température ambiante et degré d'oxydation moyen de l'oxyhydroxyde γ -CoOOH et des oxyhydroxydes β (III)-CoOOH obtenus par hydrolyse et par précipitation.

CHAPITRE II**CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES OXYHYDROXYDES DE
COBALT OBTENUS PAR CHIMIE DOUCE ET PAR PRECIPITATION**

Tableau B-I Energie d'activation et conductivité à température ambiante des
oxyhydroxydes β (III)-CoOOH précipités et oxydés par NaClO.

