HAL open science

Etude de phases spinelle cobaltée et d'oxydes lamellaires dérivés de Na0,6CoO2 employés comme additifs conducteurs dans les accumulateurs Ni-MH

Myriam Douin

▶ **To cite this version:**

Myriam Douin. Etude de phases spinelle cobaltée et d'oxydes lamellaires dérivés de Na0,6CoO2 employés comme additifs conducteurs dans les accumulateurs Ni-MH. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français. NNT : . tel-00373899

HAL Id: tel-00373899

https://theses.hal.science/tel-00373899v1

Submitted on 7 Apr 2009

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 3562

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Myriam DOUIN**
Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

****

Etude de phases spinelle cobaltées et d'oxydes lamellaires dérivés de $Na_{0,6}CoO_2$ employés comme additifs conducteurs dans les accumulateurs Ni-MH

****

Soutenue le 30 janvier 2008

Après avis de :

Mme	**D. JONES**	Directeur de recherche – ICG, Montpellier 2	Rapporteur
M.	**F. LEROUX**	Chargé de recherche – LMI, Clermont-Fd	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.	**F. CANSELL**	Professeur - ENSCPB, Bordeaux 1	Président
Mme	**D. JONES**	Directeur de recherche – ICG, Montpellier 2	Rapporteur
M.	**F. LEROUX**	Chargé de recherche – LMI Clermont-Fd	Rapporteur
M.	**L. GOUBAULT**	Ingénieur - SAFT, Bordeaux	Examinateur
Mme	**L. GUERLOU-DEMOURGUES**	Maître de conférence – ICMCB, Bordeaux 1	Examinateur
M.	**C. DELMAS**	Directeur de recherche – ICMCB, Bordeaux 1	Examinateur

– 2008 –

A mon fils Lennon

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été effectué au sein du Groupe « Ionique du solide » (récemment devenu « Energie : Matériaux pour batteries ») à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dirigé par ***Claude Delmas*** *et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, dirigée successivement par Messieurs* ***Bernard Clin*** *et* ***François Cansell****. Q'ils soient remerciés pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.*

Je tiens à remercier Monsieur ***François Cansell****, Professeur à l'Université de Bordeaux I, pour avoir présidé le jury de ma thèse.*

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Madame ***Déborah Jones****, Directrice de recherche au laboratoire des Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME) de Montpellier, et Monsieur* ***Fabrice Leroux****, Directeur de recherche au Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) de Clermont-Ferrand, en acceptant la lourde tâche d'être rapporteurs de ce mémoire. Je leur exprime toute ma gratitude.*

J'adresse ma plus profonde reconnaissance à Monsieur ***Claude Delmas****, Directeur de recherche, qui a dirigé cette thèse avec talent. Ses larges connaissances et compétences scientifiques, son efficacité et son regard critique ont amplement contribué à la qualité de ce travail. Qu'il soit également remercié pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux et pour son enthousiasme à me voir arriver dans son bureau les bras chargés de classeurs.*

Mes plus sincères remerciements vont à ***Liliane Guerlou-Demourgues****, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I, qui a co-encadré ma thèse et largement participé à sa réalisation. Je la remercie chaleureusement pour son soutien et l'implication dont elle a fait preuve. Pédagogie et gentillesse sont pour moi ses principales qualités ; qu'elle soit assurée de ma reconnaissance et de mon amitié.*

Ce travail est le fruit de trois années de collaboration avec l'entreprise SAFT à Bordeaux. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame ***Anne de Guibert****, Directrice de la recherche, et Monsieur* ***Patrick Bernard****, Chef de la division Recherche Ni-MH, pour leur participation active à cette étude. Mes plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur* ***Lionel Goubault****, Ingénieur de recherche, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail, pour ses remarques pertinentes et pour avoir participé à ce jury de thèse. Je lui adresse ma sincère amitié. Je souhaite également remercier Monsieur* ***Olivier Guiader****, Ingénieur de recherche responsable de l'analyse ICP, pour sa disponibilité et sa gentillesse. Que Mesdames* ***Chantal Boucher*** *et* ***Christelle Tard****, secrétaires de direction, se voient également remerciées pour leur amabilité et leur obligeance.*

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes du laboratoire avec qui j'ai pu collaborer : ***Eric Lebraud*** *et* ***Stanislas Pechev*** *pour la diffraction des rayons X,* ***Rodolphe Decourt*** *pour les mesures électriques,* ***Dominique Denux*** *et* ***Philippe Dagault*** *pour les analyses thermiques,* ***Stéphane Toulin*** *pour la bibliographie, et à tous celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail.*

Je tiens à remercier Madame ***Laurence Croguennec****, Chargée de recherche et à la direction du Groupe « Ionique du solide », pour ses conseils avisés et la disponibilité dont elle a fait preuve à chacune de mes sollicitations.*

Je souhaite saluer Monsieur ***Michel Ménétrier****, Ingénieur de recherche, qui a manifesté un grand intérêt à l'égard de ces travaux et ce, bien au-delà de l'étude RMN. Je lui en suis reconnaissante. En parlant de RMN, je ne peux oublier* ***Emilie Bekaert****, ma collègue de bureau, qui malgré ses sautes d'humeur (vive les hormones !) et ses origines nordiques, m'est d'une réelle sympathie.*

Merci à ***Laurence*** *et* ***Michel*** *qui se sont, de plus, acquittés de la fastidieuse tâche de relecture du manuscrit. Je leur exprime ma sincère amitié.*

Je n'oublierai pas ***Cathy Denage****, qui est d'une assistance technique sans pareil et à la base de nombreuses expériences (DRX, MEB,…). Qu'elle se voit aussi remercier pour sa participation à l'exemplaire organisation du groupe.*

Je garderai en mémoire la bonne ambiance du groupe 2 et ses légendaires « pots du midi » en salle TP. Je salue l'ensemble des permanents, étudiants et stagiaires du groupe avec une mention spéciale pour ***Alain Levasseur****,* ***Philippe Vinatier****,* ***Sabine Goma****,* ***Dany Carlier****,* ***Yohann Hamon*** *et* ***Aurélien Cailler****. Je n'oublierai pas les anciens du groupe 6, dont* ***Magali****,* ***Géraldine****,* ***Cédric*** *et* ***Olivier****, et les copines du groupe 1,* ***Cécile****,* ***Sabine*** *et* ***Emilie*** *la future maman, qui sont devenus des amis de toujours.*

Je tiens à remercier mes fidèles amis (pour qui il est grand temps que j'arrête mes études), qui me permettaient d'oublier les structures spinelle et autres noms barbares le temps d'un week-end : ***Vincent et Mag*** *(Costa Rica, nous voilà…),* ***Sandra et Julien****,* ***Sophie****,* ***Stéph et Benoît****,* ***Thomas et Yannick*** *et* ***Greg et Séverine****.*

Un grand merci à toute ma famille et belle-famille, toujours à mes côtés, à ***Maman****, dont l'amour maternel est ma plus grande force, à* ***Julien****, mon chéri, pour son amour à toute épreuve, et à mon fils* ***Lennon****, mon petit ange.*

SOMMAIRE

Introduction générale ***1***

Chapitre I : Généralités ***5***

I-1. Description des structures cristallines **5**

I-1.1 Les structures lamellaires 5

I-1.1.1 Nomenclature *5*

I-1.1.2 Les hydroxydes de nickel et de cobalt *6*

I-I-1.1.2.1 Les phases anhydres β(II)-$Ni(OH)_2$ et β(II)-$Co(OH)_2$

I-1.1.2.2 Les phases hydratées α-Ni et α-Co

I-1.1.3 Les oxyhydroxydes de nickel et de cobalt *7*

I-1.1.3.1 Les phases anhydres β(III)-NiOOH et β(III)-CoOOH

I-1.1.3.2 Les phases hydratées γ-Ni et γ-Co

I-1.1.4 Les cobaltites Na_xCoO_2 et la phase P'3 *12*

I-1.1.5 Les phases HT et BT-$LiCoO_2$ *15*

I-1.2 La structure spinelle 16

I-2. Les batteries alcalines Ni-MH **18**

I-2.1 Marché et applications 18

I-2.2 Le principe de fonctionnement d'une batterie Ni-MH 18

I-2.3 L'électrode positive 20

I-2.4 La technologie mousse et le cobalt post-ajouté 22

I-2.5 Les limites de l'additif usuel $Co(OH)_2$ 23

Références **25**

Chapitre II : L'additif Co_3O_4

Effet d'un traitement thermique sur les proprietes structurales et de conductivite electronique de phases spinelles au cobalt ***31***

II-1 Introduction **32**

II-2 Phases spinelles synthétisées par voie électrochimique à partir de CoO **34**

II-2.1 Synthèse : Procédé de formation à chaud 34

II-2.2 Comparaison par diffraction des rayons X 35

II-2.3 Compositions chimiques des matériaux 42

II-3 Traitement thermique d'une phase spinelle lithiée au cobalt synthétisée électrochimiquement dans l'électrolyte ternaire 44

II-3.1 Traitement thermique des échantillons 44

II-3.2 Diffraction des rayons X et des neutrons 44

II-3.2.1. Analyse ex situ 44

II-3.2.2. Analyse in situ 48

II-3.3 Résonance magnétique nucléaire du ^{7}Li 55

II-3.3.1. RMN MAS du ^{7}Li dans les phases $Li_{1-x}CoO_2$: rappel bibliographique 55

II-3.3.2. Résultats 56

II-3.4 Analyse thermique 59

II-3.5 Analyse chimique 61

II-3.6 Propriétés électriques 63

II-3.7 Discussion - Mécanisme réactionnel 65

II-3.8 Conclusion 67

II-4 Influence de la nature de l'électrolyte de synthèse sur les propriétés des phases 68

II-4.1 Introduction 68

II-4.2 Diffraction des rayons X - Analyse in situ 68

II-4.3 Analyse thermique 77

II-4.4 Propriétés électriques 79

II-4.5 Résonance magnétique nucléaire du ^{7}Li 81

II-4.6 Conclusion 84

II-5 Conclusion 85

Références 87

Chapitre III : L'additif $Na_{0,6}CoO_2$

Comportement électrochimique de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ et de phases dérivées oxyhydroxydes de cobalt de type γ 89

III-1 Introduction 90

III-2 Oxydation de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ - Stabilités chimique et électrochimique 91

III-2.1 Oxydation de $Na_{0,6}CoO_2$ 91

III-2.1.1 Synthèse des matériaux 91

III-2.1.2 Caractérisation des phases γ-Co dérivées de $Na_{0,6}CoO_2$ 92

III-2.2 Etude potentiostatique de $Na_{0,6}CoO_2$ 96

III-2.3 Etude du premier cycle galvanostatique de $Na_{0,6}CoO_2$ 102

III-2.4 Evolution spontanée de $Na_{0,6}CoO_2$ dans l'électrolyte KOH ____ 104
III-2.4.1 Tests de vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans KOH ____ *104*
III-2.4.2 Tests de vieillissement de γ-Co dans KOH ____ *107*
III-2.4.3 Mécanisme de transformation ____ *107*

III-2.5 Discussion : évolution de $Na_{0,6}CoO_2$ pendant le cyclage rédox ____ 110

III-2.6 Conclusion ____ 112

III-3 Comportement électrochimique des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co utilisées comme additifs conducteurs à l'électrode de nickel ____ 113

III-3.1 Performances électrochimiques des additifs conducteurs au cobalt ____ 113
III-3.1.1 Composition chimique des additifs étudiés ____ *113*
III-3.1.2 Conductivité électronique des additifs étudiés ____ *114*
III-3.1.3 Résultats des tests électrochimiques ____ *116*

III-3.2 Evolution de la texture de l'électrode positive ____ 118
III-3.2.1 Avec l'additif de référence $Co(OH)_2$ ____ *120*
III-3.2.2 Avec les phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co comme additifs conducteurs ____ *123*
III-3.2.3 En l'absence d'additif conducteur ____ *126*

III-3.3 Effet du court-circuit sur chaque composante séparée de l'électrode (mousse de nickel, $Ni(OH)_2$, et phases additives $Co(OH)_2$ et $Na_{0,6}CoO_2$) ____ 129
III-3.3.1 Rôle de la mousse de nickel ____ *129*
III-3.3.2 Court-circuit d'une électrode à base de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur ____ *130*
III-3.3.3 Comparaison de l'effet du court-circuit sur des électrodes à base de $Na_{0,6}CoO_2$ et de $Co(OH)_2$ ____ *133*

III-3.4 En résumé ____ 135

III-4 Influence des ions lithium et sodium de l'électrolyte sur les performances de l'additif ____ 136

III-4.1 Introduction ____ 136

III-4.2 Résultats des tests électrochimiques ____ 136

III-4.3 Stabilité chimique des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co dans les électrolytes KOH, LiOH, NaOH et ternaire ____ 139
III-1.1.1 Tests de vieillissement dans NaOH ____ *140*
III-1.1.2 Tests de vieillissement dans LiOH ____ *142*
III-4.3.1.1. Analyse par DRX in situ du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$
La transition P3 → O3 ____ 142
III-4.3.1.2. Influence du vieillissement dans LiOH sur la conductivité du matériau ____ 148
III-4.3.1.3. Test de vieillissement de γ-Co dans la solution LiOH ____ 151
III-1.1.3 Tests de vieillissement dans l'électrolyte ternaire ____ *151*

III-4.4 Conclusion ____ 154

III-5 Conclusion ____ 156

Références ____ 158

Conclusion générale et perspectives ____ 161

Annexe A
Analyse par diffraction des rayons X et des neutrons
Affinement structural ***165***

A.1 Acquisition du diagramme de diffraction 165

A.2 Affinement structural par la méthode de Rietveld 165

A.3 Analyse quantitative 167

A.4 Taille des cristallites - Formule de Scherrer 167

Annexe B
Dosages chimiques et redox ***169***

B.1 Dosages chimiques par spectroscopie plasma ICP 169

B.2 Dosages redox par titration iodométrique 170

Annexe C
Réalisation des tests électrochimiques ***171***

C.1 Fabrication des électrodes et des cellules électrochimiques 171

C.2 Le mode galvanostatique 172

C. 3 Le mode potentiostatique 174

Table des figures ***175***

Table des tableaux ***181***

INTRODUCTION GENERALE

Les batteries alcalines jouent un rôle essentiel dans le domaine du stockage de l'énergie électrique depuis plus de 100 ans. Depuis l'invention de l'accumulateur Ni-Fe par Edison[1, 2] et de la batterie Ni-Cd par Jüngner[3-5], une multitude d'avancées technologiques a contribué au développement de systèmes de stockage (nickel-cadmium (Ni-Cd), nickel - hydrure métallique (Ni-MH) ou lithium-ion) adaptés à un marché croissant. Les accumulateurs alcalins Ni-Cd sont aujourd'hui principalement utilisés dans les applications privilégiant la puissance, la fiabilité, le prix et une utilisation dans des conditions de températures élevées, telles que le démarrage des avions et des trains. Les batteries Ni-MH, offrant une capacité volumique supérieure, sont quant à elles destinées à des applications portables comme les appareils photo numérique, l'outillage ou les téléphones DECT (téléphone sans fil domestique), et sont un système de choix pour les véhicules électriques et hybrides. Malgré le développement des accumulateurs au lithium, de plus forte énergie spécifique, le marché des accumulateurs Ni-MH reste très porteur en raison de l'absence de problème de sécurité en conditions abusives et de leur moindre coût. Ces travaux de recherche s'inscrivent dans une perspective d'amélioration des performances de l'accumulateur nickel - hydrure métallique en vue d'applications de forte puissance. L'industriel SAFT, qui a financé ce travail, souhaite en effet consolider sa position sur ce marché en pleine expansion pour faire face à une forte concurrence asiatique. Un des principaux axes de développement est la recherche de nouveaux composés conducteurs additifs au matériau actif $Ni(OH)_2$ de l'électrode positive.

Depuis une vingtaine d'années, la conception des électrodes selon la technologie dite "mousse" a permis d'accroître considérablement la capacité de l'électrode de nickel[6, 7]. Les électrodes sont constituées d'une mousse métallique de nickel d'une très grande porosité dans laquelle est empâtée la matière active à base d'hydroxyde de nickel. La mousse métallique sert de réseau conducteur mais la trop grande taille des pores (300-400 μm) ne permet pas un

drainage optimal des électrons. Afin d'assurer la collecte des électrons à l'échelle des grains de matière, il est donc nécessaire d'ajouter un matériau conducteur. Une phase à base de cobalt (CoO ou $Co(OH)_2$) est classiquement ajoutée ou déposée par coating à la surface des particules, laquelle est directement convertie en oxyhydroxyde de cobalt conducteur H_xCoO_2 pendant la formation initiale de la batterie[8, 9]. La phase cobaltée demeure conductrice, stable et efficace dans des conditions normales de cyclage. Néanmoins, au cours d'une décharge profonde, la phase conductrice H_xCoO_2 est réduite en hydroxyde de cobalt, qui se dissout et migre dans l'électrolyte, de sorte que l'efficacité du réseau conducteur est fortement amoindrie. Il en résulte une perte significative de la capacité de l'accumulateur (de 10 à 20%) [6, 7, 10-12].

Dans ce cadre, deux additifs conducteurs potentiels ont fait l'objet des présents travaux de thèse. Le premier additif est une phase spinelle de type Co_3O_4 dont l'étude a débuté au laboratoire lors des travaux de thèse de F. Tronel[13]. Cette phase obtenue par un procédé de formation à chaud à partir de l'oxyde de cobalt CoO, présente une conductivité élevée et se distingue de la phase Co_3O_4 idéale, connue comme étant isolante, par la présence d'ions Co^{4+}, de lithium, de protons et de lacunes en cobalt dans la structure[14, 15]. Dans une problématique fondamentale, nous nous sommes intéressés au rôle des protons présents dans la structure et à l'influence de leur élimination par traitement thermique sur les propriétés structurales et électroniques du matériau.

Le deuxième additif conducteur étudié est l'oxyde lamellaire $Na_{0,6}CoO_2$. Des travaux antérieurs avaient révélé que la phase $Na_{0,6}CoO_2$ se transforme au sein de l'électrode en oxyhydroxyde de cobalt hydraté de type γ, qui s'avère être un additif conducteur performant et ce même à bas potentiel[13, 16]. L'objectif de ces travaux est d'évaluer la stabilité chimique et électrochimique des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co, et d'étudier leur comportement en cyclage en tant qu'additif conducteur à l'électrode de nickel.

La description des différentes structures cristallines rencontrées au cours de ces travaux ainsi qu'une présentation générale des batteries Ni-MH et de l'électrode positive de nickel associée sont proposées au chapitre I. Aux chapitres II et III sont respectivement présentés les travaux relatifs à l'additif de type Co_3O_4 et à l'additif $Na_{0,6}CoO_2$.

Références

1. T. A. Edison US Patent 871.214, **1900**.
2. T. A. Edison US Patent 704.304, **1901**.
3. W. Jüngner Swedish patent 8858. **1897**.
4. W. Jüngner Swedish patent 10177. **1899**.
5. W. Jüngner Swedish patent 11132. **1902**.
6. M. Oshitani; M. Watada; T. Tanaka; T. Iida, The Electrochemical Society Proceedings Series: **1994**; p 303.
7. M. Oshitani; H. Yufu; K. Takashima; S. Tsuji; Y. Matsumaru, *J. Electrochem. Soc.* **1989,** 136, (6), 1590-1593.
8. P. Benson; G. W. D. Briggs; W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta* **1964,** 9, 281-288.
9. M. Butel; L. Gautier; C. Delmas, *Solid State Ionics* **1999,** 122, 271-284.
10. L. Gautier, Thèse Université Bordeaux I, France, **1995**.
11. V. Pralong; A. Delahaye-Vidal; B. Beaudoin; J. B. Leriche; J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2000,** 147, (4), 1306.
12. V. Pralong; Y. Chabre; A. Delahaye Vidal; J. M. Tarascon, *Solid State Ionics* **2002,** 147, (1-2), 73-84.
13. F. Tronel, Thèse Université Bordeaux I, France, **2003**.
14. P. Bernard; L. Goubault; C. Delmas; F. Tronel; L. Guerlou-Demourgues; K. M. Shaju Patent FR 2 884 355, **2006**.
15. F. Tronel; L. Guerlou-Demourgues; M. Ménétrier; L. Croguennec; L. Goubault; P. Bernard; C. Delmas, *Chem. Mater.* **2006,** 18, (25), 5840-5851.
16. F. Tronel; L. Guerlou-Demourgues; M. Basterreix; C. Delmas, *J. Power Sources* **2006,** 158, (1), 722-729.

Chapitre I : GENERALITES

I-1. Description des structures cristallines ***5***
I-1.1. Les structures lamellaires 5
I-1.2. La structure spinelle 16
I-2. Les batteries alcalines Ni-MH ***18***
I-2.1. Marché et applications 18
I-2.2. Le principe de fonctionnement d'une batterie Ni-MH 18
I-2.3. L'électrode positive 20
I-2.4. La technologie mousse et le cobalt post-ajouté 22
I-2.5. Les limites de l'additif usuel $Co(OH)_2$ 23
Références ***25***

1. Description des structures cristallines

1.1 LES STRUCTURES LAMELLAIRES

1.1.1 Nomenclature

La structure des oxydes lamellaires A_xMO_2 (A = Na, Li, H et M = métal de transition) consiste en un empilement de feuillets MO_2 constitués d'octaèdres MO_6 partageant des arêtes. Les feuillets MO_2, dans lesquels les liaisons M–O sont fortes, forment la structure hôte rigide. Les ions alcalins A sont intercalés entre les feuillets, permettant ainsi de stabiliser thermodynamiquement la structure en minimisant les répulsions électrostatiques entre les couches d'oxygène adjacentes. Une nomenclature proposée par Delmas *et al.*[1] permet de différencier les empilements qui peuvent être rencontrés. La structure est alors décrite par l'association d'une lettre (P, T ou O), qui décrit l'environnement respectivement prismatique,

tétraédrique ou octaédrique de l'ion alcalin, et d'un chiffre (1, 2 ou 3), qui indique le nombre de feuillets nécessaires à la construction de la maille élémentaire.

1.1.2 Les hydroxydes de nickel et de cobalt

Les hydroxydes de nickel[2] et de cobalt[3] peuvent exister sous deux formes : l'une anhydre notée β(II), et l'autre hydratée notée α.

1.1.2.1 Les phases anhydres β(II)-Ni(OH)$_2$ et β(II)-Co(OH)$_2$

Les hydroxydes de nickel et de cobalt β(II) cristallisent avec la structure brucite du minéral $Mg(OH)_2$. L'empilement oxygéné est de type T1 ; les atomes d'oxygène sont empilés selon le mode hexagonal compact AB AB parallèlement à l'axe c et les atomes d'hydrogène sont dans les sites tétraédriques de l'espace interfeuillet. Les protons se trouvent exactement en dessous et au-dessus des atomes d'oxygène ; les liaisons O-H sont donc parallèles à l'axe c. Sur la Figure I-1, deux de ces tétraèdres sont représentés. Ces phases anhydres sont appelées β(II) en raison de l'empilement ordonné des feuillets (β) et du degré d'oxydation théorique du métal. Elles cristallisent dans le système trigonal (groupe d'espace P-3m1)[4] avec un paramètre $a_{hex.}$ correspondant à la distance entre deux ions métalliques au sein d'un feuillet MO_2 et un paramètre $c_{hex.}$ représentant la distance séparant deux feuillets. Les paramètres de maille de chacun des hydroxydes sont donnés au Tableau I-1.

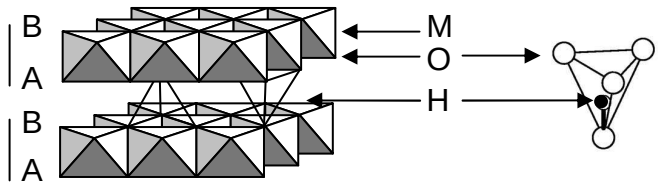


Figure I-1 : Empilement T1 rencontré dans les structures des hydroxydes de type β(II)

1.1.2.2 Les phases hydratées α-Ni et α-Co

La structure des phases α-Ni et α-Co dérive de celle des phases β(II)-$Ni(OH)_2$ et β(II)-$Co(OH)_2$ par l'insertion d'une couche de molécules d'eau dans l'espace interfeuillet. La phase α présente une structure dite turbostatique : les feuillets hydroxydes bidimensionnels sont tous équidistants et perpendiculaires à l'axe c (~ 8 Å), mais sont désorientés les uns par rapport aux autres[5-7]. Ce type de structure conduit à un diagramme de diffraction des rayons X

avec des raies larges et asymétriques, ce qui rend difficile toute caractérisation précise. (C'est la raison pour laquelle les empilements oxygénés et les groupes d'espace ne sont pas indiqués dans le Tableau I-1.) Dans ces phases hydratées, le degré d'oxydation théorique de l'ion métallique est 2.

1.1.3 Les oxyhydroxydes de nickel et de cobalt

Les oxyhydroxydes de nickel[2] NiOOH et de cobalt[3] CoOOH dérivent des hydroxydes de nickel $Ni(OH)_2$ et de cobalt $Co(OH)_2$ par la désintercalation d'un proton de l'espace interfeuillet couplée à l'oxydation de l'ion métallique divalent en trivalent. Le mécanisme d'intercalation/désintercalation du proton dans la structure hôte est topotactique, c'est-à-dire que le squelette structural, à savoir les feuillets MO_2, est conservé. Les oxyhydroxydes de nickel et de cobalt peuvent en fait exister sous deux formes : anhydre β(III) (dérivée de la forme β(II)), et hydratée γ (dérivée de la forme α).

1.1.3.1 Les phases anhydres β(III)-NiOOH et β(III)-CoOOH

L'oxyhydroxyde de cobalt β(III)-CoOOH cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace R-3m)[8, 9]. Compte tenu de la complexité de la description d'une symétrie rhomboédrique, la structure de la phase est décrite dans une maille hexagonale multiple. L'empilement des atomes d'oxygène est de type AB BC CA (empilement P3) et l'espace interfeuillet est constitué d'un arrangement de prismes à base triangulaire partageant des arêtes. Chaque prisme partage une face avec l'octaèdre d'un feuillet et trois arêtes avec trois octaèdres du feuillet suivant. Les protons sont situés sur l'arête des prismes entre deux atomes d'oxygène, ainsi que le représente la Figure I-2.

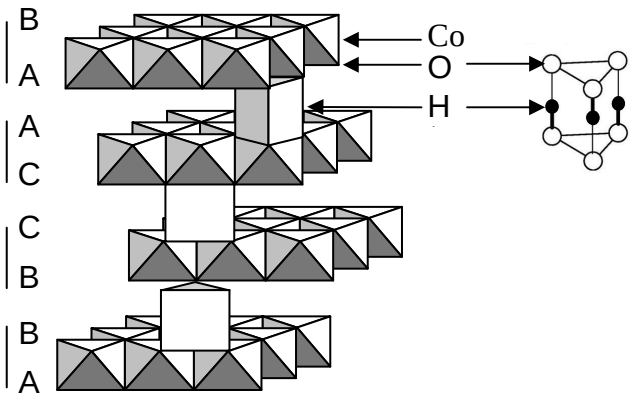


Figure I-2 : Empilement P3 rencontré dans la structure de l'oxyhydroxyde de type β(III)-CoOOH

Les paramètres de maille hexagonaux de la phase β(III)-CoOOH sont reportés au Tableau I-1. Le paramètre $a_{hex.}$, qui correspond à la distance entre deux atomes de cobalt dans un même feuillet, diminue de manière significative au cours de la transition β(II) → β(III) en raison de l'oxydation de l'élément. La diminution du paramètre $c_{hex.}$ résulte de la présence d'un proton en coordinence 2 entre deux oxygènes qui conduit à une distance interfeuillet courte. Ceci est en opposition à ce qui est généralement observé dans les phases lamellaires A_xMO_2 pour lesquelles la désintercalation de l'ion monovalent A conduit généralement à une augmentation de la distance interfeuillet résultant d'une diminution de l'écrantage des répulsions électrostatiques entre les feuillets MO_2 chargés négativement.

La structure de la phase β(III)-NiOOH ne peut être décrite avec précision car son diagramme de diffraction des rayons X présente des raies très larges. Néanmoins, le caractère réversible de la réaction d'oxydo-réduction $Ni(OH)_2 \rightleftarrows NiOOH + H^+ + e^-$ montre que les feuillets NiO_2 sont conservés. Le diagramme X de la phase β(II)-$Ni(OH)_2$ présente deux raies caractéristiques de la distance interfeuillet (d = 4,85 Å) et de la demi-distance Ni-Ni (d =1,41 Å).

1.1.3.2 Les phases hydratées γ-Ni et γ-Co

Les phases γ-Ni et γ-Co diffèrent des phases de type β(III) par la présence d'ions alcalins et de molécules d'eau insérés dans l'espace interfeuillet. Les phases γ-Ni et γ-Co présentent une formule générale de type $A_xH_y(H_2O)_zMO_2$ ($x, y \leq 1$), où M désigne l'ion métallique (Ni ou Co) et A un ion alcalin Na et/ou K[2, 10]. Le degré d'oxydation moyen de l'ion métallique peut varier de 3 à 3,66 [9, 11-13]. L'insertion de molécules d'eau entre les feuillets MO_2 entraîne une forte augmentation de la distance interfeuillet et par conséquent du paramètre $c_{hex.}$ (cf.Tableau I-1).

Les paramètres de maille des hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel et de cobalt, anhydres et hydratés, sont regroupés au Tableau I-1 suivant. Les structures cristallines des hydroxydes et oxyhydroxydes (de cobalt en particulier) et leurs diagrammes de diffraction des rayons X sont présentés aux Figures I-3 et I-4.

	Empilement	Groupe d'espace	$a_{hex.}$	$c_{hex.}$	$d_{interfeuillet}$
β(II)-$Ni(OH)_2$	T1	P-3m1	3,12 Å	4,60 Å	4,60 Å
α-Ni			3,08 Å	7,6-8,5Å	7,6-8,5Å
β(III)-NiOOH					4,85 Å
γ-NiOOH	P3	R3m	2,83 Å	20,95 Å	6,98 Å
β(II)-$Co(OH)_2$	T1	P-3m1	3,18 Å	4,65 Å	4,65 Å
α-Co				8,4 Å	8,4 Å
β(III)-CoOOH	P3	R-3m	2,85 Å	13,13 Å	4,38 Å
γ-Co	P3	R3m	2,82 Å	20,55 Å	6,85 Å
$Na_{0,6}CoO_2$	P'3	R3m	2,826 Å	16,525 Å	5,51Å

Tableau I-1 : Empilement oxygéné, groupe d'espace et paramètres de maille dans le système hexagonal des oxydes lamellaires au nickel et au cobalt

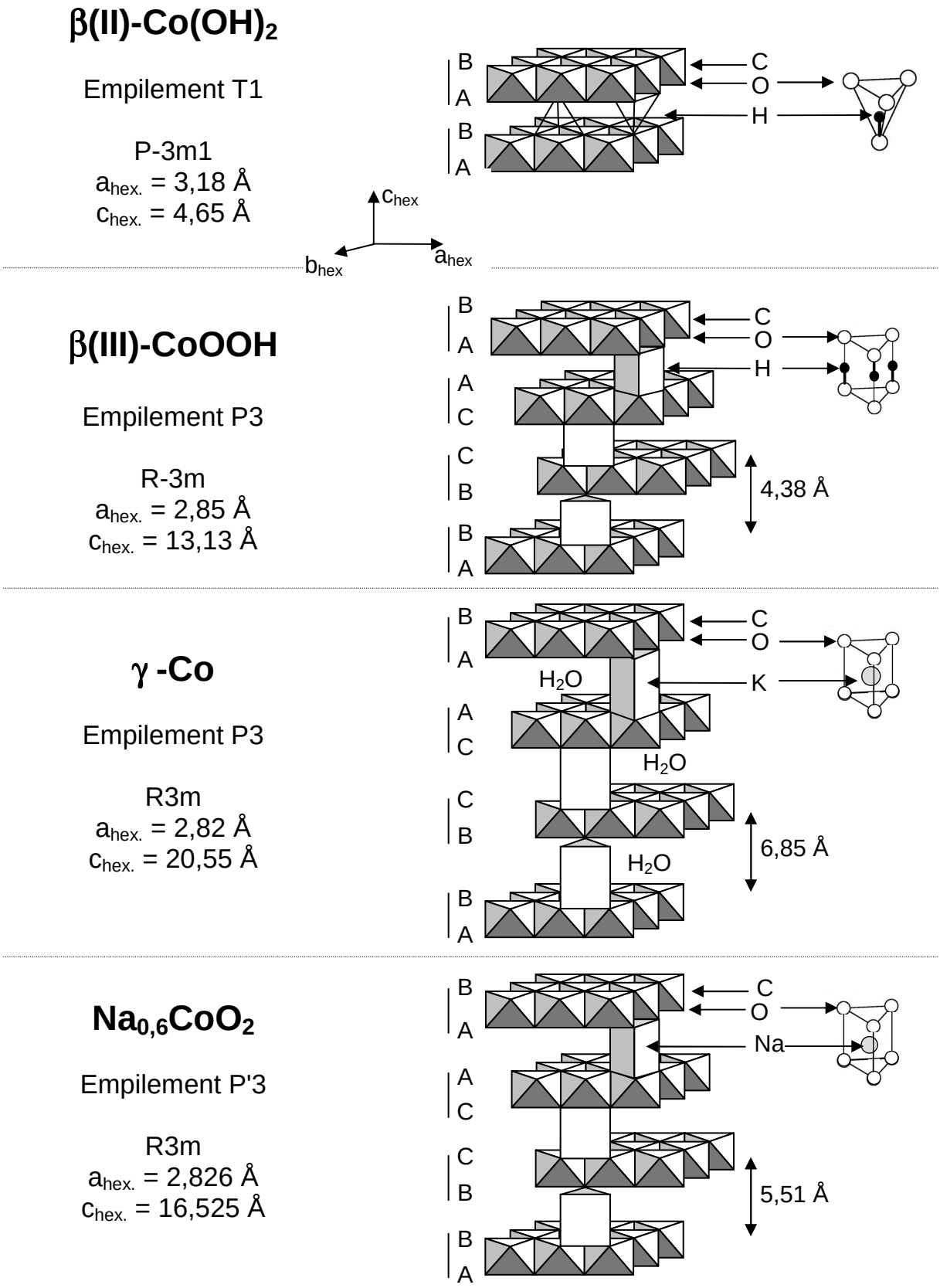


Figure I-3 **Comparaison des séquences d'empilement des atomes d'oxygène et des polyèdres de coordination des ions alcalins dans les structures cristallines des différents oxydes lamellaires au cobalt**

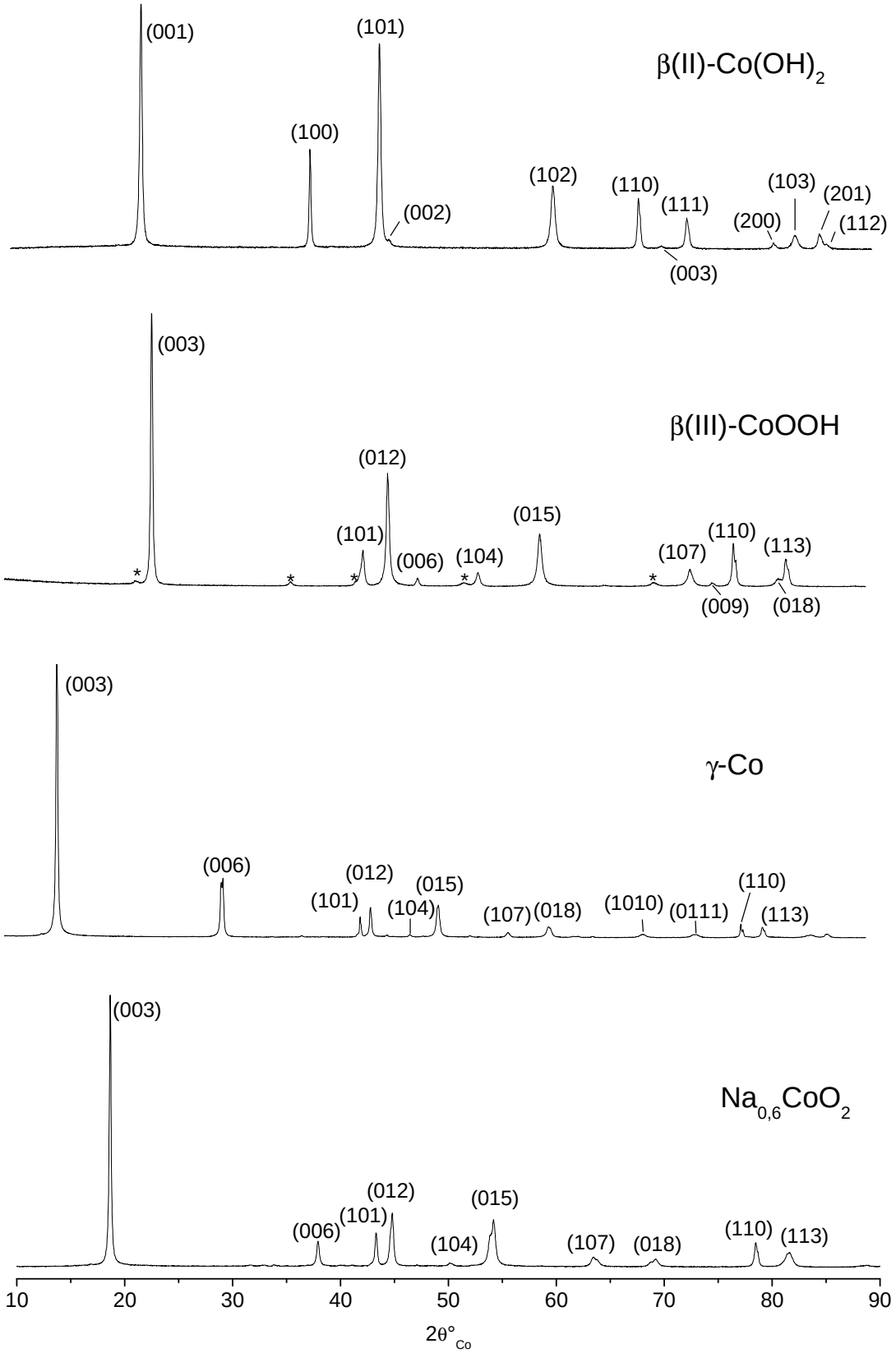


Figure I-4 **Diagrammes de diffraction des rayons X de différents oxydes lamellaires au cobalt indexés dans le système hexagonal. Les astérisques (*) marquent les raies correspondant à une phase résiduelle Co_3O_4**

1.1.4 Les cobaltites Na_xCoO_2 et la phase P'3

Les oxydes lamellaires Na_xCoO_2 sont constitués de feuillets d'octaèdres CoO_6 partageant des arêtes. Les ions sodium occupent l'espace interfeuillet avec un environnement prismatique triangulaire pour les faibles valeurs de x ($x < 0,75$) et un environnement octaédrique pour des valeurs supérieures. Cette famille a été étudiée de manière détaillée dans les années 1970 par Fouassier *et al* [14]. Cinq structures cristallines sont observables selon le taux de sodium dans l'espace interfeuillet : O3, O'3, P'3, P3 et P2. Ces structures diffèrent les unes des autres par l'environnement du sodium et par l'empilement des feuillets CoO_2.

La phase $Na_{0,6}CoO_2$ cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace C2/m) avec un empilement oxygéné de type P'3[15, 16]. L'empilement P'3 diffère de l'empilement P3 par la présence d'une distorsion monoclinique. Néanmoins, cette distorsion est très faible, si bien que la phase $Na_{0,6}CoO_2$ peut être décrite à l'aide d'une maille hexagonale selon les matrices de passage suivantes, qui permettent de relier les indices de Miller relatifs aux deux mailles :

$$M_{monoclinique \rightarrow hexagonal} = \begin{pmatrix} -1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 3 \end{pmatrix} \qquad M_{hexagonal \rightarrow monoclinique} = \begin{pmatrix} -2 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2/3 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix}$$

Les relations entre les mailles rhomboédrique, monoclinique et hexagonale sont représentées à la Figure I-5.

Les paramètres de maille monocliniques et hexagonaux correspondants sont présentés au Tableau I-2. Dans une symétrie hexagonale, la structure peut alors être définie par un empilement oxygéné de type AB BC CA où l'ion alcalin Na^+ occupe un prisme à base triangulaire, partageant une face avec un octaèdre CoO_6 d'un feuillet CoO_2 et trois arêtes avec trois octaèdres différents du feuillet CoO_2 adjacent (Figure I-3).

Le diagramme de diffraction X de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ est présenté à la Figure I-6 et indexé dans les deux symétries. La distorsion monoclinique se manifeste par un épaulement aux bas angles sur la raie de diffraction $(015)_{hex.}$, et par la tendance de certaines raies à s'élargir et à se dédoubler. Quelques petites raies supplémentaires sont visibles au voisinage de la raie $(002)_{mono}$ sur le diagramme X de la phase à température ambiante. Ces raies de surstructure sont associées à la distorsion monoclinique de la maille et sont liées à une

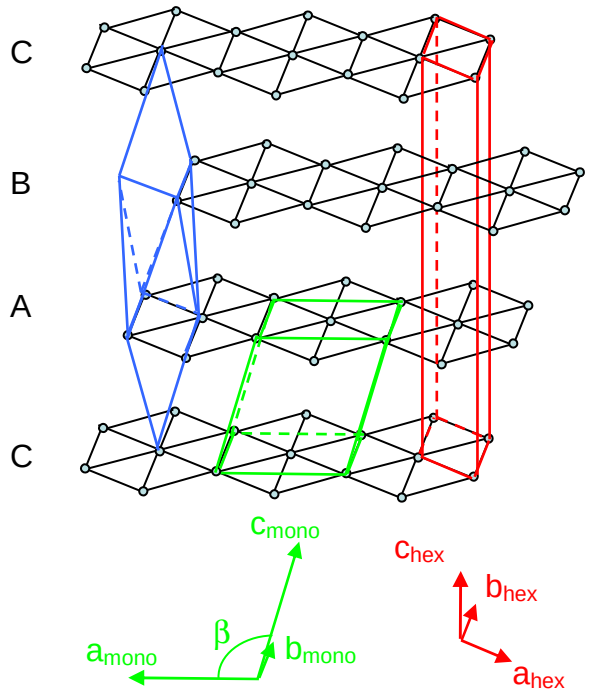


Figure I-5 **Relations entre les mailles rhomboédrique, monoclinique et hexagonale dans la structure de $Na_{0,6}CoO_2$ (seuls les plans des atomes de cobalt sont représentés)**

	Groupe d'espace	a	b	c	β
Symétrie monoclinique	C2/m	4,899(1) Å	2,8261(4) Å	5,724(2) Å	106,12(2)°
Symétrie hexagonale	R3m	2,826(1) Å	2,826(1) Å	16,525(5) Å	90°

Tableau I-2 : **Paramètres de maille monocliniques et hexagonaux de la phase $Na_{0,6}CoO_2$**

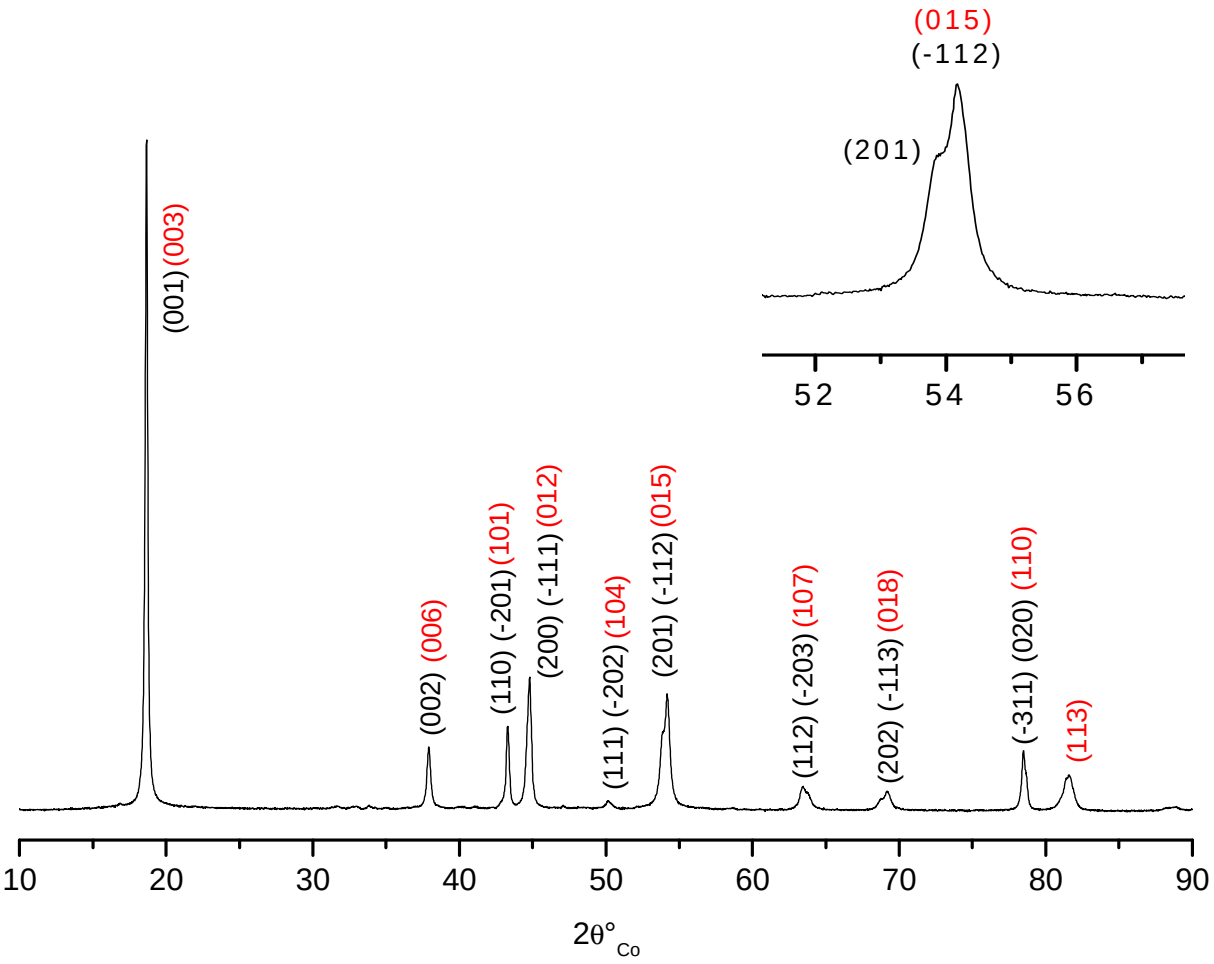


Figure I-6 : **Diagramme de diffraction des rayons X de la phase $Na_{0,6}CoO_2$, indexé dans le système monoclinique (notation noire) et dans le système hexagonal (notation rouge).**

distribution ordonnée des ions sodium dans l'espace interfeuillet. Lorsque la température est élevée, un réarrangement des ions sodium conduit à une conversion de la maille monoclinique en une maille hexagonale. Cette transition de phase P'3 → P3 est réversible et se produit à 350 K.

Dans la suite du manuscrit, la phase $Na_{0,6}CoO_2$ sera décrite dans le système rhomboédrique à l'aide d'une maille hexagonale, afin de faciliter la comparaison avec l'oxyhydroxyde γ-Co.

1.1.5 Les phases HT et BT-$LiCoO_2$

La phase $LiCoO_2$ synthétisée à haute température (T > 700 °C) cristallise dans le système rhomboédrique avec une structure isotype de α-$NaFeO_2$ dérivant d'un empilement oxygéné de type cfc (NaCl). Notée HT-$LiCoO_2$, elle adopte un empilement oxygéné de type O3 (AB CA BC), schématisé à la Figure I-7. Les ions alcalins et les ions cobalt sont situés dans des sites octaédriques qui partagent des arêtes entre eux. Comme pour les structures lamellaires présentées précédemment, la structure de HT-$LiCoO_2$ peut être décrite dans une symétrie hexagonale (groupe d'espace R-3m) avec les paramètres de maille $a_{hex.}$ = 2,82 Å et $c_{hex.}$ = 14,05 Å[17].

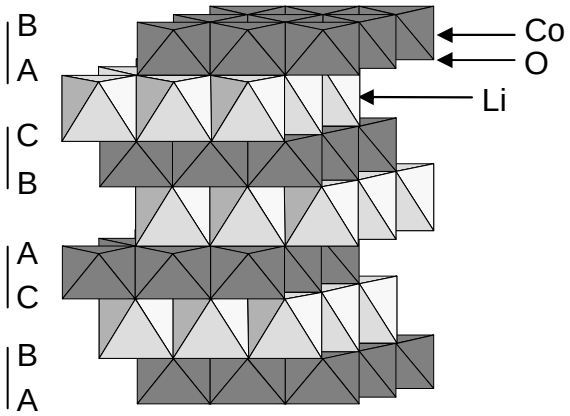


Figure I-7 : Empilement O3 adopté par la phase HT-$LiCoO_2$

Quand la synthèse est réalisée à 400 °C, une phase BT-$LiCoO_2$ (basse température) est obtenue. Le rapport $c_{hex.}/a_{hex.}$ des paramètres de maille de la phase prend alors la valeur particulière de $\sqrt{24}$ (~4,90) obtenue en indexant un réseau cubique face centrées avec une

maille hexagonale[18]. BT-$LiCoO_2$ possède un réseau Co_2O_4 de type spinelle dans lequel les ions lithium occupent tous les sites octaédriques[19-21] : $(Li_2)_{16c}[Co_2]_{16d}O_2$.

1.2 LA STRUCTURE SPINELLE

Le spinelle est un minéral, oxyde de magnésium et d'aluminium $MgAl_2O_4$. Par analogie à ce minéral, la structure cristalline spinelle représente la famille de composés de formule générale AB_2O_4, A étant un cation divalent et B un cation trivalent[22]. La maille primitive est cubique et contient 8 unités formulaires. Les ions oxygène forment un empilement compact cubique à faces centrées. Les cations divalents occupent $\frac{1}{8}^{ème}$ des sites de coordination tétraédrique et les cations trivalents occupent la moitié des sites de coordination octaédrique. Les octaèdres occupés sont liés entre eux par des arêtes et forment un sous-réseau tridimensionnel. Ce réseau est alors percé de tunnels formés par les octaèdres vacants qui constituent, eux-aussi, un réseau 3D identique au précédent. Les tétraèdres, isolés les uns des autres, sont situés à l'intersection des tunnels et partagent des sommets avec les octaèdres. La Figure I-8 illustre cette description de la structure spinelle.

La phase Co_3O_4 idéale cristallise dans une structure de type spinelle $Co^{2+}Co^{3+}{}_2O_4$ avec un paramètre de maille $a_{cub.}$ = 8,084 Å [23]. Elle peut être décrite dans le groupe d'espace Fd3m où les atomes d'oxygène occupent les sites 32e(u, u, u), les ions Co^{2+} les sites tétraédriques 8a(⅛ ,⅛ ,⅛) et les ions Co^{3+} les sites octaédriques 16d(½, ½, ½).

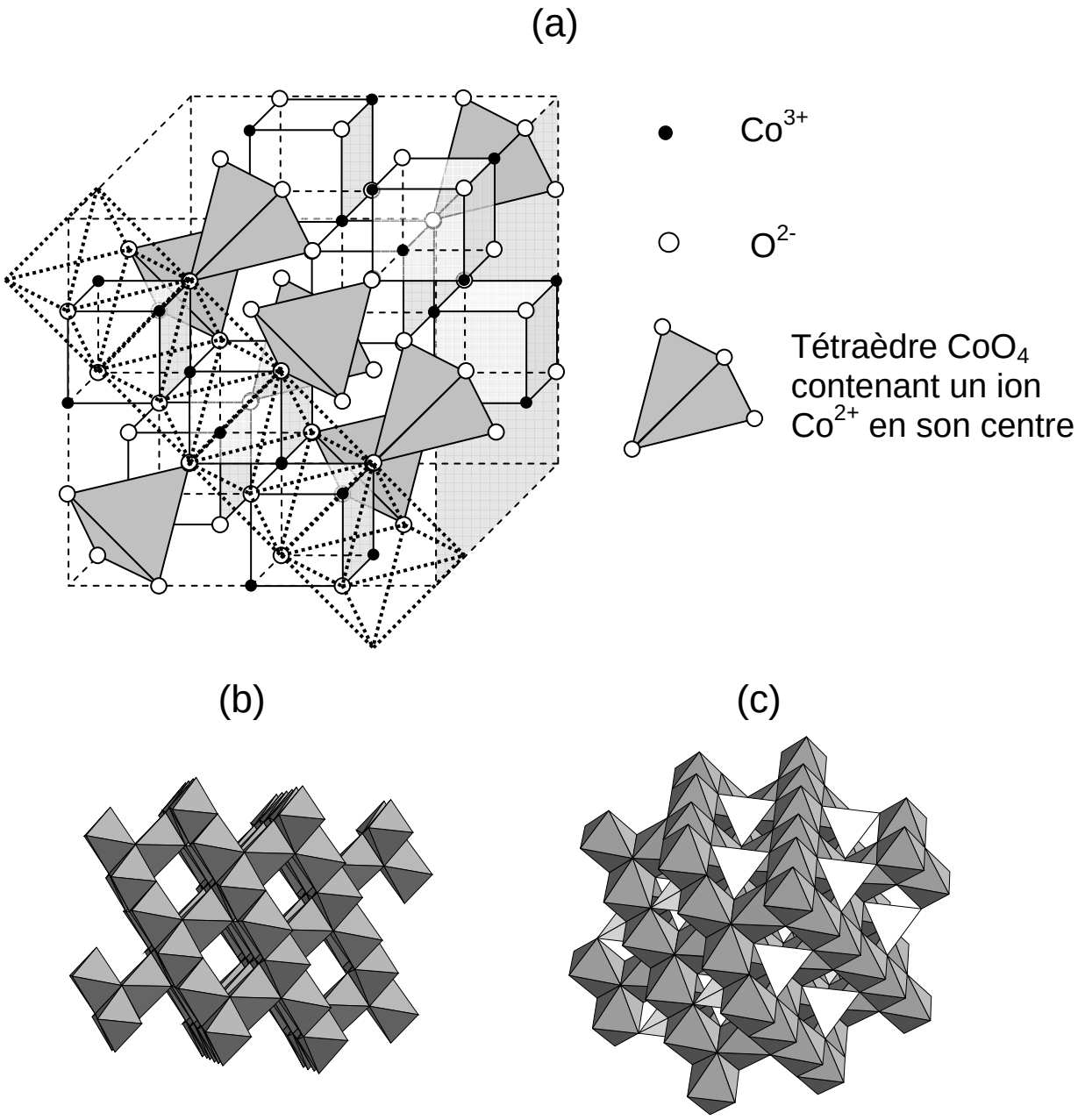


Figure I-8 : **Représentations de la structure spinelle adoptée par la phase Co_3O_4**

a) Maille élémentaire cubique (la position des sites octaédriques est représentée en pointillés)

b) Réseau 3D des canaux d'octaèdres dans une structure spinelle

c) Représentation 3D de la phase spinelle Co_3O_4 avec les ions Co^{2+} en site tétraédrique et les ions Co^{3+} en site octaédrique

2. Les batteries alcalines Ni-MH

2.1 MARCHE ET APPLICATIONS

Les accumulateurs nickel - hydrure métallique Ni-MH sont utilisés comme source d'énergie dans des applications tant grand public qu'industrielles. Ils offrent une grande flexibilité de forme et de taille, d'excellentes performances énergétiques, ainsi que des qualités environnementales et de sécurité. Depuis leur première commercialisation en 1991, les batteries Ni-MH ne cessent d'étendre leur marché, la production mondiale dépassant à ce jour le milliard d'accumulateurs fabriqués[24]. Bien que les batteries Ni-MH soient en perpétuelle concurrence avec les batteries au lithium (Li-ion ou Li-polymère), elles sont appropriées à une grande variété d'applications dans les petits appareils tels que l'électronique portable ou les accumulateurs grand public (« piles rechargeables »), aussi bien que dans de plus grands systèmes tels que l'alimentation de l'éclairage de secours. Elles sont aujourd'hui considérées comme nouvelle source d'énergie utilisable pour les véhicules électriques et hybrides[25-28]. Pour exemple, les rames du tramway de Nice sont équipées d'un système de batteries Ni-MH qui assurent une alimentation autonome embarquée.

2.2 LE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE BATTERIE NI-MH

L'accumulateur Ni-MH fait partie de la famille des accumulateurs alcalins. L'électrolyte est constitué majoritairement de KOH pour ses propriétés de conductivité ionique et son faible coût. Les composantes LiOH et NaOH peuvent être ajoutées pour élever le potentiel d'oxydation de l'électrolyte[2, 29]. L'hydroxyde de nickel constitue la masse active de l'électrode positive. L'électrode négative est constituée d'un alliage intermétallique hydrurable de type AB_x (A = Terre rare et B = élément de transition 3d) tel que l'alliage $LaNi_5$. Ces alliages ont la capacité de stocker l'hydrogène en formant des hydrures de façon réversible, grâce à une réaction de dissociation de l'hydrogène à leur surface, suivie d'une diffusion de l'hydrogène atomique au sein du matériau. L'énergie spécifique des batteries NiMH est de l'ordre de 70 à 80 $Wh.kg^{-1}$. Le fonctionnement d'un accumulateur est illustré par la Figure I-9.

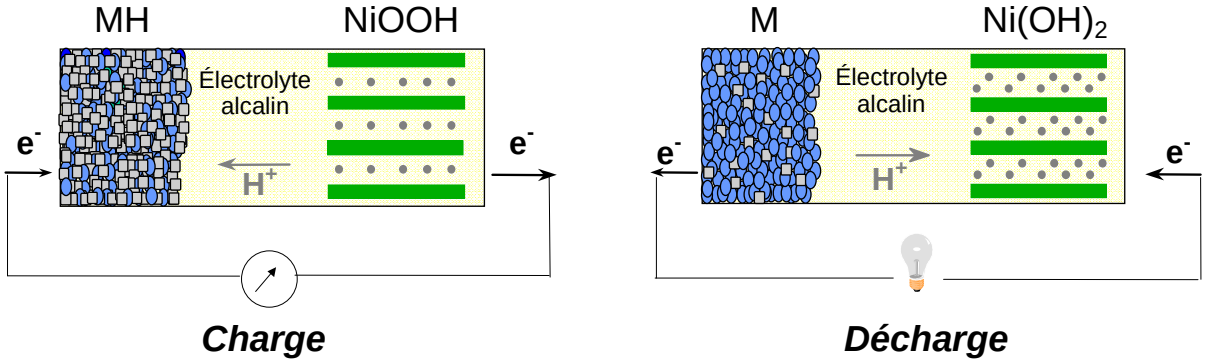


Figure I-9 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur Ni-MH

Les réactions électrochimiques mises en jeu pendant la charge sont les suivantes :

Electrode positive $Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$ E° = 0,490 V

Electrode négative $M + H_2O + e^- \rightarrow MH + OH^-$ E° = -0,828 V

Il en résulte la réaction globale suivante :

$$Ni(OH)_2 + M \rightarrow NiOOH + MH \qquad E° = 1,318\ V$$

La présente étude ne portant que sur l'électrode positive, pour des raisons techniques, les tests ont été réalisés en utilisant une électrode de cadmium comme électrode négative, conduisant à la réaction électrochimique globale suivante :

$$2\ Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2 \rightarrow 2\ NiOOH + 2\ Cd \qquad E° = 1,299\ V$$

Le potentiel d'équilibre du couple β(III)-NiOOH/ β(II)-$Ni(OH)_2$ est plus anodique que le potentiel du couple O_2/H_2O (E° = 0,401 V). Ainsi la réaction de décomposition de l'électrolyte ($H_2O \rightarrow ½\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$) est une réaction parasite à celle de l'accumulateur. Néanmoins, la cinétique d'oxydation de l'eau est suffisamment lente pour qu'à une température raisonnable, le dégagement d'oxygène ne prédomine qu'en fin de charge de l'accumulateur. Une surcharge de la batterie doit donc être systématiquement réalisée pour oxyder complètement la matière active. L'ajout de substituants au nickel permet d'augmenter le potentiel de dégagement de l'oxygène de façon à améliorer la chargeabilité du matériau sans surcharger la batterie[30-33].

D'autre part, la valeur du potentiel de l'électrode positive à l'état chargé étant supérieure à celle du potentiel du couple O_2/H_2O, l'électrolyte est susceptible de s'oxyder par

dégagement d'oxygène ($2\ OH^- \rightarrow H_2O + ½\ O_2 + 2\ e^-$) au contact de l'électrode positive, conduisant à un phénomène d'autodécharge spontané selon la réaction :

$$2\ NiOOH + H_2O \rightarrow ½\ O_2 + 2\ Ni(OH)_2$$

2.3 L'ELECTRODE POSITIVE

L'hydroxyde de nickel est le constituant essentiel de l'électrode positive de plusieurs types d'accumulateurs alcalins : nickel - hydrure métallique, nickel - cadmium, nickel - zinc, nickel-hydrogène et nickel-fer. Différentes phases sont mises en jeu au cours du cyclage électrochimique de l'hydroxyde de nickel. Le diagramme de Bode[34], présenté à la Figure I-10, résume les transformations entre les différentes phases. La phase β(II)-$Ni(OH)_2$ s'oxyde en β(III)-NiOOH pendant la charge de l'électrode et β(III)-NiOOH se réduit en β(II)-$Ni(OH)_2$ durant la décharge. L'oxydation peut dans ce cas, être schématiquement décrite comme la désintercalation d'un électron associé à un proton par atome de nickel. Les atomes de nickel passent ainsi d'un état d'oxydation +II à +III. Lorsque l'électrode est surchargée, la phase β(III)-NiOOH peut continuer à s'oxyder pour former la phase hydratée γ-Ni. Celle-ci se réduit en phase hydratée α à la décharge suivante. La phase α-Ni est métastable en milieu alcalin concentré et se transforme progressivement en phase β(II)-$Ni(OH)_2$[35]. Cette instabilité est due à la faiblesse des liaisons (liaisons hydrogène entre les molécules d'eau intercalaires et les ions hydroxyles des feuillets) qui assurent une cohésion de l'empilement des feuillets. Une réduction directe γ-Ni → β(II)-$Ni(OH)_2$ a également été suggérée par Sac-Epée *et al.*[36].

La formation de la phase γ-Ni en surcharge conduit à un gonflement de l'électrode au cours du cyclage en raison des différences de distance interfeuillet (de l'ordre de 8 Å dans γ-Ni et de 4,85 Å dans β(III)-NiOOH). Le processus de gonflement et de dégonflement cyclique de l'électrode est responsable à terme d'une perte de contact entre le matériau actif et le conducteur électronique d'une part, et d'une compression et d'un assèchement du séparateur d'autre part, réduisant considérablement la durée de vie de l'accumulateur. La substitution du nickel par de faibles taux de zinc, cadmium, magnésium ou cobalt permet d'inhiber la formation de la phase γ [37-42].

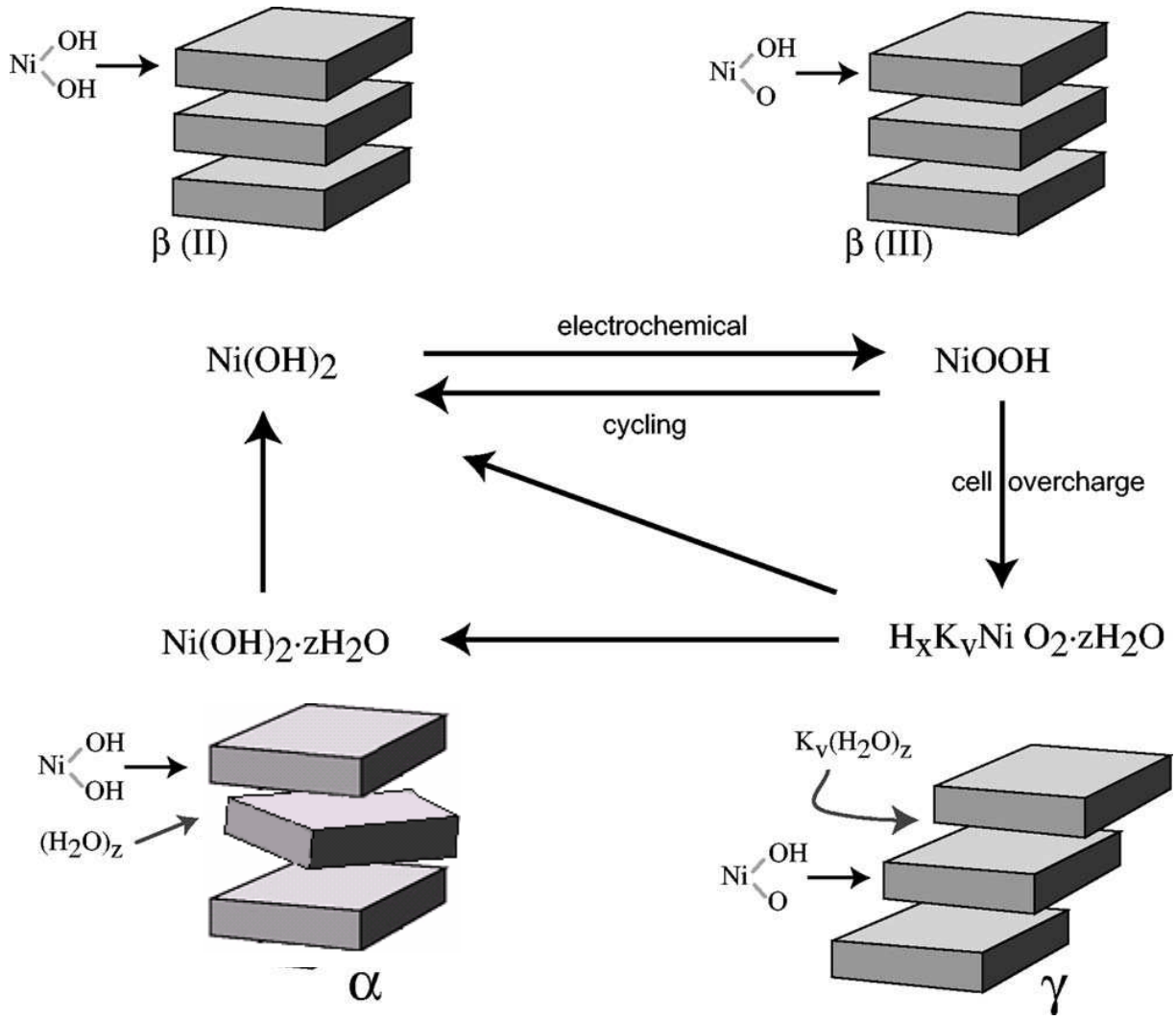


Figure I-10 **Diagramme de Bode *et al.*[34]**

Le couple γ/α présente l'avantage d'échanger 1,5 électrons par atome de nickel (contre 1 électron seulement avec le couple β(III)/β(II)). Ainsi de nombreuses études ont été menées dans le but de stabiliser la variété α-Ni, et ce à travers la substitution de l'ion nickel par un autre métal tel que l'aluminium[43-46], le cobalt[47, 48], le fer[49, 50], le manganèse[51] ou encore le zinc[52]. Néanmoins, la capacité et la densité énergétique de la batterie diminuent avec le pourcentage de nickel substitué, dans la mesure où l'élément substitut ne participe pas à la réaction d'échange. Or, d'après ces études, la stabilisation de la phase α-$Ni(OH)_2$ dans un milieu alcalin concentré n'est obtenue que pour des taux de substitution supérieur à 20%. De plus, la densité de la phase α-$Ni(OH)_2$ (d = 2,7) inférieure à celle de la phase β(II)-$Ni(OH)_2$ (d = 4,1) induit une capacité volumique de l'électrode moindre. Le couple β(III)/β(II) est alors préféré au couple α / γ.

Dans le but d'améliorer les caractéristiques de l'électrode d'hydroxyde de nickel, des efforts considérables ont porté sur la recherche de divers additifs ou substituants à base de cobalt[2, 53, 54], calcium[32, 55, 56], zinc[57, 58] ou oxydes de terres rares[59]. Les additifs à base de terres rares permettent d'améliorer les performances à haute-température des batteries[33, 60]. Il a également été rapporté que les particules d'hydroxyde de nickel présentant de petites tailles de cristallites offrent de meilleures propriétés électrochimiques[61]. Depuis quelques années, avec le rapide développement des nanostructures à une dimension, la synthèse de matériaux d'électrodes à structure monodimensionnelle telle que les nanotubes a soulevé un intérêt certain et laissé voir des performances très prometteuses[62-64]. Par ailleurs, différentes morphologies de nanostructures d'hydroxyde de nickel ont pu être préparées et testées[65-70].

2.4 LA TECHNOLOGIE MOUSSE ET LE COBALT POST-AJOUTE

Depuis une vingtaine d'années, la conception des électrodes selon la technologie dite « mousse » a permis de développer un accumulateur Ni-MH à haute densité d'énergie pour les applications portables[71, 72]. Elle vient supplanter la technique de l'électrode frittée, qui consistait à fritter, par un recuit à haute température, les particules de nickel déposées sur un feuillard nickelé, dans le but d'assurer un contact intime entre les particules de matière active et le collecteur de courant. La technologie mousse, quant à elle, consiste à utiliser une mousse de nickel poreuse comme collecteur de courant, autoporteuse permettant un gain de 30 % en énergie volumique. Les particules d'hydroxyde de nickel sont alors idéalement sphériques[71,73] avec de petites tailles de cristallites[74, 75], offrant une plus grande densité apparente.

La grande porosité de la mousse nécessite l'ajout d'un conducteur électronique, le plus souvent non electro-actif, afin d'optimiser les contacts entre la matière active et le collecteur de courant. En effet, la matière active située au centre des pores est relativement éloignée du collecteur de courant et n'est pas reliée électriquement au collecteur de courant, en raison de la mauvaise conductivité de l'hydroxyde de nickel. Des additifs à base de cobalt permettent ainsi d'améliorer l'utilisation et la conductivité de la matière active[76-83]. Le principe d'action de l'additif conducteur est illustré à la Figure I-11. L'oxyde de cobalt (CoO) ou l'hydroxyde de cobalt $Co(OH)_2$ sont couramment ajouté aux grains sphériques d'hydroxyde de nickel. Au cours de la première charge, le cobalt se transforme, via un processus de dissolution-précipitation, en un oxyhydroxyde de cobalt à un potentiel de 0,9 V par rapport à $Cd(OH)_2/Cd$, avant l'oxydation de l'hydroxyde de nickel[72, 84]. Cet oxyhydroxyde présente une sous-stœchiométrie en hydrogène, de type H_xCoO_2 avec $x \sim 0,75 – 0,9$, qui lui confère un caractère conducteur, en raison de la présence d'ions Co^{4+} [10]. Ainsi se constitue un réseau conducteur au cobalt autour de l'hydroxyde de nickel, assurant le bon accès des électrons à la totalité de la matière active[85, 86]. Cet oxyhydroxyde de cobalt H_xCoO_2 a un potentiel de réduction (~0,7 V) inférieur au potentiel usuel de seuil de décharge (0,9 V) [76]. Ainsi le cobalt conserve son état oxydé et conducteur dans des conditions normales de cyclage.

2.5 LES LIMITES DE L'ADDITIF USUEL $Co(OH)_2$

La phase H_xCoO_2 est néanmoins instable lors du stockage de l'accumulateur à l'état déchargé ou des décharges profondes. Ce dernier phénomène peut se produire pour des batteries comportant un nombre important d'éléments assemblés en série, le critère de fin de décharge lié à une tension de coupure globale conduisant à une hétérogénéité des tensions de coupures individuelles des éléments, dont certains peuvent alors être déchargés jusqu'à 0 V. La phase H_xCoO_2 tend à être réduite à bas potentiel (0,67 V) et à passer en solution sous forme d'un complexe de cobalt, identifié comme $Co(OH)_4^{2-}$ [76, 87]. Il se produit alors un phénomène de migration du cobalt vers le collecteur de courant, contribuant à une dégradation du réseau conducteur, et à une diminution de la capacité de la batterie. Les axes de recherches s'orientent alors vers l'abaissement du potentiel de réduction de la phase conductrice ou sur la diminution de la solubilité de la phase réduite. L'ajout de bismuth aux phases cobaltées est une solution d'amélioration de la stabilité du réseau conducteur[76]. Différents brevets rapportent également les qualités de phases au cobalt contenant du sodium[88-90].

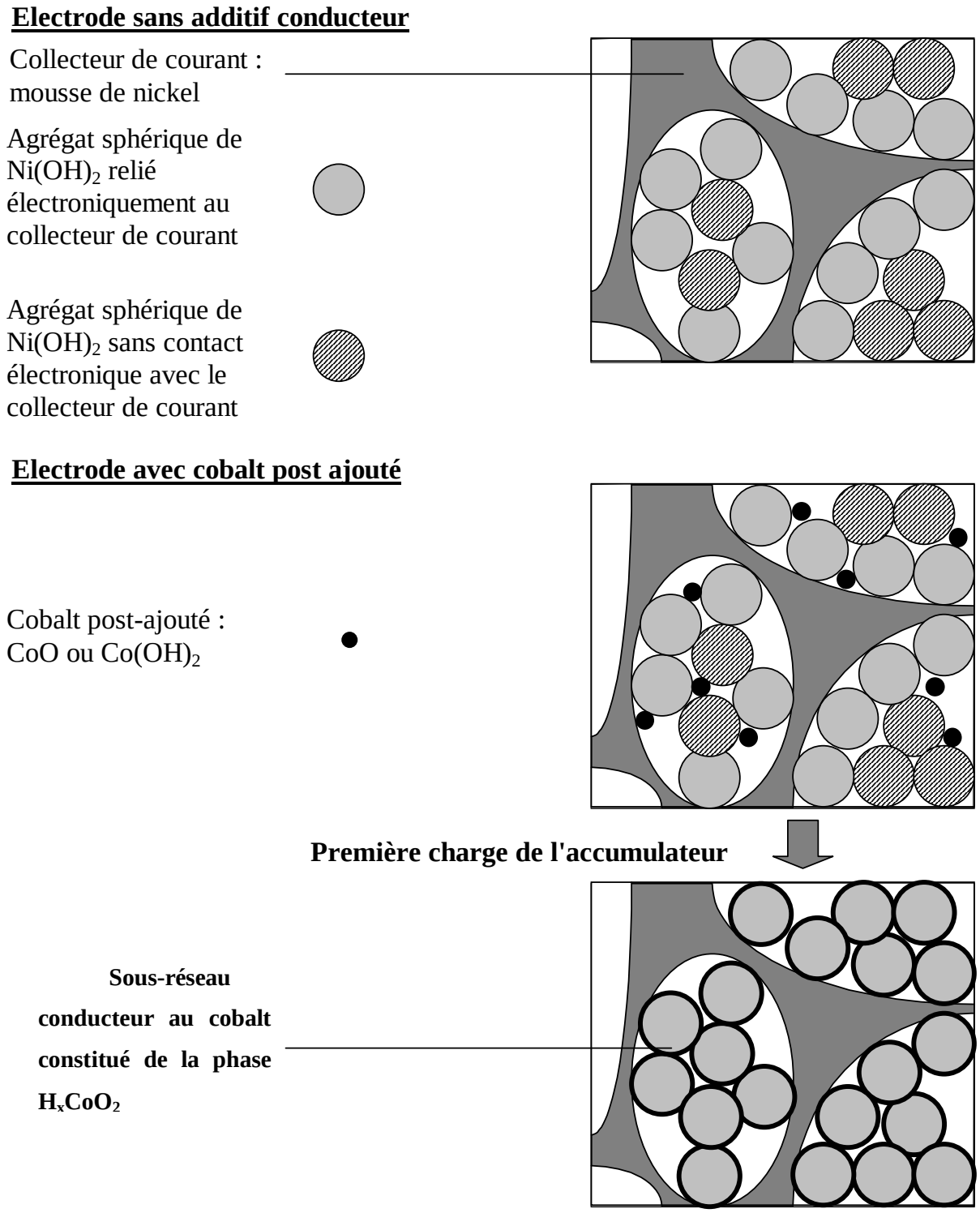


Figure I-11 **Schémas illustrant le principe d'action de l'additif conducteur au cobalt dans l'électrode positive des accumulateurs Ni-MH**

Références

1. C. Delmas; C. Fouassier; P. Hagenmuller, *Physica* **1980,** 99B, 81.

2. P. Oliva; J. Leonardi; J. F. Laurent; C. Delmas; J. J. Braconnier; M. Figlarz; F. Fievet; A. De Guibert, *J. Power Sources* **1982,** 8, 229.

3. P. Benson; G. W. D. Briggs; W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta* **1964,** 9, 275-280.

4. F. Pertlik, *Monatschefte für Chemie* **1999,** 130, 10836-1088.

5. R. S. McEwen, *J. Phys. Chem.* **1971,** 75, (12), 1782.

6. S. Le Bihan; J. Guenot; M. Figlarz, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Paris - Série C* **1970,** 270, 2131.

7. S. Le Bihan; M. Figlarz, *Electrochim. Acta* **1973,** 18, 123.

8. R. G. Delaplane; J. A. Ibers; J. R. Ferraro; J. J. Rush, *J. Chem. Phys.* **1969,** 50, (5), 1920-1927.

9. M. Butel, Thèse Université Bordeaux I, France, **1998**.

10. M. Butel; L. Gautier; C. Delmas, *Solid State Ionics* **1999,** 122, 271-284.

11. A. Van der Ven; D. Morgan; Y. S. Meng; G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.* **2006,** 153, (2), A210-A215.

12. D. A. Corrigan; S. L. Knight, *J. Electrochem. Soc.* **1989,** 136, (3), 613.

13. C. Delmas; J. J. Braconnier; Y. Borthomieu; M. Figlarz, *Solid State Ionics* **1988,** 28-30, 1132.

14. C. Fouassier; G. Matejka; J. M. Reau; P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **1973,** 6, 532-537.

15. L. Viciu; J. W. G. Bos; H. W. Zandbergen; Q. Huang; M. L. Foo; S. Ishiwata; A. P. Ramirez; M. Lee; N. P. Ong; R. J. Cava1, *Phys. Rev. B* **2006**, (73), 174104.

16. Y. Ono; R. Ishikawa; Y. Miyazaki; Y. Ishii; Y. Morlii; T. Kajitani, *J. Solid State Chem.* **2002,** 166, (1), 177-81.

17. H. J. Orman; P. J. Wiseman, *Acta. Cryst. C* **1984,** 40, (1), 12-14.

18. B. Garcia; P. Barboux; F. Ribot; A. Kahn-Harari; L. Mazerolles; N. Baffier, *Solid State Ionics* **1995,** 80, 111-118.

19. R. J. Gummow; D. C. Liles; M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.* **1993,** 28, 235.

20. E. Rossen; J. N. Reimers; J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **1993,** 62, (1-2), 53-60.

21. R. J. Gummow; D. C. Liles; M. M. Thackeray; W. I. F. David, *Mat. Res. Bull.* **1993,** 28, (11), 1177-84.

22. R. J. Hill; J. R. Craig; G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* **1979,** 4, (4), 317-339.

23. W. L. Smith; A. D. Hobson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1973,** 29, 362.

24. M. A. Fetcenko; S. R. Ovshinsky; B. Reichman; K. Young; C. Fierro; J. Koch; A. Zallen; W. Mays; T. Ouchi, *J. Power Sources* **2007,** 165, (2), 544-551.

25. W. K. Hu; T. K. Ying; X. P. Gao; F. Wu; D. Noreus, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006,** 31, (4), 525-30.

26. P. Gifford; J. Adams; D. Corrigan; S. Venkatesan, *J. Power Sources* **1999,** 80, 157-163.

27. A. Taniguchi; N. Fujioka; M. Ikoma; A. Ohta, *J. Power Sources* **2001,** 100, (1-2), 117-24.

28. K. Shinyama; Y. Magari; K. Kumagae; H. Nakamura; T. Nohma; M. Takee; K. Ishiwa, *J. Power Sources* **2005,** 141, (1), 193-7.

29. R. Barnard; C. F. Randell; F. L. Tye, *J. Appl. Electrochem.* **1981,** 11, 517.

30. G. A. Snook; N. W. Duffy; A. G. Pandolfo, *J. Power Sources* **2007,** 168, (2), 513-521.

31. X. Y. Wang; H. Luo; H. P. Yang; P. J. Sebastian; S. A. Gamboa, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004,** 29, (9), 967-972.

32. A. Yuan; S. Cheng; J. Zhang; C. Cao, *J. Power Sources* **1998,** 76, 36.

33. M. Oshitani; M. Watada; K. Shodai; M. Kodama, *J. Electrochem. Soc.* **2001,** 148, (1), A67-A73.

34. H. Bode; K. Dehmelt; J. Witte, *Electrochim. Acta* **1966,** 11, (8), 1079-1087.

35. S. Le Bihan; M. Figlarz, *Journal of Crystal Growth* **1972,** 13-14, 458.

36. N. Sac-Epée; M. R. Palacin; A. Delahaye-Vidal; Y. Chabre; J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **1998,** 145, (5), 1434-1441.

37. C. Tessier; L. Guerlou-Demourgues; C. Faure; C. Denage; B. Delatouche; C. Delmas, *J. Power Sources* **2001,** 102, 105-111.

38. B. Ezhov; O. G. Malandin, Extended abstract of the 40th ISE Meeting, Kyoto-JAPAN, September 17-22, **1989**; pp 454-455.

39. A. Audemer; A. Delahaye; R. Farhi; N. Sac-Epée; J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **1997,** 144, (8), 2614-2620.

40. C. Tessier; L. Guerlou-Demourgues; C. Faure; M. Basterreix; G. Nabias; C. Delmas, *Solid State Ionics* **2000,** 133, 11-23.

41. C. Tessier; L. Guerlou-Demourgues; C. Faure; C. Denage; B. Delatouche; C. Delmas, *J. Power Sources* **2001,** 4433, 1.

42. C. Tessier; C. Faure; L. Guerlou-Demourgues; C. Denage; G. Nabias; C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* **2002,** 149, (9).

43. M. Dixit; R. S. Jayashree; P. Vishnu Kamath; A. K. Shukla; V. Ganesh Kumar; N. Munichandraiah, *Electrochemical and Solid-State Letters* **1999,** 2, (4), 170.

44. B. Liu; X. Y. Wang; H. T. Yuan; Y. S. Zhang; D. Y. Song; Z. X. Zhou, *J. Appl. Electrochem.* **1999,** 29, 855-860.

45. A. Sugimoto; S. Ishida; K. Hanawa, *J. Electrochem. Soc.* **1999,** 146, (4), 1251.

46. J. Dai; S. F. Y. Li; T. D. Xiao; D. M. Wang; D. E. Reisner, *J. Power Sources* **2000,** 89, 40.

47. C. Faure; C. Delmas; P. Willmann, *J. Power Sources* **1991,** 36, 497.

48. C. Delmas; C. Faure; Y. Borthomieu, *Mat. Sc. and Eng.* **1992,** B13, 89.

49. L. Guerlou-Demourgues; C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* **1994,** 141, 713.

50. L. Demourgues-Guerlou; C. Delmas, *J. Power Sources* **1993,** 45, 281.

51. L. Guerlou-Demourgues; C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* **1996,** 143, (2), 561-566.

52. M. Dixit; P. Vishnu Kamath; J. Gopalakrishnan, *J. Electrochem. Soc.* **1999,** 146, (1), 79.

53. A. Cressent; V. Pralong; A. Audemer; J. B. Leriche; A. Delahaye Vidal; J. M. Tarascon, *Solid State Sciences* **2001,** 3, (1-2), 65-80.

54. M. Oshitani; T. Takayama; K. Takashima; S. Tsuji, *J. Appl. Electrochem.* **1986,** 16, 403.

55. K. Nishio; Y. Itoh, *Macromol. Symp.* **2000,** 156, 203-211.

56. J. Chen; D. H. Bradhurst; S. X. Dou; H. K. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **1999,** 146, (10), 491-503.

57. H. Chen; J. M. Wang; T. Pan; H. M. Xiao; J. Q. Zhang; C. N. Cao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2002,** 27, 489-496.

58. J. Chen; D. H. Bradhurst; S. X. Dou; H. K. Liu, *J. Mater. Chem.* **1999,** 14, (5), 1916.

59. T. Tanaka; M. Kuzuhara; M. Watada; M. Oshitani, *J. Alloy Compd.* **2006,** 408-12, 323-326.

60. X. M. He; C. Y. Jiang; W. Li; C. R. Wan, *J. Electrochem. Soc.* **2006,** 153, (3), A566-9.

61. X. Wang; H. Luo; P. V. Parkhutik; M. A-C.; E. Matveeva, *J. Power Sources* **2003,** 115, 153-160.

62. G. Che; B. B. Lakshmi; E. R. Fisher; C. R. Martin, *Nature* **1998,** 393, 346-349.

63. Y. Wang; K. Takahashi; H. Shang; G. Cao, *J. Phys. Chem. B* **2005,** 109, (8), 3085 - 3088.

64. X.-L. Li; Y.-D. Li, *J. Phys. Chem. B* **2004,** 108, (37), 13893 -13900.

65. Q. S. Song; Y. Y. Li; S. L. I. Chan, *J. Appl. Electrochem.* **2005,** 35, (2), 157-62.

66. Z.-H. Liang; Y.-J. Zhu; X.-L. Hu; , *J. Phys. Chem. B* **2004,** 108, (11), 3488 -3491.

67. D. Yang; R. Wang; J. Zhang; Z. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2004,** 108, (23), 7531 -7533.

68. K. Matsui; T. Kyotani; A. Tomita, *J. Phys. Chem. B* **2004,** 14, (17), 1216-1219.

69. C. Coudun; E. Amblard; ; J. Guihaume; J. Hochepied, *Catal. Today* **2007,** 124, (1-2), 49-54.

70. C. Coudun; J. Hochepied, *J. Phys. Chem. B* **2005,** 109, (13), 6069-6074.

71. M. Oshitani; M. Watada; T. Tanaka; T. Iida, The Electrochemical Society Proceedings Series: **1994**; p 303.

72. M. Oshitani; H. Yufu; K. Takashima; S. Tsuji; Y. Matsumaru, *J. Electrochem. Soc.* **1989,** 136, (6), 1590-1593.

73. X. Wang; J. Yan; H. Yuan; Z. Zhou; D. Song; Y. Zhang; L. Zhu, *J. Power Sources* **1998,** 72, 221.

74. G. Gille; S. Albrecht; J. Meese-Marktscheffel; A. Olbrich; F. Schrumpf, *Solid State Ionics, Diffusion and Reactions* **2002,** 148, (3-4), 269-82.

75. M. Yao; K. Okuno; T. Iwaki; M. Kato; M. Harada; J. J. Park; S. Tanase; T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.* **2007,** 154, (7), A709-A714.

76. V. Pralong; A. Delahaye-Vidal; B. Beaudoin; J. B. Leriche; J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2000,** 147, (4), 1306.

77. V. Pralong; Y. Chabre; A. Delahaye Vidal; J. M. Tarascon, *Solid State Ionics* **2002,** 147, (1-2), 73-84.

78. F. Lichtenberg; K. Kleinsorgen, *J. Power Sources* **1996,** 62, 207-211.

79. W. K. Hu; X. P. Gao; M. M. Geng; Z. X. Gong; D. Noréus, *J. Phys. Chem. B* **2005,** 109, (12), 5392-5394.

80. J. B. Wu; J. P. Tu; X. L. Wang; W. K. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007,** 32, (5), 606-610.

81. J. Chen; D. H. Bradhurst; S. X. Dou; H. K. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **1999,** 146, (10), 3606-3612

82. F. Tronel; L. Guerlou-Demourgues; M. Basterreix; C. Delmas, *J. Power Sources* **2006,** 158, (1), 722-729.

83. P. Bernard; L. Goubault; C. Delmas; F. Tronel; L. Guerlou-Demourgues; K. M. Shaju, Patent FR 2 884 355, **2006**.

84. P. Benson; G. W. D. Briggs; W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta* **1964,** 9, 281-288.

85. D. F. Pickett; J. T. Maloy, *J. Electrochem. Soc.* **1978,** 125, (7), 1026.

86. H. Yasuda; K. Iwai; G. Takeshima, *GS News* **1978,** 37, (2), 85.

87. V. Pralong; A. Delahaye Vidal; B. Beaudoin; J. B. Leriche; J. Scoyer; J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2000,** 147, (6), 2096-2103.

88. F. Kato; F. Tanigawa; Y. Dansui; K. Yuasa, Patent EP 0851516. **1998**.

89. A. Yamawaki; S. Nakahori; T. Hamamatsu; Y. Baba, Patent EP 0757395. **1997**.

90. T. Tanaka; J. Imaizumi; T. , Patent JP2001052695. **2001.**

Chapitre II : L'ADDITIF Co_3O_4

EFFET D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET DE CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE DE PHASES SPINELLES AU COBALT

II-1. Introduction ***32***

II-2. Phases spinelles synthétisées par voie électrochimique à partir de CoO ***34***

II-2.1 Synthèse : Procédé de formation à chaud 34
II-2.2 Comparaison par diffraction des rayons X 35
II-2.3 Compositions chimiques des matériaux 42

II-3. Traitement thermique d'une phase spinelle lithiée au cobalt synthétisée électrochimiquement dans l'électrolyte ternaire ***44***

II-3.1 Traitement thermique des échantillons 44
II-3.2 Diffraction des rayons X et des neutrons 44
II-3.3 Résonance magnétique nucléaire du ^{7}Li 55
II-3.4 Analyse thermique 59
II-3.5 Analyse chimique 61
II-3.6 Propriétés électriques 63
II-3.7 Discussion - Mécanisme réactionnel 65
II-3.8 Conclusion 67

II-4. Influence de la nature de l'électrolyte de synthèse sur les propriétés des phases ***68***

II-4.1 Introduction 68
II-4.2 Diffraction des rayons X - Analyse in situ 68
II-4.3 Analyse thermique 77
II-4.4 Propriétés électriques 79
II-4.5 Résonance magnétique nucléaire du ^{7}Li 81
II-4.6 Conclusion 84

II-5. Conclusion ***85***

Références ***87***

II-1 Introduction

La phase Co_3O_4 a été étudiée dans divers domaines et en particulier pour ses propriétés magnétiques[1, 2], catalytiques[3], et de détection des gaz[4, 5], mais aussi en tant que matériau d'électrode négative dans les batteries au lithium[6, 7].

La structure de la phase Co_3O_4 idéale, spinelle normale AB_2O_4 présentée au paragraphe I-1.2, peut être décrite comme un réseau $[Co_2O_4]$ d'ions Co^{3+} situés dans les sites octaédriques B (16d) liés entre eux par des arêtes, où les ions Co^{2+} occupent les sites tétraédriques A (8a), liés uniquement aux octaèdres par des sommets. Un recouvrement des orbitales t_{2g} du cobalt peut être envisagé à travers les arêtes communes des octaèdres CoO_6. Dans le cas de la phase idéale, en raison de la configuration bas spin des ions Co^{3+} (d^6 LS), la bande T_{2g} est pleine, conduisant à un comportement semi-conducteur du matériau avec une faible conductivité électronique. Ainsi que le mentionne la littérature, une conductivité métallique de type p peut être obtenue s'il existe une valence mixte Co^{3+}/Co^{4+} dans le sous-réseau octaédrique permettant une délocalisation électronique[8-10]. Un tel comportement peut être obtenu par la substitution partielle d'ions cobalt par des ions lithium, induisant, par compensation de charge, la présence d'ions Co^{4+} dans les sites octaédriques B. Des phases spinelles d'oxyde de cobalt lithié peuvent être synthétisées par réaction à l'état solide[8, 10-12], ou par chimie douce, par décomposition thermique[9] ou par réaction avec du n-butyl lithium[6]. Selon la voie de synthèse, les ions lithium peuvent occuper les sites du cobalt (8a, 16d) et/ou les sites vacants (8b, 16c) de la structure spinelle.

Récemment au laboratoire, en collaboration avec SAFT, des matériaux dérivés de la phase « Co_3O_4 » ont été étudiés comme additif conducteur électronique dans l'électrode positive de batteries alcalines[13, 14]. Il s'agit de phases à structure spinelle de type $H_xLi_yCo_{3-\delta}O_4$ présentant une conductivité électronique élevée ; elles sont préparées par une méthode originale d'oxydation électrochimique à partir de l'oxyde CoO[13]. De telles phases contiennent des lacunes de cobalt dans les deux types de sites octaédrique (16d) et tétraédrique (8a) ; des ions Li^+ et H^+ sont également présents dans la structure. La charge négative résultant des lacunes de cobalt n'est que partiellement compensée par la présence de lithium et d'hydrogène. Il en résulte ainsi la formation d'ions Co^{4+} dans les sites octaédriques et une augmentation de la conductivité du matériau par rapport à une phase Co_3O_4 idéale. En fonction de la nature de l'électrolyte utilisé lors de la synthèse, différents cations (Li^+, Na^+, K^+, H^+) sont susceptibles d'être insérés dans la structure spinelle et d'avoir une influence sur

les propriétés électroniques du matériau[13]. L'influence des ions lithium sur les propriétés de conductivité électronique du matériau a été notamment étudiée par F. Tronel au cours de ses travaux de thèse[15]. La présence d'atomes d'hydrogène dans la structure, susceptibles d'être facilement éliminés à température élevée, soulève la question suivante : quel est l'effet d'un traitement thermique sur la structure, la composition et les propriétés électroniques d'un tel matériau ?

Ainsi, dans une première partie, nous étudierons les évolutions des propriétés structurales et électroniques du matériau synthétisé dans un électrolyte industriel ternaire (KOH 8 M, LiOH 0,5 M, NaOH 0,5 M) au cours du traitement thermique. Dans une seconde partie, une étude de l'influence de la nature de l'électrolyte (KOH pur, LiOH pur ou électrolyte ternaire) sur ces évolutions sera entreprise.

II-2 Phases spinelles synthétisées par voie électrochimique à partir de CoO

II-2.1 SYNTHESE : PROCEDE DE FORMATION A CHAUD

Les matériaux de type $H_xLi_yCo_{3-\delta}O_4$ sont obtenus par oxydation électrochimique d'une électrode à base de cobalt. L'électrode est fabriquée à partir d'une pâte visqueuse, réalisée en mélangeant la poudre de CoO (50 % en masse) à de l'eau désionisée. Celle-ci est enduite sur une mousse poreuse de nickel métallique jusqu'à introduction d'une quantité suffisante de matière, contrôlée par pesée. Après 2 heures de séchage à l'étuve à 85 °C, la mousse est pressée à 1 t/cm^2. Aucun liant tel que le PTFE n'est introduit et ce volontairement dans le but de récupérer et caractériser aisément le matériau par la suite. L'électrode est alors placée entre deux électrodes de cadmium, qui jouent à la fois le rôle de contre-électrode et d'électrode de référence. Un séparateur en polyamide est intercalé entre les électrodes pour prévenir tout court-circuit. L'ensemble est ensuite immergé dans un électrolyte alcalin concentré. Dans l'accumulateur ainsi constitué, l'électrode à base de CoO est l'électrode positive et l'électrode de cadmium, l'électrode négative. En conséquence, une charge et une décharge de l'accumulateur correspondent respectivement à une oxydation et une réduction de l'électrode de cobalt.

L'accumulateur est laissé en relaxation durant quatre jours afin d'imprégner l'électrode et de permettre une hydrolyse complète de CoO en $Co(OH)_2$. L'électrolyte industriel usuel est un électrolyte alcalin ternaire composé de NaOH 0,5 M, LiOH 0,5 M et KOH 8 M. Dans le but d'étudier l'influence des ions alcalins de l'électrolyte, deux autres milieux ont été utilisés : KOH 8 M et LiOH saturé à température ambiante (~5 M). Le processus électrochimique consiste alors à charger la cellule à 90 °C à un régime de charge de C/100 pendant 120 heures dans les électrolytes KOH et ternaire, alors que 60 heures à C/40 sont suffisantes dans l'électrolyte LiOH (La capacité théorique « C » de la batterie, définie en annexe C, est calculée sur la base d'un électron échangé par atome de cobalt). En effet, une phase de type CoOOH peut être obtenue aux dépens de la phase de type « Co_3O_4 » si les régimes de charge sont plus rapides[15].

Finalement, l'électrode positive est rincée à l'eau désionisée pour éliminer toute trace d'électrolyte puis séchée à l'étuve à 60 °C pendant une nuit. Pour récupérer le matériau au cobalt et le séparer de la mousse de nickel, l'électrode est broyée puis tamisée. Dans la suite du chapitre, les matériaux ainsi obtenus seront dénommés « Co_3O_4(KOH) », « Co_3O_4(LiOH) », et « Co_3O_4(ternaire) », selon la nature de l'électrolyte de synthèse.

II-2.2 COMPARAISON PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Les ions alcalins présents dans l'électrolyte utilisé pour l'oxydation électrochimique de CoO, jouent un rôle déterminant sur la structure et la composition finale du matériau. Les trois matériaux préparés respectivement dans l'électrolyte ternaire, dans LiOH saturé et dans KOH 8 M ont été analysés par diffraction des rayons X. Les diagrammes ont été collectés sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro équipé d'une anticathode au cobalt et sont comparés à la Figure II-1. Les matériaux contiennent systématiquement une phase de type Co_3O_4. Comme le montrent les raies de diffraction supplémentaires matérialisées par une astérisque « * », les matériaux « Co_3O_4(KOH) » et « Co_3O_4(LiOH) » contiennent une phase secondaire. Une phase de type CoOOH est présente en très faible quantité dans le matériau « Co_3O_4(KOH) » et une phase de type $LiCoO_2$ est présente en quantité plus importante dans le matériau « Co_3O_4(LiOH) ».

Les diagrammes de diffraction ont fait l'objet d'un affinement structural au moyen du programme Fullprof[16] en utilisant la méthode de Rietveld[17] (Pour plus de précision, le lecteur pourra se reporter à l'annexe A). La phase de type spinelle est décrite dans le groupe d'espace cubique Fd3m, avec l'oxygène en position cristallographique 32e(u, u, u) et les ions cobalt situés dans les sites tétraédriques 8a(⅛, ⅛, ⅛) et octaédriques 16d(½, ½, ½). Les paramètres de profil de raies (fonction pseudo-Voigt), le facteur d'échelle, le paramètre de maille $a_{cub.}$, les taux d'occupation du cobalt en sites 8a et 16d et les facteurs d'agitation thermique isotropes ont été affinés. Les phases de type $LiCoO_2$ et CoOOH ont été décrites dans le groupe d'espace R-3m avec les atomes d'oxygène en position 6c(0, 0, z), les ions cobalt en position 3a(0, 0, 0) et les ions lithium (pour la phase $LiCoO_2$ uniquement) en position 3b (0, 0, ½). Lorsque la phase secondaire est présente en petite quantité (< 10 % en masse), seuls le facteur d'échelle, les paramètres de maille $a_{hex.}$ et $c_{hex.}$ et la position atomique de l'oxygène sont affinés ; les paramètres de la fonction pseudo-Voigt sont contraints à être égaux à ceux utilisés pour décrire le diagramme de la phase spinelle majoritaire.

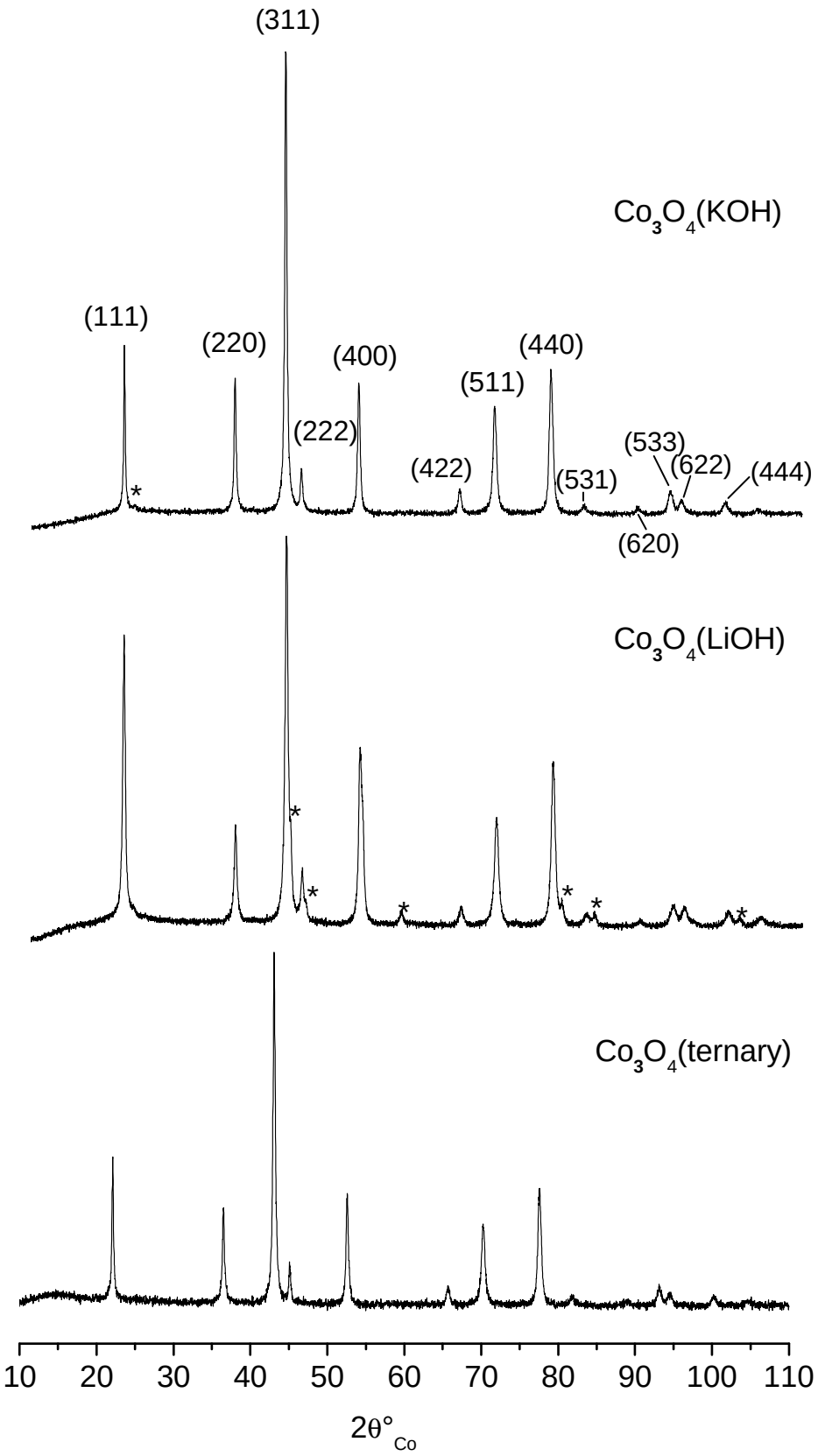


Figure II-1 Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux préparés dans les différents électrolytes (KOH, LiOH et électrolyte ternaire – KOH, NaOH, LiOH –). Les raies marquées d'une astérisque "*" ne correspondent pas à la phase spinelle majoritaire.

Les comparaisons des diagrammes expérimentaux et calculés pour les trois matériaux « Co_3O_4(KOH) », « Co_3O_4(LiOH) » et « Co_3O_4(ternaire) » issues de l'affinement structural sont présentées respectivement aux Figures II-2, II-3 et II-4 et les principaux paramètres affinés sont résumés au Tableau II-1. Les résultats de l'affinement du matériau « Co_3O_4(ternaire) » sont donnés en détails au Tableau II-2 à titre d'exemple.

Le matériau « Co_3O_4(ternaire) » synthétisé dans l'électrolyte mixte KOH, NaOH, LiOH est monophasé. Le matériau « Co_3O_4(KOH) » synthétisé dans KOH pur contient une impureté en quantité inférieure à 1% massique d'une phase hexagonale de type CoOOH présentant les paramètres de maille $a_{hex.}$ = 2,829(5) Å et $c_{hex.}$ = 13,20(1) Å. La présence d'une telle phase n'est pas surprenante car elle est une phase intermédiaire à la formation de Co_3O_4 au cours du processus d'oxydation électrochimique de CoO[18]. Le matériau « Co_3O_4(LiOH) » synthétisé dans LiOH pur, contient quant à lui, 20% massique d'une phase de type $LiCoO_2$. Elle apparaît être sous la forme de HT-$LiCoO_2$ (cf. paragraphe I-1.1.5) pour laquelle l'empilement oxygéné est de type O3, avec les paramètres de maille hexagonale $a_{hex.}$ = 2,8224(6) Å et $c_{hex.}$ = 14,044(5) Å.

Les trois matériaux de départ présentent des taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques légèrement différents. En effet, 82 % des sites tétraédriques sont occupés dans le matériau « Co_3O_4(KOH) », 77 % dans le matériau « Co_3O_4(ternaire) » et 66 % dans le matériau « Co_3O_4(LiOH) ». Ces différences suggèrent la présence de différents taux d'ions alcalins dans la structure spinelle, qui ne sont pas pris en compte lors de l'affinement des diagrammes par la méthode de Rietveld.

Material	$a_{cub.}$	Oxygen position "u"	Cobalt occupancy		other phase
			8a sites	16d sites	
« Co_3O_4(ternary) »	8.0824(7)	0.2619(4)	0.77(2)	0.96(2)	-
« Co_3O_4(KOH) »	8.0972(5)	0.2611(3)	0.82(2)	0.96(2)	1 wt.% CoOOH
« Co_3O_4(LiOH) »	8.0761(9)	0.2628(7)	0.66(2)	0.94(5)	20 wt.% $LiCoO_2$

Tableau II-1 Paramètres structuraux issus de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux synthétisés dans des électrolytes différents

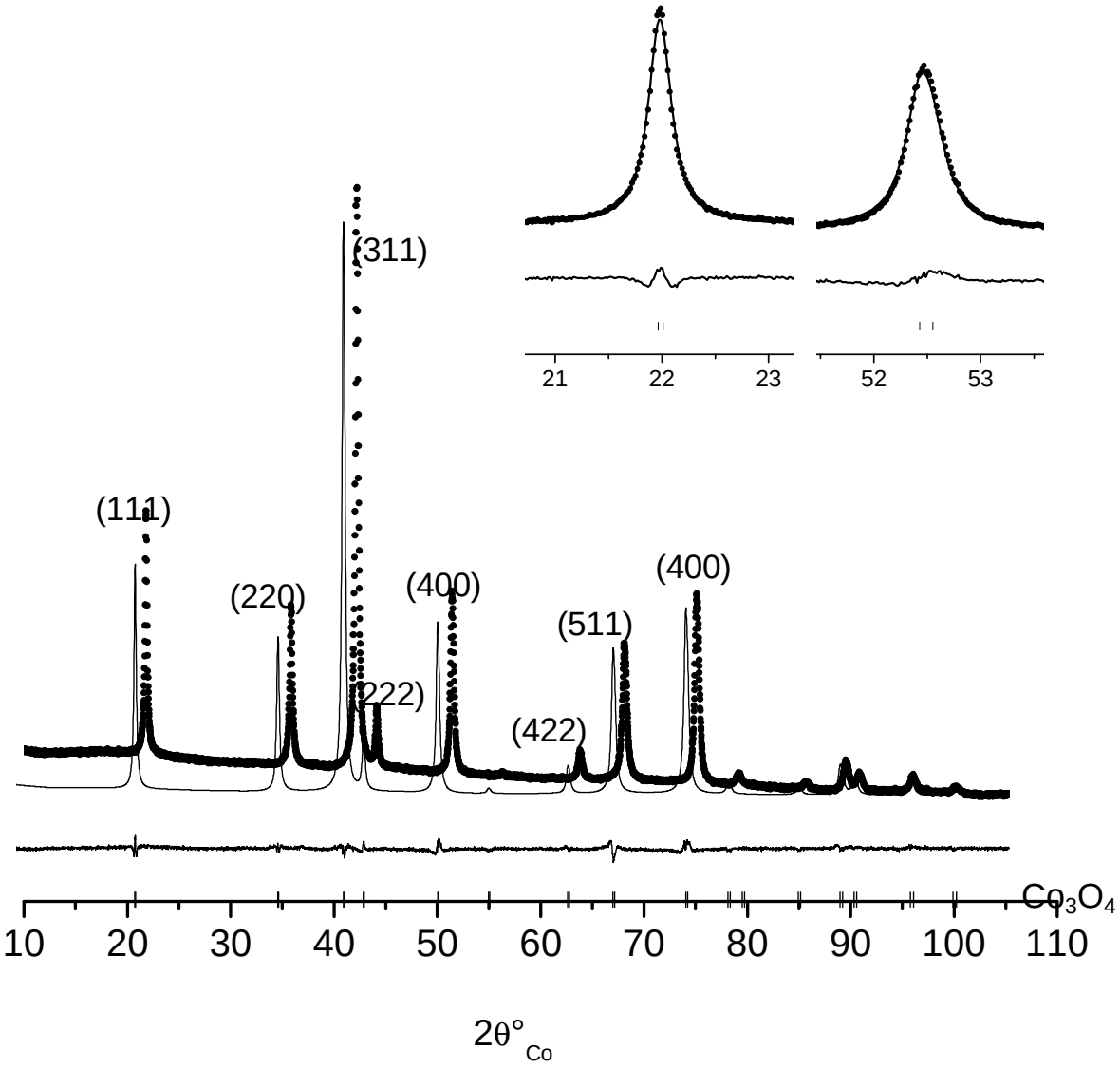


Figure II-2 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (-) du matériau « Co_3O_4(ternaire) » synthétisé dans l'électrolyte ternaire. La différence entre les profils observé et calculé ainsi que les positions des raies de diffraction (|) de la phase Co_3O_4 sont données.

Co_3O_4 type phase Space group : Fd3m $a_{cub.}$ = 8.0824(7)

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å^2)
Co	8a	⅛	⅛	⅛	0.77(2)	0.8(2)
Co	16d	½	½	½	0.96(2)	0.41(9)
O	32e	0.2619(5)	0.2619(5)	0.2619(5)	1.00	0.3(3)

Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	$5° \leq 2\theta_{Co} \leq 110°$
Step scan increment (2θ)	0.017°
Zero point (2θ)	-0.01032
Number of fitted parameters	15

Profile parameters

Pseudo-voigt function:	PV = ηL + (1-η)G		η = 1.00(2)
Halfwidth parameters	U = 0.02(4)	V = 0.15(4)	W = 0.036(9)

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

R_{cwp} = 7.99 % R_B = 5.02 % χ^2 = 3.66 %

Tableau II-2 : Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité obtenus par l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X du matériau « Co_3O_4(ternaire) » synthétisé dans l'électrolyte ternaire

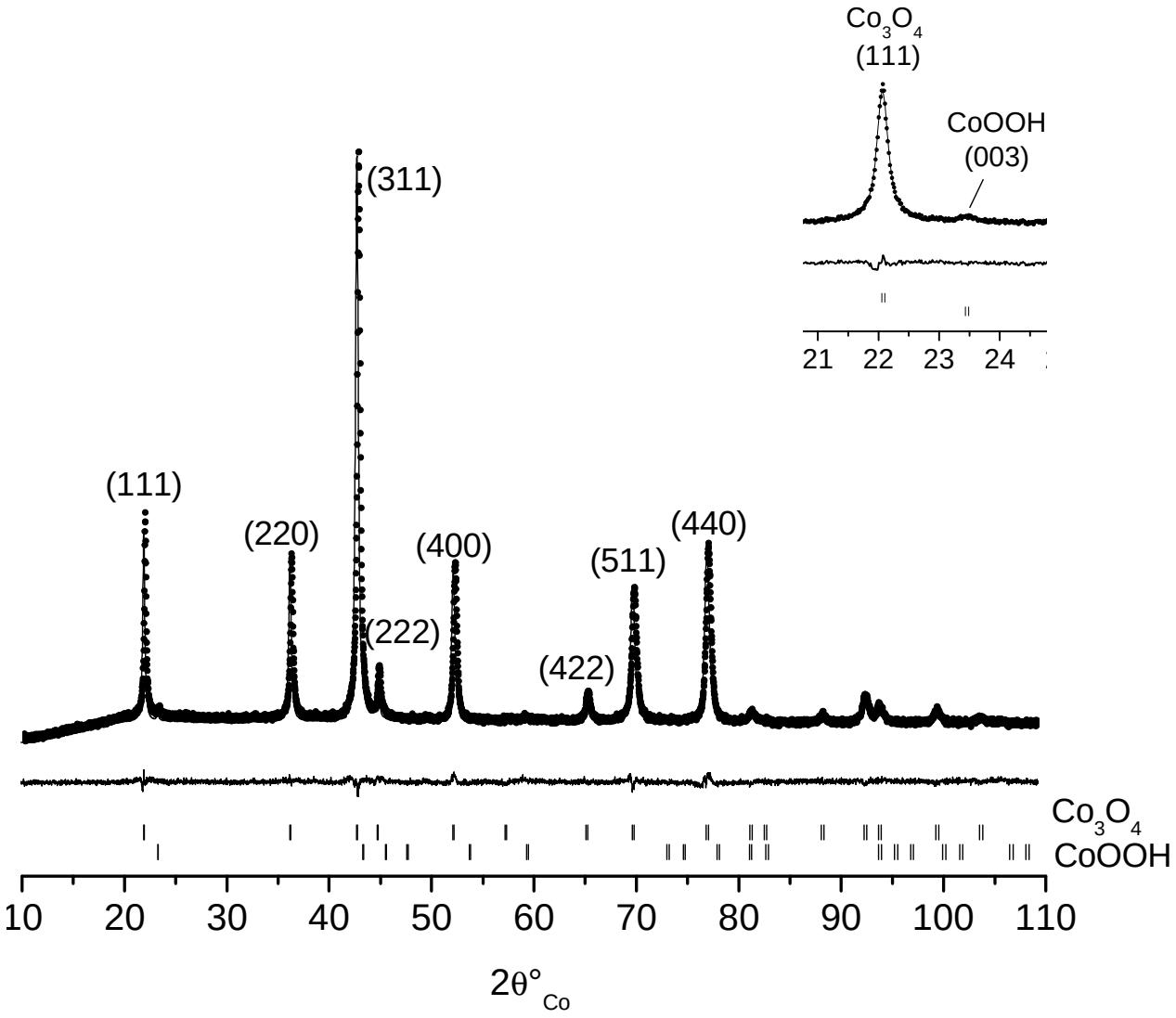


Figure II-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (-) pour le matériau « Co_3O_4(KOH) » synthétisé dans l'électrolyte KOH pur. La fonction différence entre les profils observé et calculé ainsi que les positions des raies de diffraction (|) des phases de type Co_3O_4 et CoOOH sont données.

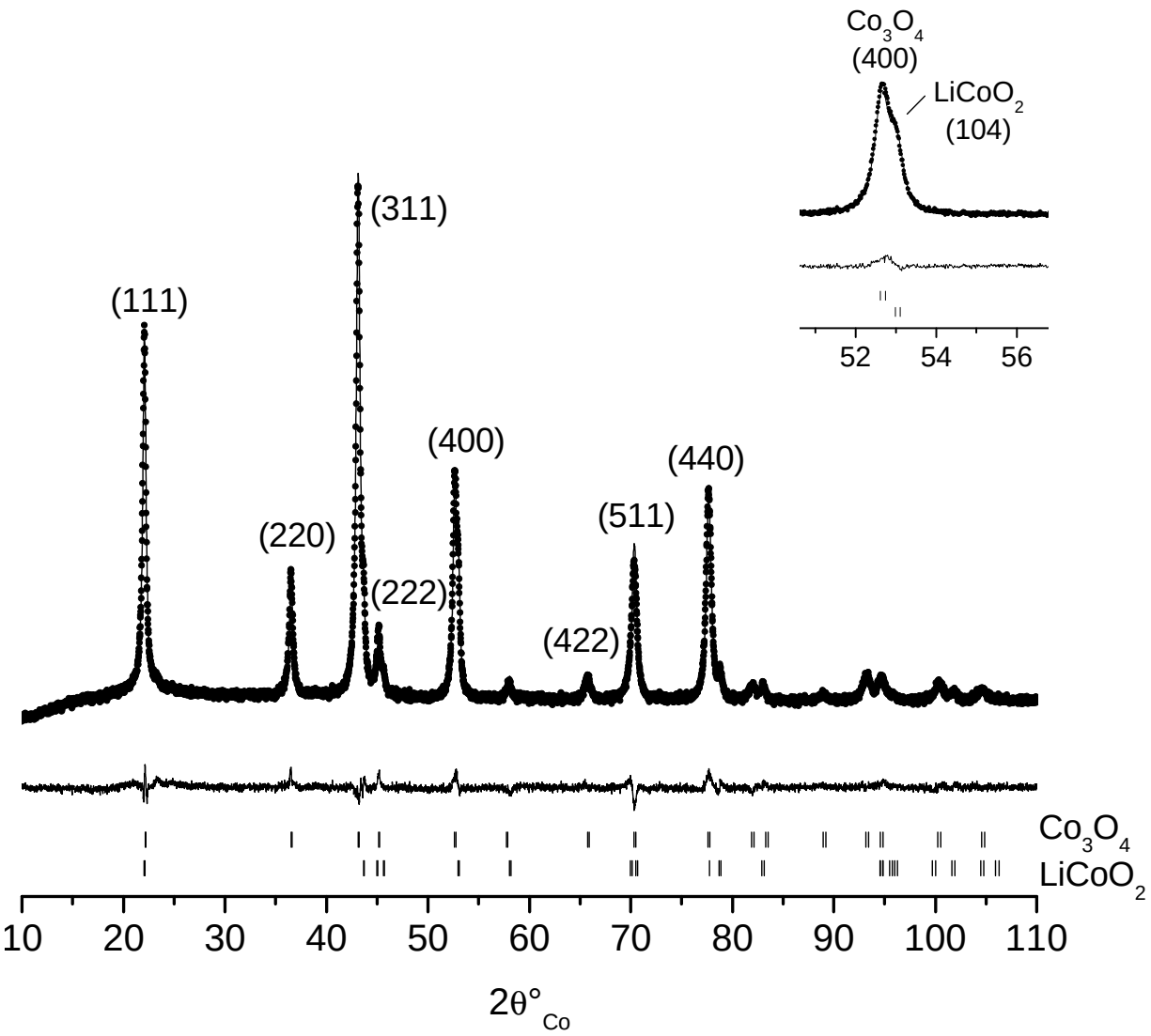


Figure II-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (-) du matériau « Co_3O_4(LiOH) » synthétisé dans l'électrolyte LiOH pur. La fonction différence entre les profils observé et calculé ainsi que les positions des raies de diffraction (|) des phases de type Co_3O_4 et $LiCoO_2$ sont données.

II-2.3 COMPOSITIONS CHIMIQUES DES MATERIAUX

La nature des ions alcalins de l'électrolyte utilisé pour la synthèse des matériaux affecte leurs compositions chimiques. L'analyse ICP a été employée pour la titration des éléments lithium, sodium, potassium et cobalt ; les analyses ont été pour la plupart réalisées à SAFT à Bordeaux en collaboration avec O. Guiader. Le degré d'oxydation moyen du cobalt dans le matériau a été déterminé par dosage iodométrique. Les méthodes de dosage sont détaillées en annexe B. L'hydrogène et le carbone ont quant à eux été dosés par microanalyse élémentaire.

Le Tableau II-3, qui rapporte les pourcentages massiques de cobalt et des ions alcalins, ainsi que le degré d'oxydation moyen du cobalt, dans les trois matériaux, illustre ces différences de composition en fonction de l'électrolyte. Dès lors que l'électrolyte contient du lithium, une quantité significative de lithium est détectée dans le matériau, ce qui n'est pas le cas pour les ions potassium, dont la quantité peut être considérée comme négligeable dans les matériaux « Co_3O_4(KOH) » et « Co_3O_4(ternaire) ». Les valeurs du degré d'oxydation moyen du cobalt dans les matériaux « Co_3O_4(LiOH) » et « Co_3O_4(ternaire) » sont supérieures à celle attendue pour une phase spinelle idéale $Co^{II}Co^{III}{}_2O_4$ (2,66), ce qui confirme la présence d'ions Co^{4+}.

L'analyse par diffraction des rayons X (affinements par la méthode de Rietveld) a fait ressortir la présence de 20 % en masse de $LiCoO_2$ dans le matériau « Co_3O_4(LiOH) », correspondant à 1,42 % en masse de Li dans le matériau. La quantité détectée par l'analyse ICP est supérieure (2,12 %) et suggère la présence de 0,70 % de lithium (relatifs à la masse totale du matériau) au sein de la structure spinelle. Ce pourcentage est similaire à celui dosé dans le matériau « Co_3O_4(ternaire) », pour lequel aucune phase $LiCoO_2$ n'a été détectée. Cette quantité de lithium susceptible d'être présente au sein de la structure spinelle correspond à un rapport Li/Co de 0,09 et est compatible (car inférieure) avec le nombre de lacunes de cobalt en sites tétraédriques déterminé par l'affinement structural du diagramme DRX de chacune des phases spinelle contenues dans les matériaux « Co_3O_4(ternaire) » et « Co_3O_4(LiOH) ».

Notons d'autre part que le rapport atomique H/Co est similaire dans les trois matériaux et est proche de 0,3. Cette valeur montre la présence d'une quantité significative d'hydrogène au sein de la structure spinelle dont le rôle sur les propriétés de conductivité électronique du matériau fait l'objet de ce chapitre. L'influence d'un traitement thermique ayant pour effet

d'éliminer les atomes d'hydrogène de la structure spinelle est, dans un premier temps, étudiée sur le matériau monophasé synthétisé dans l'électrolyte ternaire.

Material	wt %					Molar ratio			Average oxid. state of Co
	Co	Li	K	H	C	H/Co	Li/Co	K/Co	
Co_3O_4(KOH)	68.6	-	0.24	0.40	0.7	0.34	-	0.01	2.68
Co_3O_4(LiOH)	63.5	2.12	-	0.40	1.5	0.37	0.28	-	2.72
Co_3O_4(ternary)	69.0	0.69	0.12	0.38	0.7	0.32	0.09	0.003	2.77

Tableau II-3 Pourcentages massiques et rapports molaires correspondants des éléments cobalt, lithium, potassium, carbone et hydrogène et degré d'oxydation moyen du cobalt dans les matériaux préparés dans les différents électrolytes.

II-3 Traitement thermique d'une phase spinelle lithiée au cobalt synthétisée électrochimiquement dans l'électrolyte ternaire

II-3.1 TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS

Le matériau synthétisé dans l'électrolyte ternaire « Co_3O_4(ternaire) » qui fait l'objet de ce paragraphe 3 sera noté « Co_3O_4-start » dans la suite du texte. Ce matériau a été soumis à un traitement thermique à trois températures critiques (100, 370 et 650 °C) déterminées sur la base de l'analyse thermique du matériau (cf. paragraphe II-3.4). Les recuits ont été réalisés sous flux d'argon avec une montée en température de 2 °C/min, suivie d'un palier de 4 heures à la température cible. Les échantillons ont ensuite été refroidis à température ambiante ; aucune précaution particulière n'a été prise pour prévenir l'hydratation du matériau au contact de l'air ambiant. Les matériaux ainsi recuits aux trois températures définies seront nommés par la suite : « Co_3O_4-100 », « Co_3O_4-370 », « Co_3O_4-650 ».

II-3.2 DIFFRACTION DES RAYONS X ET DES NEUTRONS

II-3.2.1. Analyse ex situ

Les matériaux « Co_3O_4-100 », « Co_3O_4-370 » et « Co_3O_4-650 » ont été analysés par diffraction des rayons X et diffraction des neutrons. Les données de diffraction des neutrons ont été collectées à l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble sur le diffractomètre haute résolution D2B, en collaboration avec E. Suard. Rappelons que le diagramme de diffraction des rayons X du matériau parent synthétisé dans l'électrolyte ternaire est présenté à la Figure II-2 et que les résultats de l'affinement structural sont détaillés au Tableau II-1. Les résultats des affinements par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons des échantillons recuits ex situ sont reportés au Tableau II-4. Ils mettent l'accent sur les évolutions suivantes avec la température de recuit :

(i) une variation non-linéaire et non-monotone du paramètre de maille de la phase spinelle,

(ii) une légère augmentation du paramètre de position atomique « u » de l'oxygène,

(iii) une augmentation du taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques 8a, alors que le taux d'occupation dans les sites octaédriques 16d reste stable,

(iv) la formation d'une phase secondaire de type $LiCoO_2$ à hauteur de 6-7 % en masse.

La Figure II-5 donne à titre d'exemple les diagrammes de diffraction expérimental et calculé du matériau Co_3O_4-650. Les diagrammes mettent en évidence un matériau biphasé, contenant une phase de type Co_3O_4 et une phase de type $LiCoO_2$.

D'après la littérature, les ions lithium peuvent occuper les sites du cobalt (8a, 16d) et/ou des sites vacants (8b, 16c) de la structure spinelle[6, 8, 9, 12] alors que les atomes d'hydrogène sont susceptibles d'être positionnés dans les sites 8a, 48f[19] ou 96g [20, 21]. Avec l'objectif de préciser les positions cristallographiques des ions lithium dans nos matériaux, des modèles de calcul de Fourier différence ont été réalisés, pour les trois matériaux de départ synthétisés dans les électrolytes différents et pour les trois matériaux issus du traitement thermique de « Co_3O_4(ternaire) », sur la base de leurs diagrammes de diffraction des neutrons. Les longueurs de Fermi du cobalt et du lithium sont effectivement d'amplitude et de signal différents; elles rendent donc à priori possibles des localisations du lithium dans ce type de matrice. Les calculs consistent, pour chaque diagramme, à faire la différence entre la transformée de Fourier du diagramme expérimental et la transformée de Fourier du diagramme théorique issue de l'affinement Rietveld. Malheureusement, les calculs n'ont pas permis d'aboutir à une localisation précise des ions lithium au sein des structures spinelle. La faible quantité de lithium, la présence d'hydrogène et le nombre important de sites potentiels sont autant de composantes qui confèrent une grande complexité au système.

L'apparition de la phase $LiCoO_2$ au cours du traitement thermique est en accord avec la présence d'ions lithium dans la structure spinelle de départ. Cette phase apparaît être la phase HT-$LiCoO_2$ présentant un empilement oxygéné O3 avec les paramètres de maille $a_{hex.}$ = 2,8205(3) Å et $c_{hex.}$ = 14,058(2) Å. La formation d'une telle phase renvoie aux travaux de Thackeray *et al.* ou Antolini qui avaient observé la formation d'une phase lamellaire $LiCoO_2$ à partir d'échantillons lithiés de Co_3O_4 traités thermiquement à 400 °C[6, 12]. Dans le but de détailler les évolutions de paramètres citées précédemment, les effets de la température sur les propriétés structurales du matériau ont été étudiés par une analyse in situ par diffraction des rayons X.

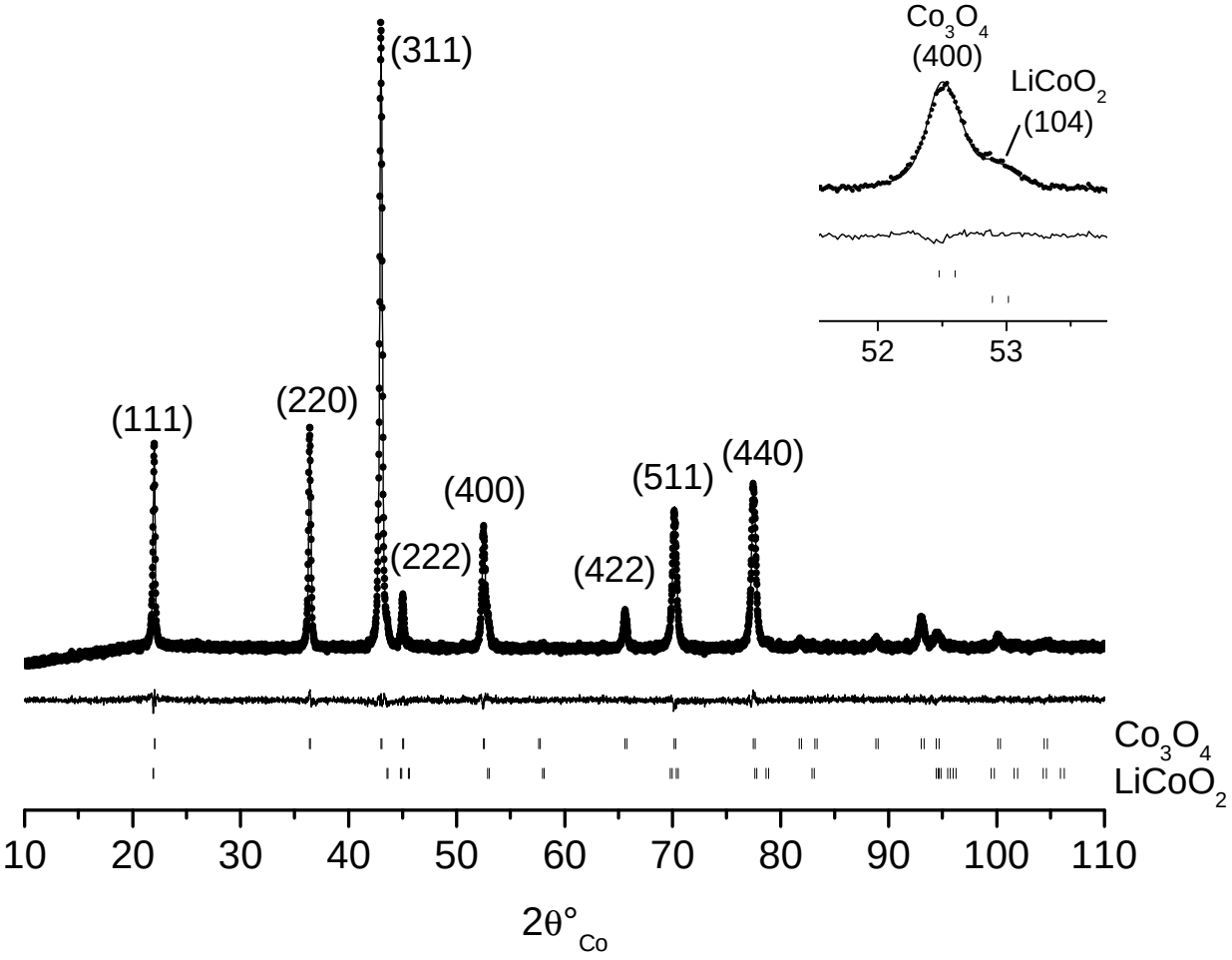


Figure II-5 Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (-) du matériau « Co_3O_4-650 » synthétisé dans l'électrolyte ternaire et traité thermiquement à 650 °C. La différence entre les profils observé et calculé, et les positions des raies de diffraction (|) des phases Co_3O_4 et $LiCoO_2$ sont données.

	Co_3O_4-100		Co_3O_4-370		Co_3O_4-650	
	X-ray	neutron	X-ray	neutron	X-ray	neutron
Spinel « Co_3O_4 » type phase, Fd3m						
a_{cub}(Å)	8.0796(3)	8.0798(4)	8.0650(4)	8.0645(4)	8.0811(4)	8.0803(3)
Oxygen position	0.2621(3)	0.2628(2)	0.2624(3)	0.2632(2)	0.2638(3)	0.2637(2)
Co occupancy (8a sites)	0.78(2)	0.81(7)	0.79(2)	0.74(5)	0.92(2)	0.99(5)
Co occupancy (16d sites)	0.96(2)	1.01(4)	0.98(2)	0.97(3)	0.96(2)	1.00(3)
$LiCoO_2$ phase, R-3m						
a_{hex}(Å)					2.8202(6)	2.820(2)
c_{hex}(Å)					14.058(4)	14.03(2)
wt.%					6.7(3)	5.7(6)

Tableau II-4 Paramètres structuraux affinés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons des échantillons « Co_3O_4-100 », « Co_3O_4-370 » et « Co_3O_4-650 » issus des traitements thermiques du matériau synthétisé dans l'électrolyte ternaire

II-3.2.2. Analyse in situ

L'évolution structurale, en fonction de la température, du matériau de type Co_3O_4 synthétisé dans l'électrolyte ternaire a été suivie in situ par diffraction des rayons X, à l'aide d'une chambre haute température Anton Paar HTK 1200 connectée sur le diffractomètre PANalytical X'Pert Pro. A cette fin, après une première acquisition à température ambiante (notée RT-i), la température de la chambre est augmentée graduellement à la vitesse de 3 °C.min^{-1} jusqu'à 650 °C. Au cours de la montée en température, des paliers isothermes de 4 heures sont réalisés, tous les 100 °C jusqu'à 600 °C et finalement à 650 °C, au cours desquels les données de diffraction sont enregistrées avec une durée d'acquisition de 3 heures. Pour finir, la chambre est refroidie à température ambiante et un dernier diagramme (noté RT-f) est enregistré.

L'évolution du diagramme X du matériau en fonction de la température est présentée à la Figure II-6 ; les modifications suivantes peuvent être soulignées :

(i) un affinement de la largeur des raies de diffraction lorsque la température augmente, soulignant une cristallisation du matériau ;

(ii) un décalage de la position des raies de diffraction vers les bas angles qui peut être attribué à une expansion de la maille due à la dilatation thermique ;

(iii) une inversion du rapport des intensités des raies (111) et (220) suggérant une modification de la distribution des ions cobalt au sein de la structure spinelle, comme cela a été démontré par des simulations de diffraction des rayons X réalisées par Tronel *et al.*[13] ;

(iv) au dessus de 500 °C, l'apparition de nouvelles raies attribuées à une phase de type $LiCoO_2$.

Dans le but de préciser ces évolutions, des affinements structuraux des données de diffraction ont été réalisés sur la base de la méthode de Rietveld. Les résultats sont reportés au Tableau II-5. Les tendances observées confirment et complètent celles déduites de l'analyse ex situ. Détaillons-les à présent.

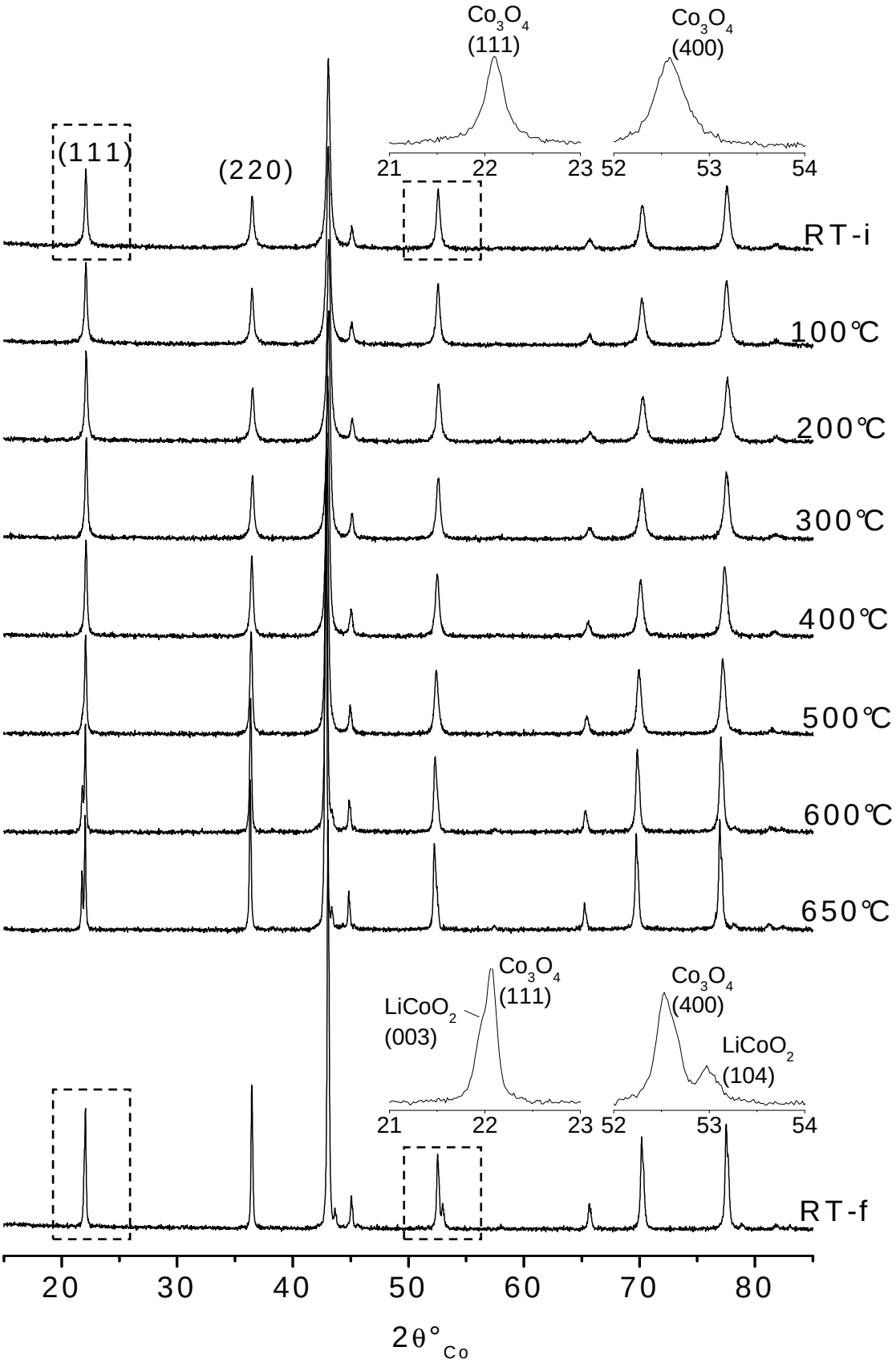


Figure II-6 Evolution in situ des diagrammes de diffraction des rayons X du matériau « Co_3O_4-start » synthétisé dans l'électrolyte ternaire, collectés au cours de son traitement thermique jusqu'à 650 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre.

T° of acquisition	$a_{cub.}$ (Å)	Oxygen position "u"	Cobalt occupancy		wt % $LiCoO_2$
			8a sites	16d sites	
RT-i (Co_3O_4-start)	8.0824(7)	0.2619(4)	0.77(2)	0.96(2)	-
100°C	8.0849(4)	0.2618(4)	0.81(2)	0.98(2)	-
200°C	8.0789(4)	0.2611(4)	0.78(2)	0.98(2)	-
300°C	8.0880(4)	0.2616(4)	0.79(2)	0.98(2)	-
400°C	8.1031(3)	0.2627(3)	0.87(2)	0.99(2)	-
500°C	8.1173(5)	0.2631(3)	0.89(2)	0.97(2)	3.4(2)
600°C	8.1305(2)	0.2629(3)	0.93(2)	0.98(2)	7.2(3)
650°C	8.1389(2)	0.2622(3)	0.95(2)	0.98(2)	7.7(3)
RT-f	8.0813(2)	0.2632(3)	0.96(2)	0.99(2)	8.1(3)

Tableau II-5 Paramètres structuraux issus de l'affinement structural sur la base de la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction X du matériau « Co_3O_4-start » synthétisé dans l'électrolyte ternaire, collectés au cours de son traitement thermique jusqu'à 650 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre.

La Figure II-7a présente l'évolution du paramètre de maille $a_{cub.}$ de la phase spinelle en fonction de la température d'acquisition. Les valeurs obtenues à température ambiante pour les matériaux recuits ex situ sont également reportées (□). La courbe montre une légère décroissance du paramètre de maille jusqu'à 200 °C, suivie par une augmentation jusqu'à 650 °C. En première approximation, une augmentation du paramètre $a_{cub.}$ avec la température est attendue en raison de la dilatation thermique de la maille. La courbe met en lumière, à l'inverse, une diminution de ce paramètre au début de l'expérience. La comparaison de la courbe reliant les points expérimentaux obtenus ex situ à température ambiante (□), à celle reliant les points expérimentaux obtenus in situ en température (■) met clairement en évidence que deux effets opposés se produisent simultanément sur le paramètre $a_{cub.}$ au cours de la première partie du chauffage (RT – 400°C) : une augmentation due à la dilatation thermique et une diminution intrinsèque due à une modification structurale du matériau. Le paramètre de maille d'une phase spinelle est typiquement conditionné par la taille de ses sites octaédriques B[22]. Une contraction de la maille révèle donc une diminution de la taille des sites octaédriques du cobalt, qui peut être expliquée par la formation d'ions Co^{4+} dans ces sites.

Une phase HT-$LiCoO_2$ cristallise progressivement à partir de 500 °C de manière irréversible. Dans l'expérience in situ, sa quantité est évaluée à 8,1% en masse (Tableau II-5), ce qui est en accord avec la quantité obtenue au cours des expériences ex situ soit 6,7 % (Tableau II-4). Contrairement à la phase spinelle, les paramètres de maille hexagonaux de la phase $LiCoO_2$ observent une variation linéaire avec la température, due à la dilatation thermique de la maille (Figure II-7b). Une telle variation confirme le fait que la diminution du paramètre de maille de la phase spinelle peut être corrélée avec des transformations structurales intrinsèques à cette phase.

Le paramètre « u », qui définit la position relative de l'oxygène au sein de la structure spinelle, subit une augmentation au cours du traitement thermique, et en particulier à partir de 300 °C (cf. Tableau II-5). Ce paramètre se révèle être une mesure quantitative de la distorsion de l'empilement compact cubique faces centrées des atomes d'oxygène. En effet, dans une structure spinelle AB_2O_4, selon la taille relative des cations, les atomes d'oxygène peuvent se rapprocher légèrement des positions cationiques A ou B, avec une contraction coopérative des sites tétraédriques A associée à une expansion des sites octaédriques B, ou vice versa. Une valeur de « u » de 0,2625 indique des distances de liaisons oxygène – cation identiques dans les sites tétraédriques et octaédriques[22]. Pour une phase Co_3O_4 idéale, la valeur de « u » est de 0,2631 [12, 23], conformément à la différence de rayons ioniques entre l'ion Co^{2+} dans les sites

tétraédriques et l'ion Co^{3+} dans les sites octaédriques. Une valeur inférieure, telle qu'elle est observée pour le matériau de départ « Co_3O_4-start » (u = 0,2619), résulte de distances de liaisons plus petites dans les sites tétraédriques (1,916 Å) que dans les sites octaédriques (1,929 Å). Cette différence peut être mise en relation avec la présence d'ions lithium, de protons, et de lacunes cationiques au sein de la structure, qui semble induire une distorsion de l'arrangement des atomes d'oxygène. A l'issue du traitement thermique, le paramètre « u » du matériau croît jusqu'à 0,2632 et devient proche de la valeur attendue pour une phase spinelle idéale.

L'évolution thermique des taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques et octaédriques au sein de la structure spinelle est représentée à la Figure II-8. Comme le montre la tendance générale, la température induit des modifications clés sur le taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques 8a. Dans le matériau de départ « Co_3O_4-start », seuls 77% des sites tétraédriques sont occupés par les ions cobalt alors que les sites octaédriques sont presque pleins. A partir de 350 °C, le taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques s'accroît avec la température, alors qu'il reste stable dans les sites octaédriques. Ainsi, le rapport atomique cobalt / oxygène augmente progressivement jusqu'à 0,735 (la valeur théorique dans une spinelle idéale $Co[Co_2]O_4$ est 0,75). Notons que, pour les présents affinements structuraux, le nombre d'atomes d'oxygène par unité formulaire a été contraint à 4 ; l'introduction de lacunes d'oxygène lors de calculs annexes n'a pas permis d'améliorer le modèle structural et d'abaisser des facteurs de reliabilité. L'accroissement du rapport Co/O implique une perte d'oxygène dans la phase spinelle. Comme il sera discuté dans les paragraphes suivants, un départ de molécules d'eau depuis la structure puis la formation d'une phase LiOH s'opèrent au cours du traitement thermique. La formation de H_2O, LiOH et $LiCoO_2$ dans la dernière partie du traitement thermique, conduit à une augmentation du rapport atomique Co/O au sein de la phase spinelle grâce à une réorganisation structurale.

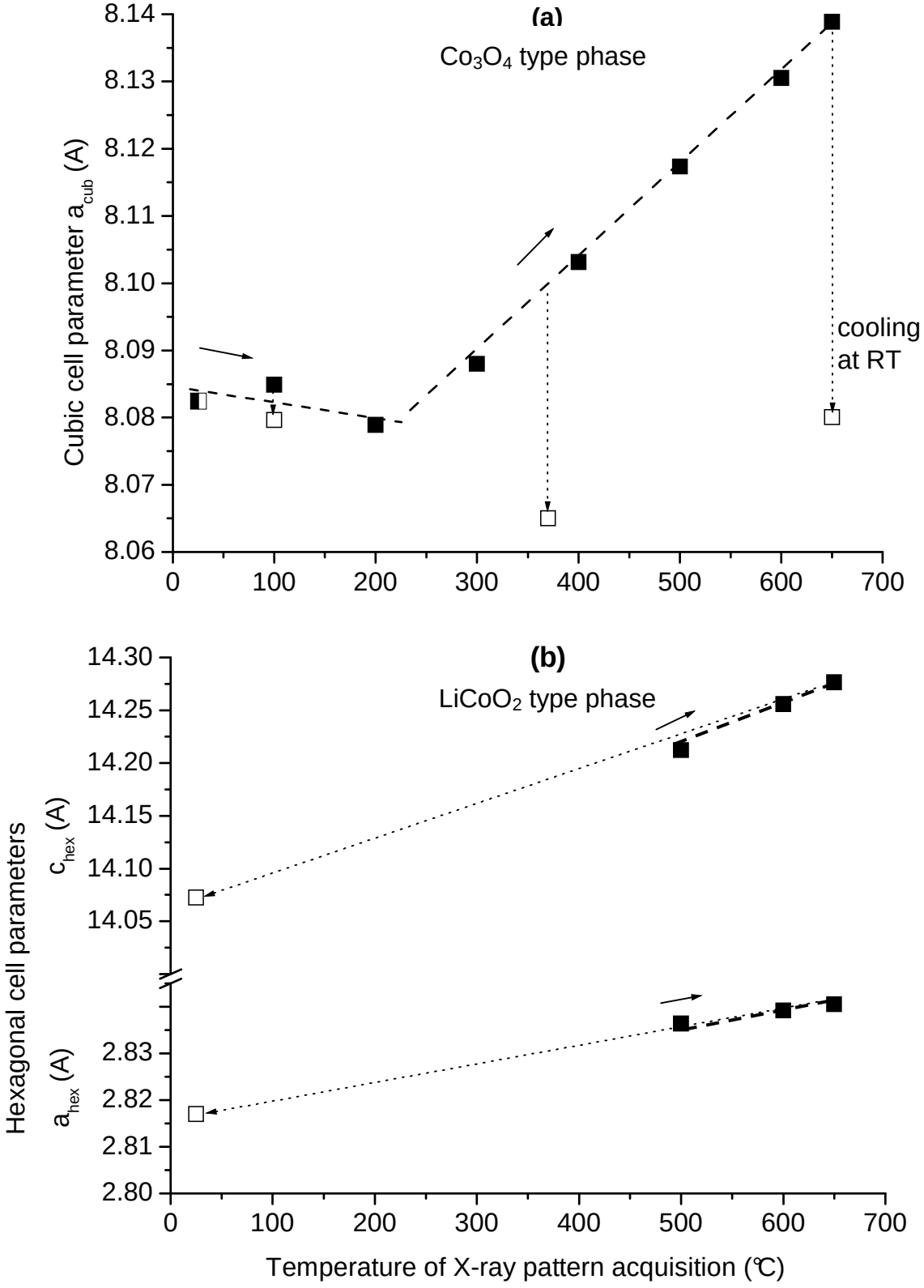


Figure II-7 Variations in situ des paramètres de maille de (a) la phase spinelle et (b) la phase $LiCoO_2$ du matériau « Co_3O_4-start » au cours de son traitement thermique jusqu'à 650 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre (■). Les valeurs obtenues à température ambiante pour les matériaux « Co_3O_4-100 », « Co_3O_4-370 », « Co_3O_4-650 » recuits ex situ sont également reportées (□).

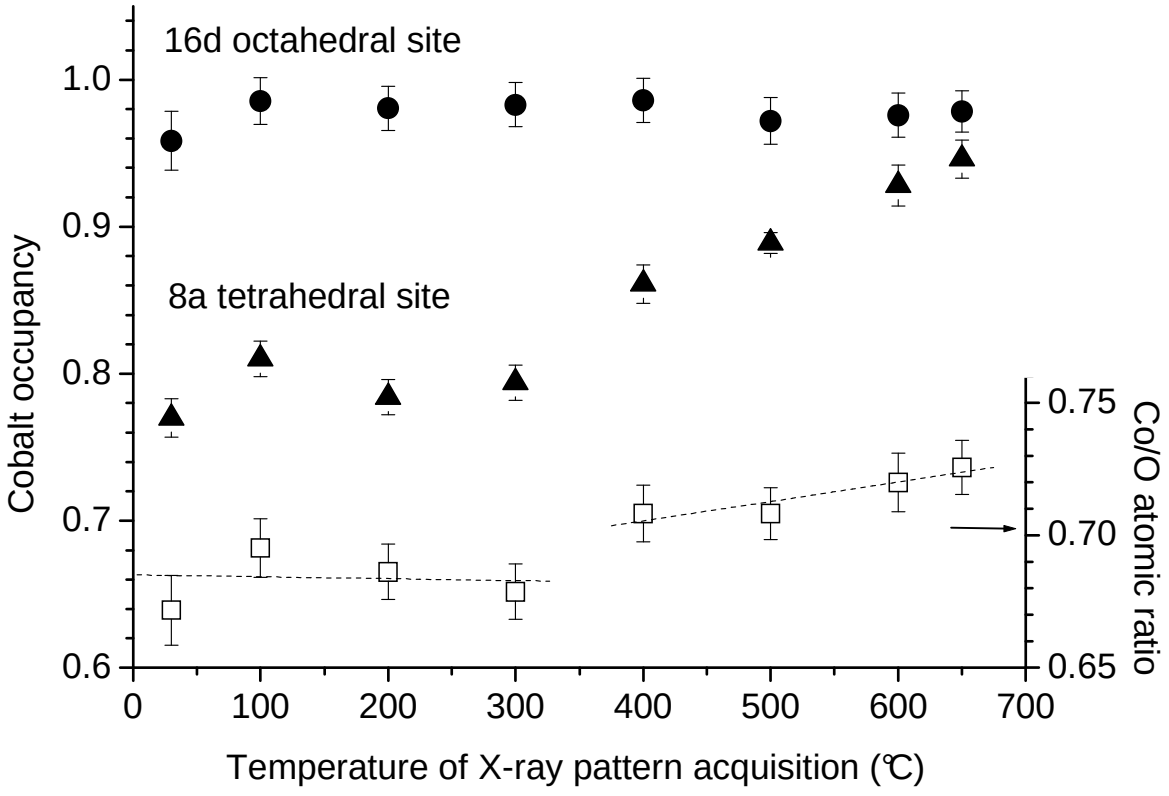


Figure II-8 Variation des taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques 8a (▲) et les sites octaédriques 16d (●), sur l'axe des ordonnées de gauche, et variation du rapport atomique Co/O (□) sur l'axe des ordonnées de droite, pour le matériau synthétisé dans l'électrolyte ternaire au cours de son traitement thermique jusqu'à 650 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre

II-3.3 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU ^{7}LI

Le matériau « Co_3O_4-start » synthétisé dans l'électrolyte ternaire ainsi que les échantillons « Co_3O_4-370 » et « Co_3O_4-650 » traités thermiquement ont été étudiés par RMN MAS du ^{7}Li. D'après les expériences de diffraction, les matériaux initial et traité à 370 °C sont monophasés alors que le matériau traité à 650 °C contient 7 % en masse de $LiCoO_2$ aux côtés de la phase spinelle.

II-3.3.1. RMN MAS du ^{7}Li dans les phases $Li_{1-x}CoO_2$: rappel bibliographique

La phase stœchiométrique $Li_{1,0}CoO_2$ est connue pour son caractère isolant, qui résulte de la présence d'ions Co^{III} diamagnétiques (t_{2g}^6). En raison du caractère ionique de la liaison Li-O, la désintercalation du lithium est possible sans modification de la structure hôte[24]. Ainsi $LiCoO_2$ présente un large panel de stœchiométrie en lithium, qui peut conduire à une conductivité élevée. Des travaux antérieurs ont clairement démontré, par l'extraction électrochimique du lithium de la phase $Li_{1,0}CoO_2$, l'existence d'une solution solide Li_xCoO_2 pour $0,94 < x < 1,0$ et de deux composés définis $Li_{0,94}CoO_2$ et $Li_{0,75}CoO_2$ [25]. En outre, des mesures de conductivité électronique ont mis en évidence une transition isolant-métal au cours de la désintercalation[26]. La solution solide riche en lithium présente un comportement semi-conducteur, alors que les phases Li_xCoO_2 avec $x \leq 0,75$ présentent un caractère métallique. Ces phases cobaltites au lithium présentent une très faible variation de leurs paramètres de maille. Un moyen de les différencier est l'analyse par RMN du ^{7}Li. Les phases Li_xCoO_2 avec $0,94 \leq x \leq 1,0$ sont caractérisées par un seul signal à -0,5 ppm ; seule une décroissance de l'intensité et du temps de relaxation T1 du signal peut être observée au cours de la désintercalation. En effet, le temps de relaxation d'un signal RMN est très sensible à la présence d'espèces paramagnétiques (telles que les ions Co^{4+}), qui tendent à le raccourcir sévèrement. Quand $0,94 < x \leq 0,75$ (domaine biphasé), un signal de type Knight-shift apparaît à 57 ppm, alors que pour $x < 0,75$, le signal à -0,5 ppm disparaît et celui à 57 ppm se décale vers des valeurs de déplacements RMN plus élevées[26]. Le déplacement de Knight est caractéristique de phases métalliques[27] (dans lesquelles les électrons sont délocalisés et forment un nuage électronique de conduction) et conduit à des déplacements positifs et assez forts.

II-3.3.2. Résultats

Les spectres des échantillons étudiés ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 300 (116,6 MHz) avec une sonde en rotation à l'angle magique à la fréquence de rotation de 30 kHz. La référence utilisée pour le déplacement chimique nul (0 ppm) est LiCl 1M en solution aqueuse. L es temps de relaxation T1 des signaux ont été estimés en faisant varier les temps de recyclage (temps d'attente entre deux acquisitions). L'étude a été menée en étroite collaboration avec E. Bekaert et M. Ménétrier au sein de notre groupe. Les résultats sont présentés à la Figure II-9.

Deux signaux à 0,1 ppm et 22 ppm accompagnés de leurs bandes de rotation sont présents sur le spectre du matériau « Co_3O_4-start ». Le signal à 22 ppm est attribué au lithium dans la structure spinelle métallique[13], tandis que le signal étroit, qui présente un temps de relaxation T1 supérieur à 4 s, est attribué à la présence de carbonate de lithium Li_2CO_3 dans le matériau. La desommation des signaux et l'examen des rapports d'intensité permettent de calculer que le signal à 0,1 ppm correspond à 25% des atomes de lithium présents dans le matériau. En prenant en compte la quantité totale de lithium détectée par ICP dans le matériau (Tableau II-2), ce rapport correspond à environ 3% en masse de Li_2CO_3 (en mélange avec une phase Co_3O_4 lithiée) qui peut, par conséquent, ne pas être détecté par diffraction des rayons X.

Le spectre du matériau traité thermiquement « Co_3O_4-370 » présente quatre signaux distincts à 0,1, 6,3, 34 et 52 ppm. Le signal à 0,1 ppm est à nouveau attribuable à Li_2CO_3, qui est une phase stable jusqu'à 750 °C. Les deux déplacements de Knight observés à 34 et 52 ppm peuvent être associés aux ions lithium présents au sein de la structure spinelle avec deux nouveaux environnements (en comparaison avec le signal à 22 ppm observé pour le matériau de départ et qui a disparu ici). Le signal minoritaire observé à 6,3 ppm reste à ce jour inexpliqué ; avec un temps de relaxation supérieur à 400 ms, il ne peut pas être lié à du lithium dans la phase spinelle, ou à une phase connue de type Li_xCoO_2. La présence d'une phase de type $Li_{1-x}Co_xO_2$[28], formée par décomposition de la phase spinelle lithiée, pourrait permettre d'expliquer ce signal à 6,3 ppm. Une telle phase est en effet détectée par diffraction des rayons X à l'issue de l'analyse ATG après la décomposition du matériau.

Le spectre du matériau traité thermiquement « Co_3O_4-650 » présente quatre signaux différents : un signal à 0 ppm, un nouveau signal majoritaire (63% des atomes de lithium dans le matériau) à 1,3 ppm et deux signaux secondaires à 6,3 et 22 ppm. Le signal à 0 ppm est attribué à une superposition des signaux de Li_2CO_3 et de la phase $LiCoO_2$ nouvellement

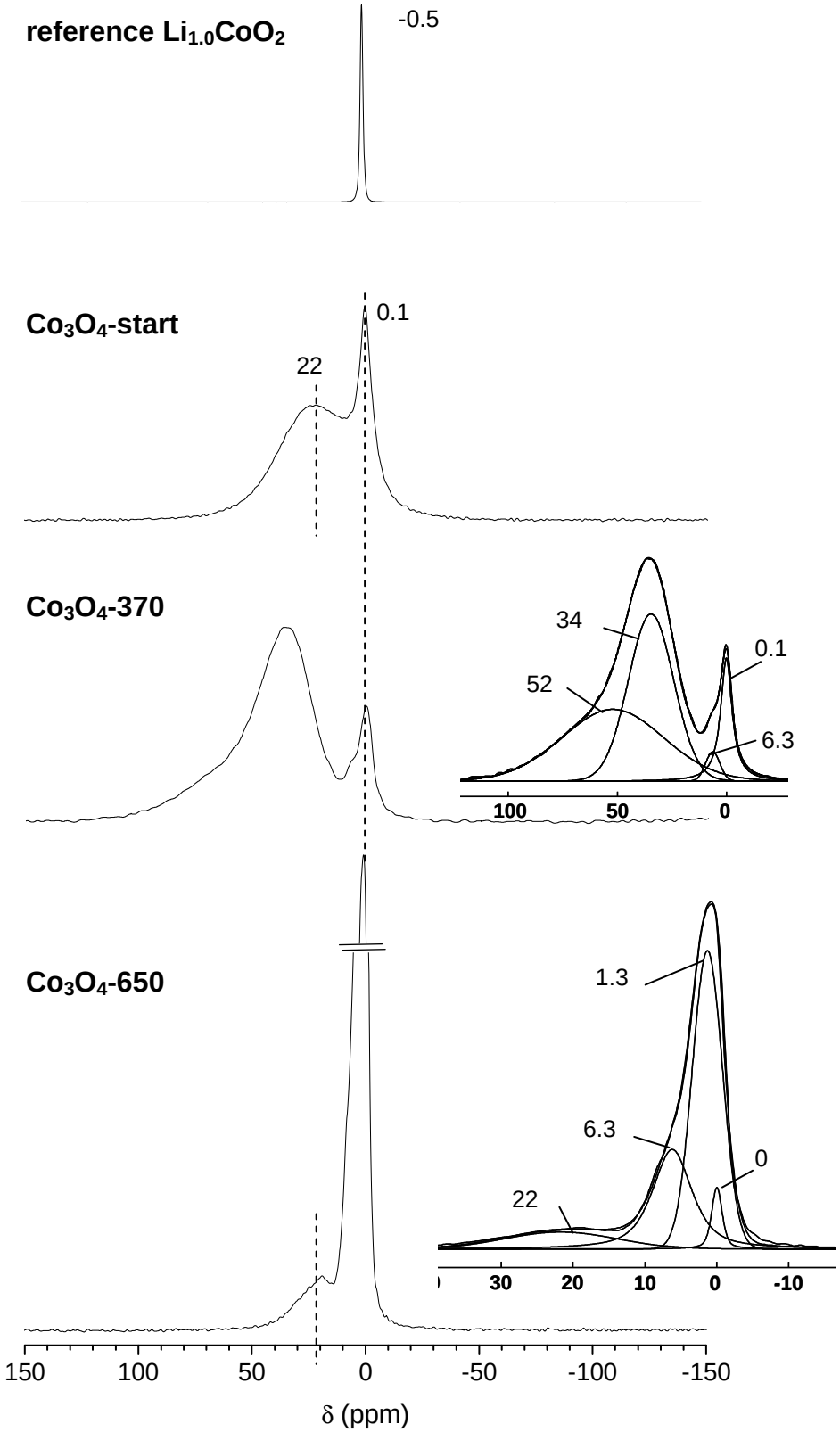


Figure II-9 Spectres RMN MAS du ^{7}Li des échantillons synthétisés dans l'électrolyte ternaire (matériaux de départ et traités thermiquement à 370 °C et 650 °C), en comparaison avec le spectre de référence d'une phase stoechiométrique $Li_{1,0}CoO_2$ obtenue par réaction à l'état solide. Les spectres des trois échantillons « Co_3O_4 » étudiés sont tracés dans une échelle arbitraire commune.

formée dans le matériau à l'issue du traitement thermique. Le temps de relaxation T1 de ce signal est supérieur à 400 ms, ce qui exclut la possibilité d'une phase Li_xCoO_2 avec un taux de lithium x tel que 0,94 <x< 1 et contenant des ions Co^{4+} localisés[26]. De plus, x ne peut pas être inférieur à 0,94 car aucun signal n'est observé à 57 ppm. En conséquence, la phase cobaltite au lithium qui se forme aux côtés de la phase spinelle au cours du traitement thermique est la phase stœchiométrique $Li_{1,0}CoO_2$. Le signal qui apparaît à 22 ppm est attribué, comme pour le matériau de départ « Co_3O_4-start », au lithium dans la phase spinelle. Ces déplacements de signaux RMN observés entre « Co_3O_4-370 » et « Co_3O_4-650 » mettent en évidence une migration des ions lithium vers de nouveaux sites cristallographiques et/ou des changement de l'état d'oxydation des ions cobalt avoisinants au sein de la structure spinelle quand la température augmente. Il est surprenant de constater que le signal de la structure spinelle se déplace avec la température et qu'il revient à sa position initiale (déplacement RMN de 22 ppm dans « Co_3O_4-start » et dans « Co_3O_4-650 »). Notons toutefois que l'amplitude du signal du lithium dans la phase spinelle est considérablement diminuée pour le matériau recuit « Co_3O_4-650 », ce qui peut être corrélé avec le départ des ions lithium depuis la phase spinelle pour former $LiCoO_2$. Pour finir, le signal majoritaire observé à 1,3 ppm est très similaire à celui de LiOH (référence non présentée ici). Cette phase, qui n'a pas été observée par diffraction des rayons X, peut se présenter sous forme amorphe ou sous la forme d'une fine couche à la surface du matériau.

En résumé, la phase cobaltite au lithium qui s'est formée au cours du traitement thermique est sans ambiguïté la phase stœchiométrique et isolante $Li_{1,0}CoO_2$. Elle ne pourra donc pas être responsable de la conductivité élevée du matériau. Ce résultat est en accord avec les travaux de Kellerman *et al.* qui ont mis en évidence l'instabilité thermique des phases cobaltites sous-stœchiométriques en lithium $Li_{1-x}CoO_2$ [29], qui se décomposent en $Li_{1,0}CoO_2$ stœchiométrique à 600 K selon la réaction suivante :

$Li_{1-x}CoO_2 \rightarrow (1-x)\ Li_{1,0}CoO_2 + x/3\ Co_3O_4 + x/3\ O_2$. De plus, les mesures de RMN ont mis en évidence des modifications des environnements du lithium au sein de la structure spinelle quand la température augmente, et la formation d'une phase de type LiOH aux côtés de $LiCoO_2$.

II-3.4 ANALYSE THERMIQUE

Le comportement thermique du matériau synthétisé dans l'électrolyte ternaire a été étudié par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse. Les mesures ont été réalisées sous flux d'argon entre l'ambiante et 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 3 °C/min.

La Figure II-10 présente (a) la courbe d'ATG (trait plein) et sa dérivée par rapport au temps (trait en pointillés) associées à (b) la courbe de spectrométrie de masse des principales espèces libérées par le matériau. L'analyse par spectrométrie fait ressortir deux phénomènes principaux : un départ quasi-continu des gaz H_2O et CO_2 entre la température ambiante et 700 °C et un départ important d'oxygène à partir de 700 °C.

En dessous de 100 °C, la faible perte de masse (0,38 %) observée peut être attribuée à la seule libération d'eau adsorbée à la surface du matériau. Entre 100 et 700 °C, la perte de masse observée (3,49 %) peut être associée à un départ simultané d'eau adsorbée à la surface du matériau et d'eau formée à partir de la décomposition de groupements hydroxyles présents au sein de la structure du matériau. Le dégagement continu de CO_2 est quant à lui attribué à du gaz adsorbé à la surface du matériau et ne sera plus considéré par la suite car le taux de carbone présent dans le matériau, dosé par microanalyse élementaire, est négligeable.

La forte perte de masse (6,45 %) observée au-delà de 700 °C correspond à la transition Co_3O_4 - CoO, qui implique en effet une perte de masse théorique de 6,64 %, correspondant à un dégagement d'oxygène.

Des mesures d'ATG ont également été réalisées sous flux d'oxygène (résultats présentés au paragraphe III-3.4). Les analyses conduisent à des pertes de masse, entre l'ambiante et 700 °C, similaires à celles obtenues ici sous flux d'argon. Ainsi, l'oxygène atmosphérique n'a pas d'influence sur l'évolution du matériau au cours du traitement thermique, si bien qu'une oxydation du matériau par l'oxygène atmosphérique peut être exclue.

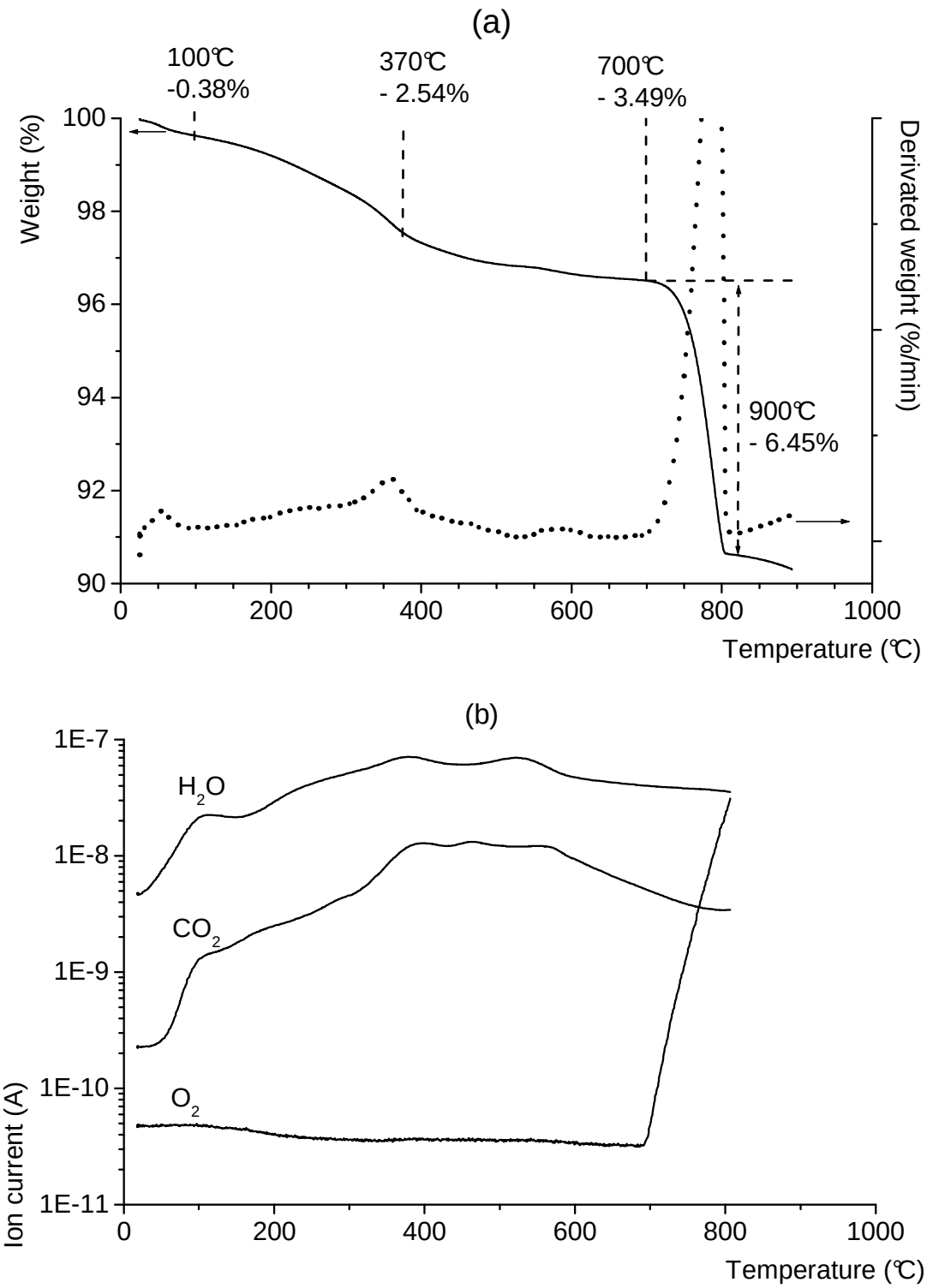


Figure II-10 (a) Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) (trait plein) et sa dérivée par rapport au temps (trait en pointillés) et (b) courbe de spectrométrie de masse couplée obtenues pour le matériau de départ « Co_3O_4-start » synthétisé dans l'électrolyte ternaire.

II-3.5 ANALYSE CHIMIQUE

Les compositions chimiques du matériau de départ « Co_3O_4-start » synthétisé dans l'électrolyte ternaire et de ses dérivés « Co_3O_4-100 », « Co_3O_4-370 » et « Co_3O_4-650 » obtenus par traitement thermique sont résumées dans le Tableau II-6. L'analyse ICP a été utilisée pour le dosage des éléments Li, Na, K, et Co présents dans les matériaux (cf. Annexe B). La microanalyse organique élémentaire a été utilisée pour titrer l'hydrogène et le carbone. Cette technique ne permet pas de doser avec précision des taux d'hydrogène inférieurs à 0,3 % en masse. Ainsi, le taux d'hydrogène présent dans les matériaux issus des traitements thermiques a été estimé sur la base des pertes de masse observées par ATG entre l'ambiante et 700 °C (courbes d'ATG non présentées). Notons que pour le matériau « Co_3O_4-100 », les deux techniques (ATG et CHNS) ont conduit à la même valeur de 0,40 % en masse. Les taux de carbone et de potassium sont quant à eux, très faibles et ont été négligés. La diminution progressive du taux d'hydrogène au cours des trois recuits successifs est corrélée avec le dégagement continu d'eau mis en évidence par la spectrométrie de masse.

En ce qui concerne le taux de lithium, il reste constant et égal à 0,09 quelle que soit la température de recuit. La présence d'une quantité significative de lithium est en accord avec l'existence d'une phase spinelle mixte Li-Co, ainsi que nous l'avons suggéré au paragraphe 2.3. La présence d'environ 7 % en masse de $LiCoO_2$ dans le matériau « Co_3O_4-650 » traité thermiquement suggère que 1/3 des ions lithium sont encore présents dans la structure spinelle à l'issue du traitement thermique.

Le degré d'oxydation moyen du cobalt a été déterminé par dosage iodométrique pour chacun des échantillons et est reporté dans le Tableau II-6. Le protocole de dosage est présenté en annexe B. L'état d'oxydation du cobalt est sensiblement le même pour les quatre échantillons. Le degré d'oxydation est supérieur à celui attendu pour une phase $Co^{II}Co^{III}{}_2O_4$ idéale (2,66), ce qui confirme la présence d'ions Co^{IV} au sein de la structure spinelle. En considérant qu'aucun processus redox ne se produit avec l'atmosphère externe pendant le traitement thermique, comme vérifié expérimentalement par l'analyse thermique, les dégagements d'H_2O ne modifient pas l'état d'oxydation moyen du cobalt dans la phase spinelle. D'autre part, la formation d'une petite quantité de $LiCoO_2$ dans l'échantillon « Co_3O_4-650 » tend à diminuer légèrement l'état d'oxydation du cobalt dans la phase spinelle.

material	wt% Co	wt.% Li	wt% H	H/Co atomic ratio	Li/Co atomic ratio	Average oxidat. state of Co
Co_3O_4-start	69.00	0.69	0.38	0.32	0.09	2.78
Co_3O_4-100	68.34	0.69	0.40*	0.34	0.09	2.79
Co_3O_4-370	69.42	0.69	0.19*	0.16	0.09	2.79
Co_3O_4-650	69.68	0.69	0.11*	0.09	0.09	2.76

Tableau II-6 Pourcentages massiques des éléments cobalt, lithium et hydrogène, rapports atomiques correspondants et degré d'oxydation moyen du cobalt dans le matériau de départ « Co_3O_4-start » et les échantillons traités thermiquement. (* taux d'hydrogène déduits des expériences d'analyse thermogravimétrique)

II-3.6 PROPRIETES ELECTRIQUES

Des mesures de conductivité électronique ont été réalisées sur le matériau « Co_3O_4-start » synthétisé dans l'électrolyte ternaire, à l'aide de la méthode des quatre pointes sous courant direct[30]. Sur des matériaux pulvérulents, les mesures sont classiquement réalisées sur des pastilles de poudre compactées et frittées, dans le but d'approcher le plus possible les caractéristiques d'un matériau massif. Le matériau étudié étant synthétisé à basse température, un frittage de l'échantillon n'a pas pu être envisagé. Ainsi, des pastilles de 8 mm de diamètre et approximativement 1,2 mm d'épaisseur ont été confectionnées pour les mesures par simple compactage sous vide de 200 mg de poudre à 8 t/cm^2. Un traitement thermique du matériau a été couplé avec la mesure de conductivité. Pour ce faire, la température de la pastille est abaissée à 170 K, puis progressivement élevée à 700 K avant d'être ramenée à la température ambiante.

Les mesures de conductivité ont été réalisées sous argon et sous oxygène atmosphérique, et conduisent à un comportement similaire. La variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température est présentée à la Figure II-11. La courbe montre une augmentation significative et irréversible de la conductivité du matériau avec la température. Le matériau de départ présente une conductivité (σ_{RT} = 1,6 .10^{-3} S.cm^{-1}, énergie d'activation E_a = 0,12 eV) très supérieure à celle d'un Co_3O_4 classique (σ_{RT} = 5.10^{-6} S.cm^{-1}). La présence d'ions Co^{4+} dans le sous-réseau octaédrique conduit à une bande T_{2g} (Co^{3+}/Co^{4+}) partiellement remplie, entraînant une tendance à délocaliser les électrons. Néanmoins, le faible taux de Co^{4+} et la présence de défauts, tels que des lacunes de cobalt et des ions H^+ et Li^+ dans la structure, restreignent la délocalisation électronique à l'échelle locale.

Au cours de la montée en température, au-delà de 400 °C (700 K), une importante augmentation de la conductivité électronique du matériau est observée. A la fin de l'expérience, la conductivité à température ambiante du matériau est accrue de 3 ordres de grandeur (σ_{RT} = 1,5 S.cm^{-1}, E_a = 0,03 eV). Cette évolution est en accord avec une augmentation du taux d'ions Co^{4+} dans les sites octaédriques au cours du traitement thermique, ainsi que l'a suggérée l'analyse par DRX. De plus, l'énergie d'activation décroît de manière significative. Nous pouvons supposer que le traitement thermique, qui réduit la quantité d'ions H^+, Li^+ et le nombre de lacunes de cobalt, facilite la délocalisation électronique grâce à l'élimination d'un grand nombre défauts qui ont tendance à localiser les

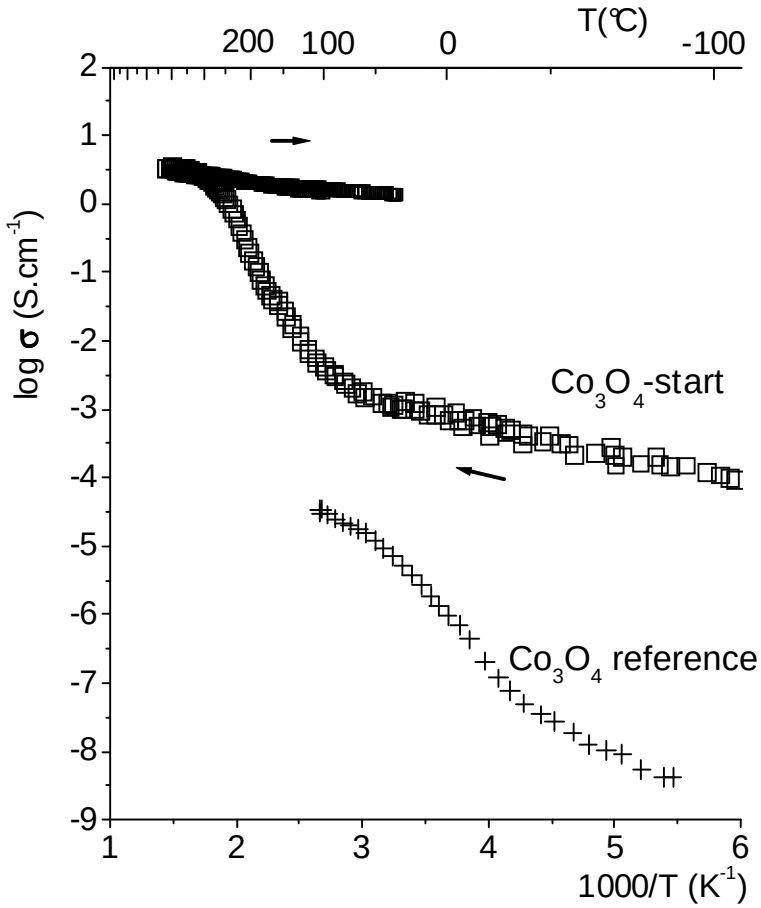


Figure II-11 **Variation du logarithme de la conductivité électronique du matériau «Co_3O_4-start » synthétisé dans l'électrolyte ternaire en fonction de l'inverse de la température, en comparaison avec un matériau de référence obtenu par voie céramique classique.**

électrons. Néanmoins, une légère contribution de l'augmentation de la taille des particules qui tend à diminuer le nombre de joints de grain, ne peut être exclue[31].

Comme la phase $LiCoO_2$ se forme uniquement au–delà de 500 °C, elle ne peut à nouveau être tenue pour responsable de la conductivité élevée du matériau. Par conséquent, l'augmentation observée de la conductivité est bien une propriété intrinsèque de la phase spinelle.

II-3.7 DISCUSSION - MECANISME REACTIONNEL

Le but de cette étude est de corréler l'évolution de la conductivité électronique avec les modifications structurales observées au cours d'un traitement thermique d'une phase spinelle au cobalt synthétisée électrochimiquement. Les résultats obtenus à partir des diverses expériences détaillées précédemment peuvent être résumés selon les points suivants :

- une montée en température au-delà de 400 °C conduit à une augmentation irréversible de la conductivité de 3 ordres de grandeur ;
- un départ de molécules d'eau a lieu en deux étapes. Dans un premier temps, l'eau adsorbée à la surface du matériau est éliminée en dessous de 100 °C ; puis un dégagement plus important d'eau se produit au cours de la montée en température ;
- la phase $Li_{1,0}CoO_2$ apparaît à partir de 500 °C. Elle ne contribue pas à l'augmentation de la conductivité ;
- une phase de type LiOH est détectée dans le matériau par RMN dans la dernière partie du traitement thermique ;
- l'évolution thermique du paramètre de maille de la phase spinelle résulte d'une compétition entre l'effet de la dilatation thermique et une diminution intrinsèque qui se produit principalement entre 150 et 400 °C ;
- une augmentation significative du rapport atomique Co/O est observée dans la phase spinelle au dessus de 350 °C;
- le taux d'occupation du cobalt dans les sites octaédriques de la phase spinelle est quasiment constant ;
- le taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques de la phase spinelle augmente aussi à partir de 350 °C ;
- le degré d'oxydation moyen du cobalt n'est pas modifié de manière significative au cours du traitement thermique.

Sur la base des affinements structuraux des diagrammes de diffraction des rayons X (taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques et octaédriques et rapport Co/O) et de l'état d'oxydation du cobalt (2,78), les formules suivantes peuvent être proposées :

$H_x\ Li_y\ Co^{II}_{0,77}\ [Co^{III}_{1,74}\ Co^{IV}_{0,18}]O_4$ pour le matériau de départ « Co_3O_4-start » synthétisé dans l'électrolyte ternaire.

$H_{x'}\ Li_{y'}\ Co^{II}_{0,82}\ [Co^{III}_{1,65}\ Co^{IV}_{0,23}]O_{3,79}$ pour le matériau obtenu à 400 °C au cours de l'analyse par DRX in situ. Cette formule suppose la présence de lacunes d'oxygène au sein de la structure spinelle ; néanmoins, ces lacunes sont susceptibles, grâce à l'énergie thermique, de migrer du cœur du matériau vers la surface, induisant une contraction de la maille. Dès lors, la formule suivante peut être écrite: $H_{x''}\ Li_{y''}\ Co^{II}_{0,87}\ [Co^{III}_{1,74}Co^{IV}_{0,24}]O_4$. Les taux d'hydrogène et de lithium sont intentionnellement non spécifiés dans ces formules en raison de la présence non quantifiée d'eau adsorbée et de carbonate de lithium dans le matériau. Cependant, ces formules montrent clairement un transfert des ions cobalt des sites octaédriques vers les sites tétraédriques et une augmentation du nombre de Co^{IV} avec la température. Le départ des ions hydrogène ou lithium, supposés en site tétraédrique, doit être la force motrice à cette migration cationique.

Sur la base de tous ces résultats, le mécanisme suivant peut être proposé : quand la température augmente, les protons deviennent moins stables au sein de la structure spinelle. Leur élimination sous forme de molécules d'eau requiert une réorganisation partielle de la structure spinelle (rupture de liaisons O-H et O-Co), conduisant à une augmentation du rapport atomique Co/O dans la phase spinelle. L'ossature de la structure spinelle étant construite à partir des octaèdres liés CoO_6, le remplissage des sites octaédriques est conservé au cours de la montée en température. Le taux d'ions cobalt dans les sites tétraédriques croît en relation avec l'augmentation du rapport Co/O et le degré d'oxydation moyen du cobalt reste inchangé. Or du point de vue du champ cristallin, les ions Co^{2+} sont stables uniquement en coordination tétraédrique. Il en résulte la formation d'ions Co^{4+} en sites octaédriques. Ainsi, l'augmentation du rapport Co^{4+}/Co^{3+} dans le réseau octaédrique $[Co_2O_4]$ et l'élimination d'un grand nombre de défauts (protons et lacunes de cobalt), qui ont tendance à localiser les électrons, conduisent à un accroissement de la conductivité de trois ordres de grandeur.

II-3.8 CONCLUSION

L'étude du matériau synthétisé dans l'électrolyte ternaire a permis d'établir un mécanisme expliquant les transformations structurales se produisant au cours d'un traitement thermique. Les modifications ont lieu en trois étapes successives : (i) le départ d'eau hors de la structure spinelle, (ii) la formation d'ions Co^{4+} dans les sites octaédriques et d'ions Co^{2+} dans les sites tétraédriques par dismutation des ions Co^{3+}, et (iii) le départ de lithium depuis la phase spinelle pour former les phases LiOH and $LiCoO_2$ (pour les matériaux contenant des ions lithium) et une phase spinelle conductrice. L'augmentation du rapport Co^{4+}/Co^{3+} dans le réseau octaédrique de la spinelle et la diminution du nombre de défauts conduisent à une augmentation de la conductivité de plusieurs ordres de grandeur.

II-4 Influence de la nature de l'électrolyte de synthèse sur les propriétés des phases

II-4.1 INTRODUCTION

Nous l'avons vu au paragraphe II-2.3, la composition chimique de la phase spinelle est très dépendante de la nature de l'électrolyte utilisé pour la synthèse électrochimique du matériau. Ainsi, l'évolution structurale du matériau au cours du traitement thermique sera discutée dans cette partie, en relation avec les propriétés électroniques de la phase spinelle, en fonction de la nature de l'électrolyte : KOH pur, LiOH pur ou électrolyte ternaire mixte (KOH, NaOH, LiOH).

II-4.2 DIFFRACTION DES RAYONS X - ANALYSE IN SITU

Par analogie au matériau synthétisé dans l'électrolyte ternaire, les matériaux préparés dans KOH (noté « Co_3O_4(KOH) ») et dans LiOH (noté « Co_3O_4(LiOH) ») ont subi un traitement thermique couplé à une analyse in situ par diffraction des rayons X. Les conditions expérimentales utilisées sont identiques (paragraphe II-3.2.2). Les diagrammes collectés successivement au cours de la montée en température de la chambre sont présentés à la Figure II-12 pour le matériau « Co_3O_4(KOH) » et à la Figure II-13 pour le matériau « Co_3O_4(LiOH) ». Rappelons que les diagrammes relatifs au matériau synthétisé dans l'électrolyte ternaire sont présentés à la Figure II-6.

D'un point de vue général, l'affinement de la largeur des raies de diffraction, observé au cours de la montée en température, est attribué à la cristallisation des matériaux. De plus, un décalage des raies vers les bas angles pendant le chauffage et vers les grands angles pendant le refroidissement reflète une modification des paramètres de maille des phases, due à la dilatation thermique.

Les évolutions des paramètres structuraux des matériaux, déterminés à partir de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction, sont rassemblées au Tableau II-7 pour « Co_3O_4(KOH) » et au Tableau II-8 pour « Co_3O_4(LiOH) ».

Pour le matériau « Co_3O_4(KOH) », de nouveaux pics de diffraction apparaissent à partir de 400 °C en plus de ceux relatifs à la phase spinelle. Ils correspondent à une phase cubique avec le paramètre de maille $a_{cub.}$ = 4,6960(4) Å, présente à hauteur d'environ 2 % en masse d'après l'affinement structural. Cette phase est vraisemblablement CdO, qui est susceptible de se former après dissolution du cadmium de l'électrode négative dans

l'électrolyte, migration via l'électrolyte et dépôt sous forme d'oxyde à la surface de l'électrode positive. Un tel phénomène a déjà pu être observé dans les accumulateurs Ni-Cd cyclés dans des conditions très spécifiques[32]. Présente sous forme amorphe à l'issue de l'oxydation électrochimique, cette phase CdO cristalliserait au cours du traitement thermique du matériau. Rappelons que le matériau initial « Co_3O_4(KOH) » contient une phase hexagonale de type $HCoO_2$ détectée en très faible quantité (< 1 %) par diffraction des rayons X (paragraphe II-2.2). En raison de sa quantité négligeable, cette phase n'a pas été prise en compte lors des affinements dont les résultats sont mentionnés au Tableau II-7. Néanmoins, une phase hexagonale est toujours détectée, dans les mêmes proportions, sur le diagramme final RT-f (Figure II-12).

Dans le cas du matériau « Co_3O_4(LiOH) » synthétisé dans l'électrolyte LiOH pur, les résultats des affinements, regroupés au Tableau II-8, montrent que, au-delà de 400 °C, le pourcentage massique de la phase $LiCoO_2$ croît de 20 à 25 %. Cette évolution en température confirme la présence d'ions lithium dans la phase spinelle de départ. Elle est similaire à celle observée pour le matériau « Co_3O_4(ternaire) » synthétisé dans l'électrolyte ternaire, pour lequel 8 % d'une phase $LiCoO_2$ cristallisent au cours du traitement thermique (cf. Tableau II-5). Nous avons vu précédemment (paragraphe II-2.3) que dans les structures spinelles des matériaux « Co_3O_4(LiOH) » (mélange de Co_3O_4 lithié et $LiCoO_2$) et « Co_3O_4(ternaire) » (Co_3O_4 lithié uniquement), 0,7 % en masse de lithium (relatifs à la masse totale du matériau) sont présents. Les quantités de lithium libérées au cours du traitement thermique pour former respectivement 5 et 8 % de $LiCoO_2$ correspondent à 0,35 et 0,56 %. Il semble donc que les ions lithium présents dans la phase spinelle ne soient pas totalement extraits de la structure sous la forme de $LiCoO_2$ mais que de faibles quantités (0,35 et 0,14 %) soient encore présentes dans la spinelle dérivée de Co_3O_4 après le traitement thermique. Ceci sera confirmé par l'analyse RMN du ^{7}Li des matériaux.

Comparons les évolutions thermiques des matériaux en fonction de la nature de l'électrolyte utilisé pour la synthèse. A première vue, la comparaison des tableaux II-5, II-7 et II-8 montre que les taux de remplissage des sites du cobalt suivent une évolution similaire : au cours de l'élévation de la température, et spécialement à partir de 300 °C, le taux d'occupation du cobalt en site tétraédrique a tendance à croître (il atteint 92 % dans le matériau « Co_3O_4(KOH) » et 96 % dans les matériaux « Co_3O_4(LiOH) » et « Co_3O_4(ternaire) » à la fin de l'expérience) alors que le taux d'occupation du cobalt en site

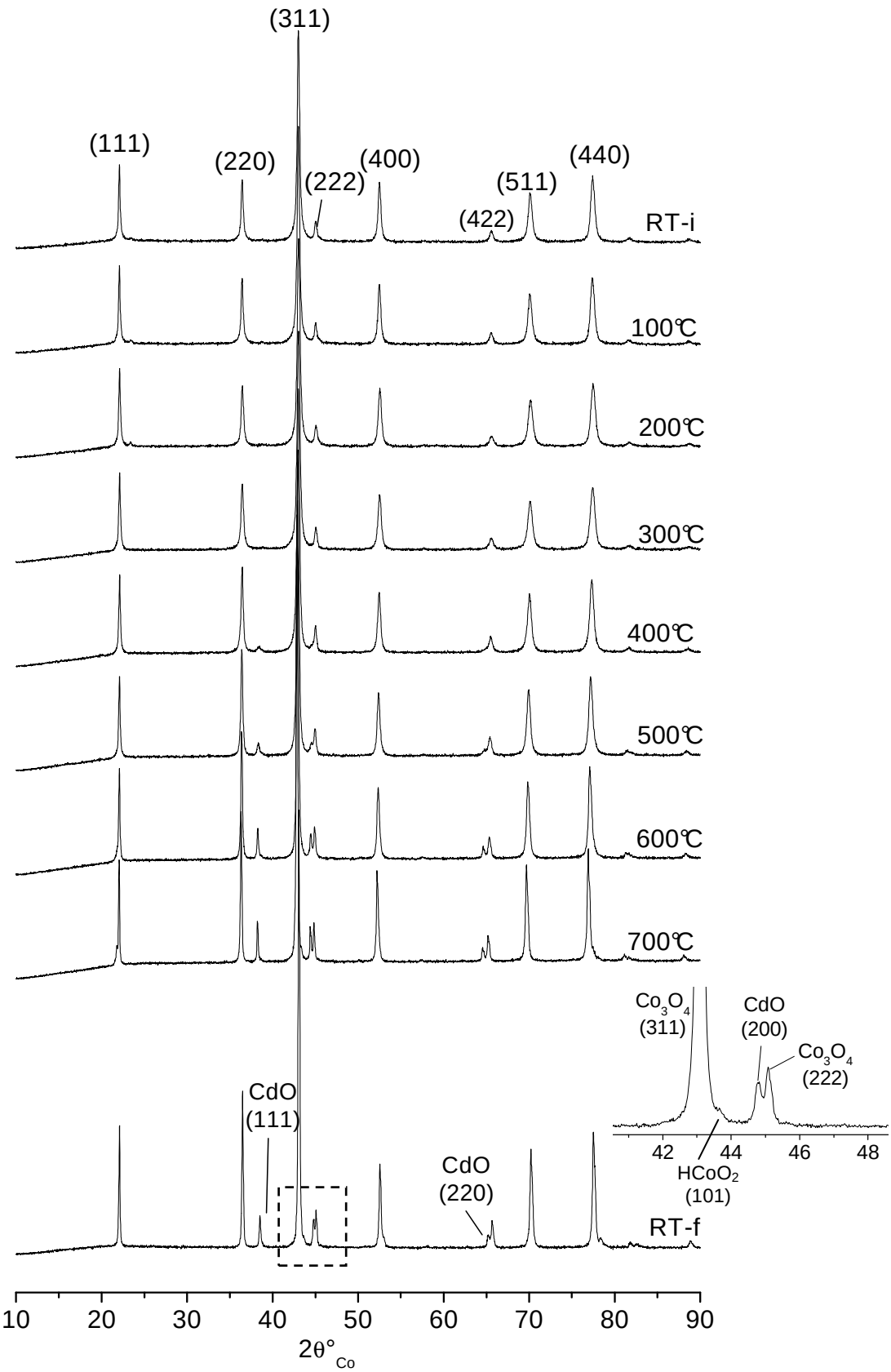


Figure II-12 Evolution in situ des diagrammes de diffraction des rayons X du matériau « Co_3O_4(KOH) » synthétisé dans l'électrolyte KOH, collectés au cours de son traitement thermique jusqu'à 700 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre.

T° of data collection	**Co_3O_4 type phase**				**CdO type phase**	
	a_{cub}	Oxygen position u	Cobalt occupancy		wt % CdO	a_{cub}
			8a sites	16d sites		
RT-i	8.0972(5)	0.2611(3)	0.82(2)	0.96(2)	-	-
100°C	8.0979(8)	0.2613(3)	0.82(2)	0.96(2)	-	-
200°C	8.0924(8)	0.2610(3)	0.81(2)	0.97(2)	-	-
300°C	8.0993(6)	0.2613(3)	0.85(2)	0.96(2)	-	-
400°C	8.1102(5)	0.2619(3)	0.92(2)	1.00(2)	0.70(5)	4.725(2)
500°C	8.1212(5)	0.2627(3)	0.94(2)	0.99(2)	1.35(7)	4.7315(6)
600°C	8.1281(5)	0.2627(4)	0.92(2)	0.95(2)	2.7(1)	4.7387(5)
700°C	8.1451(4)	0.2616(4)	0.93(2)	0.95(2)	2.4(1)	4.7439(4)
RT-f	8.0813(3)	0.2630(3)	0.92(2)	0.96(2)	2.04(7)	4.6960(4)

Tableau II-7 Paramètres structuraux issus de l'affinement structural sur la base de la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction X du matériau « Co_3O_4(KOH) » synthétisé dans l'électrolyte KOH, collectés au cours de son traitement thermique jusqu'à 700 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre.

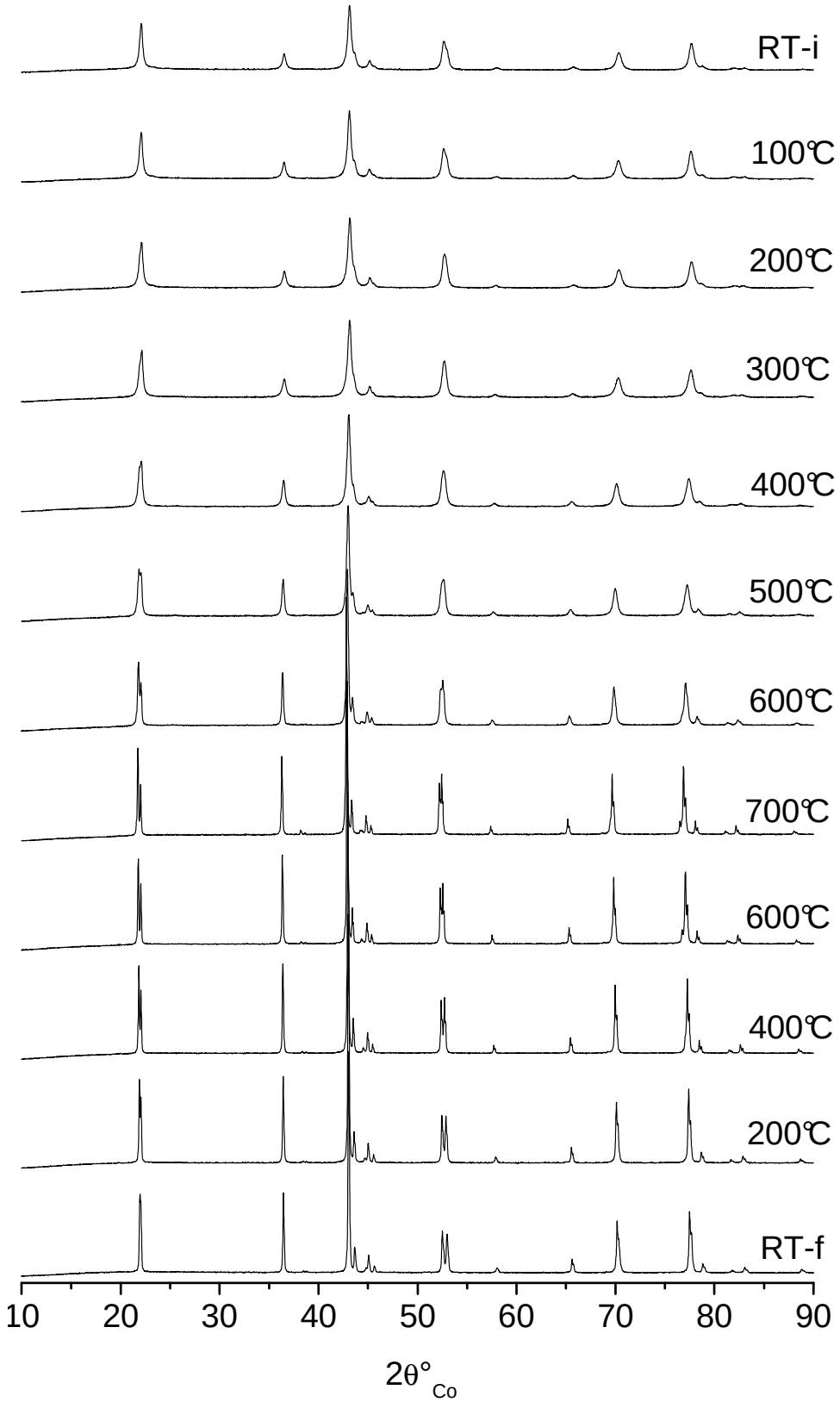


Figure II-13 Evolution in situ des diagrammes de diffraction des rayons X du matériau « Co_3O_4(LiOH) » synthétisé dans l'électrolyte LiOH, collectés au cours de son traitement thermique jusqu'à 700 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre

T° of data collection	Co_3O_4 type phase				$LiCoO_2$ type phase			
	$a_{cub.}$	Oxygen position u	Cobalt occupancy		wt % $LiCoO_2$	$a_{hex.}$	$c_{hex.}$	Oxygen position z
			8a sites	16d sites				
RT-i	8.0761(9)	0.2628(7)	0.66(2)	0.94(5)	20.3(1.6)	2.8224(6)	14.044(5)	0.254(3)
100°C	8.079(1)	0.2628(7)	0.67(2)	0.95(5)	20.6(0.5)	2.8235(7)	14.07(6)	0.253(3)
200°C	8.073(1)	0.2630(7)	0.68(2)	0.97(5)	20.6(0.6)	2.8255(8)	14.09(7)	0.252(3)
300°C	8.0813(9)	0.2622(6)	0.70(2)	0.96(4)	19.5(0.4)	2.8278(7)	14.138(6)	0.254(2)
400°C	8.0978(6)	0.2624(5)	0.83(2)	0.96(3)	25.8(0.9)	2.8310(4)	14.163(3)	0.257(1)
500°C	8.1138(4)	0.2623(4)	0.91(2)	0.97(3)	27.4(0.7)	2.8344(3)	14.203(2)	0.258(1)
600°C	8.1262(3)	0.2619(4)	0.93(2)	0.95(3)	26.9(0.7)	2.8373(2)	14.2427(8)	0.2576(8)
700°C	8.1442(2)	0.2619(5)	0.95(2)	0.96(4)	24.9(0.9)	2.8422(2)	14.2885(7)	0.2559(6)
600°C	8.1263(2)	0.2626(5)	0.95(2)	0.95(4)	22.5(0.7)	2.8369(1)	14.2447(6)	0.2543(6)
400°C	8.1071(2)	0.2630(4)	0.95(2)	0.96(4)	23.1(0.6)	2.8289(1)	14.1799(5	0.2543(6)
200°C	8.0918(2)	0.2626(4)	0.96(2)	0.96(4)	23.9(0.6)	2.8216(1)	14.1161(6)	0.2562(5)
RT-f	8.0815(2)	0.2613(4)	1.00(2)	0.96(5)	24.3(0.3)	2.8163(1)	14.0673(5)	0.2559(6)

Tableau II-8 Paramètres structuraux issus de l'affinement structural sur la base de la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction X du matériau « Co_3O_4(LiOH) » synthétisé dans l'électrolyte LiOH, collectés au cours de son traitement thermique jusqu'à 700 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre.

octaédrique reste stable. A la toute fin de l'expérience, après le refroidissement à température ambiante, les trois matériaux synthétisés dans les électrolytes KOH, LiOH et ternaire tendent vers une structure spinelle présentant les mêmes taux d'occupation de formule $Co_{0,96}[Co_{1,92}]O_4$.

La Figure II-14 permet de comparer l'évolution des paramètres de maille cubique des phases spinelle contenues dans chacun des trois matériaux étudiés. Les valeurs relevées pour les matériaux initiaux sont différentes. Ces différences s'expliquent par une quantité d'ions Co^{4+} différente dans chacun des trois matériaux, le paramètre de maille de la structure spinelle étant conditionné par la taille des sites octaédriques. D'autre part, les variations de ces paramètres en fonction de la température de la chambre présentent de fortes similarités, quel que soit l'électrolyte. A la fin de l'expérience in situ, les paramètres de maille tendent vers la même valeur de 8,081 Å à température ambiante, ce qui est en accord avec la formation d'une même phase spinelle $Co_{0,96}[Co_{1,92}]O_4$. L'allure générale des courbes montre en premier lieu une décroissance puis une augmentation du paramètre $a_{cub.}$ au cours de l'élévation de la température. Ainsi que cela a été explicité au paragraphe II-3.2.2, la décroissance observée par le paramètre de maille de la phase spinelle au cours de la première partie du chauffage (RT – 400 °C) s'oppose à la dilatation thermique du matériau et est liée à la création d'ions Co^{4+} dans les sites octaédriques, formés par dismutation des ions Co^{3+}.

La Figure II-15 compare les évolutions thermiques des paramètres de mailles de la phase spinelle et de la phase $LiCoO_2$ présentes simultanément dans le matériau « Co_3O_4(LiOH) ». Les paramètres de maille hexagonale de $LiCoO_2$ présentent bien une augmentation quasi-linéaire avec la température due au seul effet de la dilatation thermique, ce qui n'est pas le cas du paramètre $a_{cub.}$ de la phase spinelle. Cette différence de comportement confirme que la décroissance de $a_{cub.}$ est un phénomène intrinsèque à la phase spinelle. En outre, la Figure II-14 suggère que la formation d'ions Co^{4+} au cours de la montée en température n'est pas restreinte aux seuls matériaux contenant des ions lithium mais affecte bien les trois matériaux, quel que soit l'électrolyte utilisé pour leur synthèse.

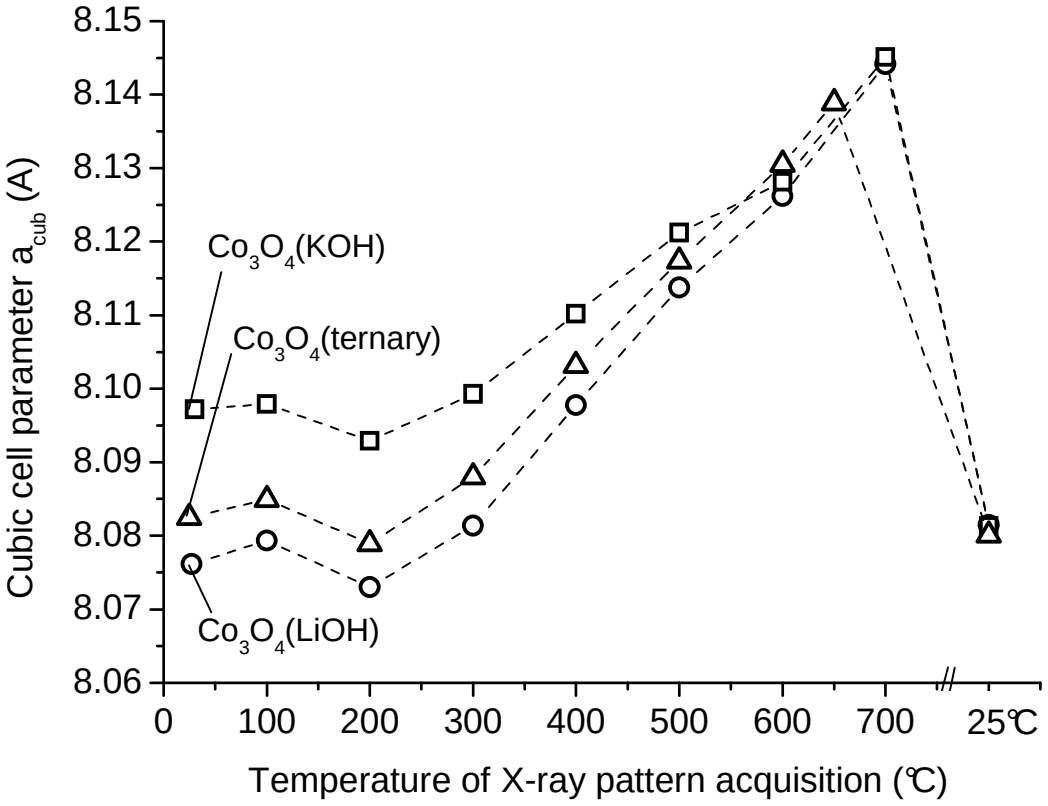


Figure II-14 : Comparaison des variations in situ observées par les paramètres de maille de la phase spinelle de type Co_3O_4 des trois matériaux « Co_3O_4(KOH) », « Co_3O_4(LiOH) » et « Co_3O_4(ternaire) » au cours de leur traitement thermique dans la chambre haute température connectée au diffractomètre.

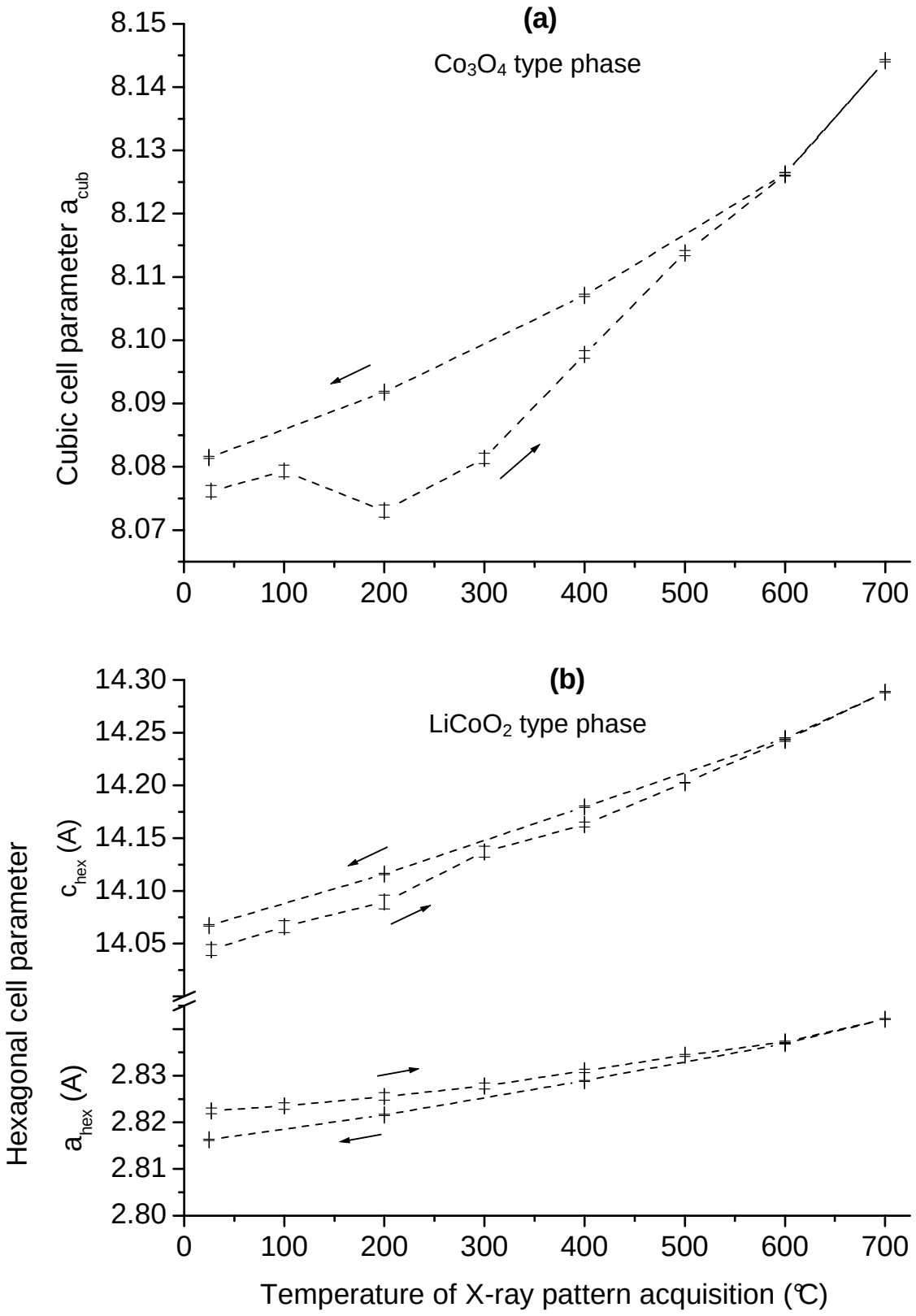


Figure II-15 : Variations (a) du paramètre de maille $a_{cub.}$ de la phase spinelle de type Co_3O_4 et (b) des paramètres de maille $a_{hex.}$ et $c_{hex.}$ de la phase $LiCoO_2$, du matériau « Co_3O_4(LiOH) » au cours de son traitement thermique jusqu'à 650 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre

II-4.3 ANALYSE THERMIQUE

Une analyse par thermogravimétrie a été réalisée sur les trois matériaux de départ. Les mesures ont été réalisées sous flux d'oxygène entre l'ambiante et 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 1 °C/min. La Figure II-16 permet de comparer la perte de masse observée par chacun des matériaux au cours d'une élévation de température. Les trois courbes présentent une allure générale similaire. Pour les trois matériaux étudiés, deux pertes distinctes sont détectées : la première, entre la température ambiante et 850 °C, est irréversible alors que la seconde, qui a lieu au-delà 850 °C, est réversible. Intéressons-nous dans un premier temps à la perte de masse irréversible. L'étude du matériau « Co_3O_4(ternaire) » par spectrométrie de masse, présentée au paragraphe II-3.4 (Figure II-10), avait mis en évidence un départ quasi-continu d'eau entre la température ambiante et 700 °C. Les molécules d'eau dégagées étaient attribuées à de l'eau absorbée à la surface du matériau pour des températures inférieures à 100 °C, et associées à la décomposition de groupements hydroxyles de la spinelle pour des températures supérieures. Une faible quantité de CO_2, attribuée à du gaz adsorbé à la surface du matériau, était observée simultanément au départ d'eau. Les pertes de masse relevées pour le matériau « Co_3O_4(ternaire) » au cours de la précédente analyse couplée à la spectrométrie de masse et réalisée sous flux d'argon (Figure II-10) et au cours de la présente analyse réalisée sous flux d'oxygène (Figure II-16) sont similaires. Par conséquent, les conclusions relatives aux dégagements de H_2O et CO_2 déduites de la précédente étude peuvent être appliquées au cas présent. Notons toutefois que la perte de masse détectée pour le matériau « Co_3O_4(LiOH) » entre l'ambiante et 800 °C est très supérieure à celles des deux matériaux homologues. Cette différence peut être associée à un taux de carbone nettement supérieur dans le matériau « Co_3O_4(LiOH) » (Tableau II-2).

Au delà de 850 °C, une forte perte de masse réversible est observée pour les trois matériaux. Le Tableau II-9 résume les pertes de masses et les températures de transition présentées par chacun des matériaux. Les masses perdues par les matériaux « Co_3O_4(KOH) » et « Co_3O_4(ternaire) », qui sont constitués quasi-exclusivement de la phase spinelle, sont en accord avec la valeur théorique attendue pour la décomposition de Co_3O_4 en CoO (6,64 %). Dans le cas du matériau « Co_3O_4(LiOH) », la perte de masse inférieure (4,79 %) résulte de la présence, aux côtés de la spinelle, de 25 % en masse de la phase $LiCoO_2$ qui reste inchangée.

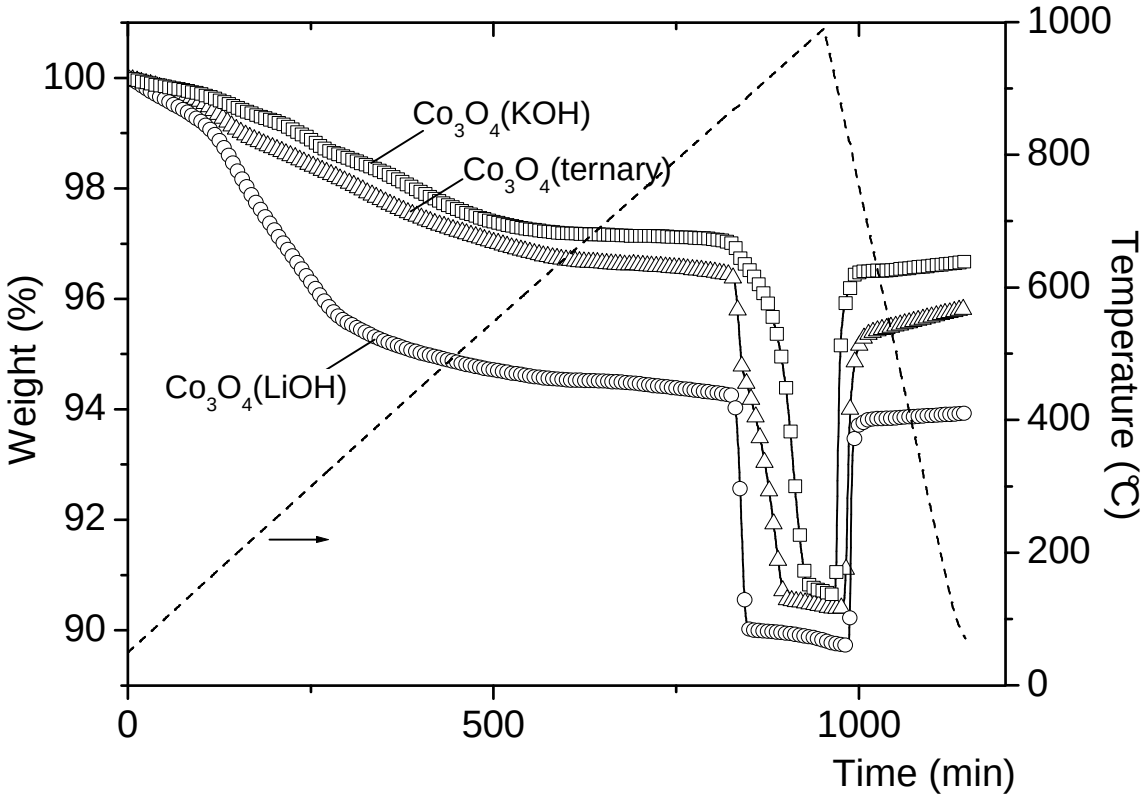


Figure II-16 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des matériaux préparés dans les électrolytes (□) KOH, (○) LiOH et (Δ) ternaire, réalisée sous flux d'oxygène.

Materials	weight loss (%)	
	RT - 850 °C range	850 – 1000 °C Range
« Co_3O_4(KOH) »	3.05	6.63
« Co_3O_4(LiOH) »	6.05	4.79
« Co_3O_4(ternary) »	3.58	6.41

Tableau II-9 : Pertes de masse observées par les matériaux préparés dans différents électrolytes au cours de leur analyse par thermogravimétrie

II-4.4 PROPRIETES ELECTRIQUES

L'étude du matériau synthétisé dans l'électrolyte ternaire (paragraphe II-3.6) a montré une modification du comportement électronique du matériau au cours de son traitement thermique. Dans le cadre de l'investigation du rôle de l'électrolyte, l'influence de la température sur la conductivité électronique des matériaux synthétisés dans différents électrolytes a également été étudiée entre -100 et 400 °C. Les courbes de conductivité en fonction de l'inverse de la température des trois matériaux sont comparées à la Figure II-17. Notons que, pour la présente étude, l'échantillon Co_3O_4(LiOH) a été synthétisé dans un électrolyte LiOH 2,5 M permettant d'obtenir un matériau où la phase spinelle est quasi-majoritaire.

Initialement, les matériaux « Co_3O_4(LiOH) » et « Co_3O_4(ternaire) » présentent des conductivités supérieures à celle de « Co_3O_4(KOH) ». Cette différence peut être mise en relation avec les valeurs du degré d'oxydation moyen du cobalt titrées pour chacun des matériaux (Tableau II-2). En effet, la présence d'ions lithium et par conséquent d'ions Co^{4+} dans le réseau octaédrique [Co_2O_4] permet une délocalisation électronique dans la bande T_{2g} du cobalt. Dès lors, une conductivité métallique est attendue pour les deux matériaux « Co_3O_4(LiOH) » et « Co_3O_4(ternaire) » qui contiennent des quantités significatives d'ions Co^{4+}. En revanche, ce comportement est restreint à l'échelle locale à cause de la faible quantité d'ions Co^{4+} et de la présence de défauts dans la structure[13], conduisant à des conductivités électroniques thermiquement activées. L'expérience étant réalisée sur des pastilles compressées, non frittées, les joints de grains contribuent à l'énergie d'activation[33].

A l'inverse, le matériau « Co_3O_4(KOH) », qui présente un état d'oxydation du cobalt proche de celui observé dans une phase Co_3O_4 idéale, ne présente pas (ou peu) d'ions Co^{4+} au sein de sa structure. Avec uniquement des ions Co^{3+} dans le réseau d'octaèdres liés par des arêtes, la bande T_{2g} du cobalt est pleine, conduisant à un comportement semi-conducteur.

Les conductivités électroniques initiales à température ambiante observées pour les trois matériaux peuvent être corrélées avec les quantités d'ions Co^{4+} présents et les paramètres de maille déterminés par diffraction des rayons X. En effet, la phase spinelle préparée dans LiOH (« Co_3O_4(LiOH) ») a le plus petit paramètre de maille $a_{cub.}$ et présente la conductivité la plus élevée, alors que la phase spinelle préparée dans KOH (« Co_3O_4(KOH) ») a le plus grand paramètre de maille et présente la conductivité la plus faible.

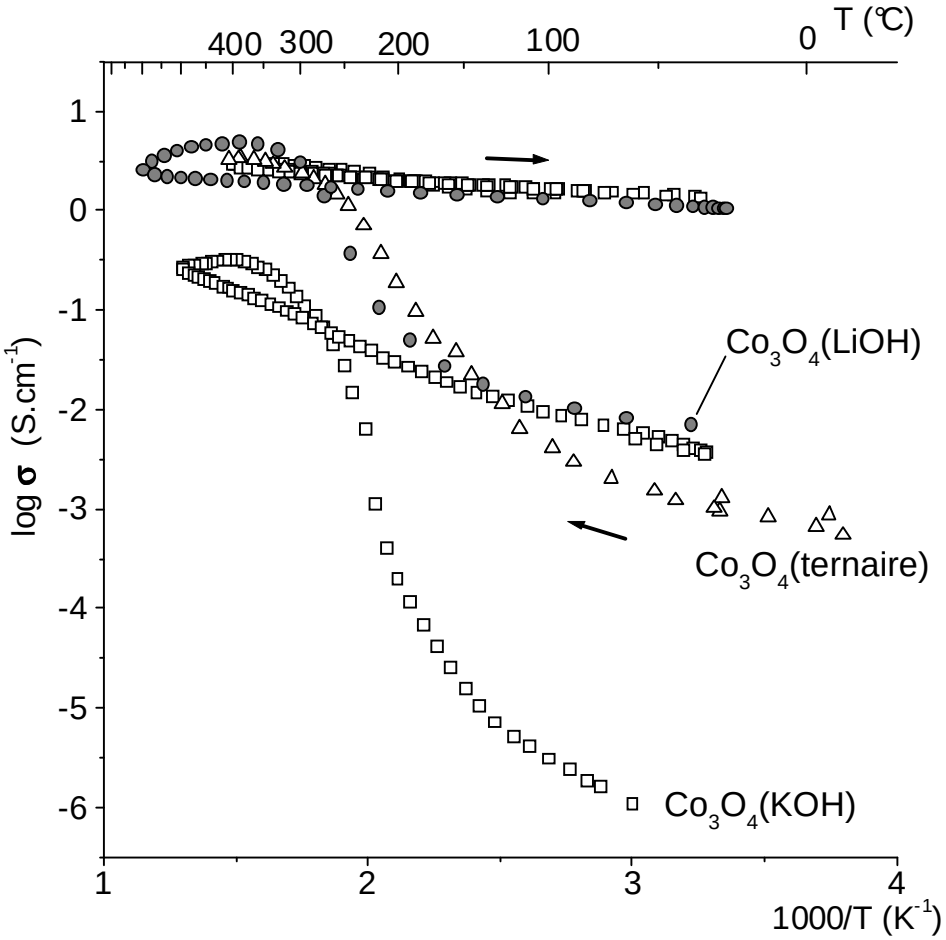


Figure II-17 **Variation du logarithme de la conductivité électronique en fonction de l'inverse de la température pour les trois matériaux préparés dans différents électrolytes.**

La montée en température induit le même comportement pour chacun des matériaux : la conductivité électronique augmente de manière irréversible après une montée en température au-delà de 400 °C. Nous avons établi dans la partie précédente que ce saut de conductivité est lié à l'augmentation du rapport atomique Co^{4+}/Co^{3+} dans le réseau octaédrique $[Co_2O_4]$ de la structure spinelle, résultant de la dismutation des ions Co^{3+} ($Co^{3+}_{oct:16d} \rightarrow Co^{2+}_{tetra:8a} + Co^{4+}_{oct:16d}$). Sous l'effet de la température, avec un nombre d'ions Co^{4+} plus élevé et moins de défauts (ions lithium, hydrogène et lacunes de cobalt), la délocalisation électronique n'est plus limitée à l'échelle locale et peut s'étendre.

II-4.5 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU ^{7}LI

La phase HT-$LiCoO_2$ représente plus de 20% en masse du matériau « Co_3O_4(LiOH) » initial et cette quantité croît au cours du traitement thermique. Dans le but d'étudier une possible contribution de cette phase $LiCoO_2$ à la conductivité élevée des matériaux, une étude par RMN du ^{7}Li a été entreprise sur le matériau synthétisé dans l'électrolyte LiOH. Afin d'obtenir plus d'informations sur les modifications qui s'opèrent au sein du matériau au cours de la montée en température, « Co_3O_4(LiOH) » a été recuit ex situ à 400 et 650 °C sous argon pour former les matériaux notés respectivement « Co_3O_4(LiOH)-400 » et « Co_3O_4(LiOH)-650 ». Les spectres RMN MAS du ^{7}Li obtenus pour ces trois matériaux sont présentés à la Figure II-18 et comparés à celui d'une phase référence $Li_{1,0}CoO_2$.

Une étude similaire avait été réalisée sur le matériau synthétisé dans l'électrolyte ternaire (paragraphe II-3.3.2) et avait permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

(i) différents environnements (différents sites et / ou différents degrés d'oxydation pour le cobalt) sont adoptés par le lithium au sein de la structure spinelle au cours des différents recuits,

(ii) une phase LiOH se forme au cours du traitement thermique,

(iii) la phase cobaltite de lithium qui croît pendant le traitement thermique est la phase stœchiométrique et isolante $Li_{1,0}CoO_2$.

Pour le matériau de départ « Co_3O_4(LiOH) », deux signaux sont observés à 0 ppm et 20 ppm. Le signal à 0 ppm est attribué à un recouvrement des signaux de $LiCoO_2$ (-0,5 ppm) et de Li_2CO_3 (~0 ppm), alors que le signal à 20 ppm est lié à la présence de lithium dans la structure spinelle[13]. La forme du signal à 0 ppm ne permet pas une désommation précise des composantes Li_2CO_3 et $LiCoO_2$. Néanmoins, Li_2CO_3 n'étant pas observé par diffraction des rayons X, on peut considérer qu'il représente une quantité mineure. Dans l'hypothèse d'une

absence de Li_2CO_3, la comparaison de l'intensité des signaux indique que le signal à 0 ppm correspondrait à 72 % des atomes de lithium. Avec une quantité massique totale de lithium détectée par l'analyse ICP dans le matériau de 2,1 % (Tableau II-2), cela mènerait à 21 % en masse de $LiCoO_2$; valeur en accord avec les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X du matériau (20%). En outre, le temps de relaxation T1 du signal à 0 ppm est supérieur à 4 s, ce qui exclut la possibilité d'une phase de type Li_xCoO_2 avec $0,94 < x < 1$ contenant des ions Co^{4+} [26]. A nouveau, la phase cobaltite est la phase stœchiométrique $Li_{1,0}CoO_2$.

Le spectre du matériau « Co_3O_4(LiOH)-400 » issu du recuit de « Co_3O_4(LiOH) » présente quatre signaux distincts : un signal majoritaire à environ -0,2 ppm lié à la phase $Li_{1,0}CoO_2$ (et probablement encore une petite quantité de Li_2CO_3), un nouveau signal à 1,5 ppm qui représente 40 % des atomes de lithium et deux signaux secondaires à 33 et 52 ppm.

Dans l'échantillon « Co_3O_4(LiOH)-650 » issu du dernier recuit, les deux signaux à 33 et 52 ppm se sont déplacés à 20 ppm, alors que les deux autres signaux à 0 et 1,5 ppm sont inchangés. Ce comportement rappelle les déplacements de signaux observés pour le matériau synthétisé dans l'électrolyte ternaire.

Les déplacements RMN relevés pour chacun des échantillons synthétisés dans les électrolytes ternaire ou LiOH puis recuits, sont comparés au Tableau II-10. Ainsi, la contribution à 1,5 ppm peut être attribuée à une phase de type LiOH qui apparaît vers 400 °C. Les signaux détectés à 20, 33 et 52 ppm sont liés au lithium dans différents environnements au sein de la structure spinelle.

		NMR shifts δ (ppm)						
	Sample	$Li_xCo_3O_4$			unknown	LiOH	Li_2CO_3	$LiCoO_2$
Ternary electrolyte	start			22	6.3		0.1	
	370	52	34		6.3		0.1	
	650			22	6.3	1.3	0	
LiOH electrolyte	start			20			0	
	400	52	33			1.5	-0.2	
	700			20		1.3	-0.2	

Tableau II-10 Comparaison des déplacements de RMN observés pour les matériaux « Co_3O_4(LiOH) » et « Co_3O_4(ternaire) » de départ et pour leurs dérivés recuits ex situ.

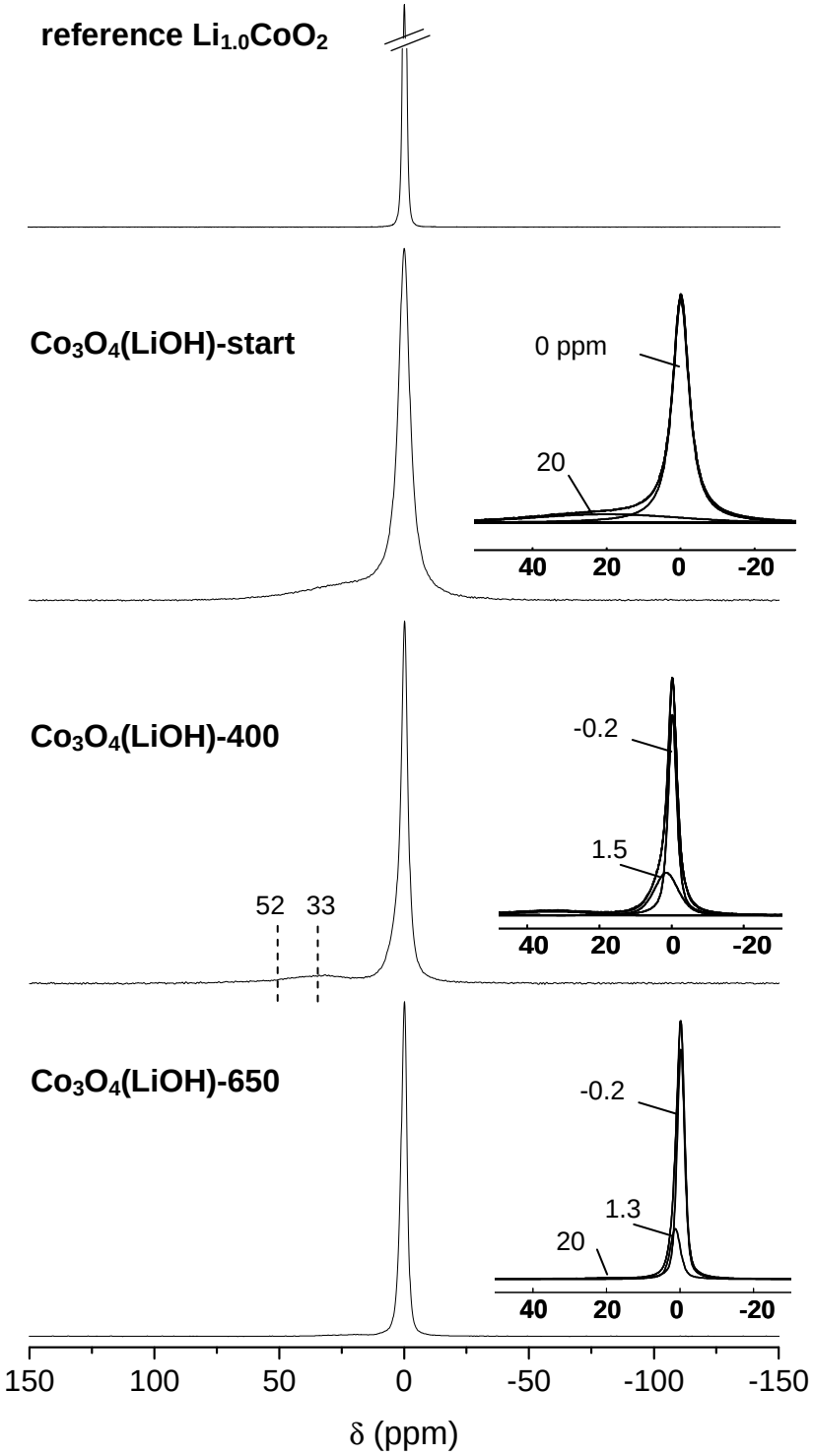


Figure II-18 Evolution des spectres de RMN MAS du ^{7}Li du matériau « Co_3O_4(LiOH) » synthétisé dans l'électrolyte LiOH, puis recuit à 400 °C et 650 °C, en comparaison avec celui de $Li_{1,0}CoO_2$ obtenu par voie solide. Les spectres des matériaux étudiés sont tracés dans une échelle arbitraire commune.

Une nouvelle fois, les expériences de RMN font ressortir des modifications de ces environnements quand la température augmente. Le signal à 6,3 ppm observé pour la série de matériaux synthétisés dans l'électrolyte ternaire et non clairement identifié, n'apparaît pas dans la présente série, probablement en raison de la forte intensité du signal de $LiCoO_2$ à ses côtés.

II-4.6 CONCLUSION

Les résultats relatifs au matériau obtenu par oxydation électrochimique dans l'électrolyte ternaire mixte (LiOH – NaOH – KOH) peuvent être élargis aux autres électrolytes. De la nature de l'électrolyte dépendent les taux d'ions H^+ et Li^+ présents dans les sites tétraédriques de la structure spinelle ; des lacunes de cobalt sont présentes dans les sites octaédriques et tétraédriques de tous les matériaux. La conductivité électronique du matériau est directement liée au taux d'ions Co^{4+} présents dans les sites octaédriques, qui conduisent à une délocalisation électronique. Au cours du traitement thermique du matériau, un départ de des molécules d'eau a lieu depuis la structure spinelle tandis qu'une partie du lithium (s'il y a lieu) est éliminée à travers la formation de LiOH et $LiCoO_2$. Ces réactions ont pour conséquence une réorganisation structurale qui conduit à une augmentation du nombre d'ions divalents dans les sites tétraédriques simultanément à une augmentation du rapport Co^{4+}/Co^{3+} dans le réseau octaédrique, par réaction de dismutation des ions trivalents. En conséquence, la conductivité électronique de la phase spinelle est fortement augmentée par le traitement thermique. En outre, quel que soit l'électrolyte utilisé pour la synthèse, le système tend vers une même phase spinelle en termes de composition chimique, de paramètres de maille (8,081 Å) et de taux d'occupation du cobalt ($Co_{0.96}[Co_{1.92}]O_4$).

II-5 Conclusion

Ce chapitre a porté sur des phases spinelle $H_xLi_yCo_{3-\delta}O_4$ à conductivité élevée, synthétisées par oxydation électrochimique de l'oxyde de cobalt CoO et destinées à être utilisées comme additif conducteur dans les batteries Ni-MH.

Les travaux de thèse de F. Tronel avaient montré que la synthèse électrochimique d'une phase spinelle au cobalt dans un électrolyte mixte de LiOH, NaOH et KOH conduit à un matériau présentant une conductivité électronique largement supérieure à celle de Co_3O_4 classique. La présence de lacunes de cobalt et d'ions Li^+ et H^+ dans les sites tétraédriques conduisent, par compensation de charge, à la formation d'ions Co^{4+} dans le réseau octaédrique, ce qui permet une délocalisation électronique à l'échelle locale ; la présence d'un nombre important de défauts empêche la formation d'une phase métallique. Les présents travaux portent sur le rôle des ions hydrogène et l'influence de leur élimination par traitement thermique sur les propriétés structurales et électroniques du matériau.

La première partie de l'étude s'est focalisée sur le matériau synthétisé dans l'électrolyte industriel ternaire (KOH, LiOH, NaOH). Une forte influence du traitement thermique du matériau sur sa conductivité électronique a été mise en évidence. Les transformations structurales qui se produisent au sein du matériau au cours du traitement thermiques ont été étudiées. Une analyse par diffraction des rayons X, réalisée in situ à l'aide d'une chambre haute température connectée sur le diffractomètre, a mis en évidence qu'un départ de molécules d'eau ainsi qu'une augmentation du rapport Co/O, liée à une augmentation du nombre d'ions Co^{2+} dans les sites tétraédriques, se produisent vers 350-400 °C et sont associés à une augmentation de la conductivité électronique du matériau. Une réorganisation du matériau conduit à une augmentation du nombre d'ions Co^{4+} dans l'ossature octaédrique $[Co_2O_4]$ de la spinelle. L'augmentation du rapport Co^{4+}/Co^{3+} et l'élimination d'une partie des défauts de la structure, tels que les lacunes de cobalt et les protons qui ont tendance à restreindre la délocalisation électronique, engendrées par le traitement thermique, entraînent un accroissement de la conductivité du matériau de trois ordres de grandeur. Pour une température supérieure à 500 °C, le lithium est extrait de la structure spinelle sous forme de $Li_{1,0}CoO_2$ et d'une phase LiOH.

L'étude a été étendue aux matériaux synthétisés dans des électrolytes différents (KOH pur, LiOH pur ou électrolyte ternaire (KOH, LiOH, NaOH)) et a fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Les compositions chimique et structurale du matériau sont très

dépendantes de la nature de l'électrolyte utilisé pour sa synthèse. Néanmoins, le même mécanisme s'opère au sein des phases spinelles quel que soit l'électrolyte utilisé pour la synthèse, conduisant à nouveau à une augmentation de la conductivité électronique des matériaux avec la température.

Références

1. Y. Ichiyanagi; Y. Kimishima; S. Yamada, *J. Magn. and Magn. Mat.* **2004,** 272-276, (Supplement 1), E1245-E1246.

2. S. Makhlouf, A., *J. Magn. and Magn. Mat.* **2002,** 246 (1-2), 184-190.

3. W. L. Smith; A. D. Hobson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1973,** 29, 362.

4. J. Wöllenstein; M. Burgmairb; G. Pleschera; T. Sulimab; J. Hildenbranda; H. Böttnera; I. Eiseleb, *Sens. Actuators, B* **2003,** 93, (1-3), 442-448

5. W. Y. Li; L. N. Xu; J. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2005,** 15, (5), 851.

6. M. M. Thackeray; S. D. Baker; K. T. Adendorff; J. B. Goodenough, *Solid State Ionics* **1985,** 17, 175.

7. D. Larcher; G. Sudant; J.-B. Leriche; Y. Chabre; J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2002,** 149, (3), A234-A241.

8. N. K. Appandairan; B. Viswanathan; J. Gopalakrishnan, *J. Solid State Chem.* **1981,** 40, 117.

9. E. Zhecheva; R. Stoyanova, *Mat. Res. Bull.* **1991,** 26, 1315.

10. E. Zhecheva; R. Stoyanova; S. Angelov, *Mater. Chem. Phys.* **1990,** 25, 351.

11. P. Rasiyah; A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1983,** 130, 365-368.

12. E. Antolini, *Mat. Res. Bull.* **1997,** 32, (1), 9-14.

13. F. Tronel; L. Guerlou-Demourgues; M. Ménétrier; L. Croguennec; L. Goubault; P. Bernard; C. Delmas, *Chem. Mater.* **2006,** 18, (25), 5840-5851.

14. P. Bernard; L. Goubault; C. Delmas; F. Tronel; L. Guerlou-Demourgues; K. M. Shaju, Patent FR 2 884 355, **2006**.

15. F. Tronel, Thèse Université Bordeaux I, France, **2003**.

16. R. Rodriguez-Carvajal in: *Fullprof : a program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*, Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congres of the IUCr, Toulouse, France, **1990**; p 127.

17. H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **1969,** 2, (2), 65-71.

18. F. Tronel; L. Guerlou-Demourgues; M. Basterreix; C. Denage; L. Goubault; P. Bernard; C. Delmas, *J. Power Sources*, soumise

19. Kelder-EM;; Simon-DR;; Wagemaker-M;; Mulder-FM;; Schoonman-J, *Solid-State-Ionics,-Diffusion and Reactions* **2006,** 177, (26-32), 2759-68.

20. B. Ammundsen; D. J. Jones; J. Rozière; H. Berg; R. Tellgren; J. O. Thomas, *Chem. Mater.* **1998,** 10, (6), 1680-1687.

21. Aitchison-P;; Ammundsen-B;; Bell-T;; Jones-D;; Roziere-J;; Burns-G;; Berg-H;; Tellgren-R;; Thomas-J, *PHYSICA-B* **2000,** 276, 847-848.

22. R. J. Hill; J. R. Craig; G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* **1979,** 4, (4), 317-339.

23. W. L. Roth, *J. Phys. Chem. Solids* **1963,** 25, (1), 1-10.

24. H. J. Orman; P. J. Wiseman, *Acta. Cryst. C* **1984,** 40, (1), 12-14.

25. J. N. Reimers; J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1992,** 139, (8), 2091-2097.

26. M. Ménétrier; I. Saadoune; S. Levasseur; C. Delmas, *J. Mater. Chem.* **1999,** 9, 1135.

27. C. Chazel, Thèse Université Bordeaux I, France, **2006**.

28. W. D. Johnston; R. R. Heikes; D. Sestrich, *J. Phys. Chem. Solids* **1958,** 7, 1-13.

29. D. G. Kellerman; V. Karelina, V.; Y. Blinovskov, N.; A. Gusev, I., *Russ. j. inorg. chem.* **2002,** 47, (6), 884-890.

30. J. Laplume, *L'onde électrique* **1955,** 335, 113-125.

31. D. Carlier; I. Saadoune; M. Ménétrier; C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* **2002,** 149 (10), A1310.

32. SAFT, Communication privée

33. D. Carlier-Larregaray, Thèse Université Bordeaux I, **2001**.

Chapitre III : L'ADDITIF $NA_{0,6}CoO_2$

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE LA PHASE $NA_{0,6}CoO_2$ ET DE PHASES DERIVEES OXYHYDROXYDES DE COBALT DE TYPE γ

III-1 Introduction ***90***

III-2 Oxydation de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ - Stabilités chimique et électrochimique ***91***

III-2.1 Oxydation de $Na_{0,6}CoO_2$ 91

III-2.2 Etude potentiostatique de $Na_{0,6}CoO_2$ 96

III-2.3 Etude du premier cycle galvanostatique de $Na_{0,6}CoO_2$ 102

III-2.4 Evolution spontanée de $Na_{0,6}CoO_2$ dans l'électrolyte KOH 104

III-2.5 Discussion : évolution de $Na_{0,6}CoO_2$ pendant le cyclage rédox 110

III-2.6 Conclusion 112

III-3 Comportement électrochimique des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co utilisées comme additifs conducteurs à l'électrode de nickel ***113***

III-3.1 Performances électrochimiques des additifs conducteurs au cobalt 113

III-3.2 Evolution de la texture de l'électrode positive 118

III-3.3 Effet du court-circuit sur chaque composante séparée de l'électrode 129

III-3.4 En résumé 135

III-4 Influence des ions lithium et sodium de l'électrolyte sur les performances de l'additif ***136***

III-4.1 Introduction 136

III-4.2 Résultats des tests électrochimiques 136

III-4.3 Stabilité chimique des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co dans les électrolytes KOH, LiOH, NaOH et ternaire 139

III-4.4 Conclusion 154

III-5 Conclusion ***156***

Références ***158***

III-1 Introduction

La phase $Na_{0,6}CoO_2$ a été synthétisée pour la première fois dans les années 70 par Fouassier *et al.* à l'occasion d'une étude de la famille des bronzes Na_xCoO_2[1]. Diverses phases du système ont été par la suite étudiées comme matériaux d'électrode pour des batteries au sodium[2] par Delmas et coll. qui ont, pour la première fois, noté le pouvoir thermoélectrique élevé des bronzes Na_xCoO_2[3, 4]. L'intérêt s'est à nouveau focalisé sur ces matériaux suite à la découverte du composé supraconducteur $Na_{0,35}CoO_2 \cdot 1,3\ H_2O$ par Takada *et al.* en 2003[5] et à de récentes investigations sur les propriétés thermoélectriques prometteuses de ces matériaux[6,7.]

La phase $Na_{0,6}CoO_2$, qui présente des propriétés de conductivité métallique, s'est avérée être un additif conducteur prometteur pour l'électrode positive d'hydroxyde de nickel des batteries Ni-MH, ainsi que l'ont montré récemment au laboratoire les travaux de thèse de Frédéric Tronel[8]. Cette étude avait été entreprise suite aux dépôts de plusieurs brevets par des fabricants Japonais de batteries qui soulignaient le rôle bénéfique du sodium dans la stabilisation du sous réseau conducteur[9-11]. Les résultats préliminaires ont démontré que cette phase peut être un additif conducteur efficace et peut contrecarrer la perte de capacité de l'électrode positive observée avec les additifs habituels après une décharge profonde ou un stockage à bas potentiel de l'accumulateur[12]. Des analyses in situ par diffraction des rayons X de l'électrode ont également démontré que la phase $Na_{0,6}CoO_2$ se transforme au sein de l'électrode, après quelques cycles, en γ-Co oxyhydroxyde de cobalt hydraté.

L'objectif de ce chapitre de thèse est d'étudier plus avant la stabilité de la phase γ-Co, formée in situ dans l'électrode et de comprendre les réactions mises en jeu. A cette fin, la stabilité chimique et électrochimique des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co est évaluée dans un premier temps et un mécanisme des réactions de transformation mises en jeu est proposé. Dans un deuxième temps, une investigation du comportement en cyclage de ces phases en tant qu'additif conducteur est entreprise. L'incidence d'un test de court-circuit, permettant de simuler une décharge profonde de l'accumulateur ou un stockage long à bas potentiel, sur la texture de l'électrode et la stabilité du réseau conducteur est étudiée. Enfin, l'influence de la nature des ions alcalins présents au sein de l'électrolyte (Li, Na, K) sur l'évolution structurale de l'additif conducteur est évaluée.

III-2 Oxydation de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ - Stabilités chimique et électrochimique

Cette première partie du chapitre vise à étudier les mécanismes impliqués d'une part dans la transformation de la phase initiale $Na_{0,6}CoO_2$ en oxyhydroxyde de cobalt hydraté γ-Co et d'autre part dans la réduction électrochimique de cette phase γ-Co, dans le but de prévoir le comportement de ces phases lorsqu'elles sont utilisées comme additif conducteur au sein d'une électrode d'hydroxyde de nickel (NOE, « nickel oxide electrode »). A cette fin, le matériau au cobalt est employé, dans cette partie, en l'absence d'hydroxyde de nickel, en tant que matière active de l'électrode positive. L'influence du processus redox (oxydation et réduction) puis l'effet intrinsèque de l'électrolyte alcalin (par simple vieillissement) seront étudiés séparément. Sur la base de ces résultats, un modèle de transformation des phases au cours du cyclage sera proposé.

III-2.1 Oxydation de $Na_{0,6}CoO_2$

$Na_{0,6}CoO_2$ s'avère être un bon précurseur pour obtenir une phase de type γ-Co. Contrairement à la phase γ-Ni qui est facilement obtenue par oxydation chimique ou électrochimique de β(II)-$Ni(OH)_2$ [13], l'oxyhydroxyde de cobalt de type γ ne peut être obtenu par chimie douce à partir de β(II)-$Co(OH)_2$ [14] ; il est en effet nécessaire de partir d'un précurseur tel que $Na_{0,6}CoO_2$ qui possède déjà un espace interfeuillet élargi.

III-2.1.1 Synthèse des matériaux

La phase $Na_{0,6}CoO_2$ est synthétisée par voie céramique à partir des oxydes Co_3O_4 et Na_2O sous flux d'oxygène, dans un four tubulaire à 550° C pendant 15 heures[1]. Le précurseur Co_3O_4 est préalablement obtenu par décomposition de $CoCO_3$ sous flux d'oxygène pendant 12 heures à 440 °C. L'oxyde Na_2O est introduit en excès (12 % en masse) afin de compenser l'évaporation de sodium au cours de la synthèse. Une méthode de synthèse dite « heat-rapid » a d'ailleurs été proposée par Motohashi *et al.* pour contrôler la stœchiométrie en sodium au cours de la synthèse des composés Na_xCoO_2 [15].

L'oxyhydroxyde de cobalt γ-Co est obtenu par hydrolyse oxydante ou par oxydation électrochimique de $Na_{0,6}CoO_2$. L'hydrolyse oxydante consiste à introduire 1g de $Na_{0,6}CoO_2$ dans 200 mL de solution oxydante (KOH 4 M, NaClO 0,8 M). Après 15 h d'agitation, le matériau est récupéré par centrifugation, rincé à l'eau désionisée puis séché à l'étuve à

60 °C [16]. Une phase de type γ–Co est également obtenue en oxydant la phase $Na_{0,6}CoO_2$ placée comme électrode positive dans une cellule Co / Cd. Pour ce faire, 3 g de $Na_{0,6}CoO_2$ sont « emprisonnés » entre deux pièces de mousse de nickel par simple pression mécanique. L'électrode ainsi constituée est intercalée entre deux électrodes de cadmium. La cellule est immergée dans un électrolyte KOH 8 M. Après 20 h d'imprégnation, la cellule est chargée pendant 5 h à un régime de C/20 (La capacité théorique de l'accumulateur est calculée sur la base d'un électron échangé par atome de cobalt - Le lecteur pourra se reporter en annexe C pour plus de détails). L'électrode positive est ensuite retirée, rincée à l'eau désionisée puis séchée pendant 15 h à 60 °C. Les deux pièces de mousse de nickel de l'électrode sont alors décollées l'une de l'autre afin de récupérer la phase au cobalt.

III-2.1.2 Caractérisation des phases γ-Co dérivées de $Na_{0,6}CoO_2$

La phase $Na_{0,6}CoO_2$ cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace C2/m, a = 4,899(1) Å, b = 2,8261(4) Å, c = 5,724(2) Å, β = 106,12(2)°) avec un empilement oxygéné P'3 [17, 18]. Néanmoins, la distorsion de la maille est très faible, si bien que la phase peut être décrite avec une symétrie rhomboédrique, permettant ainsi la comparaison avec la phase de type γ qui présente un empilement de type P3 (cf. Chapitre I). Ainsi, toutes les phases sont décrites dans le groupe d'espace R3m avec une maille hexagonale. Comme cela a été détaillé au Chapitre I, dans ces phases lamellaires, les feuillets CoO_2 sont constitués d'octaèdres CoO_6 à arêtes communes. L'espace interfeuillet de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ est formé de sites prismatiques triangulaires partiellement occupés par les cations Na^+. Les ions sodium permettent d'écranter les répulsions électrostatiques entre les feuillets chargés négativement. La phase γ-Co possède une structure comparable à celle de $Na_{0,6}CoO_2$, à la différence que des molécules d'eau sont insérées conjointement aux ions alcalins dans l'espace interfeuillet.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ et des phases dérivées γ-Co obtenues par oxydation chimique ou électrochimique de $Na_{0,6}CoO_2$, ont été collectés sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro équipé d'une anticathode au cobalt et sont présentés à la Figure III-1. Les diagrammes sont indexés avec une maille hexagonale dont les paramètres sont reportés au Tableau III-1.

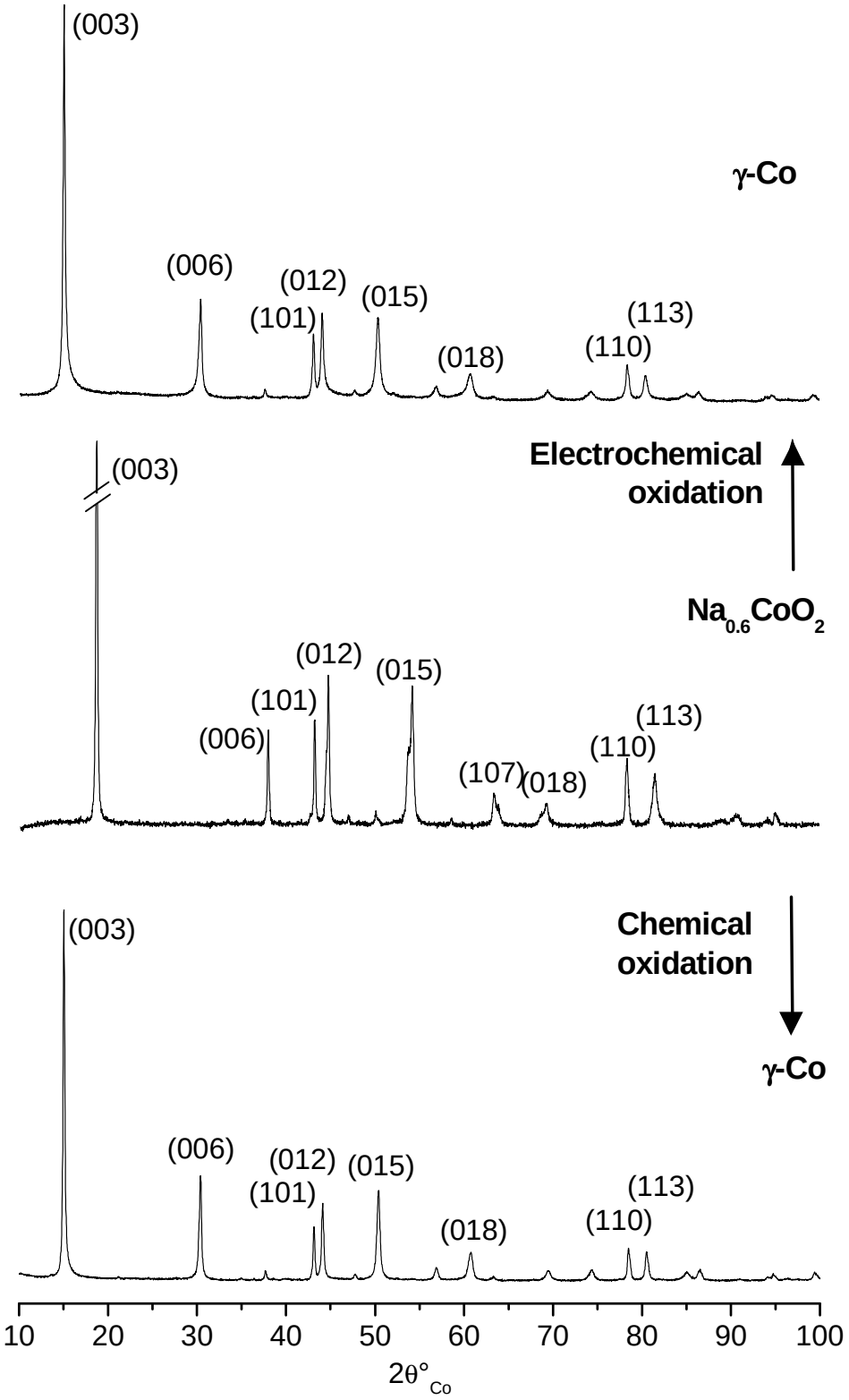


Figure III-1 : **Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co obtenues par oxydation électrochimique ou chimique de $Na_{0,6}CoO_2$, indexés avec une maille hexagonale (groupe d'espace R3m). Seuls les indices de Miller des raies principales sont indiqués.**

Une augmentation des paramètres $c_{hex.}$ corrélée à un déplacement vers les bas angles des raies (00ℓ) des phases γ-Co, en comparaison avec la phase précurseur $Na_{0,6}CoO_2$, est due à l'intercalation de molécules d'eau au sein de l'espace interfeuillet[19, 20]. Les compositions chimiques des phases, ainsi que le degré d'oxydation moyen du cobalt, sont également reportés au Tableau III-1 ; les techniques utilisées pour la titration des différents éléments sont décrites en annexe B. Comme le montre l'évolution des rapports atomiques H/Co, Na/Co et K/Co, les réactions d'oxydation de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ induisent, simultanément à l'insertion des molécules d'eau, des échanges sodium/proton et sodium/potassium[19].

	Cell parameters		wt.% Co	H/Co ratio	Na/Co ratio	K/Co ratio	Average oxidation degree of Co
	$a_{hex.}$ (Å)	$c_{hex.}$ (Å)					
$Na_{0.6}CoO_2$	2.826(1)	16.525(5)	56.0%	-	0.59	-	3.4
γ-Co (chemical oxidation)	2.824(1)	20.591(5)	54.5%	0.82	0.08	0.27	3.6
γ-Co(electrochemical oxidation)	2.832(1)	20.533(7)	52.0%	0.88	0.11	0.26	3.6

Tableau III-1 : Paramètres de maille hexagonaux, pourcentage massique de cobalt, rapports atomiques H/Co, Na/Co et K/Co, et degré d'oxydation moyen du cobalt dans les phases $Na_{0,6}CoO_2$, γ-Co obtenue par oxydation chimique et γ-Co obtenue par oxydation électrochimique de $Na_{0,6}CoO_2$.

Des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des phases oxydées au cobalt sont présentées à la Figure III-2. Les micrographies ont été collectées avec un microscope à effet de champ Hitachi S-4500 sous une tension d'accélération de 3.0 kV, en mode électrons secondaires. Les matériaux sont constitués de plaquettes empilées les unes sur les autres. Une légère différence en terme de taille des particules est observable ; la phase γ-Co obtenue par oxydation électrochimique semble présenter des particules plus petites que la phase obtenue par oxydation chimique. Néanmoins, dans les deux cas, la morphologie du matériau n'est pas modifiée par l'oxydation ce qui suggère que la transformation a lieu à l'état solide, sans processus de dissolution.

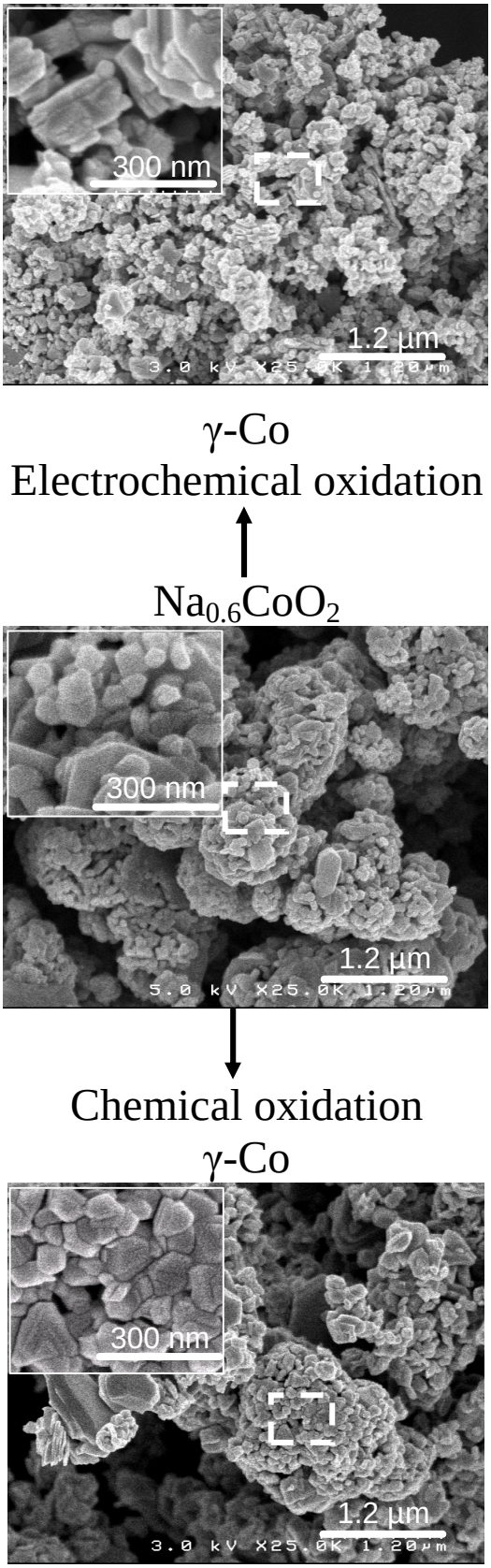


Figure III-2 : **Clichés de microscopie électronique à balayage des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co obtenues par oxydation électrochimique ou chimique de $Na_{0,6}CoO_2$.**

III-2.2 ETUDE POTENTIOSTATIQUE DE $Na_{0,6}CoO_2$

Afin d'identifier les phases susceptibles de se former au cours du cyclage de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ utilisée comme additif conducteur en fonction du potentiel de l'électrode, des expériences de voltamétrie cyclique ont été entreprises sur une électrode dont la matière active est constituée exclusivement de $Na_{0,6}CoO_2$. Les mesures sont réalisées dans l'électrolyte KOH 5 M, dans la gamme de potentiel 0,5 − 1,5 V vs $Cd(OH)_2/Cd$ avec une vitesse de balayage de 40 mV/h et un pas de 1,2 mV. Une électrode $Cd(OH)_2/Cd$ joue le rôle de contre-électrode et une électrode HgO/Hg d'électrode de référence. Le lecteur pourra se reporter en annexe C pour les détails de fabrication des électrodes et la description du matériel utilisé. L'évolution de l'intensité moyenne au cours d'un échelon de potentiel en fonction du potentiel au cours des cinq premières charges et décharges de l'électrode est présentée à la Figure III-3.

Sur le voltamogramme général, le premier cycle (une charge suivie d'une décharge) se démarque par sa forme des cycles suivants. Une forme distincte du premier cycle suggère que les réactions mises en jeu lors de la première décharge du matériau constituent une transformation non réversible. La forme globale du voltamogramme montre que la cinétique en réduction du matériau apparaît plus beaucoup lente que celle en oxydation, si bien que la réduction du matériau se poursuit au début de la charge suivante même si le potentiel imposé à l'électrode est croissant. Au cours de la première oxydation (charge), une succession de pics est mesurée jusqu'à 1,45 V vs $Cd(OH)_2/Cd$, potentiel au-delà duquel apparaît la réaction de décomposition de l'électrolyte. Au cours de la première réduction (décharge), trois pics sont observés à 1,23, 0,95 et 0,71 V. Durant les cycles suivants, des pics sont observés à 1,05 et 1,37 V en oxydation, et à 1,23 V et dans la gamme 1,1-0,5 V en réduction. Les pics observés à 1,37 V en oxydation et à 1,23 V en réduction sont liés au couple rédox Ni^{3+}/Ni^{2+} issus de la couche de passivation NiO présente sur la mousse de nickel[21], qui constitue le support de l'électrode, et ne seront plus considérés par la suite.

Afin de relier ces pics rédox aux réactions électrochimiques mises en jeu, l'étude du voltamogramme de $Na_{0,6}CoO_2$ est complétée par une analyse par diffraction des rayons X de l'électrode. Pour ce faire, une série d'électrodes est cyclée en parallèle dans les mêmes conditions et chacune des électrodes est stoppée à une étape différente du processus de cyclage (matérialisée par une lettre alphabétique sur la Figure III-3), rincée à l'eau désionisée et analysée par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction de chacune de ces

électrodes, retraçant ainsi l'évolution de l'électrode de $Na_{0,6}CoO_2$ au cours du cyclage potentiostatique, sont présentés à la Figure III-4. Rappelons que l'intensité relative des raies (00ℓ) ne pourra donner d'indication sur les proportions des phases en présence car sur un échantillon d'électrode, les règles d'homogénéité et d'isodensité ne sont pas respectées (cf. Annexe A).

Au cours de la première oxydation, une première électrode est arrêtée à 1,1 V (« point B » sur les Figures III-3 et III-4). Le diagramme X correspond à une phase hexagonale avec les paramètres de maille $a_{hex.}$ = 2,817 Å et $c_{hex.}$ = 16,645 Å. Ces paramètres sont légèrement différents de ceux de la phase initiale ($a_{hex.}$ = 2,829 Å et $c_{hex.}$ = 16,566 Å) (« point A »). La diminution du paramètre $a_{hex.}$ suggère une diminution de la distance entre deux ions cobalt dans la direction (110), ce qui est en accord avec une oxydation des ions de cobalt. L'augmentation du paramètre $c_{hex.}$ peut être corrélée à une légère désintercalation des ions sodium associée à cette oxydation. En effet, les ions sodium de l'espace interfeuillet ont un effet d'écrantage des répulsions électrostatiques entre les ions oxygène situés de part et d'autre de l'espace interfeuillet, si bien qu'une diminution du taux de sodium conduit à une augmentation des répulsions électrostatiques entre les plans d'oxygène des feuillets et à une augmentation de la distance interfeuillet. Au « point C », avant la réaction de décomposition de l'électrolyte, le diagramme X de l'électrode est caractéristique de celui d'une phase de type γ, comme le montre la forte augmentation de la distance inter-réticulaire d(003) qui correspond à la distance interfeuillet $c_{hex.}/3$. Avec les paramètres de maille $a_{hex.}$ = 2,829 Å et $c_{hex.}$ = 20,501 Å, cette phase γ-Co est comparable à celle obtenue par oxydation électrochimique de $Na_{0,6}CoO_2$, présentée au paragraphe III-2.1. Par conséquent, le pic autour de 1,25 V, pendant la première charge, peut être attribué à l'oxydation de Na_xCoO_2 en γ-Co.

Au cours de la première décharge, le matériau récupéré au « point D », après le pic de réduction à 1,23 V, conserve une structure de type γ (Figure III-4). Seule une légère diminution du paramètre $c_{hex.}$ à 20,417 Å atteste d'un changement de composition de l'espace interfeuillet : la réduction du matériau entraîne une augmentation du nombre de cations au sein de l'espace interfeuillet et par conséquent, une diminution des répulsions électrostatiques entre les couches CoO_2 chargées négativement. Au « point E », en dessous de 0,9 V, se produit un effondrement de l'intensité des raies de diffraction sur le diagramme X de l'électrode, suggérant une perte de cristallinité du matériau. Les trois premières raies de diffraction observées aux bas angles correspondent à des distances inter-réticulaires de 6,75, 5,16 et 4,35 Å, qui peuvent être attribuées respectivement à une phase de type γ-Co, une phase

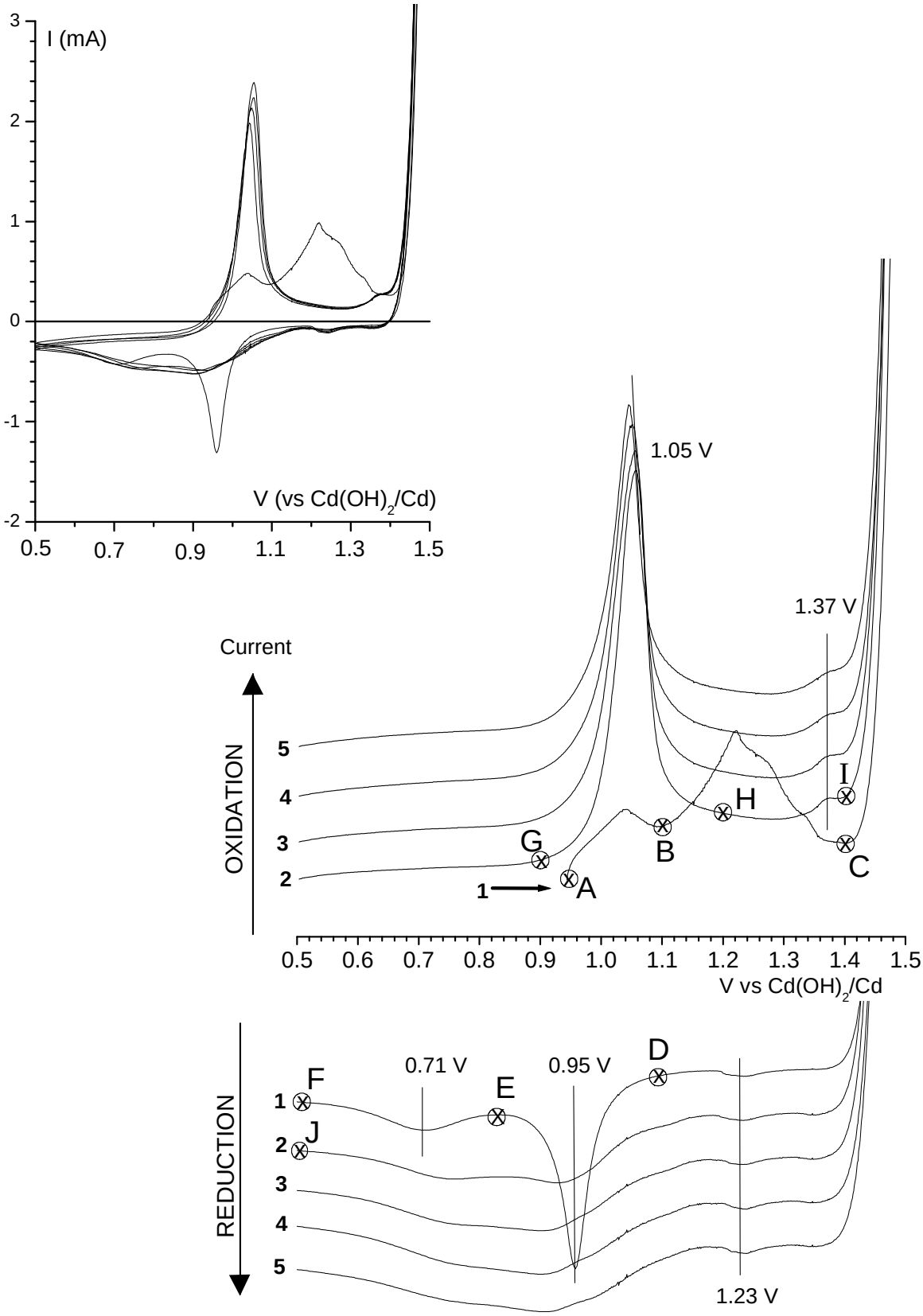


Figure III-3 : **Courbes de voltamétrie cyclique, représentant l'intensité moyenne enregistrée à chaque pas de potentiel (1,25 mV) en fonction du potentiel, au cours des 5 premiers cycles d'une électrode dont la matière active est initialement constituée de la phase $Na_{0,6}CoO_2$**

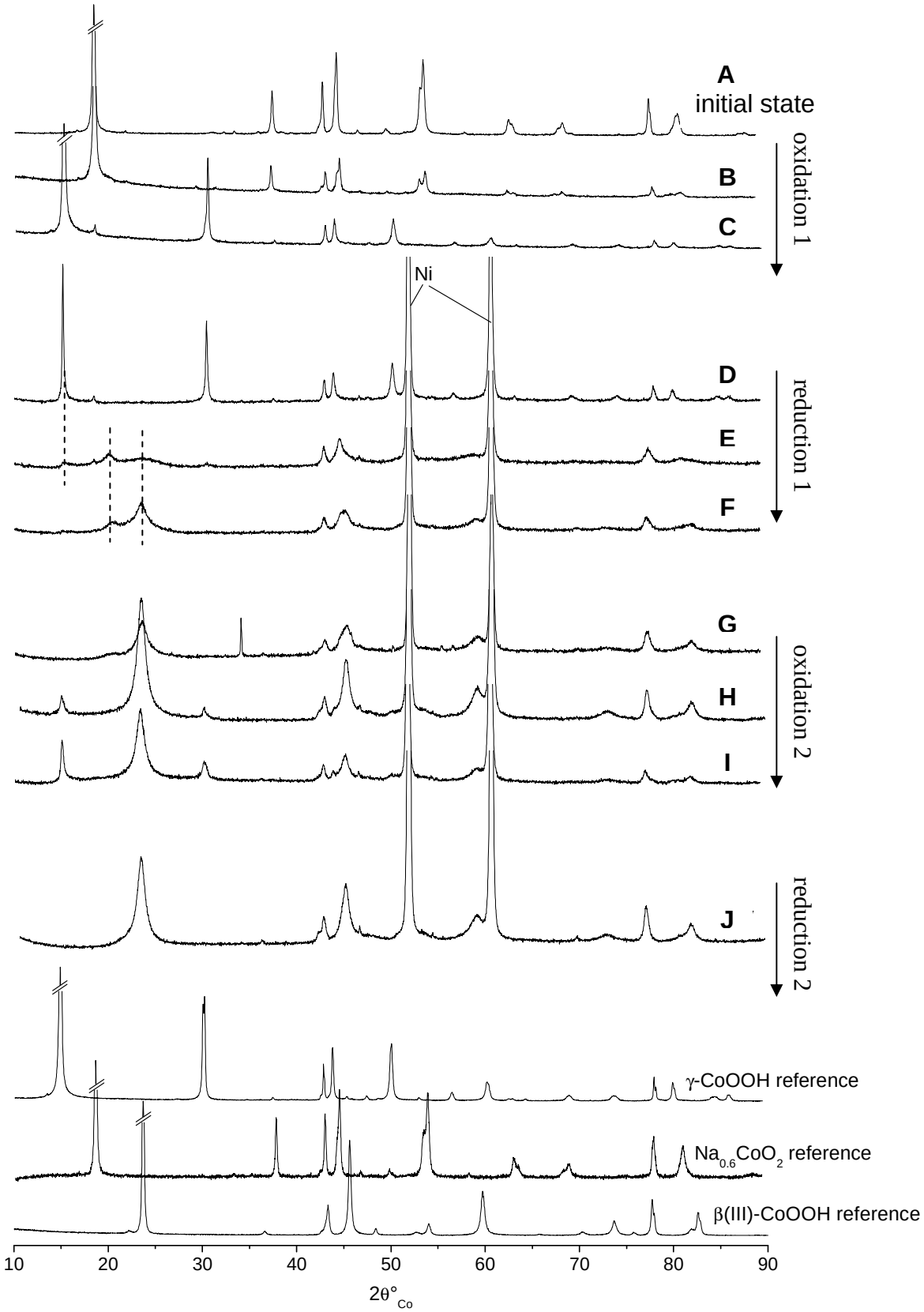


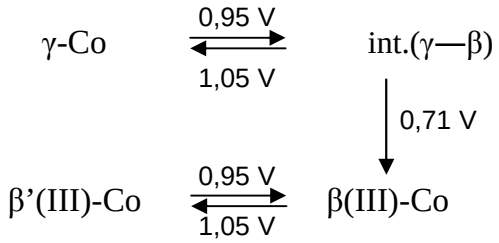
Figure III-4 : **Diagrammes de diffraction des rayons X de l'électrodedont la matière active est initialement constituée de $Na_{0,6}CoO_2$ à différents points du processus de cyclage. Les diagrammes des phases $Na_{0,6}CoO_2$, γ–Co et β(III)-CoOOH sont reportés en guise de référence.**

interstratifiée, et une phase de type β(III)-Co. Une phase interstratifiée γ—β(III) est caractérisée par un empilement aléatoire de plans de type γ et de plans de type β(III), de sorte que la structure lamellaire globale de la phase est conservée mais qu'il n'existe pas d'ordre à longue distance selon l'axe c. Lors de la réduction, il se produit un échange progressif des ions potassium et des molécules d'eau présents dans l'espace interfeuillet de la phase γ par des protons, qui peut conduire à une succession d'espaces interfeuillet de compositions et de tailles différentes dont découle la formation d'une structure interstratifiée. Si la réduction électrochimique est poursuivie au « point F », les phases γ-Co et interstratifiée disparaissent au profit de la phase β(III)-Co. Le pic de réduction observé à 0,95 V correspondrait ainsi à la réduction de la phase γ en une phase interstratifiée et celui observé à 0,71 V à la réduction de la phase interstratifiée en β(III)-Co.

Au cours de la deuxième charge potentiostatique, jusqu'au « point G » à 0,9 V, le courant enregistré est toujours négatif, ce qui suggère que le système n'a pas atteint son état d'équilibre. Ce phénomène traduit le fait que la phase β(III)-Co continue de se former au détriment de la phase interstratifiée, ainsi que le montrent les diffractogrammes enregistrés au « point F » et au « point G ». Le diagramme X de l'électrode chargée à 1,2 V au « point H » montre l'apparition d'une faible quantité de γ-Co au détriment de la phase interstratifiée résiduelle. Ainsi a lieu à 1,05 V, l'oxydation de la phase interstratifiée en γ-Co. De plus, d'après la littérature, la phase β(III)–CoOOH est également susceptible de s'oxyder à 1,05 V en une phase déficitaire en protons dite β'(III)-$CoOOH_x$ [16]. Au « point I », une légère augmentation du paramètre $c_{hex.}$ de la phase γ-Co (de 20,479 à 20,601 Å) suggère une désinsertion d'ions alcalins et une oxydation de la phase.

Finalement, au « point J », à l'issue de l'étape de réduction qui suit, l'électrode est uniquement composée d'une phase de type β(III)-Co. Celle-ci possède une distance interfeuillet de 4,410 Å, supérieure à celle observée par la phase β(III)-CoOOH stœchiométrique ($d_{interfeuillet}$ = 4,38 Å). Ce phénomène pourrait suggérer que la phase β(III)-Co issue de la réduction de la phase interstratifiée γ—β présente encore quelques domaines de l'espace interfeuillet riches en sodium. L'extraction des ions sodium résiduels et l'insertion des protons est probablement difficile car l'électrolyte alcalin contient beaucoup de cations alcalins et peu d'ions H_3O^+.

En conclusion, la phase $Na_{0,6}CoO_2$ s'oxyde au cours de la première charge dans la gamme de potentiel 1,21 – 1,35 V en une phase γ-Co, qui se réduit en une phase interstratifiée γ—β (notée int.(γ—β)) à 0,95 V. Cette dernière se réduit partiellement en une phase de type β(III)-Co à 0,71 V et s'oxyde en γ-Co à 1,05 V. La cinétique de réduction lente de la phase interstratifiée en β(III)-Co conduit à une réduction qui n'est que partielle à l'issue de la première décharge. Néanmoins, le caractère non réversible de cette transformation entraîne une disparition progressive (deux cycles) des phases interstratifiées et γ-Co. En outre, la phase β(III)-Co formée par la réduction de la phase interstratifiée s'oxyde en une phase déficitaire en protons β'(III)-Co. Ces réactions peuvent être résumées de la façon suivante :



Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux de Butel *et al.* qui avaient étudié, par cyclage potentiostatique, la phase γ-Co synthétisée par oxydation chimique de $Na_{0,6}CoO_2$ et mis en évidence une réduction irréversible de la phase γ-Co en β(III)-Co [16]. Cependant, Tronel *et al.* avaient étudié une phase γ-Co formée par oxydation électrochimique à partir de $Na_{0,6}CoO_2$ et démontré qu'elle ne peut être réduite et se transformer en phase β(III)-Co[12]. Néanmoins, les conditions de cyclage étaient quelque peu différentes. Notamment, les essais réalisés par Tronel *et al.* étaient réalisées dans un électrolyte plus concentré (KOH 8M) que celui utilisé ici ou par Butel *et al.* (KOH 5M), et avec une vitesse de balayage 3,5 fois supérieure, ce qui laisse à penser que la réaction de réduction de la phase interstratifiée en β(III)-Co peut ne pas avoir eu lieu pour des raisons cinétiques.

III-2.3 ETUDE DU PREMIER CYCLE GALVANOSTATIQUE DE $Na_{0,6}CoO_2$

L'étude potentiostatique de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ a permis de mettre en évidence que les transformations essentielles de la phase au cobalt ont lieu au cours du premier cycle (charge + décharge). Le premier cycle de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ a alors été étudié par cyclage galvanostatique, au cours duquel $Na_{0,6}CoO_2$ constitue la matière active de l'électrode positive. Nous avons vu au paragraphe III-2.1 que, après une charge de 5h au régime de C/20 (calculé sur la base d'un électron échangé par atome de cobalt), $Na_{0,6}CoO_2$ est transformé en γ-Co par l'extraction de 0,2 électrons par atome de cobalt. Le cyclage a été poursuivi ici par la décharge de la phase γ-Co au même régime avec un seuil de coupure à 0,2 V, afin de permettre les réactions de réduction observées lors du cyclage potentiostatique. L'électrolyte est une solution KOH 8M, classiquement utilisée au laboratoire pour les cyclages galvanostatiques, tout électrolyte industriel ayant une concentration supérieure à 7 M.

La Figure III-5a montre la courbe de cyclage de l'électrode et la Figure III-5b, les courbes dérivées associées. La courbe dérivée de la charge met en évidence 3 pics d'oxydation lors de la transformation de $Na_{0,6}CoO_2$ en γ-Co. Cette courbe présente la même allure que celle obtenue au cours de la première charge de l'étude potentiostatique d'une électrode à base de $Na_{0,6}CoO_2$ présentée à la Figure III-3. La décharge de γ-Co se produit en 6 h 40 sous un régime de C/20, correspondant à l'échange de 0,33 électrons par atome de cobalt. La courbe dérivée de la décharge de l'électrode fait apparaître deux pics principaux de réduction à 0,96 V et 0,91 V et un épaulement vers 0,8 V et est compatible avec l'allure de la courbe potentiostatique de la première décharge d'une électrode à base de $Na_{0,6}CoO_2$ (Figure III-3). A la fin de la décharge (point D), le diagramme de diffraction de l'électrode montre la présence d'un mélange triphasé contenant une phase de type γ-Co, une phase interstratifiée et d'une phase de type β-Co, suggérant la réduction partielle de la phase γ-Co en phase interstratifiée puis en β-Co. Une nouvelle électrode est alors chargée 5 heures à C/20 puis déchargée jusqu'à 0,95 V (juste après le pic de réduction à 0,96 V (point B)). 0,10 électrons par atome de cobalt ont été échangés (2 h à un régime de C/20). Le diagramme de diffraction de l'électrode montre à nouveau un mélange triphasé. Néanmoins, si l'électrode est laissée en relaxation une vingtaine d'heures afin que le système évolue vers son état d'équilibre (point C), le diagramme de diffraction des rayons X de l'électrode a changé. Il met alors en évidence une phase γ-Co quasi-majoritaire.

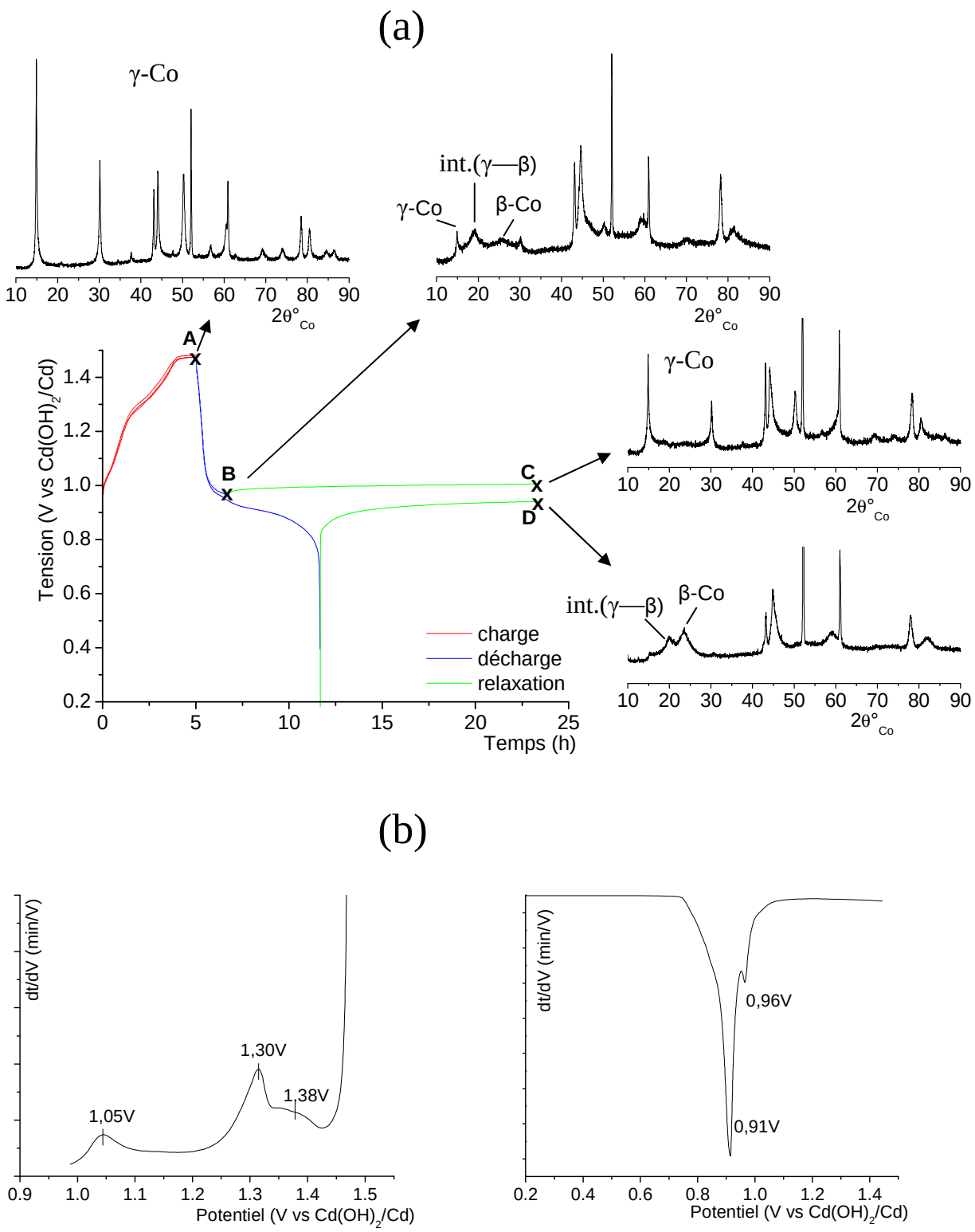


Figure III-5: (a) Courbe de cyclage d'une électrode à base de $Na_{0,6}CoO_2$ au cours du premier cycle réalisé à C/20 avec une charge limitée à 5 heures et une décharge limitée à 0,2 V. Les diagrammes de diffraction des rayons X de l'électrode sont donnés en différents points du cyclage
(b) Courbes dérivées dt/dV en fonction du potentiel pour les courbes de charge et de décharge de l'électrode

Afin de comprendre ce phénomène, l'évolution structurale des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co dans l'électrolyte KOH a été évaluée au travers de tests de vieillissement.

III-2.4 EVOLUTION SPONTANEE DE $Na_{0,6}CoO_2$ DANS L'ELECTROLYTE KOH

III-2.4.1 Tests de vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans KOH

Les tests de vieillissement de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ ont été effectués dans une solution KOH 8 M. A cette fin, le matériau pulvérulent est préalablement « emprisonné » entre deux mousses de nickel pressées et laissé, sous une légère agitation, dans un bécher de solution électrolytique pendant une durée définie, variant entre 18 heures et 2 mois, puis le matériau est rincé à l'eau désionisée et séché à l'étuve une nuit à 60 °C. A chaque étape du vieillissement, le matériau est caractérisé par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et analyse chimique ; les résultats sont résumés à la Figure III-6 et au Tableau III-2.

Au cours des premières étapes du vieillissement, les diagrammes de diffraction des rayons X du matériau montrent, jusqu'à 3 jours de vieillissement, que l'empilement de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ est conservé. On observe néanmoins une augmentation du paramètre $c_{hex.}$ de 16,525 à 16,836 Å, qui est directement corrélée avec la désinsertion d'ions sodium de l'espace interfeuillet, en accord avec la baisse du rapport atomique Na/Co. A cet instant du vieillissement, le taux de sodium a chuté de moitié. Les raies de diffraction du matériau se sont significativement élargies après 3 jours dans l'électrolyte. Cette forte désintercalation entraîne certainement d'importantes contraintes au sein de la structure, qui provoque une délamination des feuillets ainsi que le montre la diminution de l'épaisseur des plaquettes du matériau sur les clichés MEB.

Après 8 jours de vieillissement, un effondrement des raies de diffraction (00ℓ) apparaît sur le diagramme du matériau. La première raie centrée sur 5,63 Å est large et asymétrique et ne correspond à aucune phase connue ; la deuxième raie, avec une distance de 4,42 Å est caractéristique de la raie (003) d'une phase de type β(III). La forme de la première raie et sa faible intensité, qui suggère une perte de l'ordre à longue distance le long de l'axe c, sont caractéristiques d'une phase interstratifiée.

L'effondrement des raies (00ℓ) se poursuit au-delà de 15 jours de vieillissement, en accord avec la modification de la composition de l'espace interfeuillet observée au Tableau III-2 (diminution de la quantité de sodium en faveur du potassium).

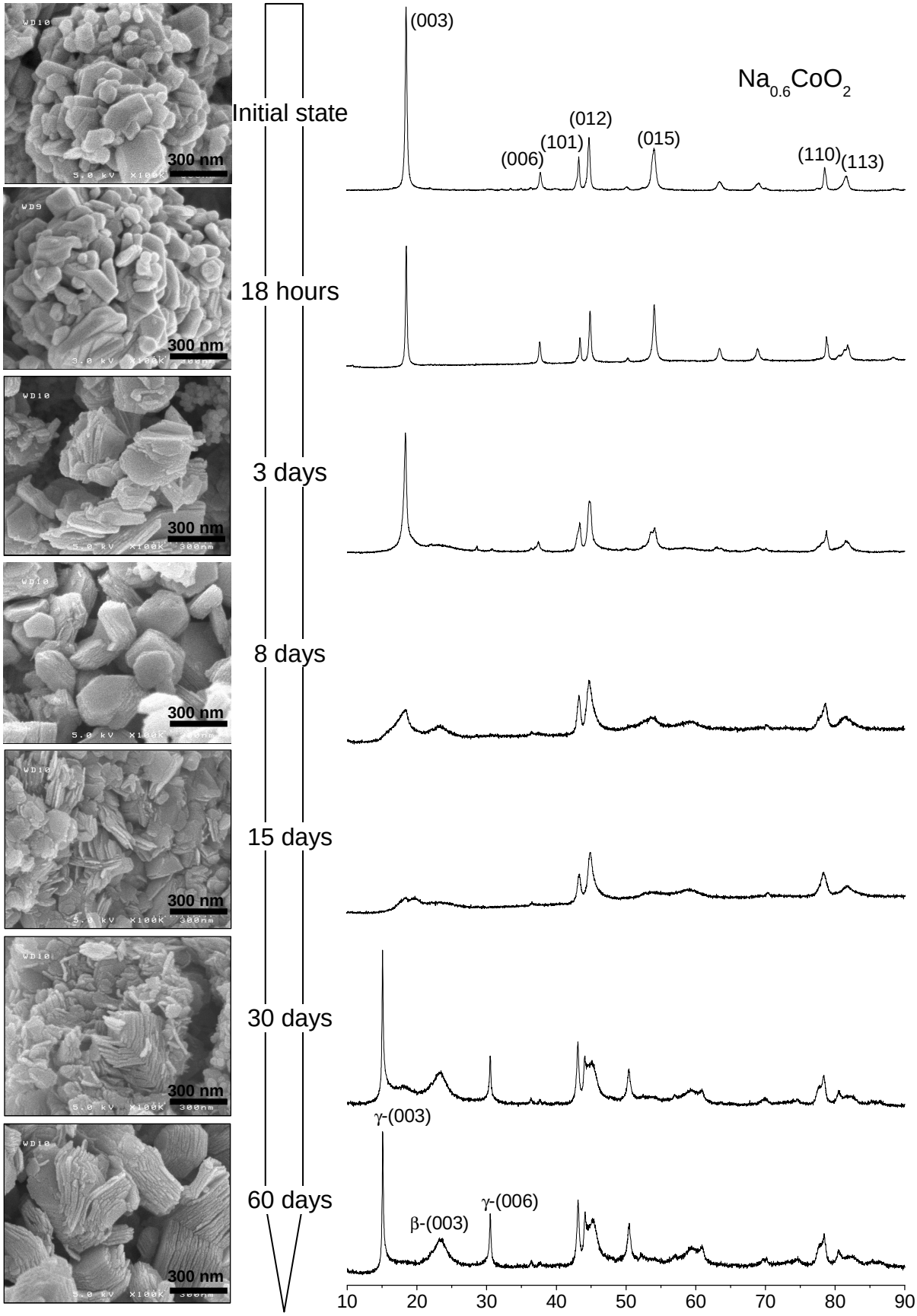


Figure III-6 : **Evolution des clichés de microscopie et des diagrammes de diffraction des rayons X au cours du vieillissement dans KOH 8 M du matériau initialement $Na_{0,6}CoO_2$**

Après 30 jours de vieillissement du matériau, un mélange biphasé d'une phase de type γ-Co et d'une phase de type β(III)-Co est observé sur le diagramme X du matériau. Une transformation spontanée de la phase initiale $Na_{0,6}CoO_2$ en γ-Co et β(III)-Co a donc lieu au cours de son vieillissement dans une solution concentrée de KOH. Notons que l'habitus général des plaquettes de $Na_{0.6}CoO_2$ est conservé tout au long du vieillissement, ce qui montre que la transformation du matériau se produit dans le solide et non via un processus de dissolution/recristallisation.

A la toute fin du test de vieillissement, une exfoliation des plaquettes, mise en exergue par les clichés de microscopie à la Figure III-6, peut résulter de ces intensifs processus d'échange/intercalation. Selon la formule de Scherrer (cf. Annexe A), la longueur de cohérence des cristallites selon l'axe c est approximativement de 150 Å, ce qui correspond à l'épaisseur des domaines « non perturbés » observés sur les clichés MEB.

	Cell parameters [Å]			Atomic ratios	
Ageing time	$a_{hex.}$	$c_{hex.}$ of Na_xCoO_2	$c_{hex.}$ of γ-Co	Na/Co	K/Co
Initial state	2.826	16.525	-	0.59	-
18 hours	2.822	16.670	-	0.40	0.00
3 days	2.820	16.836	-	0.28	0.02
8 days	2.827	-	-	0.25	0.05
15 days	-	-	-	0.18	0.10
30 days	2.834	-	20.429	0.12	0.12
60 days	2.833	-	20.546	0.08	0.13

Tableau III-2 Paramètres de maille et rapports atomiques Na/Co et K/Co au cours du vieillissement dans KOH 8M du matériau initialement $Na_{0,6}CoO_2$.

III-2.4.2 Tests de vieillissement de γ-Co dans KOH

Des tests de vieillissement dans une solution de KOH 8 M ont également été réalisés avec un protocole similaire sur la phase γ-Co issue de l'hydrolyse oxydante de $Na_{0,6}CoO_2$. Les diagrammes de diffraction des rayons X de la phase γ-Co initiale puis après vieillissement d'un mois sont présentés à la Figure III-23 ; les étapes intermédiaires ne sont volontairement pas reportées ici. La composition et les paramètres de maille des matériaux initial et vieilli un mois sont regroupés au Tableau III-6. Après un mois, aucune modification n'est observée, ce qui confirme la stabilité structurale de la phase γ–Co dans l'électrolyte KOH.

III-2.4.3 Mécanisme de transformation

Le processus de transformation de $Na_{0,6}CoO_2$ en γ et β(III), par l'intermédiaire d'une phase interstratifiée, impliquant un phénomène topotactique d'échange/insertion des espèces est représenté schématiquement à la Figure III-7. Au cours du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans l'électrolyte KOH s'opèrent la désintercalation des ions sodium et l'intercalation des ions potassium et des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet. Ces échanges conduisent à une phase interstratifiée lamellaire qui conserve la structure hôte des feuillets de CoO_2 mais est caractérisée par une succession d'espaces interfeuillet de compositions et de tailles différentes. L'évolution de cette phase vers l'état d'équilibre lors de la relaxation conduit à l'homogénéisation des espaces interfeuillet par la formation des deux phases γ-Co et β(III)-CoOOH.

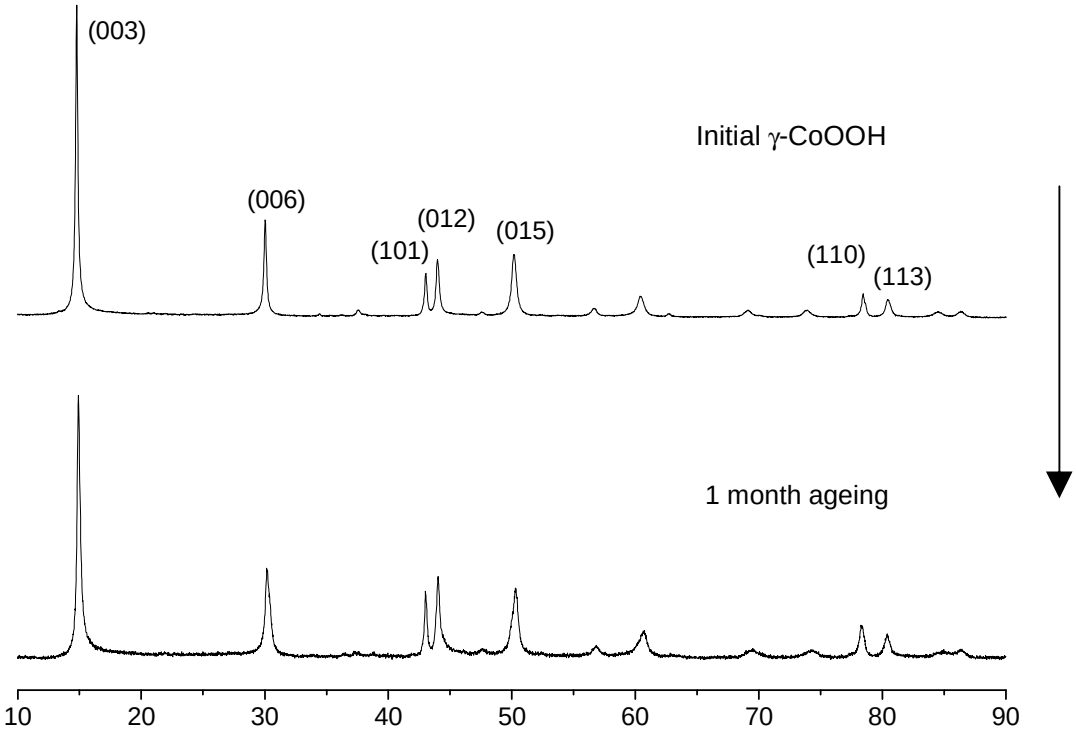


Figure III-7 : **Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase γ-Co, obtenue par oxydation chimique de $Na_{0,6}CoO_2$ et du matériau obtenu après vieillissement d'un mois dans une solution de KOH 8 M. Seuls les indices de Miller des raies principales sont indiqués.**

	Na/Co	K/Co	(Na+K)/Co	$a_{hex.}$ [Å]	$c_{hex.}$ [Å]
Initial state	0.08	0.27	0.35	2.824	20.591
1 month	0.05	0.28	0.33	2.829	20.534

Tableau III-3 : **Evolution des rapports atomiques Na/Co et K/Co (déterminés par mesure ICP) et des paramètres de maille hexagonal de la phase γ-Co, obtenue par oxydation chimique de $Na_{0,6}CoO_2$ et du matériau obtenu après vieillissement d'un mois dans une solution de KOH 8 M.**

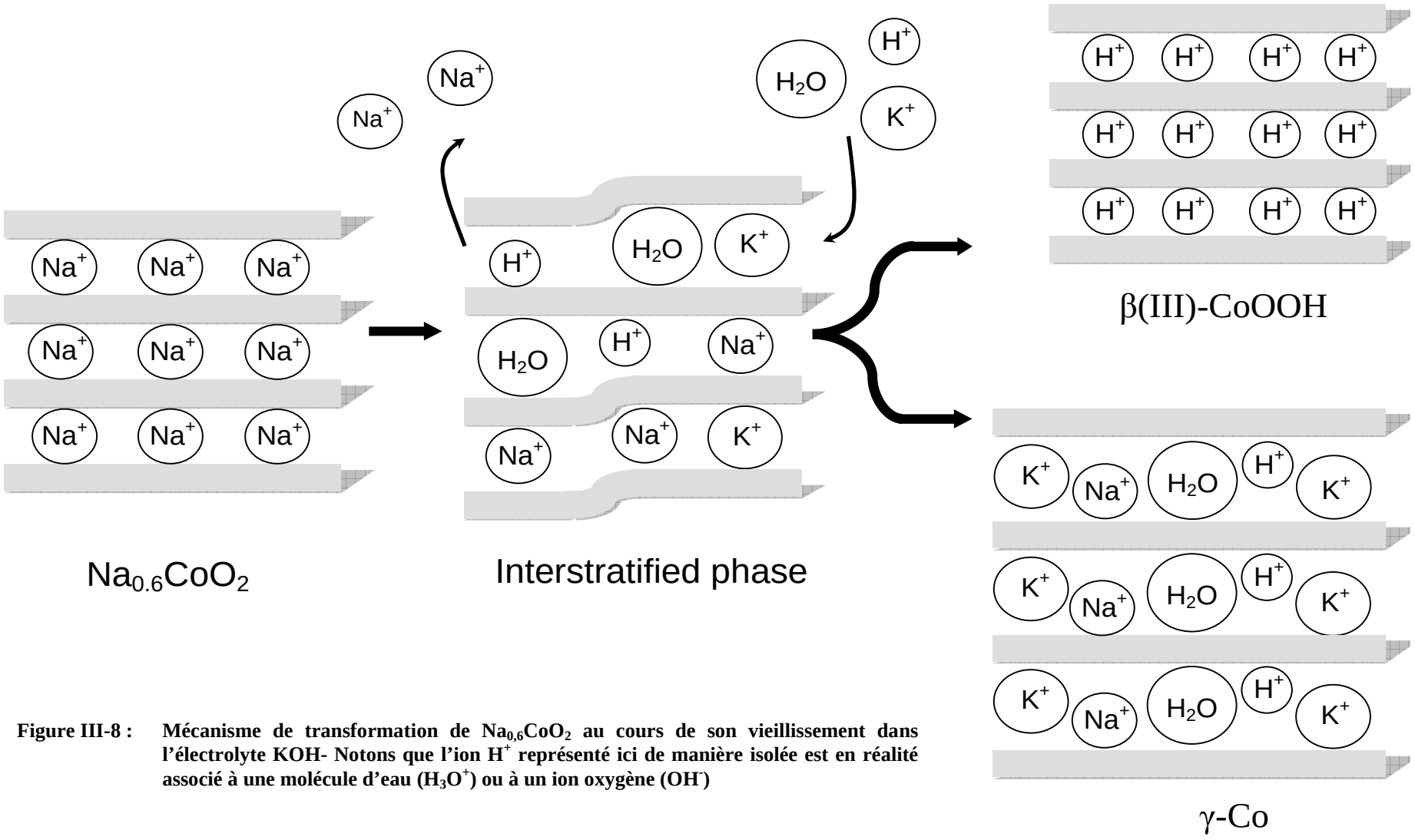


Figure III-8 : **Mécanisme de transformation de $Na_{0,6}CoO_2$ au cours de son vieillissement dans l'électrolyte KOH- Notons que l'ion H^+ représenté ici de manière isolée est en réalité associé à une molécule d'eau (H_3O^+) ou à un ion oxygène (OH^-)**

III-2.5 DISCUSSION : EVOLUTION DE $Na_{0,6}CoO_2$ PENDANT LE CYCLAGE REDOX

Sur la base des résultats de cette première partie du chapitre, les points suivants peuvent être soulignés :

- une phase γ-Co est obtenue par une oxydation de la phase $Na_{0,6}CoO_2$, qu'elle soit chimique dans une solution de NaClO, ou électrochimique dans une cellule Co/Cd ;
- l'étude potentiostatique de $Na_{0,6}CoO_2$ a mis en avant que la phase γ-Co se réduit de manière réversible en une phase interstratifiée γ—β à 0,95 V, laquelle se réduit irréversiblement 0,71 V en une phase de type β(III)-Co mais avec une cinétique de réduction relativement lente ;
- les expériences de cyclage galvanostatique réalisées sur des électrodes de $Na_{0.6}CoO_2$ ont montré que l'évolution du matériau initial après un cycle (charge + décharge) est fortement dépendante du nombre d'électrons insérés au cours de la décharge. Après une charge, $Na_{0,6}CoO_2$ est transformé en γ-Co par l'extraction de 0,2 électrons par atome de cobalt. A la réduction suivante, le matériau d'électrode récupéré est constitué d'une phase de type γ-Co pour 0,10 électrons injectés par atome de cobalt, ou d'un mélange contenant γ-Co, β(III)-Co et une phase interstratifiée pour 0,33 électrons injectés;
- les tests de vieillissement dans l'électrolyte KOH ont démontré une transformation spontanée de $Na_{0,6}CoO_2$ en γ et β(III), grâce à un phénomène d'échange/intercalation topotactique des ions alcalins au sein de l'espace interfeuillet. La transformation passe également par la formation intermédiaire d'une phase interstratifiée.

En conséquence, lorsque la phase $Na_{0,6}CoO_2$ est utilisée dans un accumulateur, deux phénomènes ont lieu simultanément : (i) l'effet rédox (oxydation ou réduction) imposé par le courant à travers la cellule et (ii) la formation spontanée de γ-Co dans l'électrolyte grâce à des réactions d'échange.

Ces deux phénomènes induisent les trois possibilités observées au cours du cyclage et décrites ci-après, de sorte que le mécanisme illustré à la Figure III-8 peut être proposé. Au début du cyclage d'une électrode de $Na_{0,6}CoO_2$, la charge, mais également le simple effet d'imprégnation et de vieillissement dans l'électrolyte, induisent une transformation de la phase initiale en phase γ-Co.

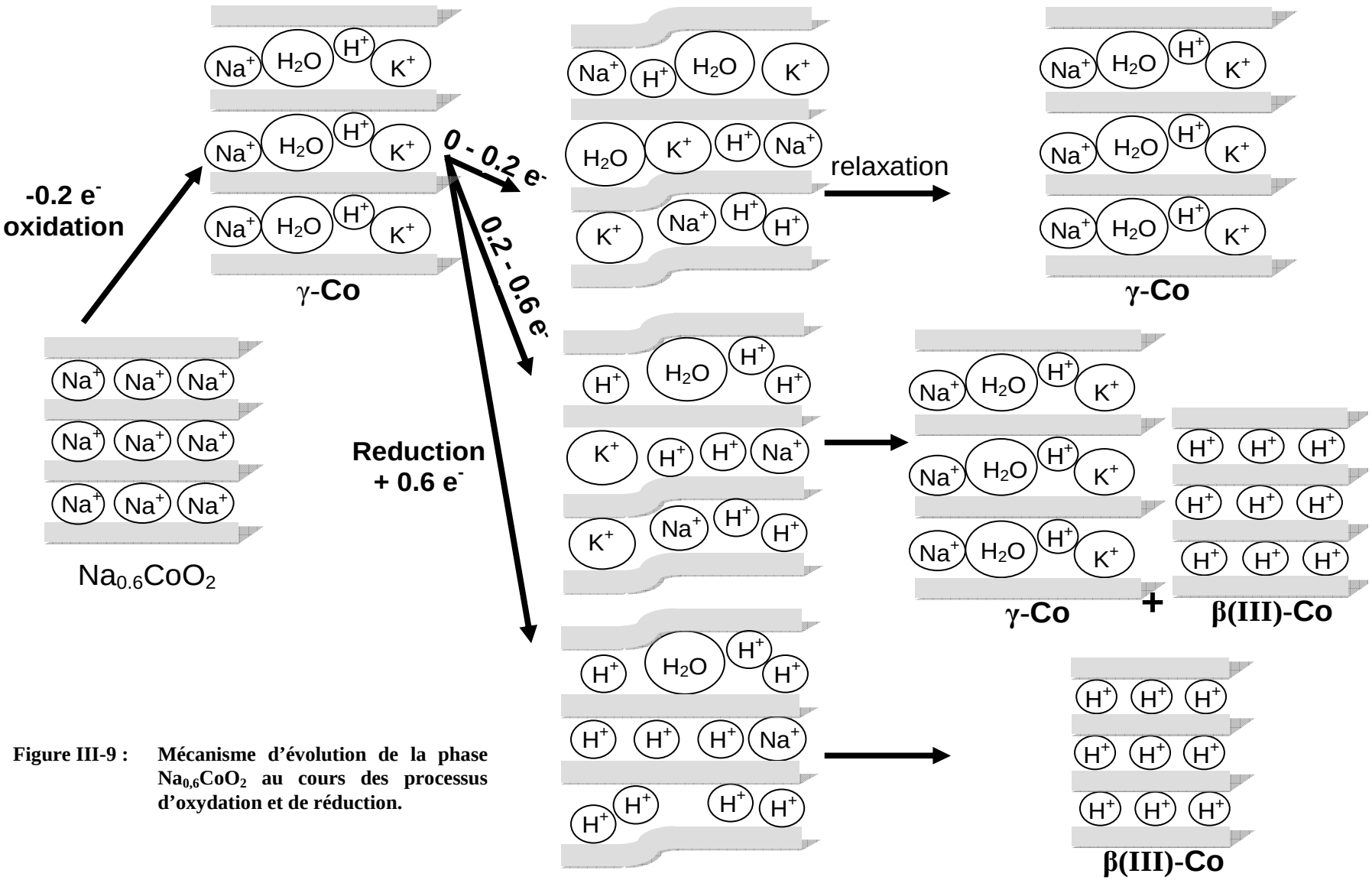


Figure III-9 : **Mécanisme d'évolution de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ au cours des processus d'oxydation et de réduction.**

Au cours de la décharge qui suit, l'effet de l'électrolyte concurrence celui de la réduction :

- si seulement quelques électrons (0 à 0,2) sont insérés, une phase interstratifiée constituée d'une majorité de plans γ-Co et de quelques plans β(III)-Co est formée. Après une relaxation de la cellule, au cours de laquelle l'électrolyte induit un effet de vieillissement sur l'électrode, une phase de type γ-Co est obtenue ;
- lorsque le nombre d'électrons injectés augmente (0,2 à 0,6), la phase au cobalt interstratifiée formée contient une quantité plus importante de plans β(III)-Co et évolue lors de la relaxation vers un mélange de γ-Co et β(III)-Co, dont le rapport dépend de l'état d'oxydation moyen du cobalt dans le matériau ;
- pour finir, quand plus de 0,6 électrons par atome de cobalt sont injectés, la phase γ-Co formée lors de la charge de $Na_{0,6}CoO_2$ est totalement réduite en β(III)-Co.

III-2.6 CONCLUSION

Bien que destinée à être utilisée comme additif conducteur à l'électrode de nickel, la phase $Na_{0,6}CoO_2$ a été étudiée seule dans cette partie afin d'apprécier sa stabilité chimique et électrochimique. Une phase de type oxyhydroxyde de cobalt hydratée γ-Co est formée lors de l'oxydation de $Na_{0,6}CoO_2$, qu'elle soit chimique par hydrolyse oxydante ou électrochimique. Une étude par cyclage potentiostatique a permis d'identifier des réactions d'oxydo-réduction mises en jeu entre la phase γ-Co et une phase interstratifiée γ—β se produisant à 0,95 V en réduction et à 1,05 V en oxydation. La phase interstratifiée est caractérisée par un empilement aléatoire de plans de type γ, dont l'espace interfeuillet est occupé par des ions alcalins et des molécules d'eau, et de plans de type β(III), dont l'espace interfeuillet est occupé par des protons. De plus, la phase interstratifiée est reduite à 0,71 V, de façon non réversible, en une phase de type β(III)-Co qui s'oxyde en une phase déficitaire en protons dite β'(III)-Co. La présence d'ions sodium résiduels dans l'espace interfeuillet de la phase au cobalt conduit à une cinétique de réduction est relativement lente, si bien qu'elle pourrait être évitée avec des régimes de cyclage rapides et une concentration élevée en électrolyte. En outre, des tests de vieillissement de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ dans l'électrolyte KOH ont révélé une transformation spontanée de $Na_{0,6}CoO_2$ dans l'électrolyte KOH, en un mélange de γ-Co et β(III)-Co, via la formation d'une phase interstratifiée. Sur la base de ces résultats, un mécanisme illustrant l'évolution de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ au cours des processus d'oxydation et de réduction a alors été proposé.

III-3 Comportement électrochimique des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co utilisées comme additifs conducteurs à l'électrode de nickel

Le stockage à bas potentiel représente un test industriel clef pour les accumulateurs Ni-Cd et Ni-MH. La méthode traditionnelle pour éprouver la résistance d'un accumulateur vis-à-vis de cet effet consiste à le laisser, à l'état déchargé, court-circuité sur une résistance pendant plusieurs jours. En effet, une électrode à hydroxyde de nickel classique, utilisant CoO ou $Co(OH)_2$ comme additif conducteur, enregistre une perte de capacité significative lorsqu'elle est stockée à bas potentiel ou soumise à une décharge profonde, ceci étant dû à la réduction de la phase H_xCoO_2, constitutive du sous-réseau conducteur au cobalt, en la phase $Co(OH)_2$. Le comportement vis-à-vis de ce test de phases γ-Co dérivées de la phase $Na_{0,6}CoO_2$, utilisées en tant qu'additif post-ajouté à l'électrode, fait l'objet de cette partie.

III-3.1 PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DES ADDITIFS CONDUCTEURS AU COBALT

III-3.1.1 Composition chimique des additifs étudiés

Dans cette partie, cinq matériaux sont étudiés en tant qu'additif conducteur à l'électrode positive des accumulateurs Ni-MH : la phase $Na_{0,6}CoO_2$, la phase γ-Co obtenue par oxydation chimique de $Na_{0,6}CoO_2$ (paragraphe II-2.2), la phase γ-Co obtenue par oxydation électrochimique de $Na_{0,6}CoO_2$ (paragraphe II-2.2), le matériau issu du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ durant un mois dans KOH (paragraphe II-2.3) et l'hydroxyde de cobalt $Co(OH)_2$ qui joue le rôle de référence. Le Tableau III-3 reprend les compositions chimiques et le degré d'oxydation moyen du cobalt dans les quatre matériaux synthétisés.

	wt.% Co	wt.% K	wt.% Na	Oxidation degree of cobalt
$Na_{0.6}CoO_2$	56.0	-	12.9	3.4
Material after ageing of $Na_{0.6}CoO_2$ in KOH	49.4	11.1	3.1	3.4
γ-Co (electrochemical oxidation)	52.0	8.9	2.2	3.6
γ-Co (chemical oxidation)	54.5	9.7	1.7	3.6

Tableau III-4 : Comparaison des compositions chimiques et des degrés d'oxydation moyens du cobalt dans les additifs conducteurs étudiés : $Na_{0,6}CoO_2$, $Na_{0,6}CoO_2$ vieillie dans KOH, γ-Co obtenues par oxydation électrochimique ou chimique de $Na_{0,6}CoO_2$.

III-3.1.2 Conductivité électronique des additifs étudiés

Puisque les phases au cobalt étudiées sont destinées à être utilisées comme additif conducteur, leur conductivité électronique a été évaluée. Les mesures sont réalisées sur des pastilles à l'aide de la méthode des quatre pointes[22], en abaissant la température à -100°C puis en l'élevant progressivement à +100°C. Pour les matériaux pulvérulents, les mesures sont classiquement réalisées sur des pastilles de poudre compactées et frittées. Les phases γ-Co étudiées ici étant synthétisées à basse température, le frittage de la pastille n'a pas pu être envisagé. Ainsi, des pastilles de 8 mm de diamètre et approximativement 1,2 mm d'épaisseur ont été confectionnées pour les mesures par simple compactage sous vide de 200 mg de poudre à 8 t/cm^2. Les mesures de conductivité ont été réalisées pour la phase $Na_{0,6}CoO_2$ et les phases dérivées γ-Co obtenues par oxydation chimique, oxydation électrochimique, ou pour le matériau issu du vieillissement dans KOH. Les courbes de thermoconductivité correspondantes sont présentées à la Figure III-10 ; les valeurs de conductivité électronique et d'énergie d'activation relevées à température ambiante sont reportées au Tableau III-4.

La phase $Na_{0,6}CoO_2$ et les phases dérivées γ-Co obtenues par oxydation chimique et électrochimique présentent une conductivité élevée et un comportement métallique. Le matériau issu du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ possède une conductivité moindre. Rappelons que ce matériau est un mélange biphasé de γ-Co et β(III)-Co ; le caractère semi-conducteur de la composante β(III)-Co peut expliquer cette différence de conductivité du matériau par rapport aux autres phases γ-Co étudiées.

Le caractère métallique 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 des électrons à l'intérieur des feuillets de cobalt rendue possible par la présence de cobalt tétravalent (t_{2g}^5 e_g^0) et d'une distance entre les atomes de cobalt (d_{Co-Co} = 2,82 Å) inférieure au rayon critique de Goodenough[23] (R_c = 2,885 Å), rayon lié à l'extension spatiale des orbitales d du cobalt.

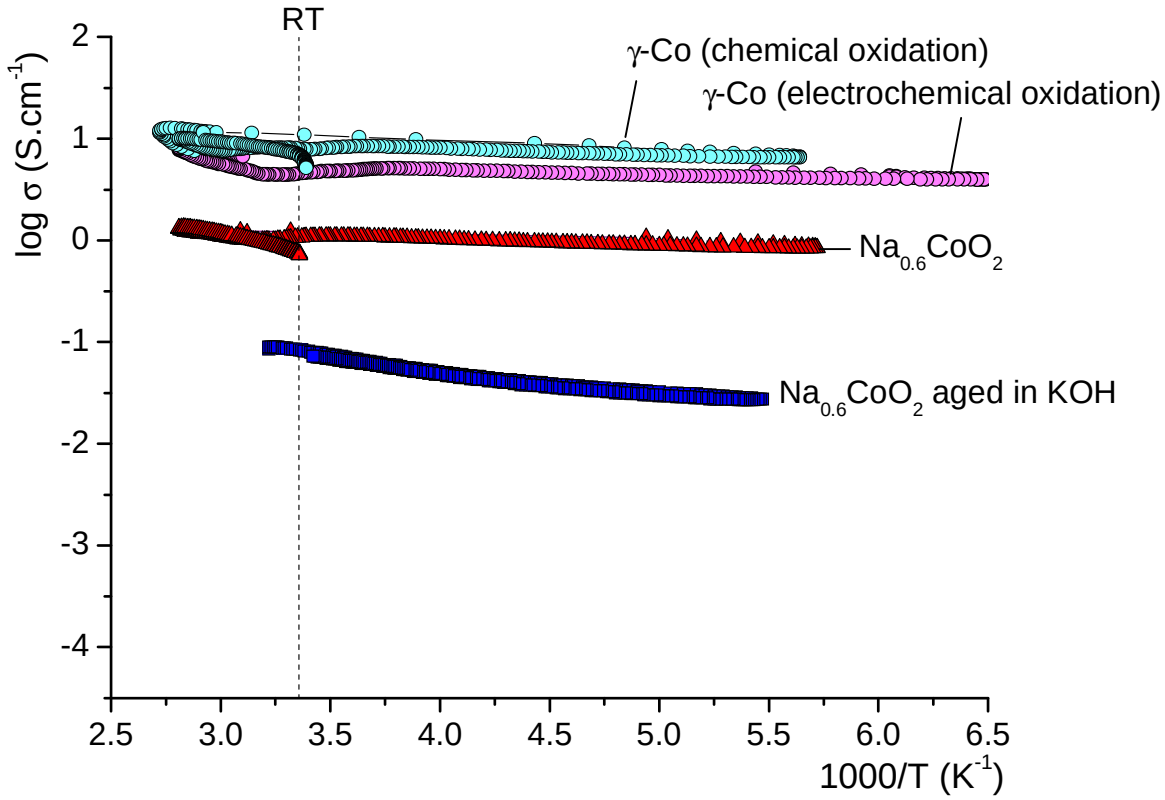


Figure III-10 : Courbes de conductivité électronique des phases $Na_{0,6}CoO_2$, γ-Co obtenues par oxydation chimique ou électrochimique de $Na_{0,6}CoO_2$, et du matériau issu du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ pendant un mois dans KOH 8M.

Matériaux	E_a (298K) [eV]	σ(298K) [$S.cm^{-1}$]
$Na_{0,6}CoO_2$	0,005	1,1
Matériau après vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans KOH	0,05	8.10^{-2}
γ-Co (oxydation électrochimique)	0,007	5,7
γ-Co (oxydation chimique)	0,003	9,5

Tableau III-5 : Energies d'activation et conductivités électroniques à température ambiante des phases $Na_{0,6}CoO_2$, γ-Co obtenues par oxydation chimique ou électrochimique de $Na_{0,6}CoO_2$, et du matériau issu du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ pendant un mois dans KOH 8M.

III-3.1.3 Résultats des tests électrochimiques

Les électrodes sont préparées à partir de mélanges composés de 66 % en masse de la matière active $Ni(OH)_2$ et de 33 % de l'additif conducteur au cobalt étudié, selon le protocole détaillé en annexe B. Une électrode de cadmium joue le double rôle d'électrode négative et d'électrode de référence ; toutes les valeurs de potentiel sont données dans le manuscrit par rapport au potentiel du couple $Cd(OH)_2/Cd$. L'électrolyte est une solution de KOH 8 M. Le cyclage de l'accumulateur est réalisé au régime de C/5. La charge est limitée en temps à 6 h et la décharge est limitée en potentiel à 0,9 V. La capacité C est la capacité théorique de 1 Faraday par mole de nickel ; ainsi une charge de 5 h au régime C/5 permet théoriquement d'oxyder tous les ions Ni^{2+} en Ni^{3+}. Néanmoins, une surcharge est systématiquement réalisée afin de compenser les phénomènes d'oxydation de l'électrolyte (cf. paragraphe I-2.2). Après une trentaine de cycles (charge + décharge), un test de court-circuit est réalisé en déchargeant l'accumulateur sur une résistance de 10 Ω pendant une durée de 3 jours, après quoi le cyclage est repris normalement. Ce test a pour but de simuler un stockage long à bas potentiel ou une décharge profonde de l'accumulateur.

La Figure III-11 permet de comparer le comportement électrochimique des différents matériaux dérivés de la phase $Na_{0,6}CoO_2$, employés comme additifs conducteurs à l'hydroxyde de nickel. Le nombre d'électrons échangés (NEE) par atome de nickel est représenté en fonction du nombre de cycles. Pour chaque additif, trois accumulateurs ont été cyclés ; les résultats montrés ici ont été choisis pour représenter un comportement typique. Quel que soit le matériau conducteur ajouté, les cellules présentent de bonnes capacités avec un NEE proche de 1, qui doit être comparé à celui de la cellule sans additif conducteur, pour laquelle seulement 40% de la capacité théorique est obtenue.

Après 30 cycles, les batteries sont soumises au test de court-circuit. Les valeurs des NEE des accumulateurs avant et après le test sont reportées au Tableau III-5 pour chacun des additifs conducteurs étudiés.

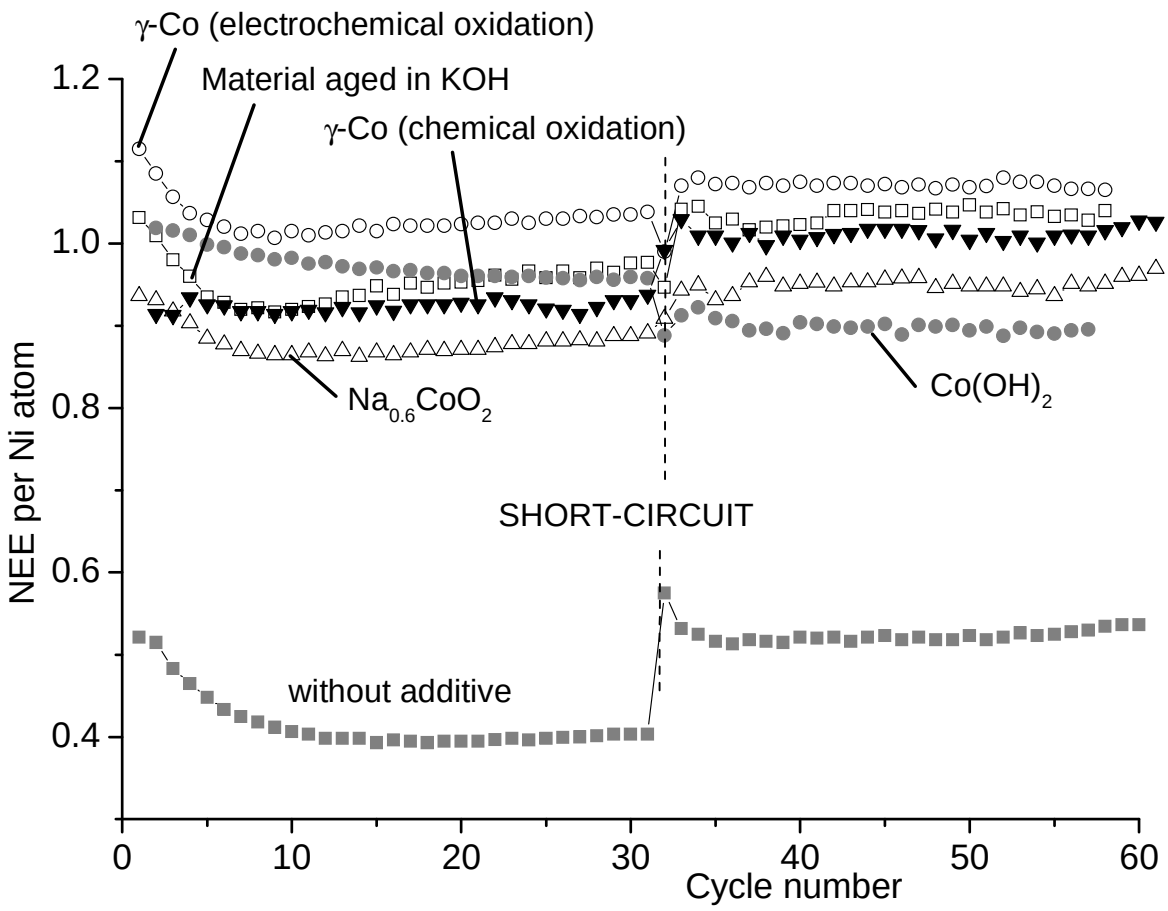


Figure III-11 : Evolution du nombre d'électrons échangés par atome de nickel, pour des électrodes à base de $Ni(OH)_2$, sans additif conducteur ou avec 33 % d'additif ajouté. Les cinq additifs étudiés sont : $Na_{0,6}CoO_2$, matériau issu du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans KOH, γ-Co obtenues par oxydation électrochimique ou chimique de $Na_{0,6}CoO_2$, $Co(OH)_2$ jouant le rôle d'additif de référence.

	Before short-circuit	After short-circuit	Percentage difference
Without additive	0.4	0.50	+25%
$Co(OH)_2$	0.95	0.90	-7%
$Na_{0.6}CoO_2$	0.85	0.95	+12%
Material aged in KOH	0.90	0.95	+6%
γ-Co(electrochemical oxidation)	1.00	1.05	+5%
γ-Co(chemical oxidation)	0.90	0.95	+12%

Tableau III-6 : Comparaison des nombres d'électrons échangés par atome de nickel avant et après un test de court-circuit de l'accumulateur, en fonction de l'additif conducteur employé : $Co(OH)_2$, $Na_{0,6}CoO_2$, matériau issu du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans KOH, γ-Co obtenues par oxydation électrochimique ou chimique de $Na_{0,6}CoO_2$.

Avec l'hydroxyde de cobalt, l'additif conducteur pris pour référence, la capacité de l'accumulateur décroît de 7% à la suite du test. Ce comportement connu illustre l'instabilité de la phase conductrice H_xCoO_2 formée au cours de la première charge[19]. Cette phase au cobalt est instable à bas potentiel : elle se réduit en $Co(OH)_2$ qui a tendance à se dissoudre dans l'électrolyte, puis migre vers le collecteur de courant, entraînant une dégradation du sous-réseau conducteur formé autour des particules de nickel. La matière active ne participe plus complètement au processus électrochimique, ce qui conduit à une diminution de la capacité de l'accumulateur.

Pour tous les autres additifs conducteurs étudiés, la capacité des accumulateurs subit une augmentation (de 5 à 12%) à l'issue du court-circuit. De façon très surprenante, l'accumulateur sans additif montre un comportement semblable, avec une augmentation élevée de la capacité (+25%).

Afin d'étudier les phénomènes mis en jeu au sein de l'électrode au cours du test de court-circuit, l'évolution des matériaux additifs a été suivie par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage tout au long du processus de cyclage.

III-3.2 EVOLUTION DE LA TEXTURE DE L'ELECTRODE POSITIVE

Dans le but d'étudier l'évolution de l'électrode d'hydroxyde de nickel en fonction de la phase au cobalt ajoutée, quatre accumulateurs identiques pour chacune des phases additives étudiées ont été cyclés simultanément et arrêtés à différentes étapes du processus de cyclage :

- après une imprégnation de l'électrode pendant une nuit dans l'électrolyte KOH 8M,
- après une trentaine de cycles galvanostastiques au régime C/5,
- juste après le test de court-circuit de trois jours sur une résistance de 10 Ω,
- à la fin du cyclage (30 cycles + court-circuit + 30 cycles).

A chaque fois, l'électrode positive est retirée de l'accumulateur à l'état déchargé, rincée à l'eau désionisée, séchée à l'étuve à 60 °C puis analysée par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.

En guise d'illustration, des clichés MEB d'une électrode de nickel avec l'additif $Na_{0,6}CoO_2$ sont présentés à la Figure III-12. Les plaquettes de cobalt sont ici distribuées à la jonction de deux particules sphériques constituées de petites cristallites d'hydroxyde de nickel. Grâce à cette distribution idéale, le matériau au cobalt peut pleinement jouer son rôle

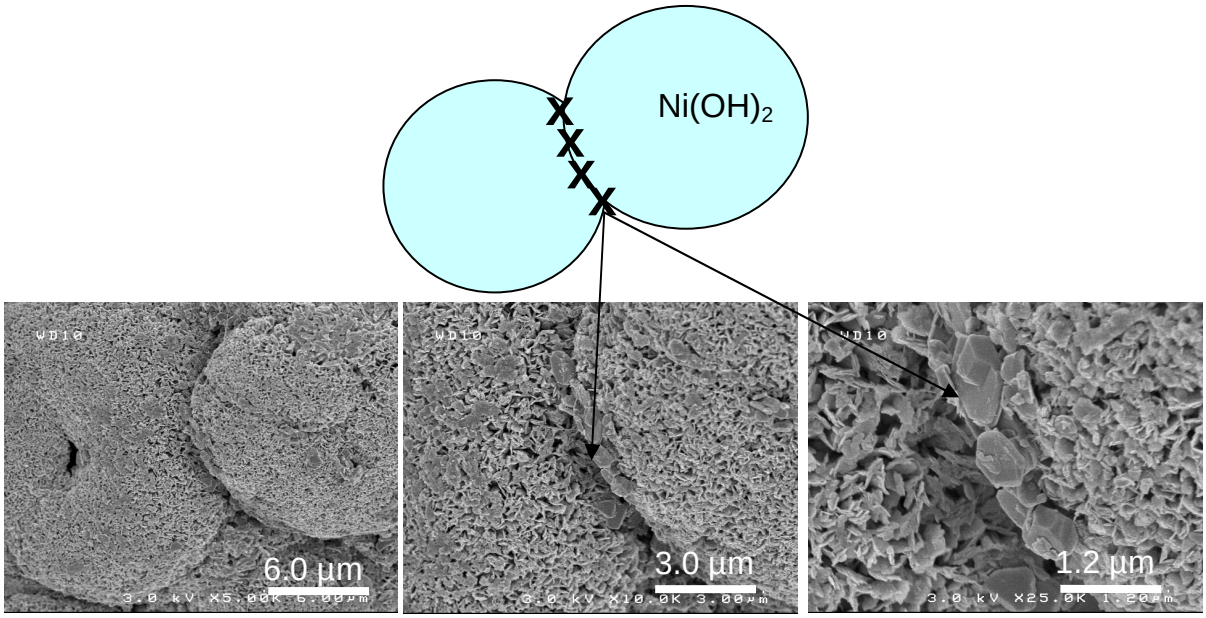


Figure III-12 : Clichés MEB de particules plaquettaires de $Na_{0,6}CoO_2$ distribuées à la jonction de deux particules sphériques constituées de cristallites d'hydroxyde de nickel

d'additif conducteur en collectant les électrons échangés par chacune des particules d'hydroxyde de nickel. Notons que, par la suite, les clichés sélectionnés sont volontairement focalisés sur les particules de l'additif plutôt que sur celles de l'hydroxyde de nickel.

III-3.2.1 Avec l'additif de référence $Co(OH)_2$

La Figure III-13 présente l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X de l'électrode contenant l'hydroxyde de nickel et l'additif de référence $Co(OH)_2$ au cours des étapes du cyclage définies précédemment. A l'état initial sont observées les raies de diffraction caractéristiques des phases β(II)-$Ni(OH)_2$ et β(II)-$Co(OH)_2$. Après l'imprégnation de l'électrode dans l'électrolyte, les raies de diffraction de β(II)-$Co(OH)_2$ disparaissent alors qu'un épaulement est visible sur la raie (001) de $Ni(OH)_2$, correspondant à la formation par oxydation à l'air d'une phase de type β(III)-CoOOH.

Comme attendu, cette phase croît au cours des premières charges et reste stable à l'issue des 30 premiers cycles. Les clichés MEB de l'électrode obtenue après ces 30 cycles, présentés à la Figure III-14, montrent que la phase au cobalt présente deux types de morphologies : des particules plaquettaires présentant la morphologie initiale (Figure III-14a) et des particules ressemblant à de fins flocons (Figure III-14b). La première morphologie suggère une transformation du matériau dans l'état solide, alors que la deuxième texture, se démarquant nettement de la texture initiale du matériau, souligne le passage en solution de la phase au cobalt. La phase $Co(OH)_2$ se transforme au cours des premières charges en oxyhydroxyde H_xCoO_2 conducteur qui assure une bonne capacité à l'accumulateur[16, 24, 25]. Cette transformation peut se produire in situ par un processus de dissolution / recristallisation à travers la formation d'un complexe bleu de cobalt $Co(OH)_4^{2-}$ [24]. Pralong *et al.* ont par ailleurs montré que les oxyhydroxydes de cobalt peuvent se former sous différentes textures en fonction des conditions expérimentales de l'oxydation $Co(OH)_2 \rightarrow CoOOH$ et notamment en fonction du régime de charge[26].

Après la décharge profonde, simulée par le test de court-circuit, aucune différence significative n'est observée sur les diagrammes de diffraction des rayons X. Néanmoins, une réduction partielle de la phase conductrice H_xCoO_2 en β(II)-$Co(OH)_2$ est normalement attendue à 0,67 V [27]. Il est en effet connu que la phase au cobalt passe alors en solution et précipite préférentiellement sur le collecteur de courant, conduisant à une distribution non uniforme de la phase $Co(OH)_2$ au sein de l'électrode[28]. Ce phénomène, menant à la

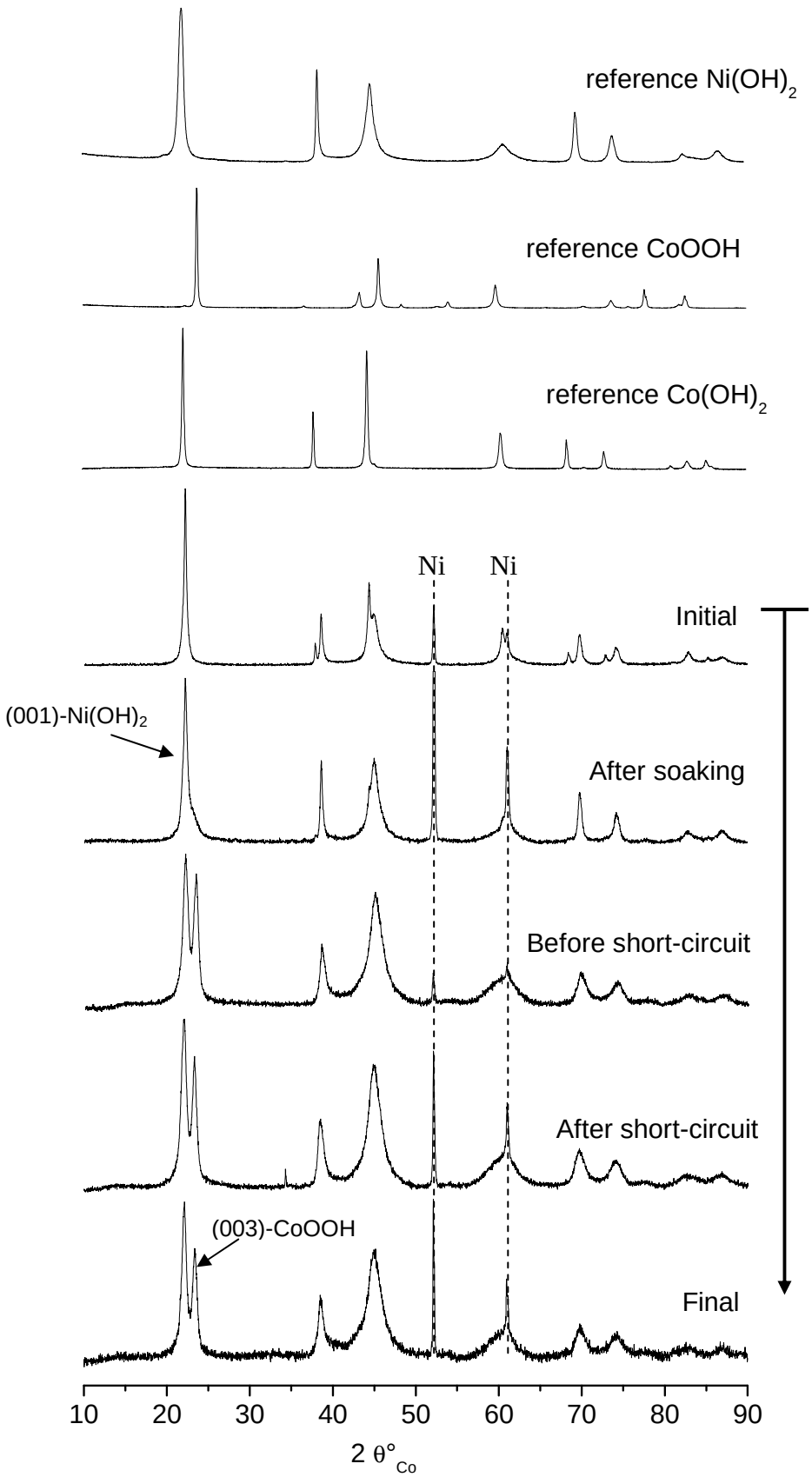


Figure III-13 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X d'une électrode de $Ni(OH)_2$ avec 33% de $Co(OH)_2$ ajoutés, à différentes étapes du processus de cyclage : à l'état initial, après imprégnation dans l'électrolyte,après 30 cycles juste avant le court-circuit, après le court-circuit et à la fin du cyclage.

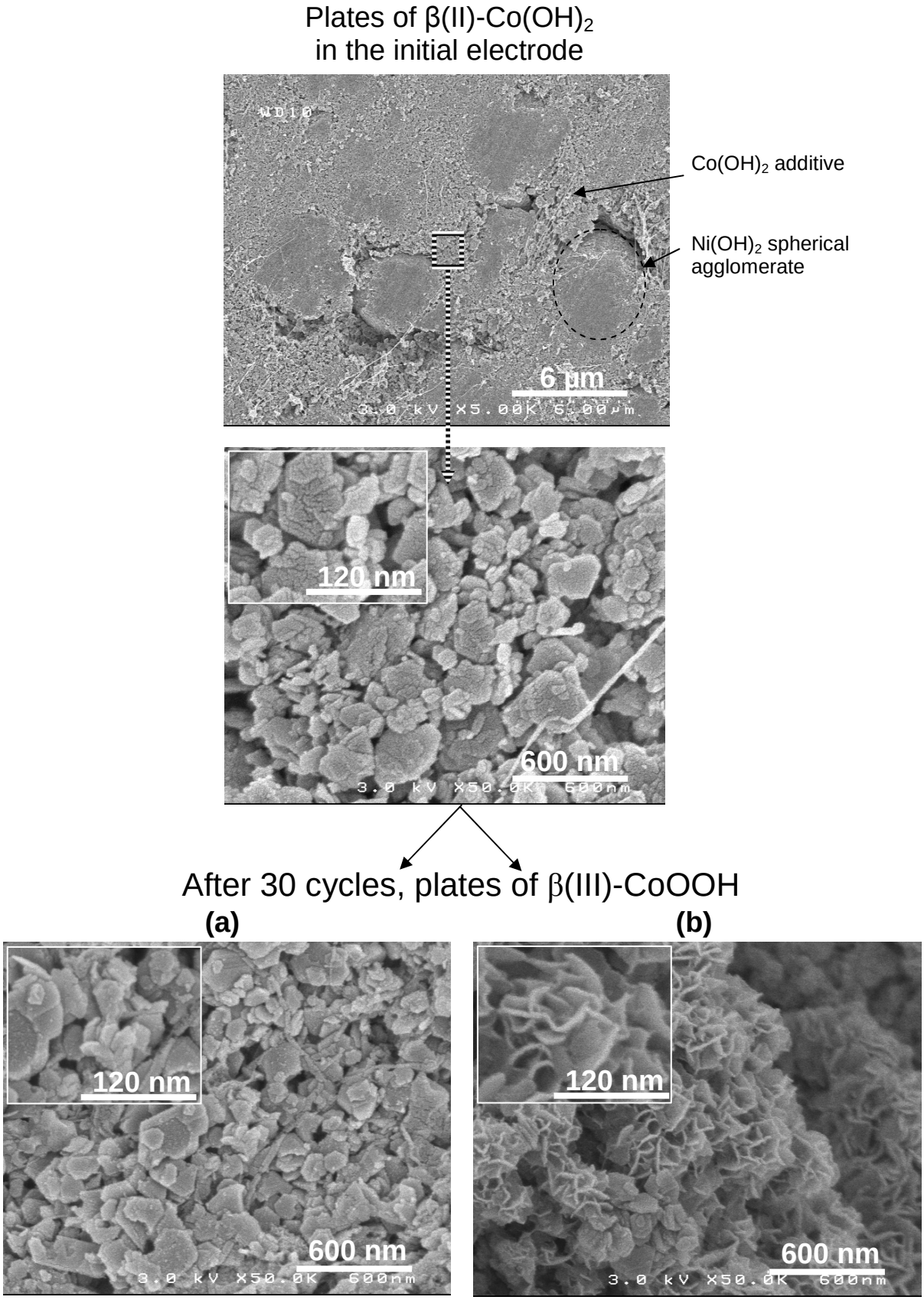


Figure III-14 : **Clichés MEB focalisés sur les particules de l'additif au cobalt d'une électrode de $Ni(OH)_2$ avec 33% de $Co(OH)_2$ ajoutés, à l'état initial et après 30 cycles. Deux types de morphologie (a) et (b) sont observées sur la même électrode cyclée.**

dégradation du sous-réseau conducteur, provoque la perte de capacité de l'accumulateur observée à la Figure III-11.

III-3.2.2 Avec les phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co comme additifs conducteurs

Les diagrammes de diffraction des rayons X des électrodes de $Ni(OH)_2$ avec la phase $Na_{0,6}CoO_2$ comme additif conducteur, récupérées à différents points clefs du processus de cyclage, sont présentés à la Figure III-15.

Après l'imprégnation de l'électrode dans l'électrolyte, les raies de diffraction relatives à la phase $Ni(OH)_2$ ne sont pas modifiées, tandis qu'une phase au cobalt interstratifiée apparaît, caractérisée par un pic large et dissymétrique aux bas angles (marqué d'une astérisque sur la figure). La distance inter-réticulaire de ce pic (~6,67 Å) est comprise entre 5,51 Å, distance correspondant à la raie de diffraction (003) de $Na_{0,6}CoO_2$, et 6,85 Å, distance correspondant à la raie (003) de γ-Co. La présence d'une telle phase interstratifiée renvoie aux résultats obtenus au cours de l'étude spécifique de l'évolution de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ dans une solution KOH (paragraphe III-2.4), qui a mis en évidence la formation spontanée d'une phase de type γ-Co, par un mécanisme d'échange des ions alcalins dans l'espace interfeuillet. Cette transformation progressive passe par la formation d'une phase interstratifiée intermédiaire.

Après une trentaine de cycles (juste avant le test de court-circuit), la phase $Na_{0,6}CoO_2$ a totalement disparu au profit d'une phase γ-Co. Notons que la raie de diffraction observée à 6,83 Å ($2\theta = 15°$) peut être clairement attribuée à une phase γ-Co (raie de diffraction (003)), plutôt qu'à une phase γ-Ni, en raison de sa faible largeur. Pour comparaison, la raie (003) de la phase γ-Ni, beaucoup plus large, peut être observée à la Figure III-17.

La phase γ-Co qui est apparue au cours du cyclage demeure présente après le court-circuit. Cette observation peut être corrélée avec les résultats relatifs au paragraphe III-2. Si une phase interstratifiée aurait pu apparaître par réduction de la phase γ-Co au cours du court-circuit, elle n'est pas observée sur le diagramme X de l'électrode après le test. De plus, dans l'éventualité de la formation d'une telle phase interstratifiée, nous avons vu précédemment (paragraphe III-2.4) que cette phase interstratifiée peut évoluer dans l'électrolyte vers une phase γ-Co d'une part, et qu'elle se réoxyde γ-Co à la charge suivante d'autre part. Il apparaît en tout cas clairement ici, que la réduction de la phase au cobalt en β(III) n'est pas atteinte. La stabilité de la phase γ-Co observée ici, est en accord avec l'étude potentiostatique réalisée par F. Tronel sur la phase $Na_{0,6}CoO_2$ dans l'électrolyte KOH 8M[12].

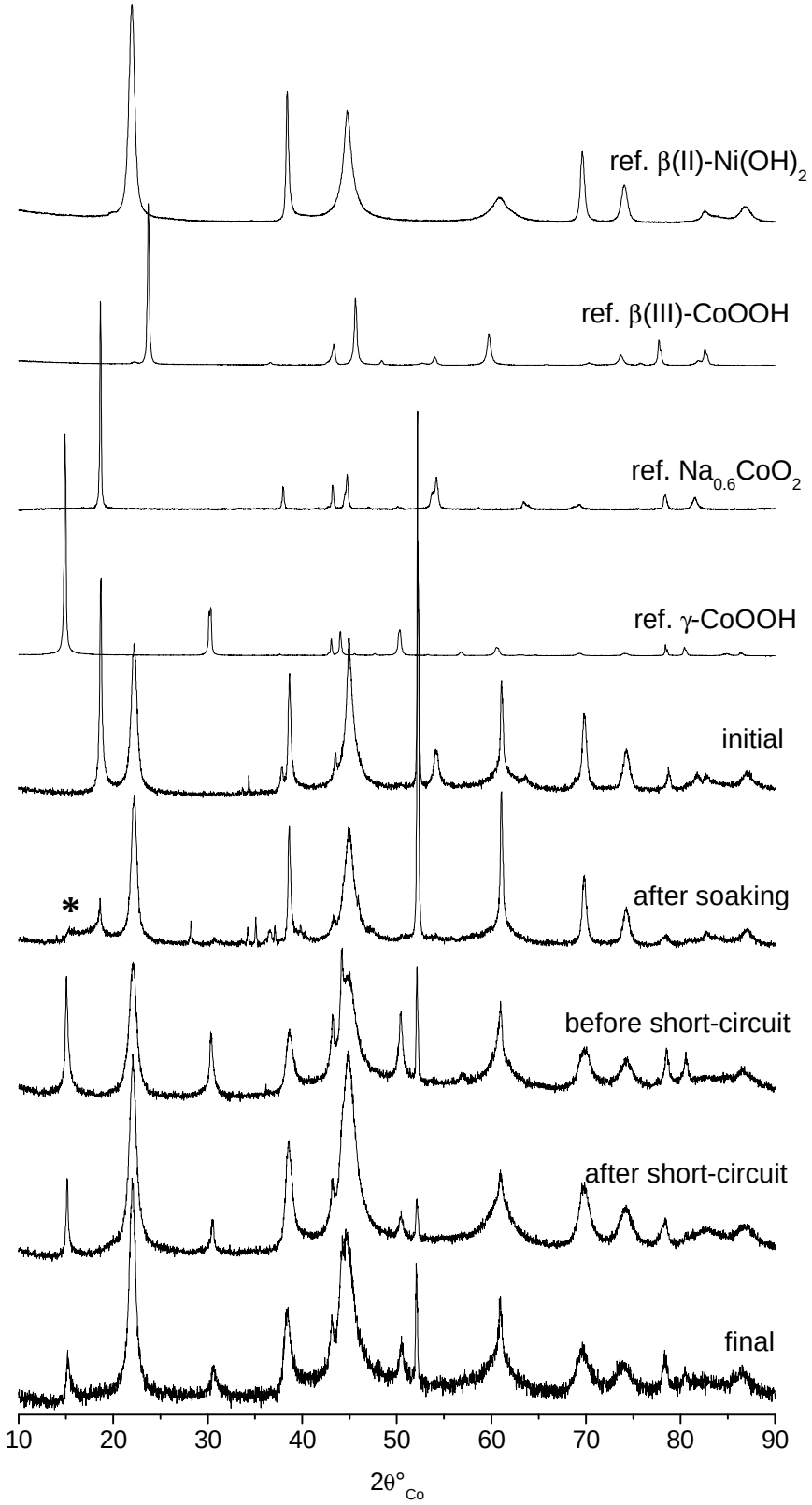


Figure III-15 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X d'une électrode de $Ni(OH)_2$ avec 33% de $Na_{0,6}CoO_2$ ajoutés, à différentes étapes du processus de cyclage : à l'état initial, après 30 cycles juste avant le court-circuit, après le court-circuit et à la fin du cyclage.

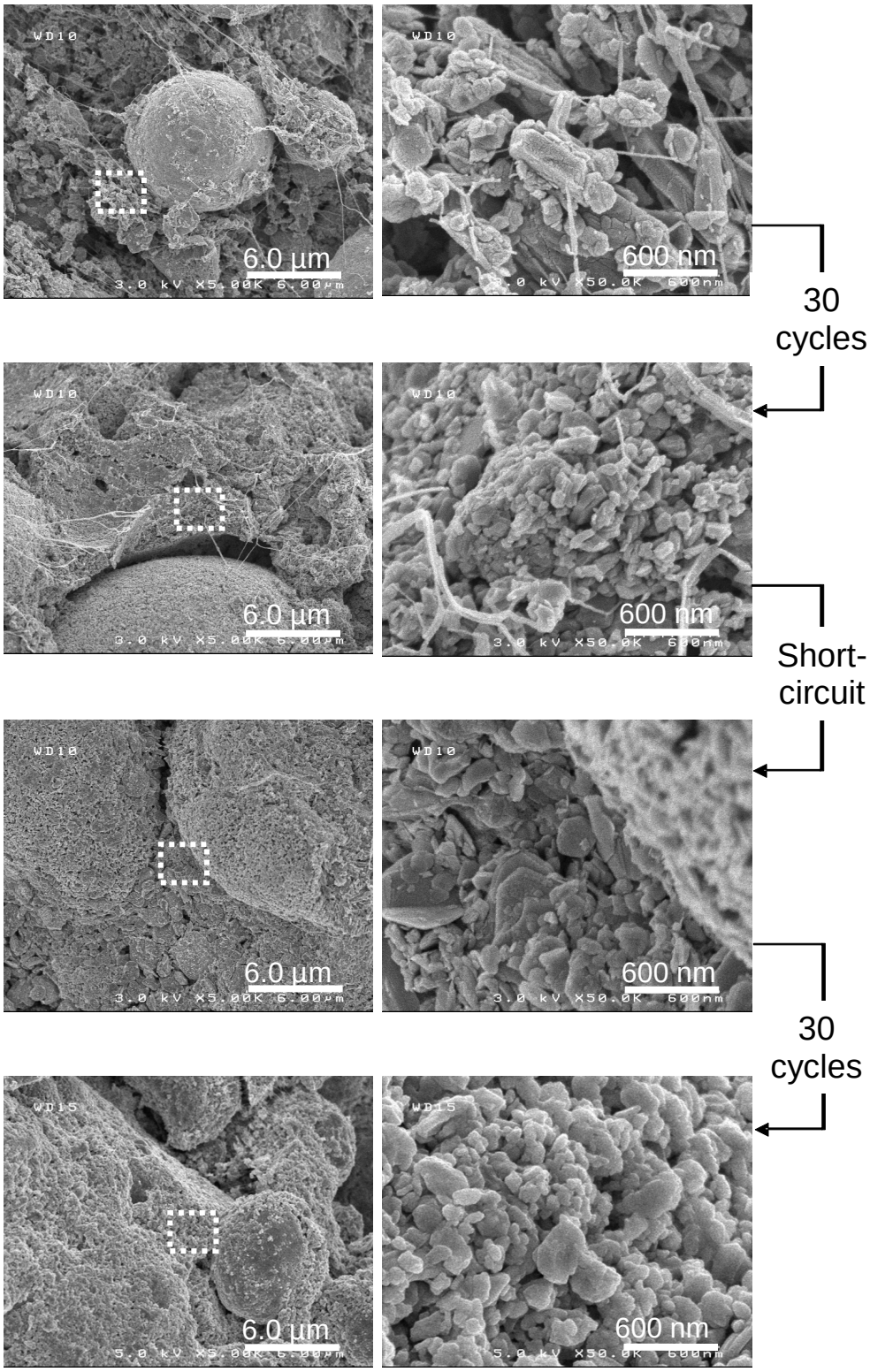


Figure III-16 : Clichés MEB d'une électrode de $Ni(OH)_2$ avec 33 % de $Na_{0,6}CoO_2$ ajoutés, à différentes étapes du processus de cyclage : à l'état initial, après 30 cycles juste avant le court-circuit, après le court-circuit et à la fin du cyclage. Notons que les images sont volontairement focalisées sur les particules de l'additif plutôt que sur les sphères d'hydroxyde de nickel. Les filaments de téflon peuvent être observés sur certaines images

Les électrodes ont également été analysées par MEB ; une sélection de clichés est présentée à la Figure III-16. A l'état initial, les plaquettes de $Na_{0,6}CoO_2$ sont distribuées autour de la matière active. Au cours du processus de cyclage, la microstructure de l'additif n'est pas modifiée, en concordance avec sa stabilité. En particulier, la texture de fins flocons caractéristique de la phase β(III)-Co reprécipitée (Figure III-14b) n'est pas observée.

Une étude similaire a été réalisée sur les électrodes de nickel additionnées sur le matériau issu du vieillissement durant un mois de $Na_{0,6}CoO_2$ dans KOH 8 M et sur les phases γ-Co obtenues par oxydation électrochimique ou par oxydation chimique de $Na_{0,6}CoO_2$. Les résultats obtenus par les analyses DRX et par MEB ne sont pas présentés ici, car, dans les trois cas, le comportement de l'additif est tout à fait semblable à celui observé pour l'additif $Na_{0,6}CoO_2$.

III-3.2.3 En l'absence d'additif conducteur

Les diagrammes de diffraction des rayons X ainsi que des clichés de microscopie MEB des électrodes de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur récupérées à différents points clefs du processus de cyclage sont respectivement présentés aux Figures III-17 et III-18. En l'absence d'additif conducteur, la phase active présente un comportement particulier. Comme le montre la Figure III-17, à l'issue d'une trentaine de cycles (avant le court-circuit), une phase γ-Ni se forme aux dépens de la phase β(II)-$Ni(OH)_2$. Ce comportement n'est pas surprenant car l'absence de matériau conducteur occasionne une forte surcharge locale de la matière active près du collecteur de courant, ce qui favorise la formation de γ-Ni [29]. La comparaison des clichés de microscopie présentés aux Figures III-18a et III-18b met en évidence une ouverture de la porosité des sphères de nickel au cours du cyclage. Cette porosité tend à se refermer après le test du court-circuit (Figure III-18c) et à s'ouvrir à nouveau à la reprise du cyclage (Figure III-18d). Un tel comportement peut être corrélé avec une oxydation et une réduction de la matière active. Il est en effet connu que la formation de γ-Ni est associée à un gonflement de l'électrode de nickel. L'oxydation de β(II)-Ni en γ-Ni entraîne une dilatation importante du volume de la maille due à une forte augmentation de l'espace interfeuillet (de 4,60 Å dans β(II)-$Ni(OH)_2$ à 6,98 Å dans γ-Ni). Le gonflement de l'électrode est la cause de microfissures au sein de la matière, ce qui augmente la surface

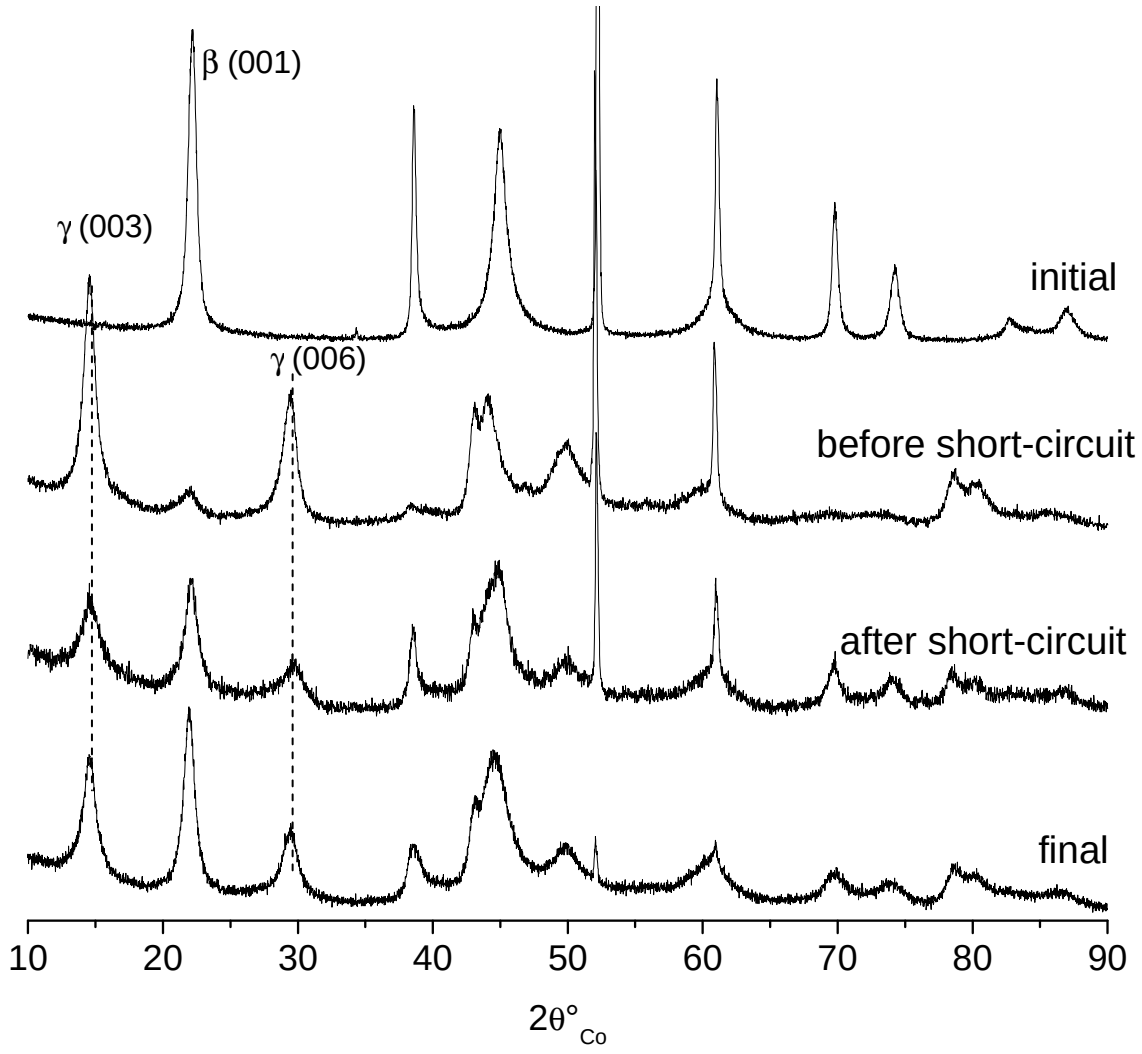


Figure III-17 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X d'une électrode à base de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur à différentes étapes du processus de cyclage : à l'état initial, après 30 cycles juste avant le court-circuit, après le court-circuit et à la fin du cyclage.

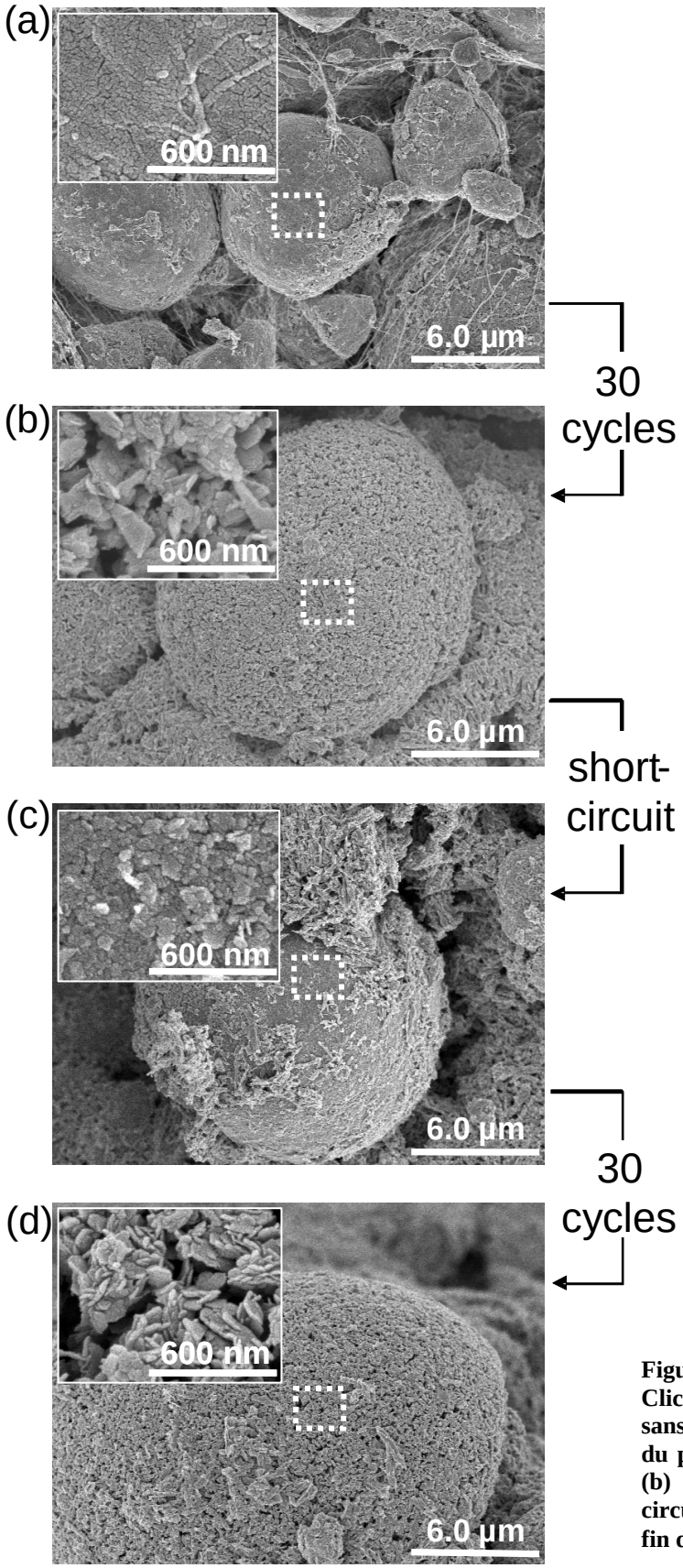


Figure III-18 :
Clichés MEB d'une électrode de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur à différentes étapes du processus de cyclage : (a) à l'état initial, (b) après 30 cycles juste avant le court-circuit, (c) après le court-circuit et (d) à la fin du cyclage.

spécifique et le volume des pores de l'électrode[30], conduisant à une modification de la texture de l'électrode, comme observé à la Figure III-18. Le court-circuit imposé à l'accumulateur conduit à une réduction de γ-Ni sous la forme α-Ni, qui est instable dans l'électrolyte et est immédiatement convertie sous la forme β(II) par un processus de dissolution/reprécipitation[31]. La contraction de la maille et la reprécipitation de la matière pourraient expliquer la fermeture de la porosité des particules sphériques. De plus, il est possible qu'au cours des 3 jours de court-circuit, le matériau subisse un mûrissement d'Oswalt, caractérisé par un processus de croissance par lequel la surface du matériau est minimisée pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique.

Notons par ailleurs que l'analyse DRX étant réalisée sur un échantillon d'électrode, une comparaison de l'intensité des raies de diffraction des phases γ-Ni et α-Ni ne doit pas être utilisée pour estimer les quantités relatives des phases en présence.

L'augmentation remarquable de la capacité (environ 25%) observée par l'accumulateur sans additif conducteur à l'issue du test de court-circuit et mise en évidence à la Figure III-11, sera commentée aux paragraphes 3.3.1 et 3.3.2.

III-3.3 EFFET DU COURT-CIRCUIT SUR CHAQUE COMPOSANTE SEPAREE DE L'ELECTRODE (MOUSSE DE NICKEL, $Ni(OH)_2$, ET PHASES ADDITIVES $Co(OH)_2$ ET $Na_{0,6}CoO_2$)

Dans le but d'expliquer les effets du test de court-circuit sur les électrodes positives, l'hydroxyde de nickel et les phases au cobalt vont être étudiées séparément dans ce paragraphe. Dans un premier temps, l'absence de toute influence de la mousse de nickel (collecteur de courant) sur l'augmentation de capacité observée après un court-circuit a été vérifiée.

III-3.3.1 Rôle de la mousse de nickel

La mousse métallique de nickel constitue à la fois le support de l'électrode et le collecteur de courant. Dans nos essais au laboratoire, le poids de la mousse de nickel est comparable à celui de la matière active $Ni(OH)_2$. Afin d'écarter toute participation de la mousse de nickel à la capacité de l'accumulateur, une trentaine de cycles a été imposées à la mousse de nickel sans matière active, constituant ainsi l'électrode positive. Le diagramme de diffraction des rayons X de l'électrode cyclée (non présenté ici) est identique à celui de l'électrode initiale. Aucune phase d'hydroxyde de nickel, qui aurait pu se former par oxydation du nickel de la mousse ou à partir d'une phase NiO présente sous forme de couche

mince à la surface de la mousse, n'a été détectée. Par conséquent, la mousse métallique de nickel ne peut être impliquée dans l'augmentation de la capacité des accumulateurs observée après un court-circuit.

III-3.3.2 Court-circuit d'une électrode à base de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur

L'augmentation de la capacité induite par le court-circuit sur l'accumulateur à base de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur pourrait être, en première approximation, associée à un simple effet de l'électrolyte (l'accumulateur restant trois jours en relaxation), plutôt qu'à un effet de réduction. Dans le but de dissocier ces deux effets, deux accumulateurs sont cyclés (environ 30 cycles) simultanément ; l'un est ensuite soumis à un test de court-circuit alors que l'autre est maintenu, pendant la même durée (3 jours), en relaxation. La Figure III-19 présente la variation du nombre d'électrons échangés par atome de nickel en fonction du temps ou du nombre de cycles de ces deux accumulateurs. Les résultats confirment ceux exposés au paragraphe 3.1.3. Alors qu'une relaxation de la cellule après 30 cycles n'a pas d'influence sur l'utilisation de la matière active, le court-circuit entraîne une augmentation de la capacité de 25%. Les résultats de cette expérience montrent, comme attendu, qu'une simple imprégnation de l'électrode dans l'électrolyte n'est pas suffisante pour accroître la capacité de l'accumulateur. Ainsi, le court-circuit apparaît jouer un rôle crucial.

Le comportement d'une électrode de nickel sans additif est ensuite comparé à celui de deux électrodes additionnées respectivement de 10 et 33 % en masse de graphite. Le graphite, ajouté comme additif conducteur, a été choisi comme référence car il ne peut pas participer au processus électrochimique (contrairement aux additifs de cobalt). La Figure III-20 présente l'évolution du nombre d'électrons échangés par atome de nickel mesuré avant et après un test de court-circuit. Les courbes montrent clairement que le court-circuit entraîne une augmentation de la capacité de l'accumulateur dans le cas de $Ni(OH)_2$ seul, alors qu'il n'a pas d'influence significative dans le cas de $Ni(OH)_2$ additionné de graphite.

L'hypothèse suivante peut être proposée pour expliquer ce comportement. La formation de la phase γ-Ni au cours de la charge de l'électrode constituée de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur, qui a été mise en évidence par diffraction des rayons X au paragraphe 3.2.3, peut être mise en cause. La phase γ-Ni formée par surcharge de β(II)-$Ni(OH)_2$ n'est pas entièrement réduite au cours des phases de décharge, car elle est observée par diffraction des rayons X sur l'électrode cyclée à l'état déchargé. La formation de cette phase γ-Ni doit avoir lieu préférentiellement à proximité du collecteur de courant, où le régime de charge est plus

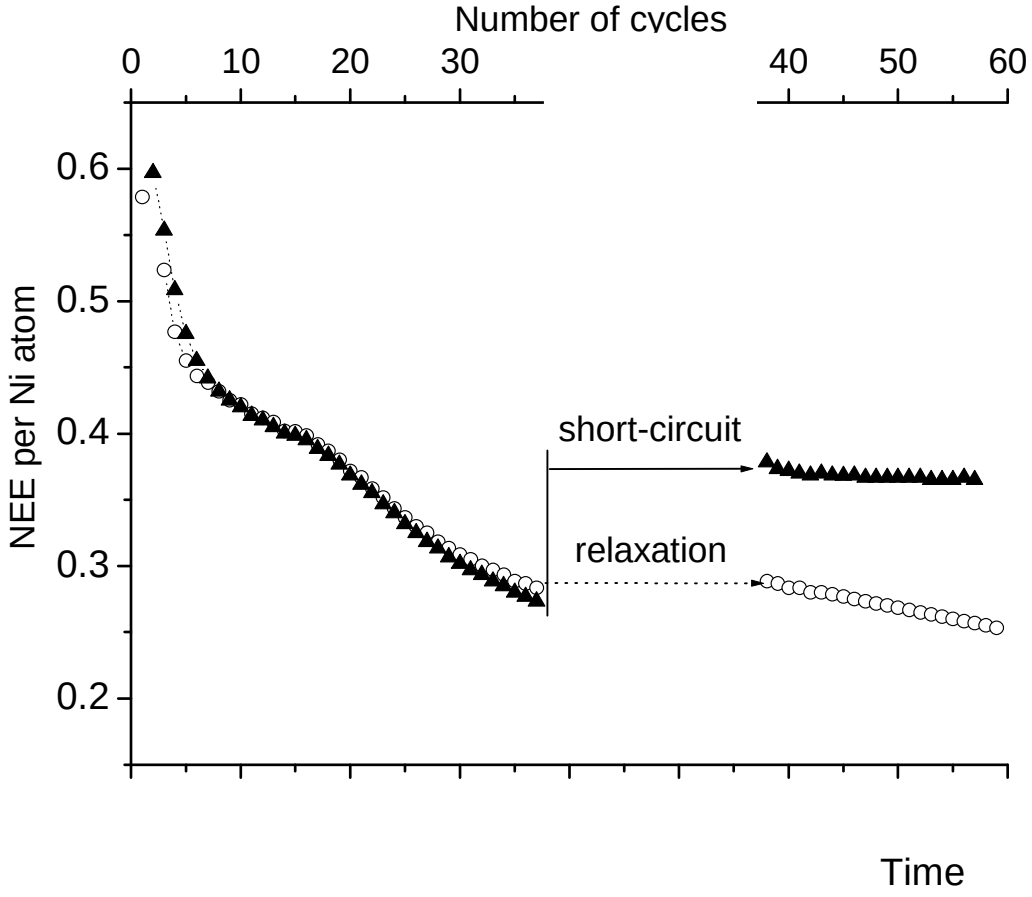


Figure III-19 : Nombre d'électrons échangés (NEE) par atome de nickel en fonction du temps ou du nombre de cycles à C/5 pour des électrodes à base de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur ; au milieu du cyclage, l'électrode notée ▲ est soumise à un court-circuit et l'électrode notée ○ est laissée en relaxation pendant la même durée (3 jours).

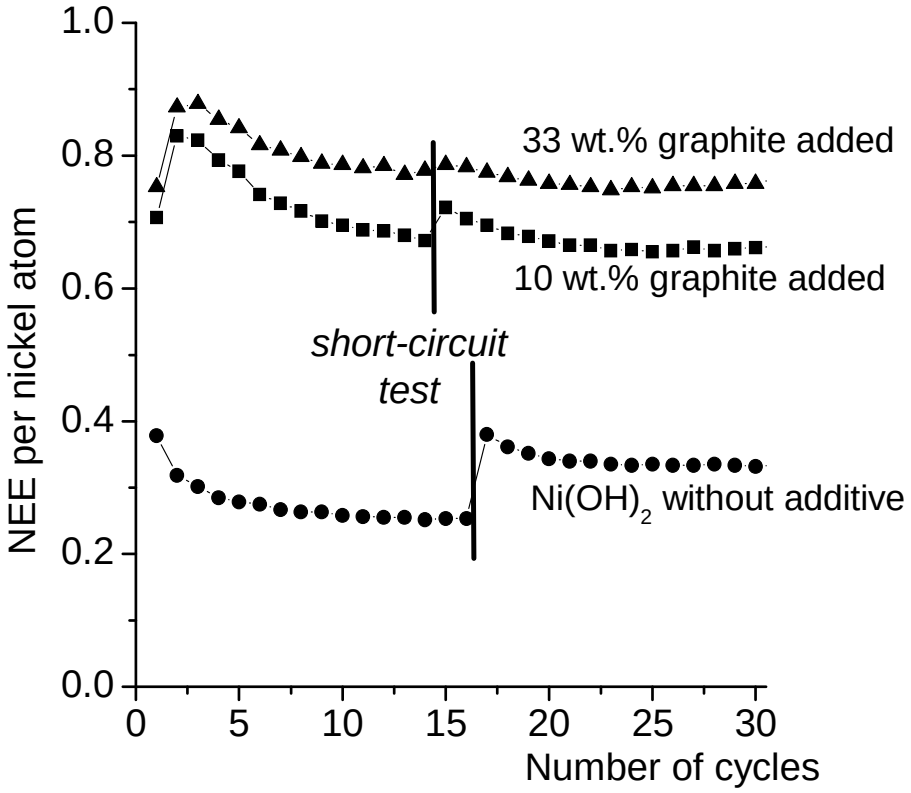


Figure III-20 : **Nombre d'électrons échangés par atome de nickel en fonction du nombre de cycles à C/5 pour des électrodes à base de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur, avec 10% ou 33% de graphite ajouté. Après une quinzaine de cycles, les accumulateurs sont soumis à un test de court-circuit.**

fort. Le court-circuit mène par la suite à une réduction de la totalité de γ-Ni sous la forme α-Ni, qui est, via un processus de dissolution/reprécipitation convertie en β(II)-$Ni(OH)_2$ [31]. La matière active reprécipite donc à la surface du collecteur de courant et améliorant ainsi sa répartition et son utilisation, augmentant par conséquent la capacité de l'accumulateur.

III-3.3.3 Comparaison de l'effet du court-circuit sur des électrodes à base de $Na_{0,6}CoO_2$ et de $Co(OH)_2$

L'objectif de l'expérience décrite dans ce paragraphe est de comparer le comportement vis-à-vis du court-circuit de la phase γ-Co à celui de la phase β(III)-Co, qui sont des matériaux conducteurs formés in situ, afin de tester leur résistance à une décharge profonde. A cette fin, un test de court-circuit a été réalisé sur des électrodes contenant initialement $Na_{0,6}CoO_2$ et $Co(OH)_2$, sans hydroxyde de nickel. Dans ce cas, la capacité théorique de l'accumulateur est calculée sur la base d'un électron échangé par atome de cobalt.

L'électrode constituée de $Na_{0,6}CoO_2$ est chargée cinq heures au régime C/20 afin d'extraire 0,25 électrons par atome de cobalt et de permettre son oxydation en γ-Co (cf. paragraphe 2.2). L'électrode à base de $Co(OH)_2$ est à son tour chargée six heures à C/5 pour extraire un électron par atome de cobalt et obtenir ainsi une phase β(III)-Co. A l'issue de la charge, les accumulateurs sont soumis à un test de court-circuit. La Figure III-21 permet de comparer les diagrammes de diffraction des rayons X des électrodes après le test. Le diagramme de l'électrode à base de $Co(OH)_2$ met en évidence la présence d'un mélange biphasé des oxydes de cobalt β(II)-Co et β(III)-Co. Sur le diagramme de l'électrode à base de $Na_{0,6}CoO_2$, un effondrement des raies de diffraction est observé, particulièrement aux bas angles, suggérant une perte de cristallinité du matériau. Les trois premières raies larges correspondent à une phase γ-Co (raie (003)), une phase interstratifiée et une phase β(III)-Co (raie (003)). La phase interstratifiée est constituée de plans γ-Co et de plans β(III)-Co, en raison d'une réduction partielle de γ-Co, telle que nous l'avons montrée au paragraphe III-2. Ces résultats démontrent clairement que la cinétique de réduction lente de la phase γ-Co en comparaison à celle de β(III)-Co dans des conditions de décharge profonde. Ce comportement conduit à de meilleures performances, en tant qu'additif conducteur, de $Na_{0,6}CoO_2$ par rapport à $Co(OH)_2$.

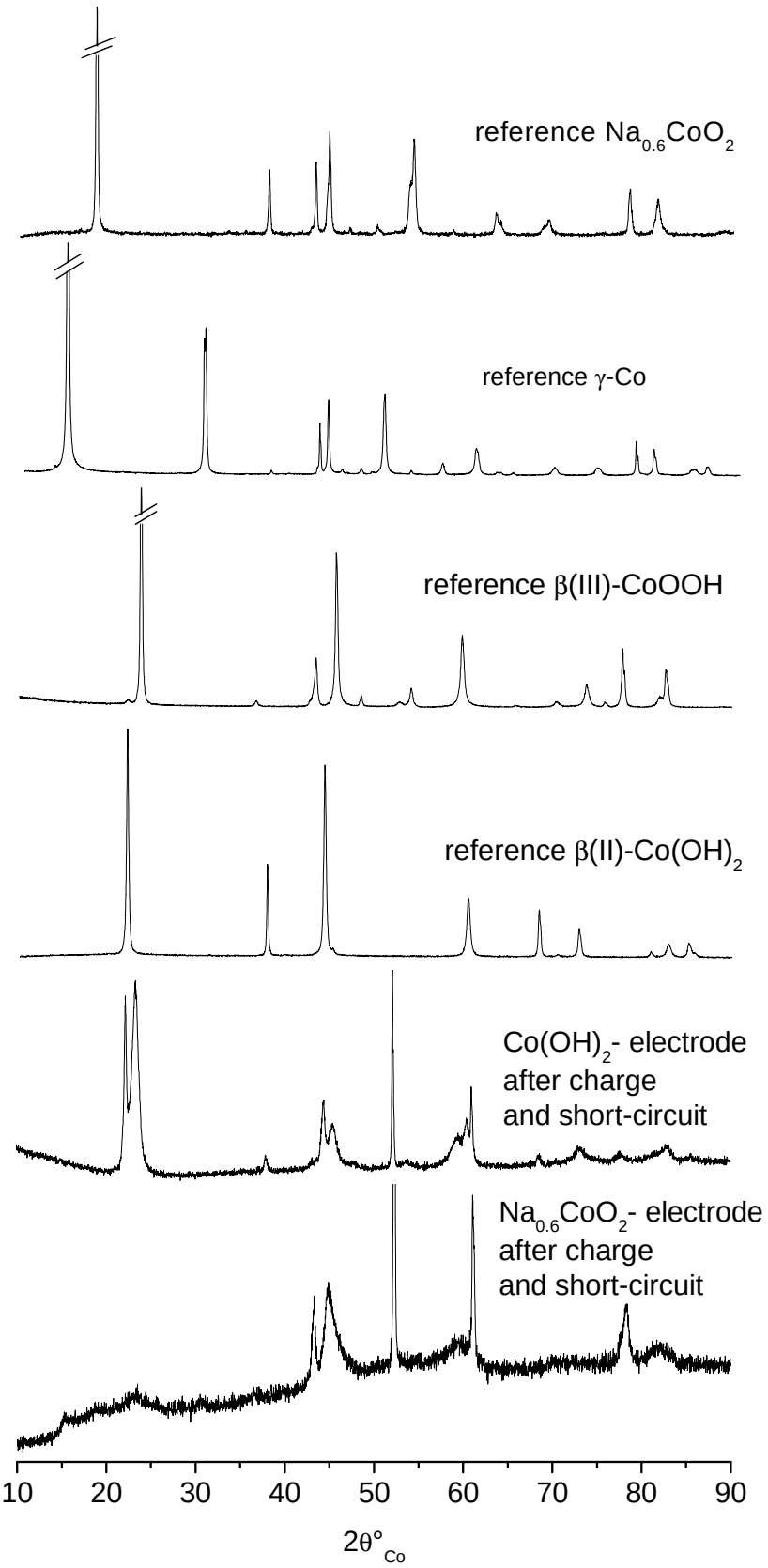


Figure III-21 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'électrodes à base de $Na_{0,6}CoO_2$ et de $Co(OH)_2$ chargées puis soumises à un test de court-circuit.

III-3.4 EN RESUME

Sans additif conducteur, seulement 40% de la matière active participent à l'échange électronique. A l'issue du test de court-circuit, l'accumulateur observe une augmentation de capacité importante. Ce comportement pourrait être attribué à la réduction de γ-Ni, formée par surcharge, en α–Ni, qui passerait en solution pour former β(II)-$Ni(OH)_2$, lequel reprécipiterait de manière plus uniforme autour du collecteur de courant, conduisant ainsi à une augmentation de la quantité de matière active utilisée et donc à une augmentation de la capacité de l'accumulateur. Dès lors qu'un oxyde de cobalt est ajouté comme additif conducteur, 90 à 100% de la matière active sont utilisés. Que ce soit avec $Na_{0,6}CoO_2$ ou les phases γ-Co dérivées, les accumulateurs présentent un comportement semblable. Au cours d'une décharge profonde, ces phases ne sont pas réduites sous la forme β(III)-Co, (puis β(II)-$Co(OH)_2$). L'additif peut se réduire partiellement en une phase interstratifiée, qui est néanmoins réoxydée en γ-Co à la charge suivante. Ainsi, l'intégrité du réseau conducteur est conservé, contrairement à ce qui se produit avec la phase H_xCoO_2 formée à partir de l'additif de référence $Co(OH)_2$.

III-4 Influence des ions lithium et sodium de l'électrolyte sur les performances de l'additif

III-4.1 INTRODUCTION

Les travaux présentés précédemment ont notamment permis de mettre en avant le très bon comportement en cyclage de la phase métallique $Na_{0.6}CoO_2$ lorsqu'elle est utilisée comme additif conducteur à l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ dans l'électrolyte KOH. Une solution concentrée de potasse est employée usuellement comme électrolyte pour ses propriétés de conductivité ionique et son faible prix, mais d'autres composantes telles que la lithine et la soude sont aussi habituellement ajoutées dans le but d'augmenter le potentiel d'oxydation de l'électrolyte[20, 32]. L'électrolyte industriel, dit ternaire, est donc généralement composé d'une solution concentrée majoritaire en KOH contenant de faibles concentrations en NaOH et LiOH. Un électrolyte concentré majoritaire en NaOH peut aussi être employé dans des conditions spécifiques[33]. Ainsi, cette partie a pour objet d'étudier l'effet de la nature de l'électrolyte sur le comportement de la phase $Na_{0.6}CoO_2$ comme additif conducteur à l'électrode positive de nickel.

III-4.2 RESULTATS DES TESTS ELECTROCHIMIQUES

Les performances de l'additif conducteur $Na_{0,6}CoO_2$ ont été examinées dans différents électrolytes. Ainsi, des électrodes réalisées à base d'une pâte constituée de $Ni(OH)_2$ additionnée de 33% en masse de $Na_{0,6}CoO_2$ sont testées par cyclage galvanostatique au régime de C/5 (charge limitée à 6 heures et décharge limitée au potentiel de 0,9 V par rapport au potentiel du couple $Cd(OH)_2/Cd$) dans les deux électrolytes suivants : une solution NaOH 8M et une solution mixte KOH 8 M, LiOH 0,5 M, NaOH 0,5 M (électrolyte ternaire). La Figure III-22 présente les évolutions du nombre d'électrons échangés par atome de nickel au cours du cyclage des accumulateurs testés dans (a) l'électrolyte ternaire, (b) l'électrolyte NaOH, en comparaison avec (c) l'électrolyte KOH. Les courbes font ressortir l'effet néfaste de l'électrolyte ternaire sur le cyclage de l'électrode de nickel additionnée de $Na_{0,6}CoO_2$. En effet, dans les électrolytes KOH et NaOH, l'addition de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ à hauteur de 33% permet une utilisation de 90 à 95% de la matière active $Ni(OH)_2$, contre seulement 60% dans l'électrolyte ternaire. Les électrodes ont été analysées par diffraction des rayons X à la fin du cyclage à l'état déchargé. Les diagrammes sont réunis à la Figure III-23.

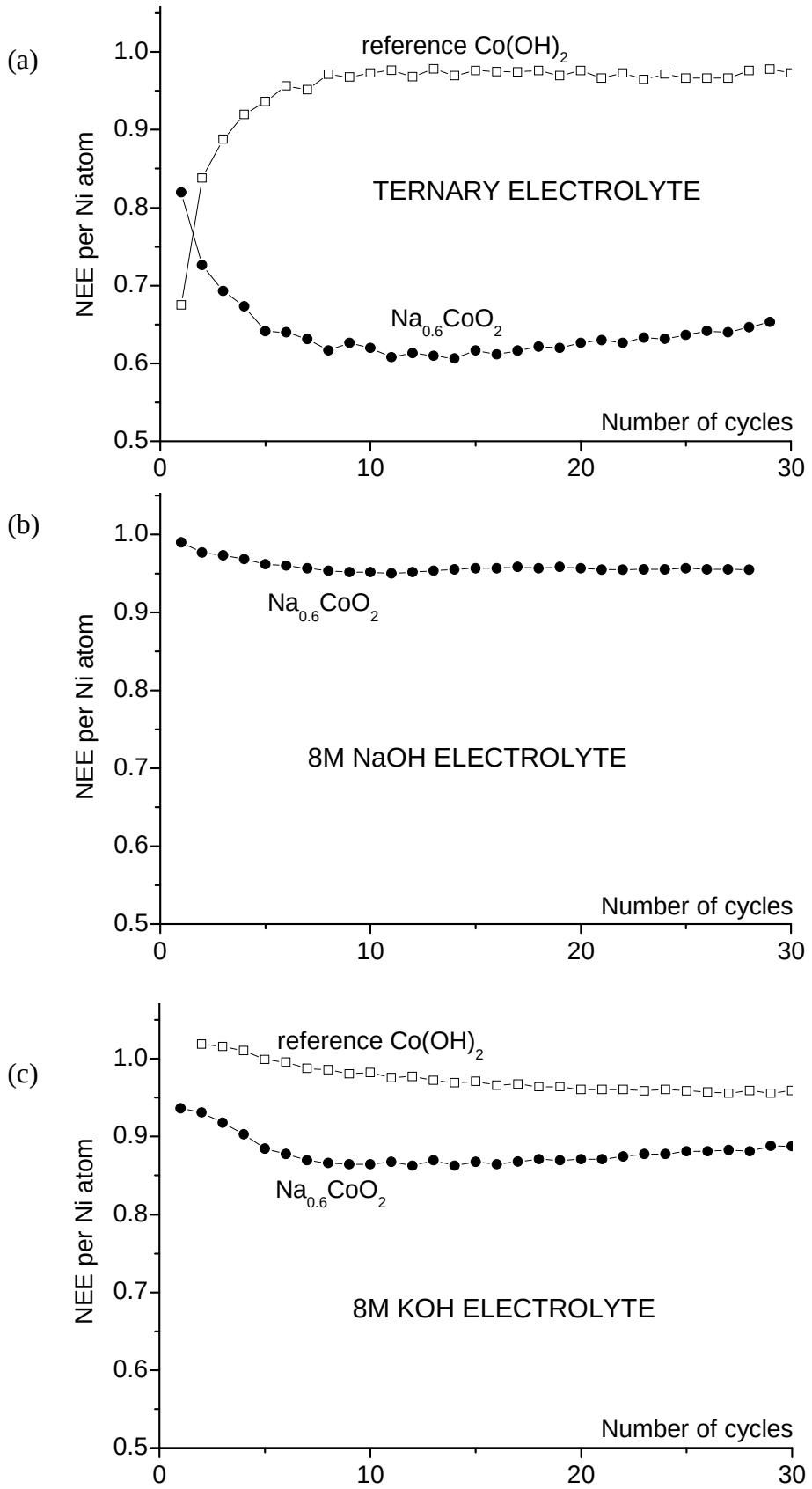


Figure III-22 : Evolution du nombre d'électrons échangés (NEE) par atome de nickel pour des électrodes à base de $Ni(OH)_2$ additionné de 33% de $Co(OH)_2$ ou de 33% $Na_{0,6}CoO_2$ dans (a) l'électrolyte ternaire, (b) l'électrolyte NaOH 8M, en comparaison avec (c) l'électrolyte KOH 8M.

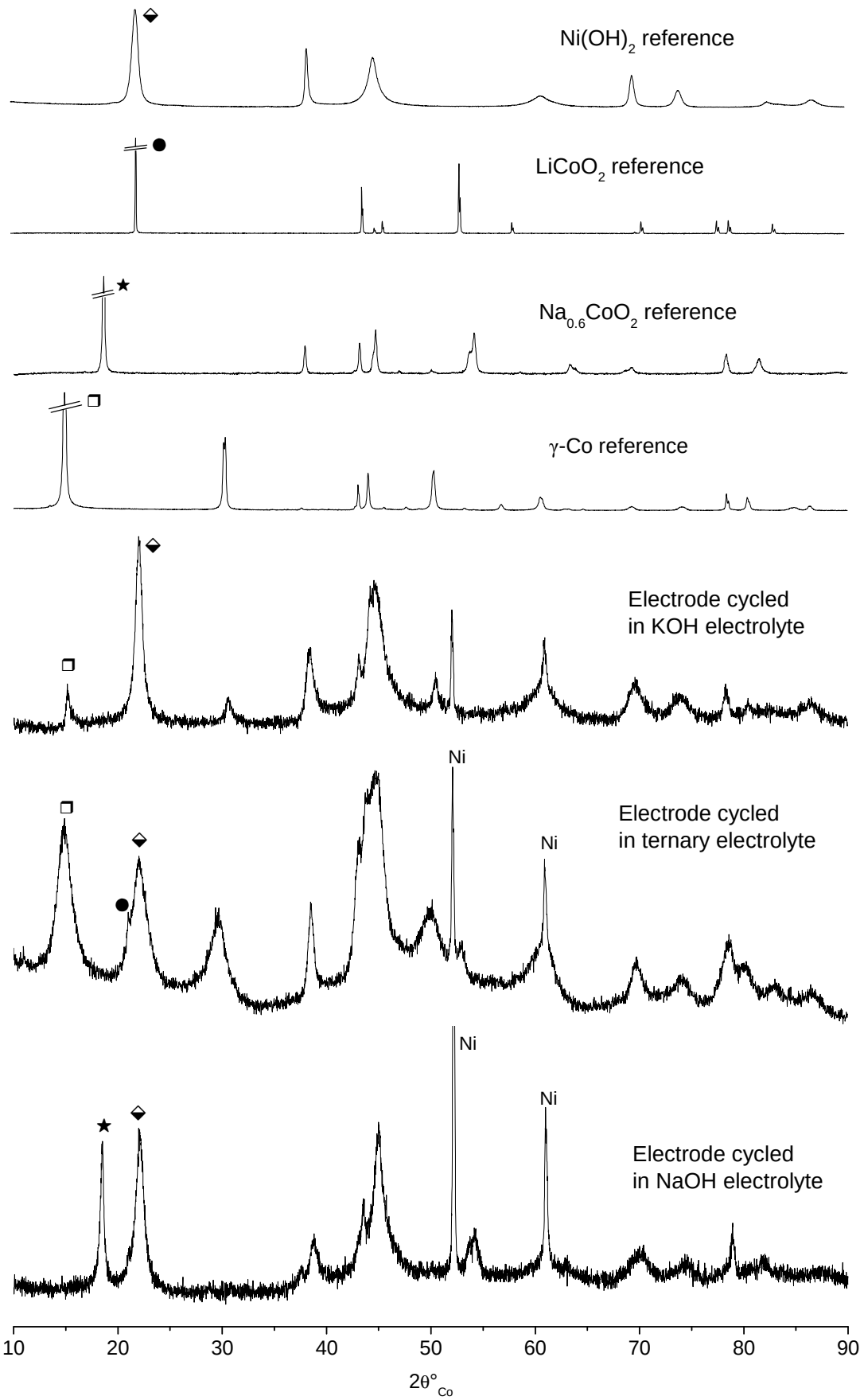


Figure III-23 : Diagrammes de diffraction des rayons X des électrodes à base de $Ni(OH)_2$ additionné de 33% de $Na_{0,6}CoO_2$, cyclées dans les électrolytes ternaire, NaOH et KOH.

Dans l'électrolyte KOH, la phase $Na_{0,6}CoO_2$ est transformée en oxyhydroxyde de cobalt hydraté γ, dont les raies caractéristiques sont présentes sur le diagramme en plus de celles de l'hydroxyde de nickel. Le diagramme de l'électrode cyclée dans l'électrolyte NaOH montre, aux côtés de l'hydroxyde de nickel, la présence d'une phase hexagonale très similaire à la phase $Na_{0,6}CoO_2$ de départ. Ses paramètres de maille ($a_{hex.}$ = 2,821 Å et $c_{hex.}$ = 16,610 Å) sont légèrement différents de ceux de $Na_{0,6}CoO_2$ ($a_{hex.}$ = 2,826 Å et $c_{hex.}$ = 16,525 Å) et correspondent à une phase plus oxydée de type Na_xCoO_2 ($x < 0,6$)[34]. Pour finir, dans l'électrolyte ternaire, trois phases peuvent être indexées : l'hydroxyde de nickel, une phase de type γ et une phase de type O3-$LiCoO_2$ (HT-$LiCoO_2$, cf. paragraphe I.1.1.5). La phase γ peut provenir soit de la phase au cobalt par oxydation de $Na_{0,6}CoO_2$, ainsi que cela a été observé dans l'électrolyte KOH, soit de la phase au nickel par surcharge de l'hydroxyde ; néanmoins, les résultats présentés par la suite permettront clairement de conclure à la présence d'une phase γ-Co.

Ainsi, selon les ions alcalins présents dans l'électrolyte, le comportement électrochimique de l'additif conducteur $Na_{0,6}CoO_2$ apparaît être complètement différent. Le rôle des ions lithium, présents dans l'électrolyte ternaire, semble être défavorable et doit être examiné. Afin d'expliquer ces différences de comportement et de dissocier l'effet intrinsèque de l'électrolyte de celui du cyclage rédox, des tests de stabilité des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co ont été réalisés dans différentes solutions.

III-4.3 STABILITE CHIMIQUE DES PHASES $Na_{0,6}CoO_2$ ET γ-CO DANS LES ELECTROLYTES KOH, LIOH, NAOH ET TERNAIRE

Des tests de vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co ont été effectués dans les solutions NOaH 8 M, LiOH 1 M, LiOH 2,5 M et Li saturée à température ambiante (~5M) et dans l'électrolyte ternaire (KOH 8 M, NaOH 0,5 M, LiOH 0,5 M). La poudre, préalablement « emprisonnée » par simple pression mécanique entre deux morceaux de mousse de nickel, est laissée sous une légère agitation dans un bécher de solution pendant un temps défini, rincée à l'eau désionisée puis séchée à l'étude à 60 °C pendant une nuit. L'évolution a été suivie par prélèvements successifs de la poudre à des durées de vieillissement variables de 3 jours à 2 mois selon les cas. A chaque étape du vieillissement, le matériau est caractérisé par diffraction des rayons X et analyse chimique. Le cas particulier du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans LiOH a été suivi par diffraction des rayons X in situ avec des temps échelonnés de 5 minutes

à 3 heures. Notons que les volumes de solutions utilisés apportent systématiquement un excès d'ions alcalins nécessaires à un éventuel échange au sein du matériau.

Rappelons que les tests de vieillissement des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co, obtenue par oxydation chimique de $Na_{0,6}CoO_2$, dans l'électrolyte KOH 8 M ont été décrits au paragraphe III-2.4. L'étude a montré une transformation spontanée de $Na_{0,6}CoO_2$ en un mélange de phases γ-Co et β(III)-Co, via la formation d'une phase intermédiaire interstratifiée. L'évolution de la microstructure témoigne que la transformation se produit à l'état solide grâce à un échange topotactique des ions alcalins et des molécules d'eau au sein de l'espace interfeuillet. La phase γ-Co n'est pratiquement pas modifiée ; seule une très légère modification du rapport Na/K a été observée.

III-1.1.1 Tests de vieillissement dans NaOH

La phase $Na_{0,6}CoO_2$ a subi un vieillissement pendant une durée totale de deux mois dans une solution de NaOH 8 M. Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux prélevés à 3 jours et deux mois sont présentés à la Figure III-24, tandis que les paramètres de maille correspondants et les rapports atomiques Na/Co sont reportés au Tableau III-7. L'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X souligne une stabilité de la structure dans l'électrolyte NaOH. Une légère désintercalation des ions sodium se produit au vu de la décroissance du rapport atomique sodium/cobalt de 0,60 à 0,4 - 0,45. Les variations observées par les paramètres de maille, corrélées avec celles du rapport Na/Co, suggèrent qu'une faible oxydation du matériau a lieu. En effet, une légère réaction redox peut avoir lieu avec l'électrolyte afin d'équilibrer les potentiels redox. Notons que les raies de surstructure observables sur le diagramme X de la phase initiale (paragraphe I-1.1.4), dues à un agencement ordonné des ions sodium dans la structure, disparaissent au cours de la désintercalation des ions sodium et ne sont, par conséquent, plus visibles sur les diagrammes X des matériaux vieillis.

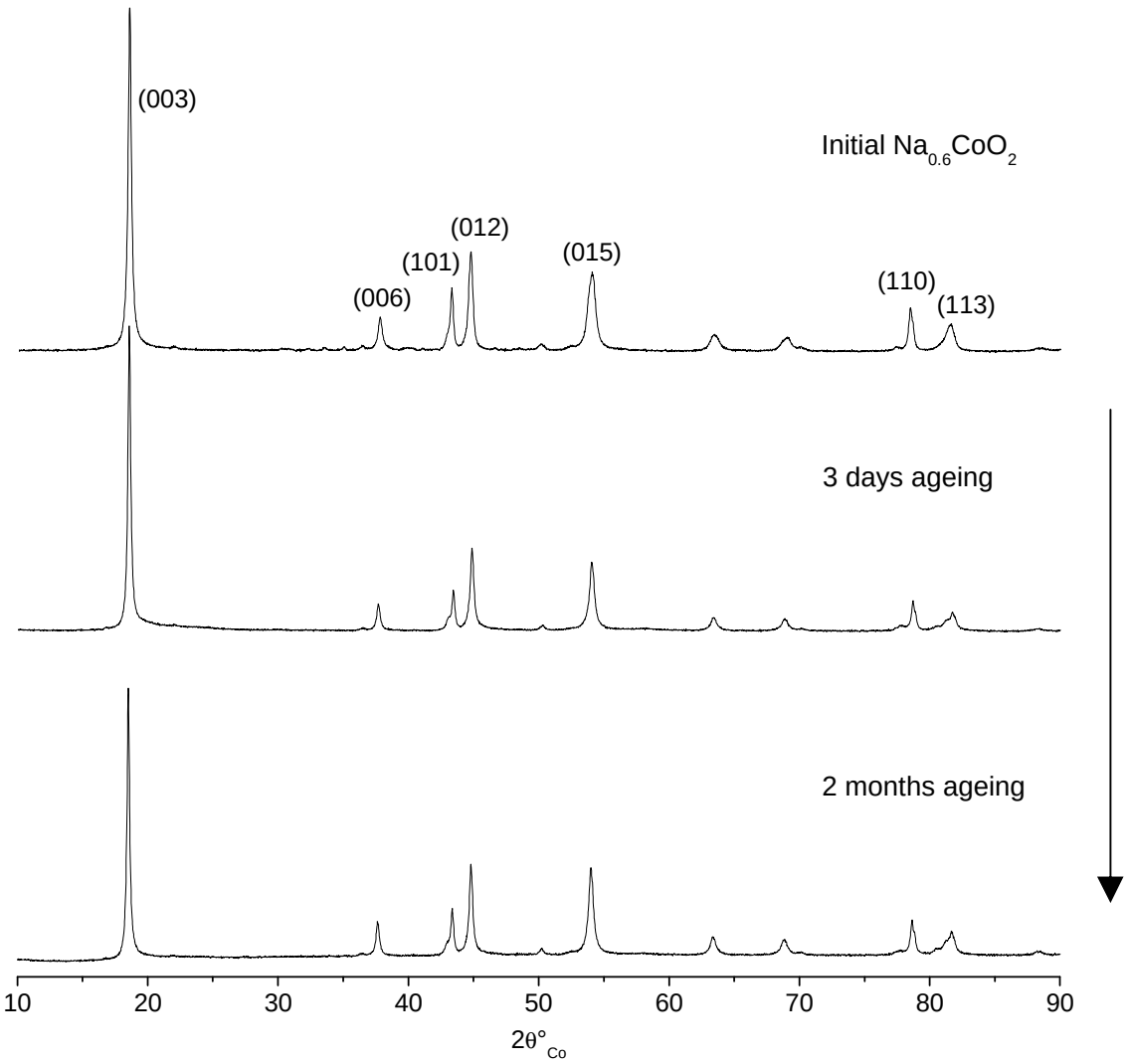


Figure III-24 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux issus du vieillissement de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ dans une solution de NaOH 8 M pendant 3 jours et 2 mois.

	Na/Co	$a_{hex.}$ [Å]	$c_{hex.}$ [Å]
Initial phase	0.60	2.826	16.525
3 days	0.40	2.820	16.600
2 months	0.45	2.821	16.598

Tableau III-7 : Valeurs du rapport atomique Na/Co et évolution des paramètres de maille hexagonaux des matériaux issus du vieillissement de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ dans une solution de NaOH 8 M.

III-1.1.2 Tests de vieillissement dans LiOH

La phase $Na_{0,6}CoO_2$ a été vieillie dans une solution de LiOH saturée (~5 M). Le diagramme de diffraction du matériau après 18 heures de vieillissement est présenté à la Figure III-25. Les résultats montrent clairement que la phase $Na_{0,6}CoO_2$ se transforme rapidement en une phase de type $LiCoO_2$ qui présente les paramètres de maille $a_{hex.}$ = 2,817 Å et $c_{hex.}$ = 14,064 Å. Avec un rapport $c_{hex.}/a_{hex.}$ égal à 4,99, elle correspond à la variété HT-$LiCoO_2$ (empilement O3)[35-37], et non à une forme NaCl dérivée du spinelle avec une maille cubique, pour laquelle le rapport $c_{hex.}/a_{hex.}$ serait de 4,90.

III-4.3.1.1. Analyse par DRX in situ du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ La transition P3 → O3

En raison de la rapidité de la réaction, les modifications structurales de la phase ont été suivies par diffraction des rayons X in situ, sur un diffractomètre INEL. Equipé d'un détecteur courbe CPS 120, il permet l'acquisition du diagramme simultanément sur toute la gamme angulaire choisie. De plus, l'utilisation d'un système de miroirs de Göbels augmente le flux de rayons X. Ces deux spécificités permettent d'obtenir des diagrammes avec une bonne résolution en un temps d'acquisition très court. Les données de diffraction sont collectées sur une période de cinq minutes par diagramme. Le porte-échantillon, développé antérieurement au laboratoire, possède une cavité réservoir pour la solution en dessous du plan de référence. Ainsi, dès l'addition d'électrolyte, les diagrammes sont enregistrés successivement sans intervalle de temps libre, pendant une durée totale d'environ trois heures. Dans le but de ralentir la transformation de la phase initiale, des concentrations de 2,5 M et 1 M ont également été utilisées.

La Figure III-26 présente une sélection des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus au cours du vieillissement de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ dans trois solutions de LiOH pour des durées de vieillissement croissantes. Même si la dilution de la solution de LiOH permet de ralentir la transformation, la réaction reste très rapide. Dans la lithine saturée, la phase $LiCoO_2$ est présente majoritairement dès les cinq premières minutes d'imprégnation et la transformation est complète après seulement 30 minutes.

En première approximation, pour la phase $LiCoO_2$ aussi bien que pour $Na_{0,6}CoO_2$, la largeur à mi-hauteur (FWHM : full-width at half-maximum) des raies de diffraction (00ℓ) est directement reliée à la longueur de cohérence perpendiculairement aux feuillets et permet d'estimer la taille moyenne des domaines monocristallins. Pour la phase initiale $Na_{0,6}CoO_2$, la

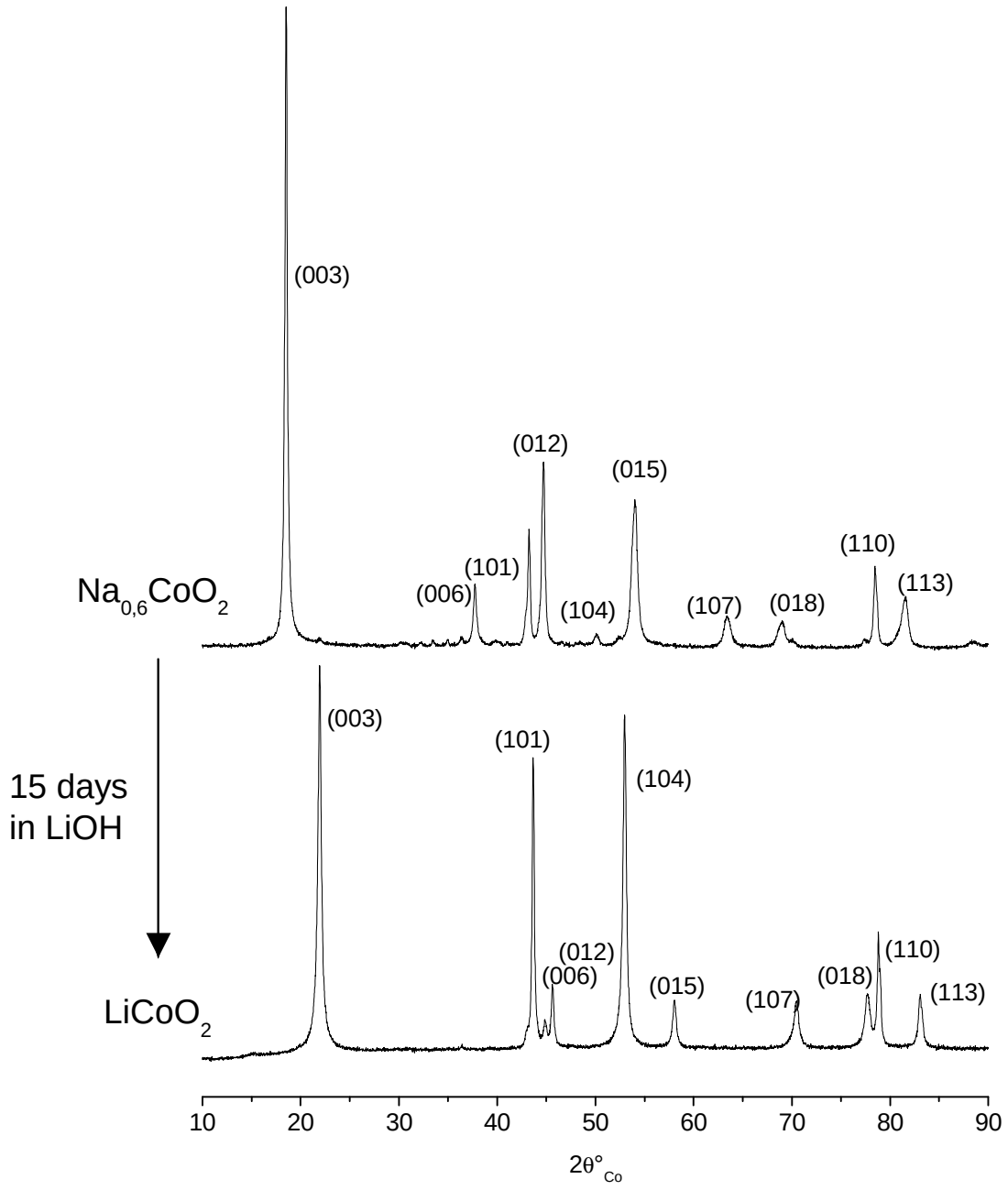


Figure III-25 : Diagramme de diffraction des rayons X de la phase $LiCoO_2$ formée par vieillissement de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ pendant 15 jours dans une solution de lithine saturée

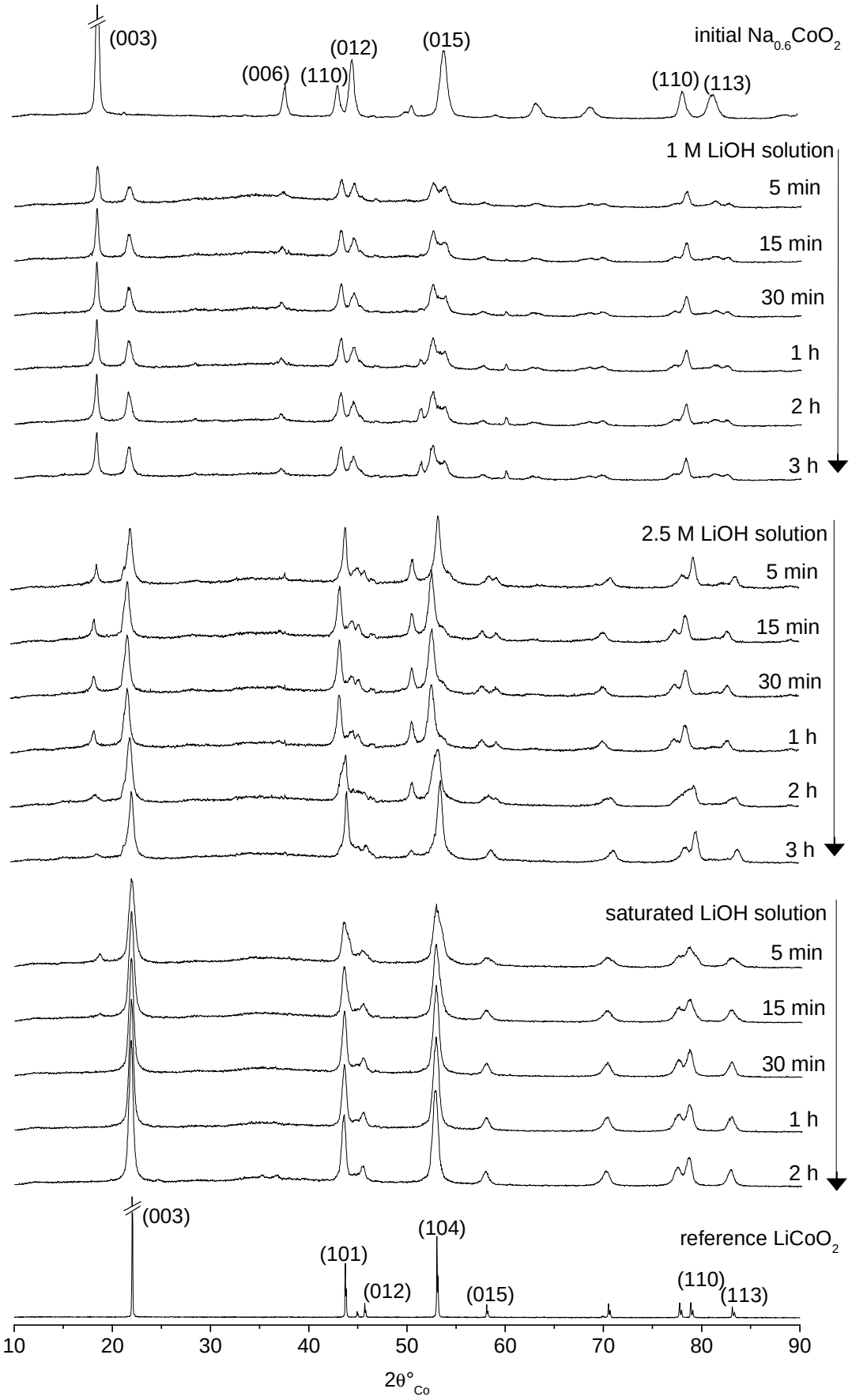


Figure III-26 : Evolution in situ des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés au cours du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans les solutions LiOH 1 M, 2,5 M et saturée.

longueur de cohérence selon l'axe c est égale à 400 Å, correspondant à 70 feuillets. Après 5 minutes de vieillissement dans LiOH 1 M, les longueurs de cohérence pour les phases $Na_{0,6}CoO_2$ et $LiCoO_2$ en présence sont respectivement 300 et 180 Å (correspondant à respectivement 50 et 35 feuillets). Après 3 heures de vieillissement dans la lithine saturée, quand la phase $Na_{0,6}CoO_2$ a totalement disparu, la longueur de cohérence pour $LiCoO_2$ est 250 Å (50 feuillets). Ces valeurs suggèrent que l'épaisseur des domaines croît très rapidement avec un faible nombre de défauts d'empilements.

$Na_{0,6}CoO_2$ présente une structure P3 avec un empilement oxygéné AB BC CA. Les ions sodium occupent des prismes triangulaires qui partagent une face d'un côté et trois arêtes de l'autre avec les octaèdres CoO_6 des feuillets[1]. La phase $LiCoO_2$, quant à elle, présente une structure O3 dans laquelle l'empilement oxygéné est de type AB CA BC, les ions lithium et cobalt étant localisés dans des octaèdres liés par des arêtes. La transition P3 → O3 mise en jeu lors de la transformation de $Na_{0,6}CoO_2$ en $LiCoO_2$ résulte d'un échange ionique Na/Li. Le mécanisme implique des glissements de feuillets dans la structure. Un moyen de décrire facilement ces structures lamellaires et leur empilement de polyèdres est de considérer la projection selon le plan (110). Dans cette section, les octaèdres sont représentés par des parallélogrammes et les prismes triangulaires par des rectangles. La Figure III-27 donne les représentations des empilements P3 et O3 selon cette section. La transition P3 → O3 est comparable à la transition P2 → O2 étudiée successivement par Braconnier *et al.*, Carlier *et al.* puis plus en détail par Tournadre *et al*[38, 39]. La force motrice de ces transitions est la formation d'un environnement octaédrique pour les ions lithium, qui sont trop petits pour être stabilisés en environnement prismatique[40]. Ainsi, l'échange des ions sodium en site prismatique par des ions lithium entraîne une première translation d'un premier feuillet CoO_2 selon l'un des deux vecteurs possibles (2/3, 1/3, 0) ou (1/3, 2/3, 0). Les Figures III-28a et III-28b illustrent l'exemple de la translation BC → CA. Celle-ci implique la formation d'octaèdres qui partagent des faces avec les feuillets CoO_2, marqués en gras sur la Figure III-28c. Le feuillet suivant doit alors translater dans la direction opposée à la première (CA → BC) pour permettre la formation d'octaèdres partageant des arêtes, conduisant à une stabilisation du matériau. Dès lors, l'empilement de 3 feuillets de la phase O3 est formé (Figure III-28c). Le mécanisme d'échange apparaît ainsi être très coopératif : quand un premier feuillet a glissé, le suivant semble glisser juste après, menant à une croissance rapide d'un domaine O3 (par rapport à la vitesse de nucléation).

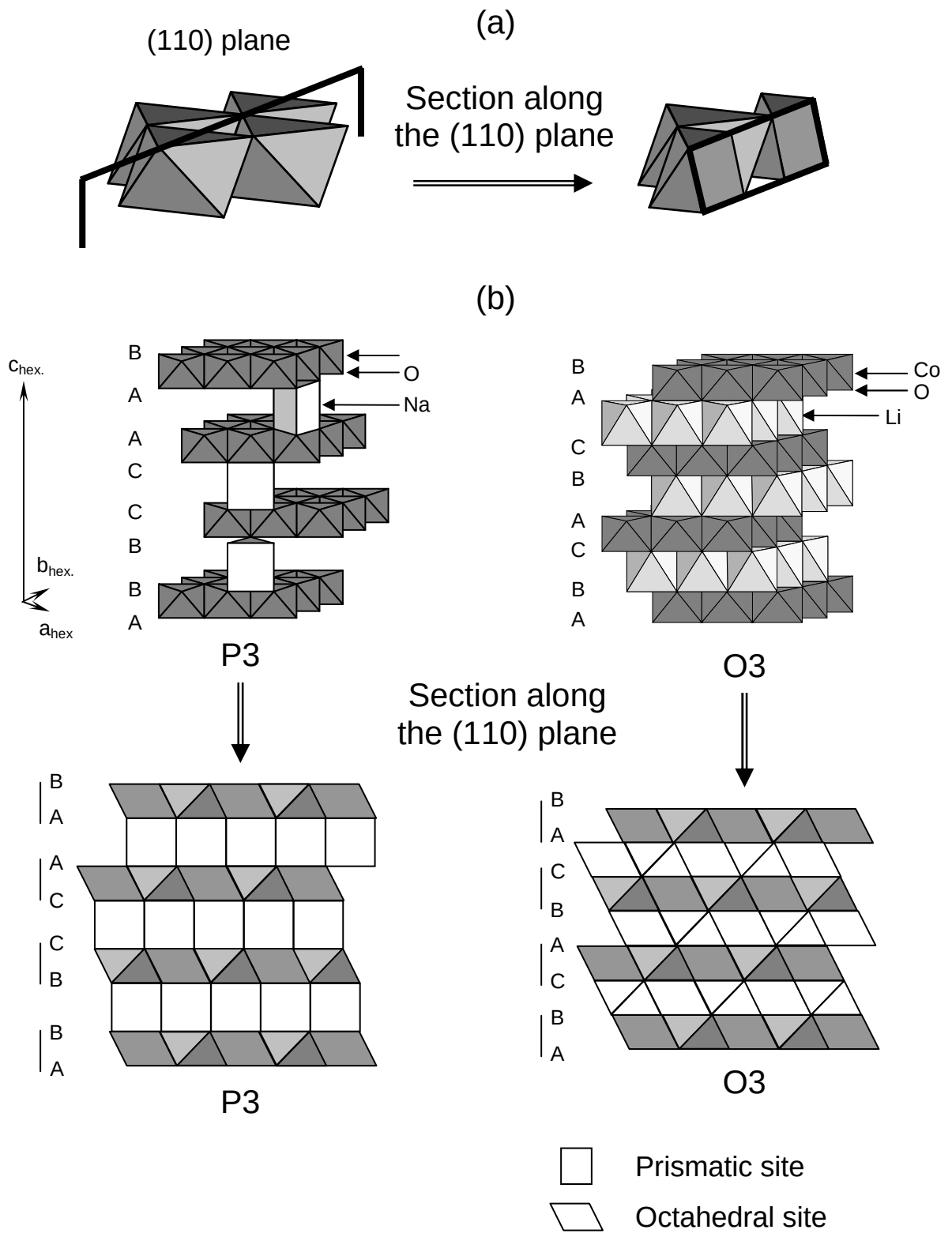


Figure III-27 : **(a) Section d'un feuillet CoO_2 selon le plan (110),**
(b) Représentation schématique en perspective 3D et en 2D des structures de type P3-$Na_{0.6}CoO_2$ et O3-$LiCoO_2$ selon la direction (110).

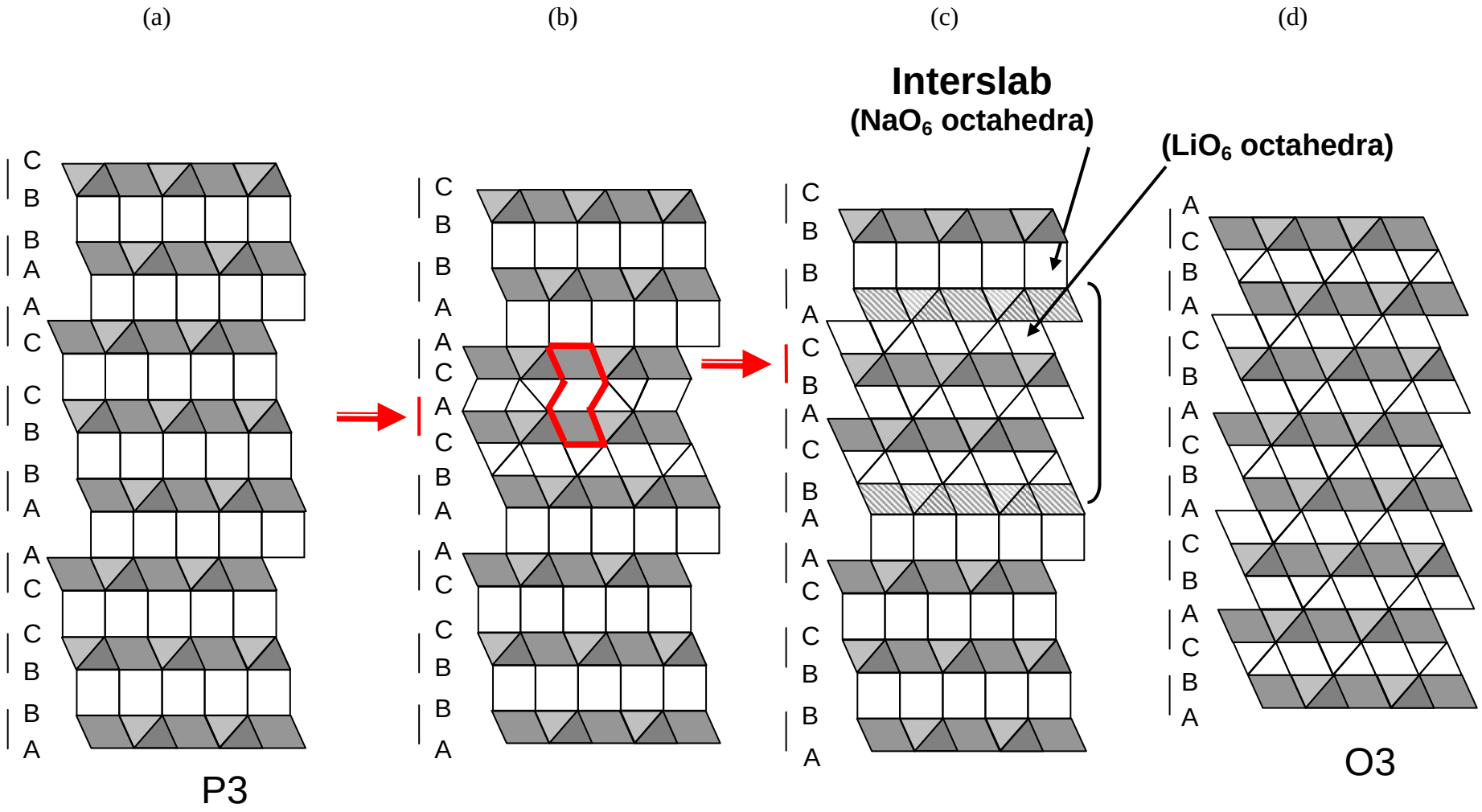


Figure III-28 : Représentation schématique selon la direction (110) des glissements de feuillets impliqués dans la transition P3 → O3.

La transition $Na_{0,6}CoO_2 \rightarrow LiCoO_2$ implique une réduction des ions Co^{4+} de la phase initiale par oxydation de l'eau de la solution alcaline : $2\ Co^{4+} + OH^- \rightarrow 2\ Co^{3+} + H_2O + ½\ O_2$. Ainsi, l'échange des ions alcalins entraîne une diminution de la distance Co-Co et une contraction de la maille. Après le glissement des deux premiers feuillets, les deux feuillets situés aux extrémités du domaine O3, représentés en hachurés sur la Figure III-28c, qui sont entourés d'une couche d'ions lithium d'un côté et d'une couche d'ions sodium de l'autre, sont déstabilisés en raison des contraintes induites par les différentes distances Co-Co. Par conséquent, afin de stabiliser localement la structure, le domaine O3 croît par glissement coopératif des feuillets pour former la phase $LiCoO_2$.

III-4.3.1.2. Influence du vieillissement dans LiOH sur la conductivité du matériau

Comme la conductivité électronique des phases Li_xCoO_2 est très sensible à la stœchiométrie en lithium[41] (paragraphe II-3.3.1), l'exact rapport atomique Li/Co dans la phase $LiCoO_2$ formée par réaction échange à partir de $Na_{0,6}CoO_2$ doit être vérifié. L'analyse par RMN du ^7Li du matériau, qui permet de détecter la présence d'espèces paramagnétiques telles que les ions Co^{4+}, a été utilisée. Cette étude a été menée en étroite collaboration avec M. Ménétrier et E. Beckaert au sein de notre groupe.

Le spectre RMN du ^7Li du matériau $LiCoO_2$ obtenu par vieillissement pendant 15 jours de $Na_{0,6}CoO_2$ dans une solution de lithine concentrée est présenté à la Figure III-29. Deux signaux à -0,5 ppm et 30 ppm sont observés. Même si le faible signal à 30 ppm n'a pas pu être identifié, le signal intense à -0,5 ppm est clairement attribué à une phase de la solution solide riche en lithium Li_xCoO_2 avec $0,94 \leq x \leq 1,0$ [42]. Avec un temps de relaxation inférieur à 300 ms, la phase stœchiométrique $Li_{1,0}CoO_2$ peut être exclue.

Une mesure de conductivité a été réalisée sur le même matériau. La courbe peut être comparée à celle de la phase initiale $Na_{0,6}CoO_2$ à la Figure III-30. $Na_{0,6}CoO_2$ présente un comportement métallique expliqué par une délocalisation électronique dans les feuillets de cobalt possible grâce à la présence des ions Co^{4+} et d'une distance Co-Co courte[34]. La phase obtenue après vieillissement de 15 jours dans LiOH présente un comportement semi-conducteur, en accord avec la phase Li_xCoO_2 ($0,94 \leq x < 1,0$) déduite de l'analyse RMN.

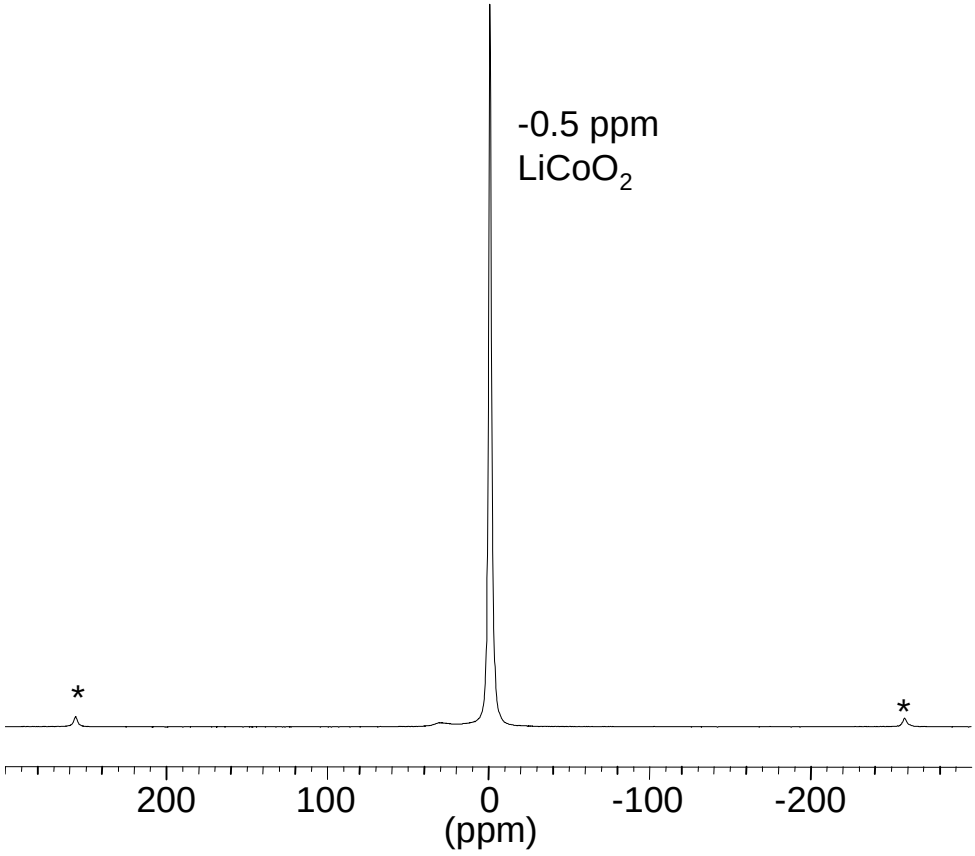


Figure III-29 : Spectre de RMN du ^{7}Li de la phase $LiCoO_2$ obtenue par vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans une solution de lithine (* = bandes de rotation)

.

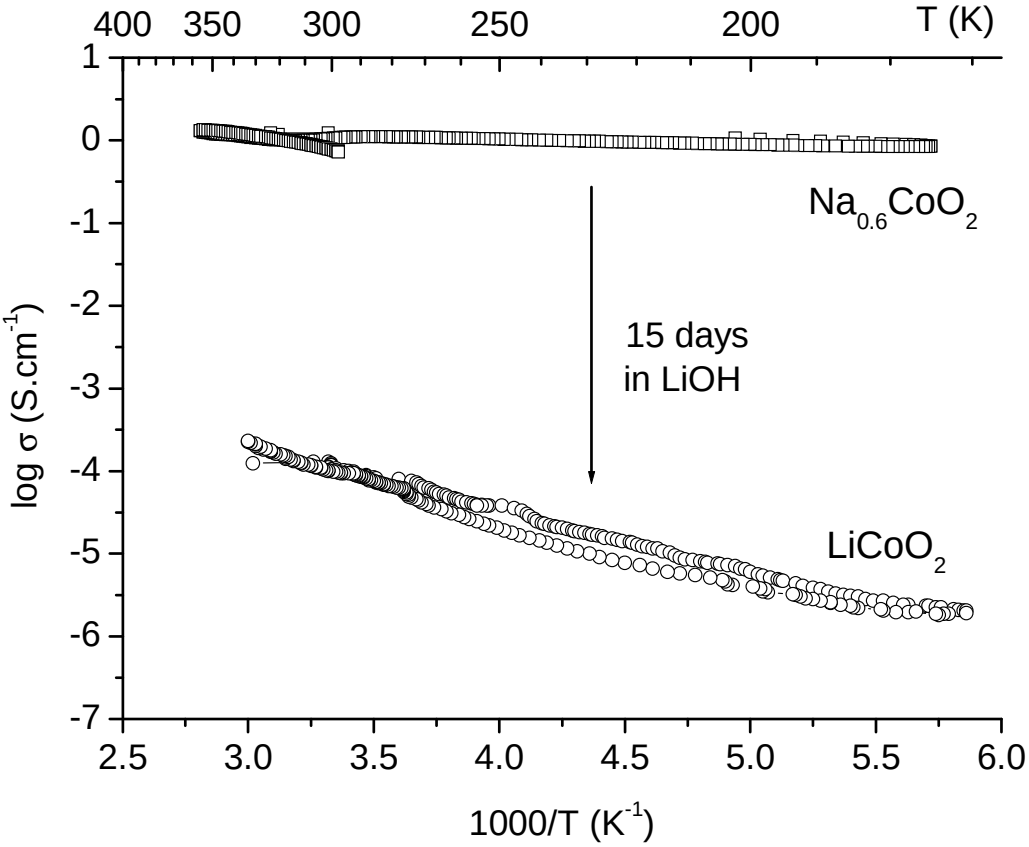


Figure III-30 : Courbes de conductivité électronique de la phase initiale $Na_{0,6}CoO_2$ et de la phase $LiCoO_2$ obtenue par vieillissement dans une solution de lithine

III-4.3.1.3. Test de vieillissement de γ-Co dans la solution LiOH

La phase γ-Co obtenue à partir de l'oxydation chimique de $Na_{0,6}CoO_2$ présente comme la phase précurseur une structure P3. Son évolution dans la lithine a également été étudiée. Des diagrammes de diffraction des rayons X du matériau ont été enregistrés au cours de son vieillissement pendant 18 heures à 1 mois dans une solution saturée ; les diagrammes sont présentés à la Figure III-31. Une phase de type O3-$LiCoO_2$ est présente au bout de quelques heures et croît avec le temps aux dépens de γ-Co, ainsi que le montre l'augmentation du rapport des intensités des raies de diffraction (003) de $LiCoO_2$ et γ-Co. En conséquence, la phase γ-Co suit la même évolution que la phase $Na_{0,6}CoO_2$, avec néanmoins une cinétique plus lente. Alors que 30 minutes sont suffisantes pour aboutir à la disparition complète de $Na_{0,6}CoO_2$, une quantité importante de γ-Co reste présente après un mois de vieillissement dans la lithine saturée. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette cinétique réactionnelle plus lente. Premièrement, les molécules d'eau dans l'espace interfeuillet de γ-Co sont plus volumineuses que les ions sodium et doivent être plus difficiles à ôter, ralentissant la substitution par le lithium. Deuxièmement, les variations de paramètres de maille résultant de la transition P3 → O3 sont beaucoup plus grandes entre γ-Co et $LiCoO_2$ qu'entre $Na_{0,6}CoO_2$ et $LiCoO_2$, donc l'échange sodium/lithium implique des contraintes plus élevées au sein de la structure.

III-1.1.3 Tests de vieillissement dans l'électrolyte ternaire

L'évolution du diagramme de diffraction des rayons X au cours du vieillissement dans l'électrolyte ternaire de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ est présenté à la Figure III-32. Une transformation de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ en γ-Co et $LiCoO_2$ est observée. Un tel phénomène peut être expliqué sur la base des résultats des tests de vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans les composantes séparées de l'électrolyte. En effet, $Na_{0,6}CoO_2$ tend à être oxydé et hydraté en γ-Co dans la composante KOH, alors qu'il est très rapidement transformé en $LiCoO_2$ dans la composante LiOH. Ainsi dans l'électrolyte ternaire, une compétition entre les ions potassium et lithium peut être attendue. L'évolution des diagrammes au cours du temps montre que la phase γ–Co tend à disparaître pour laisser place à la phase $LiCoO_2$. Les ions lithium de la solution sont progressivement absorbés par le matériau, ainsi que cela a été observé au cours des tests de vieillissement dans la lithine pure.

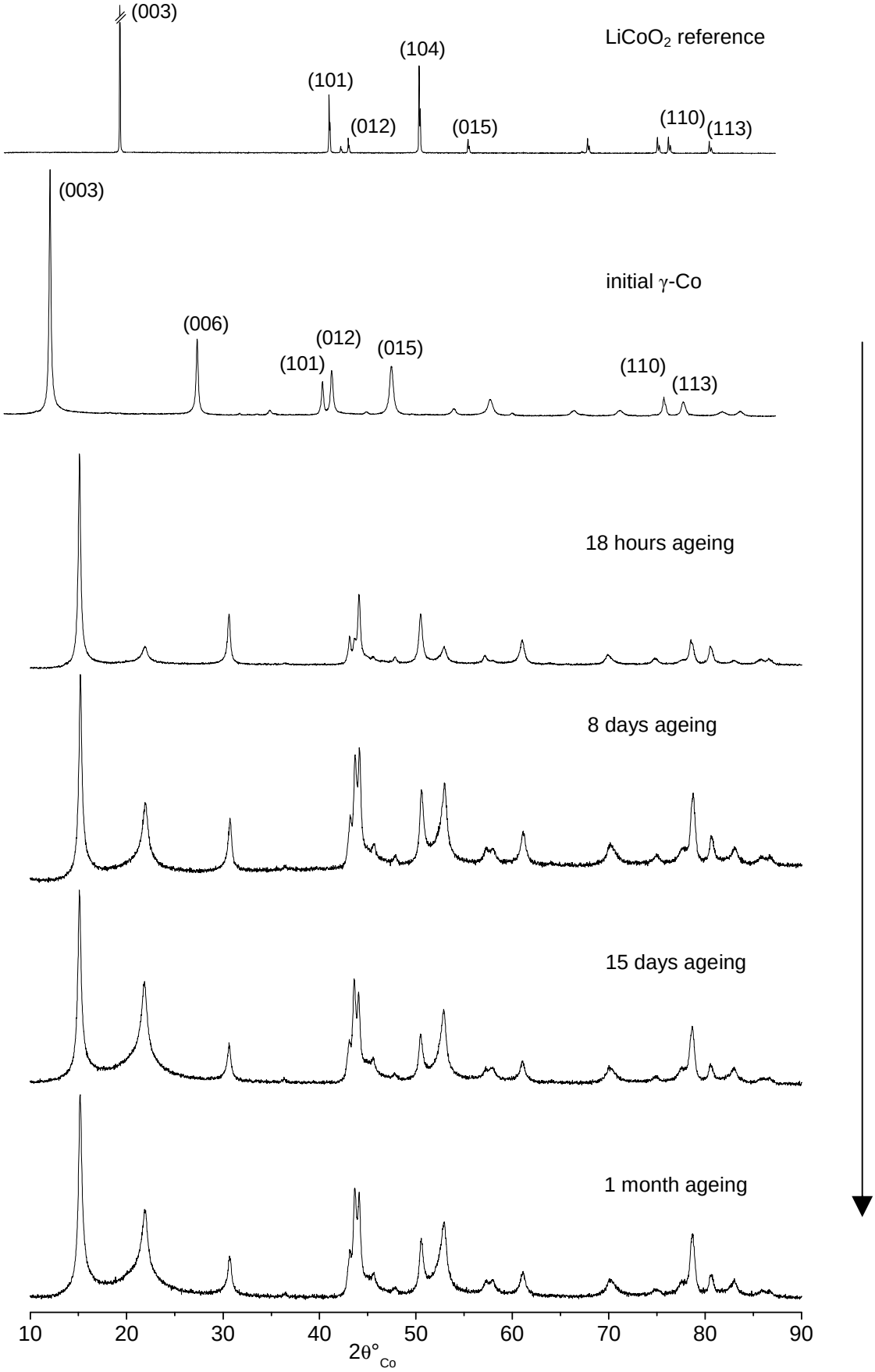


Figure III-31 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X au cours du vieillissement de γ-Co dans LiOH saturé

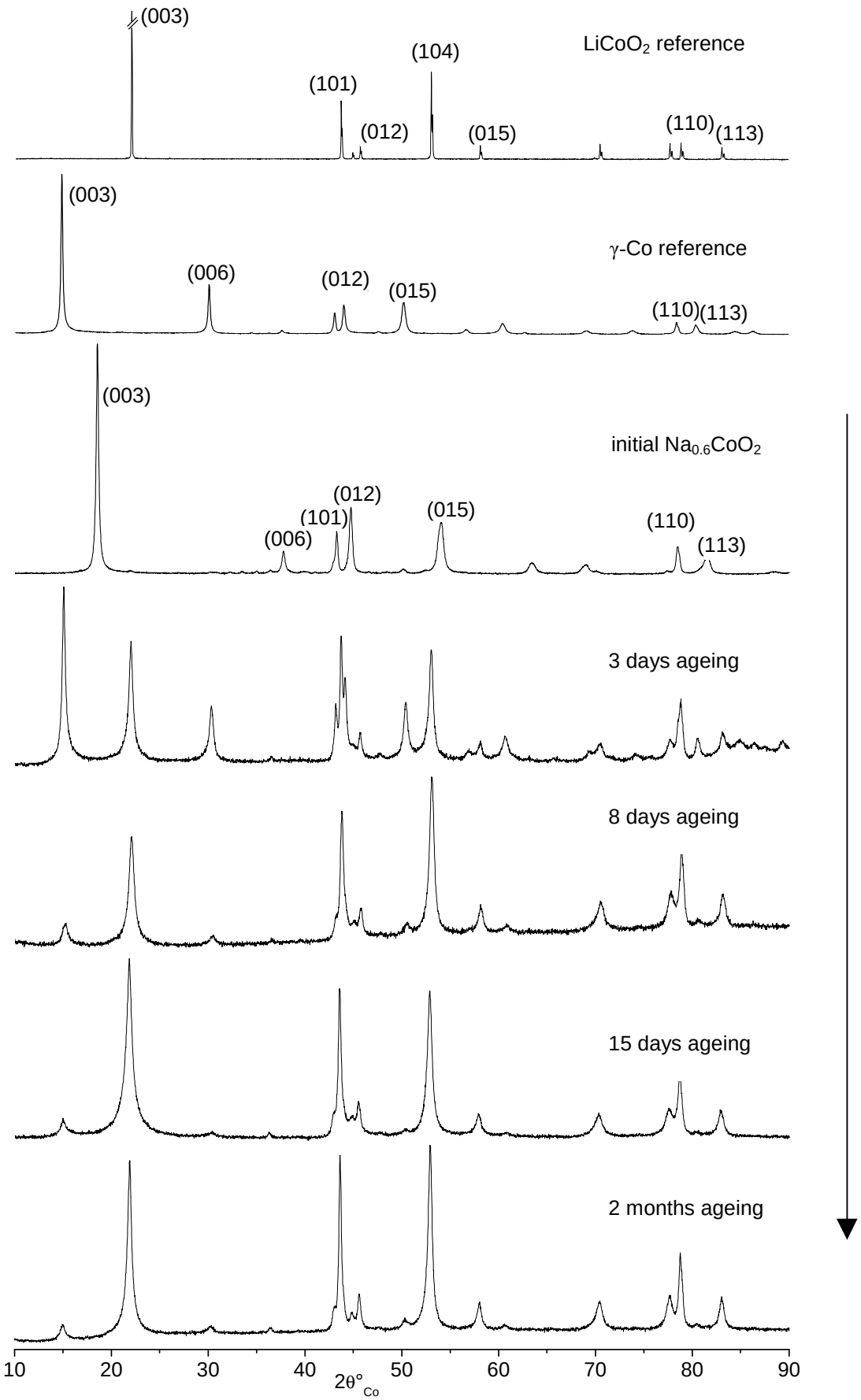


Figure III-32 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X au cours du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans l'électrolyte ternaire

III-4.4 CONCLUSION

Les ions alcalins de l'électrolyte ont une grande influence sur la stabilité des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co. Dans l'électrolyte ternaire, chaque composante (KOH, NaOH et LiOH) joue un rôle différent. La phase $Na_{0,6}CoO_2$ évolue spontanément vers une phase Na_xCoO_2 (x ~ 0,4) dans la soude, vers une phase de type γ-Co dans la potasse et subit une transformation rapide en $LiCoO_2$ dans la lithine. Ces évolutions sont résumées à la Figure III-33. Le lithium présente une affinité d'insertion plus forte pour les phases cobaltites que le potassium ou le sodium. Un phénomène similaire avait été observé dans des phases au nickel par Arai *et al*[43], qui avait établi une affinité d'insertion des ions alcalins dans la phase $Li_{0,1}NiO_2$ selon l'ordre suivant: Li > Na > K. L'analyse par RMN du ^7Li et des mesures de conductivité électronique ont permis de conclure que la phase de type $LiCoO_2$ formée par l'intercalation des ions lithium de l'électrolyte est une phase Li_xCoO_2 ($0,94 \leq x < 1$) qui présente une faible conductivité. Ainsi, dès lors que des ions lithium sont présents dans l'électrolyte, le matériau $Na_{0,6}CoO_2$ employé comme additif à l'hydroxyde de nickel perd son caractère conducteur.

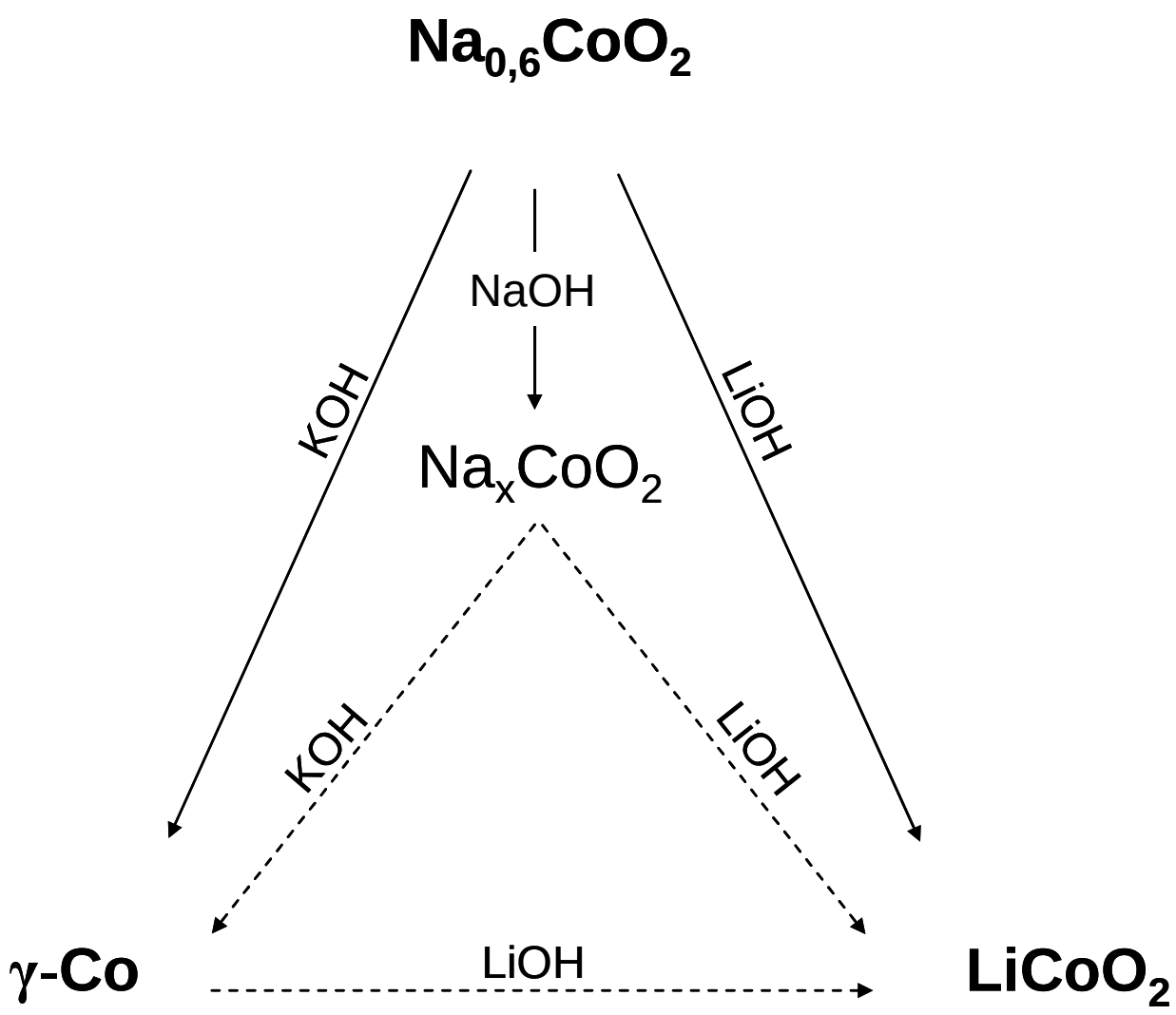


Figure III-33 : Transformations mises en jeu au cours du vieillissement de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ dans l'électrolyte ternaire

III-5 Conclusion

La phase $Na_{0,6}CoO_2$ a été étudiée en vue du remplacement de l'additif conducteur actuel H_xCoO_2 formé à l'issue de la première charge par oxydation de CoOOH ou $Co(OH)_2$. L'objectif de ce travail était d'évaluer la stabilité en cyclage et vis-à-vis d'une décharge profonde de l'additif $Na_{0,6}CoO_2$ et de la phase γ-Co conductrice formée in situ.

La phase $Na_{0,6}CoO_2$ a été dans un premier temps étudiée seule en tant que matière active de l'électrode positive. Une phase de type oxyhydroxyde de cobalt hydratée γ-Co est formée lors de l'oxydation de $Na_{0,6}CoO_2$, qu'elle soit chimique par hydrolyse oxydante ou électrochimique. Une étude par cyclage potentiostatique d'une électrode constituée de la phase $Na_{0,6}CoO_2$, réalisée dans l'électrolyte KOH 5 M, a permis de mettre en évidence la réduction de la phase γ-Co en une phase interstratifiée au potentiel de 0,95 V. La phase interstratifiée est caractérisée par un empilement aléatoire de plans de type γ, dont l'espace interfeuillet est occupé par des ions alcalins et des molécules d'eau, et de plans de type β(III), dont l'espace interfeuillet est occupé par des protons. Cette phase interstratifiée est susceptible de se réduire en une phase de type β(III)-Co au potentiel de 0,71 V. La présence d'ions sodium résiduels dans l'espace interfeuillet semble ralentir la réaction de réduction de la phase γ-Co, si bien qu'elle n'est pas observée lors du cyclage galvanostatique ou du test de court-circuit dans l'électrolyte KOH 8 M d'une électrode constituée de $Ni(OH)_2$ et $Na_{0,6}CoO_2$. D'autre part, la phase $Na_{0,6}CoO_2$ se transforme spontanément dans l'électrolyte KOH, en une phase interstratifiée qui donne lieu ensuite à la formation des phases γ-Co et β(III)-Co, mise en évidence par des tests de vieillissement. Un mécanisme illustrant l'évolution de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ au cours des processus d'oxydation et de réduction a alors été proposé.

Dans un deuxième temps, les performances des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co comme additifs conducteurs à l'hydroxyde de nickel ont été évaluées. Dans le but de tester leur comportement vis-à-vis de stockages longs ou de décharges profondes, les électrodes ont été soumises à un test de court-circuit lors de leurs cyclage. Les résultats confortent le bon comportement soupçonné de ces additifs. En effet, les électrodes additionnées de $Na_{0,6}CoO_2$ ou de γ-Co ne présentent pas de perte de capacité à l'issue du test de court-circuit, contrairement à l'additif conducteur usuel. Au cours d'une décharge profonde, la phase γ-Co formée in situ n'est pas réduite sous la forme β(III)-Co, (puis β(II)-$Co(OH)_2$), en vertue d'une cinétique de réduction plus lente que la phase référente H_xCoO_2. Même si la phase γ-Co peut

se réduire partiellement en une phase interstratifiée, elle est néanmoins reformée par oxydation à la charge suivante. L'intégrité du réseau conducteur est ainsi conservée après une décharge profonde, contrairement à ce qui est observé avec l'additif de référence $Co(OH)_2$.

Pour finir, un effet défavorable des ions lithium sur la conductivité de ce type d'additifs a été mis en évidence. Des tests de vieillissement des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co dans les trois composantes qui constituent l'électrolyte ternaire industriel (KOH, LiOH et NaOH) ont révélé une forte affinité des ions lithium avec le matériau au cobalt. En effet, si des ions lithium sont présents dans l'électrolyte, une phase de type $LiCoO_2$ se forme très rapidement par intercalation des ions sodium dans l'espace interfeuillet de la phase lamellaire. Cette phase s'est révélée être, par analyse par RMN du ^7Li et mesure de conductivité électronique, une phase Li_xCoO_2 ($0,94 \leq x < 1$) qui présente une faible conductivité. Ainsi, dès lors que des ions lithium sont présents dans l'électrolyte, le matériau employé comme additif à l'hydroxyde de nickel peut perdre son caractère conducteur. Néanmoins, à l'échelle industrielle, dans les éléments étanches les quantités d'électrolyte et donc d'ions lithium utilisées sont beaucoup plus faibles que celles employées au laboratoire si bien que ce comportement néfastet n'est pas observé.

Références

1. C. Fouassier; G. Matejka; J. M. Reau; P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **1973,** 6, 532-537.

2. J. Molenda; C. Delmas; P. Hagenmuller, *Solid State Ionics* **1983,** 9/10, 431.

3. J. Molenda; C. Delmas; P. Dordor; A. Stoklosa, *Solid State Ionics* **1983,** 12, 473.

4. C. Delmas; J. J. Braconnier; C. Fouassier; P. Hagenmuller, *Solid State Ionics* **1981,** 3/4, 165.

5. K. Takada; H. Sakurai; E. Takayama Muromachi; F. Izumi; R. A. Dilanian; T. Sasaki, *Nature* **2003,** 422, (6927), 53-55.

6. I. Terasaki; Y. Sasago; K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **1997,** 56, (20), R12685.

7. M. Lee; L. Viciu; L. Li; Y. Wang; M. Foo, L.; S. Watauchi; R. A. Pascal; C. R. J.; N. P. Ong, *Nature Materials* **2006,** 5, 537-540.

8. F. Tronel, Thèse Université Bordeaux I, France, **2003**.

9. F. Kato; F. Tanigawa; Y. Dansui; K. Yuasa, Patent EP 0851516. **1998**.

10. A. Yamawaki; S. Nakahori; T. Hamamatsu; Y. Baba, Patent EP 0757395. **1997**.

11. T. Tanaka; J. Imaizumi; T. Iida, Patent JP2001052695. **2001**.

12. F. Tronel; L. Guerlou-Demourgues; M. Basterreix; C. Delmas, *J. Power Sources* **2006,** 158, (1), 722-729.

13. N. Sac-Epée; M. R. Palacin; B. Beaudoin; A. Delahaye-Vidal; T. Jamin; Y. Chabre; J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **1997,** 144, (11), 3896.

14. F. Barde; M. R. Palacin; B. Beaudoin; A. Delahaye Vidal; J. M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2004,** 16 (2), 299-306.

15. T. Motohashi; E. Naujalis; R. Ueda; K. Isawa; M. Karppinen; H. Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.* **2001,** 79, (10), 1480-1482.

16. M. Butel, Thèse Université Bordeaux I, France, **1998**.

17. Y. Ono; R. Ishikawa; Y. Miyazaki; Y. Ishii; Y. Morlii; T. Kajitani, *J. Solid State Chem.* **2002,** 166, (1), 177-81.

18. L. Viciu; J. W. G. Bos; H. W. Zandbergen; Q. Huang; M. L. Foo; S. Ishiwata; A. P. Ramirez; M. Lee; N. P. Ong; R. J. Cava1, *Phys. Rev. B* **2006**, (73), 174104.

19. M. Butel; L. Gautier; C. Delmas, *Solid State Ionics* **1999,** 122, 271-284.

20. P. Oliva; J. Leonardi; J. F. Laurent; C. Delmas; J. J. Braconnier; M. Figlarz; F. Fievet; A. De Guibert, *J. Power Sources* **1982,** 8, 229.

21. L.Goubault; SAFT, Communication privée

22. J. Laplume, *L'onde électrique* **1955,** 335, 113-125.

23. R. G. Egdell; J. B. Goodenough; A. Hammett; C. C. Naish, *J. Chem. Soc.* **1983,** 79, 983.

24. M. Oshitani; H. Yufu; K. Takashima; S. Tsuji; Y. Matsumaru, *J. Electrochem. Soc.* **1989,** 136, (6), 1590-1593.

25. P. Benson; G. W. D. Briggs; W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta* **1964,** 9, 281-288.

26. V. Pralong; A. Delahaye-Vidal; B. Beaudoin; B. Gérand; J. M. Tarascon, *J. Mater. Chem.* **1999,** 9, 955.

27. V. Pralong; A. Delahaye-Vidal; B. Beaudoin; J. B. Leriche; J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2000,** 147, (4), 1306.

28. V. Pralong; A. Delahaye Vidal; B. Beaudoin; J. B. Leriche; J. Scoyer; J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2000,** 147, (6), 2096-2103.

29. H. Bode; K. Dehmelt; J. Witte, *Electrochim. Acta* **1966,** 11, (8), 1079-1087.

30. D. Singh, *J. Electrochem. Soc.* **1998,** 145, (1), 116-120.

31. A. Delahaye-Vidal; B. Beaudoin; N. Sac-Epée; M. Tekaia-Elhsissen; A. Audemer; M. Figlarz, *Solid State Ionics* **1996,** 84, 239.

32. R. Barnard; C. F. Randell; F. L. Tye, *J. Appl. Electrochem.* **1981,** 11, 517.

33. SAFT, Communication privée

34. J. J. Braconnier; C. Delmas; C. Fouassier; P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* **1980,** 15, 1797.

35. H. J. Orman; P. J. Wiseman, *Acta. Cryst. C* **1984,** 40, (1), 12-14.

36. E. Antolini, *Journal of the European Ceramic Society* **1998,** 18, 1405.

37. E. Antolini, *Solid State Ionics* **2004,** 170, (3-4), 159-171.

38. F. Tournadre; L. Croguennec; I. Saadoune; D. Carlier; Y. Shao-Horn; P. Willmann; C. Delmas, *J. Solid State Chem.* **2004,** 177, 2790–2802.

39. F. Tournadre; L. Croguennec; P. Willmann; C. Delmas, *J. Solid State Chem.* **2004,** 177, 2803–2809.

40. C. Delmas; C. Fouassier; P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* **1976,** 11, 1483.

41. S. Levasseur; M. Ménétrier; E. Suard; C. Delmas, *Solid State Ionics* **2000,** 128, 11.

42. M. Ménétrier; I. Saadoune; S. Levasseur; C. Delmas, *J. Mater. Chem.* **1999,** 9, 1135.

43. H. Arai; M. Tsuda; M. Hayashi; H. Ohtsuka; Y. Sakurai, *Electrochim. Acta* **2005,** 50, 1821-1828.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Afin d'étendre le marché des batteries Ni-MH aux applications de puissance, une optimisation de l'électrode positive s'avère nécessaire. Elle passe par la stabilisation du réseau conducteur, qui a tendance à perdre de son efficacité suite à une décharge profonde de la batterie. La phase conductrice H_xCoO_2 qui constitue ce réseau est en effet réduite en hydroxyde de cobalt, qui se dissout et migre dans l'électrolyte, conduisant à une dégradation du réseau conducteur et une perte significative de la capacité de la batterie. Lors de ce travail de thèse, deux matériaux conducteurs potentiels pour remplacer l'additif conducteur actuel ont été étudiés.

La caractérisation de phases spinelle conductrices de type $H_xLi_yCo_{3-\delta}O_4$, synthétisées par oxydation électrochimique de l'oxyde de cobalt CoO dans des électrolytes divers, a fait l'objet du chapitre II. Ces phases sont formées in situ lors de la formation à chaud des accumulateurs. Isolées et étudiées par F. Tronel, elles présentent des ions lithium, des protons et des lacunes de cobalt dans les deux types de sites (8a et 16d). Ces phases possèdent une conductivité élevée de type métallique due à la présence d'ions Co^{4+} dans les sites octaédriques de la structure spinelle. Une investigation a été menée sur l'influence de l'élimination des ions hydrogène par traitement thermique, sur la structure et les propriétés électroniques d'un tel matériau. Les travaux ont permis de corréler une augmentation de la conductivité électronique du matériau aux les modifications structurales mises en jeu. Le traitement thermique du matériau entraîne une restructuration dont les modifications essentielles peuvent être décrites par trois étapes successives :

(i) l'extraction de protons depuis la structure, sous forme de molécules d'eau ;

(ii) un transfert global des ions cobalt des sites tétraédriques vers les sites octaédriques et par conséquent, la formation d'ions Co^{4+} dans les sites octaédriques;

(iii) l'élimination des ions lithium de la phase spinelle pour former les phases LiOH et $LiCoO_2$ (pour les matériaux contenant des ions lithium).

L'augmentation du rapport Co^{4+}/Co^{3+} dans le réseau octaédrique de la structure spinelle et la diminution du nombre de défauts dans la structure (lacunes de cobalt et protons), qui ont tendance à restreindre la délocalisation électronique, amènent à un accroissement de la conductivité du matériau de trois ordres de grandeur.

Une poursuite de ces travaux est actuellement en cours afin de caractériser au mieux les protons présents au sein de la structure spinelle ; en particulier, une étude par analyses infrarouge et Raman des matériaux a été entreprise afin de caractériser les groupements OH. Ces investigations possèdent un caractère fondamental ; néanmoins, il peut être envisagé d'appliquer un tel traitement thermique sur des phases spinelles au cobalt synthétisées par voie chimique dans le but d'accroître leur conductivité.

Les performances de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ en tant qu'additif conducteur ont été évaluées au chapitre III. La phase $Na_{0,6}CoO_2$ s'oxyde en oxyhydroxyde de cobalt hydraté γ-Co. La stabilité électrochimique de ces matériaux a, dans un premier temps, été évaluée par une étude des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co seules, en tant que matière active. Une étude par cyclage potentiostatique d'une électrode constituée de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ a notamment permis de mettre en évidence la réduction de la phase γ-Co en une phase interstratifiée, qui est caractérisée par un empilement aléatoire de plans de type γ, dont l'espace interfeuillet est occupé par des ions alcalins et des molécules d'eau, et de plans de type β(III), dont l'espace interfeuillet est occupé par des protons. Cette phase interstratifiée se réduit au potentiel de 0,71 V en une phase de type β(III)-Co. La cinétique est suffisamment lente pour que la réduction ne soit pas observée lorsque la phase $Na_{0,6}CoO_2$ est utilisée comme additif conducteur à l'hydroxyde de nickel dans un électrolyte KOH 8M. En effet, les performances des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co comme additifs conducteurs à l'hydroxyde de nickel ont, dans un deuxième temps, été étudiées à travers des tests de court-circuit dans l'électrolyte KOH 8 M, destinés à simuler un stockage long à bas potentiel ou de décharge profonde de l'accumulateur. Les électrodes contenant des ajouts de $Na_{0,6}CoO_2$ ou de γ-Co ne présentent pas de perte de capacité à l'issue du test de court-circuit et l'intégrité du sous-réseau conducteur est conservée, contrairement à l'additif conducteur usuel. Dans un troisième temps, l'influence des ions lithium et sodium de l'électrolyte sur les performances des additifs a été évaluée. Des tests de vieillissement des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co dans les trois composantes qui constituent l'électrolyte ternaire industriel (KOH, LiOH et NaOH) font

ressortir un effet défavorable des ions lithium sur la conductivité de ce type d'additifs. En effet, une phase de type Li_xCoO_2 ($0,94 \leq x < 1$) qui présente une faible conductivité est formée par échange topotactique des ions alcalins de l'espace interfeuillet de la phase lamellaire. Des travaux d'optimisation de l'additif sont en cours, visant à obtenir des matériaux sous forme nanométrique ou de coating.

Ainsi, la phase $Na_{0,6}CoO_2$ est un additif très prometteur. Comme ses performances sont très dépendantes des conditions de cyclage de l'accumulateur, il s'avère nécessaire de tester cette phase en conditions industrielles. De tels essais nécessitent que le matériau, destiné à être ajouté aux particules de matière active, soit sous forme nanométrique. Une optimisation de la taille des particules du matériau a été entreprise dans ce sens au laboratoire.

Annexe A

Analyse par diffraction des rayons X et des neutrons

Affinement structural

A.1 ACQUISITION DU DIAGRAMME DE DIFFRACTION

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre PANalytical X'pert Pro équipé d'une anticathode au cobalt. Les diagrammes ont été enregistrés sur la gamme angulaire (2θ) [5-110]° avec un pas de 0,0167°, une largeur active de 2,122° sur le détecteur et un temps de comptage de 250 s par pas entre 5 et 110° (2θ). La préparation de l'échantillon est déterminante pour obtenir un diagramme de diffraction de bonne qualité. Pour ce faire, la poudre est tamisée (40 µm) au dessus du porte-échantillon puis arasée à l'aide d'une lame de rasoir. Cette technique permet d'obtenir une surface plane où les particules sont réparties de façon homogène et aléatoire, minimisant ainsi l'orientation préférentielle des cristallites.

Les analyses par diffraction des neutrons ont été réalisées en collaboration avec E. Suard à l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble. Les données de diffraction des neutrons ont été collectées sur le diffractomètre haute résolution D2B, à température ambiante, avec un pas de 0,05 ° (2θ) entre 0 et 160 °. Les échantillons étaient conditionnés dans un tube cylindrique de vanadium de 8 mm de diamètre et de 5 cm de hauteur.

A.2 AFFINEMENT STRUCTURAL PAR LA METHODE DE RIETVELD

Les affinements structuraux sont réalisés sur la base de la méthode de Rietveld[1] à l'aide du programme Fullprof[2]. La méthode de Rietveld consiste à simuler un

diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Cette méthode repose sur une minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées affectées de leur poids statistique. L'affinement est conduit en deux étapes : Full pattern matching et Rietveld.

A.2.1 Full pattern matching (Méthode de Le Bail)

Cette première étape consiste à affiner une hypothèse structurale sur la base de la position et du profil des raies de diffraction. L'intensité relative des raies n'est ici pas considérée ; il existe un facteur d'échelle pour chaque raie de diffraction. Le profil des raies de diffraction est décrit par la fonction Pseudo-Voigt PV qui peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne G et d'une fonction Lorentzienne L :

Fonction Pseudo-Voigt $PV = \eta L + (1-\eta)\, G$

avec η la contribution Lorentzienne à la forme Gaussienne des pics, qui peut varier avec l'angle de diffraction selon l'équation $\eta = \eta_o + X(2\theta)$.

La dépendance angulaire de la largeur des raies est exprimée sous la forme

Relation de Caglioti $H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$

où H est la largeur à mi-hauteur du pic,

θ l'angle de Bragg,

U, V et W les coefficients de Caglioti.

Les paramètres affinés sont alors les paramètres de maille et les paramètres de profil des raies : η_o, X, U, V, W définis ci-dessus.

Le bruit de fond est fixé à l'aide d'une vingtaine de points expérimentaux.

Le cobalt étant relativement absorbant en diffraction des neutrons, une correction d'absorption est apportée pour tenir compte, lors de l'affinement, de la baisse d'intensité induite par ce phénomène. Dans le programme Fullprof, le terme correctif utilisé est μR avec :

Facteur correctif d'absorption $\mu R = \frac{ZR}{V} \sum_i n_i \sigma_{ai}$

où Z est le nombre d'unités formulaires par maille,

V le volume de la maille,

σ_{ai} le coefficient d'absorption atomique de l'élément i

n_i le nombre d'atomes i par motif unitaire

R, le rayon intérieur du porte-échantillon cylindrique de vanadium.

A.2.2 Rietveld

La deuxième étape du calcul consiste à introduire les atomes dans le squelette défini par le Full pattern matching conformément à l'hypothèse structurale considérée. Les paramètres affinés sont le facteur d'échelle (une valeur unique pour toutes les raies d'une même phase), les positions atomiques, les taux d'occupation des atomes dans les différents sites et les facteurs de déplacement atomiques isotropes.

En raison de la radiation au cobalt des rayons X, les facteurs de la fonction anomale suivants ont été ajoutés : f'(O) = 0.063, f''(O) = 0.044, f'(Co) = -2.023 et f''(Co) = 0.5731 ; en effet les valeurs utilisées par défaut par le logiciel correspondent à une radiation au cuivre.

A.3 ANALYSE QUANTITATIVE

Dans le programme Rietveld, pour un mélange de N phases cristallines, la fraction massique W_j de la phase j est donnée par :

$$W_j = \frac{\dfrac{S_j Z_j M_j V_j}{\tau_j}}{\sum_i \dfrac{S_i Z_i M_i V_i}{\tau_i}}$$

avec S_j, le facteur de structure de la phase j
Z_j, le nombre de groupements formulaires par maille
M_j, la masse d'une unité formulaire
V_j, le volume de la maille
τ_j, le facteur de Brindley, facteur de correction de l'absorption des particules, posé égal à 1

Néanmoins, une attention particulière doit être apportée à la qualité de l'échantillon. En effet, ce dernier doit être représentatif et respecter les règles d'isodensité et de désorientation aléatoire des cristallites. Par conséquent, le diagramme de diffraction d'un échantillon d'électrode ne pourra pas donner d'information quantitative sur les phases en présence. Cette remarque est, en particulier, à prendre en considération pour l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X des électrodes.

A.4 TAILLE DES CRISTALLITES - FORMULE DE SCHERRER

En première approximation, la largeur des raies de diffraction peut être reliée à la taille des domaines de cohérence des particules dans le matériau. En effet, la taille des domaines de cohérence peut être évaluée par la formule de Scherrer[3], qui relie la largeur à mi-hauteur d'un

pic de diffraction (hkl) à la taille moyenne d'un cristal dans la direction normale aux plans (hkl) diffractant selon :

Formule de Scherrer $$L_{hkl} = K \frac{\lambda}{B_{hkl} \cos\theta_B}$$

où L_{hkl} est la dimension moyenne des cristallites dans une direction normale aux plans (hkl),

K est un facteur de forme (0,9 pour les objets plaquettaires)

λ la longueur d'onde de la radiation

B_{hkl} la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (hkl)

θ_B l'angle de Bragg

1. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr*. **1969,** 2, (2), 65-71.
2. R. Rodriguez-Carvajal, *Fullprof : a program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*, Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congres of the IUCr, Toulouse, France, p 127.
3. P. Gravereau, S. Pechev, *Cours de diffraction des rayons X*, ICMCB

Annexe B

Dosages chimiques et redox

B.1 DOSAGES CHIMIQUES PAR SPECTROSCOPIE PLASMA ICP

Les éléments métalliques et alcalins (à l'exception de l'hydrogène) présents dans les matériaux étudiés dans ce manuscrit ont été dosés par spectrométrie d'émission optique à source plasma à couplage inductif (ICP- inductively coupled plasma). Le plasma est formé par ionisation d'un flux d'argon gazeux ; la température à l'intérieur de ce plasma atteint environ 10 000 degrés Kelvin. L'échantillon liquide est introduit sous forme d'aérosol dans le plasma où il est désolvaté, atomisé. Les éléments résultants, ions et atomes, sont excités et vont émettre des radiations à des longueurs d'onde caractéristiques.

Les mesures ont été réalisées en collaboration avec O. Guiader à SAFT à Bordeaux. Le spectromètre IRIS Intrepid II de Thermo Scientific utilisé permet une analyse multiélémentaires. Deux méthodes, nommées MDCo2 et MDNa ont été crées en fonction de la composition type des matériaux à doser. La première méthode a permis de doser les matériaux de type Co_3O_4 rencontrés dans le chapitre II, et la seconde, les matériaux de type Na_xCoO_2 ou γ-Co rencontrés dans le chapitre III du manuscrit. Les concentrations des solutions étalons multiélémentaires de ces deux méthodes sont respectivement détaillées dans les tableaux B-1 et B-2.

Elément	Etalon haut	Etalon milieu	Etalon bas
Co	400	200	100
Ni	20	10	5
Li	10	5	2,5
Na	5	2,5	1,25
K	5	2,5	1,25
Cd	5	2,5	1,25

Tableau B-1 : Concentrations en mg.L^{-1} des étalons multiéléments de la méthode MDCo2

Elément	Etalon haut	Etalon milieu	Etalon bas
Co	400	200	100
Ni	20	10	5
Li	50	25	12,5
Na	100	50	25
K	100	50	25

Tableau B-2 : Concentrations en mg.L^{-1} des étalons multiéléments de la méthode MDNa

Les échantillons de poudre ont été dissous à chaud dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée. Les solution sont diluées afin d'obtenir une concentration de l'ordre 400 $mg.L^{-1}$.

B.2 DOSAGES REDOX PAR TITRATION IODOMETRIQUE

La titration iodométrique consiste à évaluer l'état d'oxydation moyen des ions métalliques présents dans un matériau par un dosage en retour. Les ions cobalt d'un degré d'oxydation supérieur à 2 sont réduits par des ions iodure I^- introduits en excès.

$$Co^{3+} + I^- \rightarrow Co^{2+} + ½\ I_2$$

$$Co^{4+} + 2I^- \rightarrow Co^{2+} + I_2$$

Les molécules d'iode I_2, de coloration rouge, formées au cours de la réduction des ions métalliques sont alors dosées par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$.

$$I_2 + 2\ S_2O_3 \rightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

Nos échantillons de cobalt sont difficiles à dissoudre, si bien qu'une activation thermique est nécessaire. Ainsi, le matériau (environ 50 mg) est introduit dans l'acide chlorhydrique concentré, en présence d'un excès de KI (10%). Le mélange est versé dans une bonbonne de téflon® fermée hermétiquement et placée à l'étude à 60 °C pendant une nuit afin de permettre la dissolution et la réduction complète de l'échantillon. Cette méthode permet de limiter l'évaporation de l'iode, l'ouverture des conteneurs et la titration n'étant réalisée qu'une fois la solution revenue à température ambiante. Un blanc (en l'absence de matériau) de volume identique est réalisé en parallèle. Le volume dosé sur ce témoin permet de soustraire la contribution de l'oxygène, dissous ou emprisonné dans le vide d'air de la bonbonne au dessus de la solution, qui oxyde une partie des ions iodure.

Annexe C

Réalisation des tests électrochimiques

C. 1 FABRICATION DES ELECTRODES ET DES CELLULES ELECTROCHIMIQUES

Les électrodes sont préparées en broyant au pilon dans un mortier en Agathe l'hydroxyde de nickel, matière active, avec l'additif conducteur au cobalt, jusqu'à obtenir un mélange de poudre homogène. La matière active est un hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ industriel, OMG E148309-1, partiellement substitué au cobalt et au zinc. 1 % en masse de téflon® est ajouté comme liant mécanique afin de constituer une pâte. 200 mg de cette pâte sont étalés sur les deux faces d'une mousse de nickel de dimensions 1 x 4 cm^2, qui joue à la fois le rôle de support d'électrode et de collecteur d'électrons. L'électrode positive ainsi constituée est pressée à 1 t/cm^2 afin d'optimiser les contacts entre le matériau actif et la mousse. Elle est enveloppée dans un tissu polymère séparateur et positionnée entre deux plaques de PVC perforées, qui limitent un gonflement éventuel de l'électrode. Deux électrodes frittées d'hydroxyde de cadmium sont placées de chaque côté de l'électrode positive. Cet assemblage, représenté à la Figure C-1, est ensuite immergé dans la solution d'électrolyte choisie.

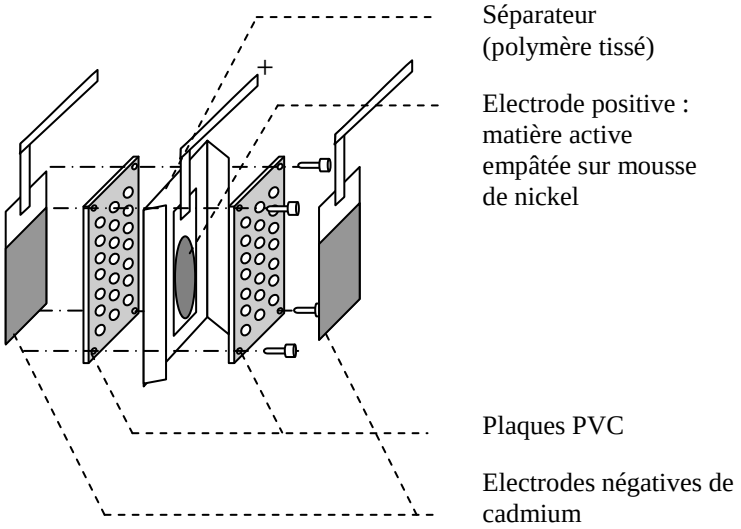


Figure C-1 Schéma de montage de la cellule de test électrochimique

C.2 LE MODE GALVANOSTATIQUE

Le cyclage en mode galvanostatique consiste à fixer la valeur de l'intensité du courant de charge ou de décharge de l'accumulateur et à mesurer le potentiel délivré par l'accumulateur. C'est ce qui correspond au mode d'utilisation de la majorité des accumulateurs. Les mesures en mode galvanostatique ont été réalisées sur des bancs de test analogiques pilotés par le logiciel "Battlab", développé au laboratoire.

En toute rigueur, les mesures devraient être effectuées avec un dispositif à trois électrodes : l'électrode de travail (avec le matériau étudié), une contre-électrode et une électrode de référence. Cependant l'électrode de cadmium est ici sur-capacitive et joue à la fois le rôle d'électrode négative et d'électrode de référence, son potentiel étant constant (-0,809 V vs ENH). Ainsi, toutes les valeurs de potentiel sont données dans le manuscrit par rapport au potentiel du couple $Cd(OH)_2/Cd$.

Un paramètre clef d'un cyclage galvanostatique est l'intensité du courant ou régime de charge/décharge. En effet, de par la cinétique de réaction aux électrodes et les pertes ohmiques, le potentiel et la capacité C de l'accumulateur dépendent fortement de l'intensité imposée au système. Le régime est souvent désigné par C/n (on trouve parfois Q/n et D/n en décharge), n désignant le nombre d'heures de décharge attendu avec ce courant.

C.2.1 Capacité de l'accumulateur

La capacité Q d'une électrode est donnée en A.h par la formule :

$$Q = \int_0^t I \cdot dt$$

Le cyclage se déroulant à intensité de courant I constante, la capacité mesurée s'exprime par :

Capacité expérimentale $Q = I \cdot t$

avec I, le courant de décharge imposé à l'électrode,

t, la durée de décharge de l'électrode.

La capacité peut être liée au nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction électrochimique selon :

Loi de Faraday $Q = n(e^-).\frac{F}{3600}$

avec $n(e^-)$ représente le nombre de moles d'électrons échangés

F la constante de Faraday (96485 $C.mol^{-1}$)

A l'électrode de nickel, la demi-équation $Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$ mise en jeu montre qu'une mole d'électrons est théoriquement échangée par mole de nickel, si bien que l'équation précédente peut s'écrire :

$$C \text{ ou } Q_{th} = n_{Ni}\frac{F}{3600}$$

avec n_{Ni} le nombre d'atomes de nickel introduit dans l'électrode et susceptible de participer à l'échange électrochimique.

Ainsi, la capacité C de l'accumulateur est calculée sur la base d'un électron échangé par atome de nickel. Un régime de charge (ou décharge) C/n signifie que tous les atomes de nickel de l'électrode sont théoriquement oxydé (ou réduit) en n heures.

La capacité mesurée de l'électrode de nickel est souvent donnée en nombre d'électron échangé (NEE) déterminé par :

$$NEE = \frac{Q}{Q_{th}}$$

C.2.2 Processus de cyclage

La procédure standard de cyclage utilisée est la suivante : une première charge, dite de formation, est effectuée au régime C/10 pendant 20 heures (100 % de surcharge par rapport à la capacité théorique). Elle permet l'activation de la matière active. Le cyclage suivant, commençant par une décharge, est effectué au régime C/5 avec des charges limitées en temps à 6 h et des décharges limitées par un seuil de potentiel fixé à 0,9 V (vs. $Cd(OH)_2/Cd$).

Dans le but d'étudier le comportement d'un accumulateur vis à vis d'une décharge profonde ou d'un stockage à bas potentiel, un test de court-circuit peut être réalisé au cours du processus de cyclage. Le test consiste à « décharger » l'accumulateur sur une résistance de 10 Ω pendant 3 jours, après quoi le cyclage est repris normalement.

C. 3 LE MODE POTENTIOSTATIQUE

Le cyclage en mode potentiostatique consiste à fixer la valeur du potentiel de l'électrode et à mesurer le courant d'oxydation ou de réduction. La cellule électrochimique est constituée d'une électrode de travail contenant le matériau à étudier, d'une contre-électrode d'hydroxyde de cadmium et d'une électrode de référence 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 à l'équilibre, subit une surtension qui le met hors équilibre. En vue de rétablir l'état d'équilibre, le matériau de l'électrode positive s'oxyde ou se réduit, pendant respectivement la charge ou la décharge, ce qui entraîne l'apparition d'un courant d'oxydation (anodique) ou de réduction (cathodique) entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ce mode permet ainsi de mesurer les potentiels de réactions.

Les mesures en mode potentiostatique ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de type Macpile (Biologic, France) utilisé ici en mode potentiostatique. Une électrode de cadmium $Cd(OH)_2/Cd$ est utilisée comme contre-électrode et une électrode de mercure HgO/Hg comme électrode de référence. Les expériences réalisées sur des électrodes de $Na_{0,6}CoO_2$ ont été exécutées dans une solution électrolytique de KOH 5 M, dans la gamme de potentiel 0.5 − 1.5 V (vs $Cd(OH)_2/Cd$), avec un pas de 1,2 mV à la vitesse de balayage de 40 $mV.h^{-1}$.

La capacité (en A.h) peut aussi se mesurer à partir de mesures potentiostatiques par :

$$Q = \int_0^t I.\frac{dt}{dV}.dV$$

avec I, l'intensité de courant mesurée
dt/dV, la durée du palier.

TABLE DES FIGURES

Chapitre I : Généralités

Figure I-1 Empilement T1 rencontré dans les structures des hydroxydes de type β(II) _____ 6

Figure I-2 : Empilement P3 rencontré dans la structure de l'oxyhydroxyde de type β(III)-CoOOH 7

Figure I-3 Comparaison des séquences d'empilement des atomes d'oxygène et des polyèdres de coordination des ions alcalins dans les structures cristallines des différents oxydes lamellaires au cobalt _____ 10

Figure I-4 Diagrammes de diffraction des rayons X de différents oxydes lamellaires au cobalt indexés dans le système hexagonal. Les astérisques (*) marquent les raies correspondant à une phase résiduelle Co_3O_4 _____ 11

Figure I-5 Relations entre les mailles rhomboédrique, monoclinique et hexagonale dans la structure de $Na_{0,6}CoO_2$ (seuls les plans des atomes de cobalt sont représentés) _____ 13

Figure I-6 Diagramme de diffraction des rayons X de la phase $Na_{0,6}CoO_2$, indexé dans le système monoclinique (notation noire) et dans le système hexagonal (notation rouge). _____ 14

Figure I-7 Empilement O3 adopté par la phase HT-$LiCoO_2$ _____ 15

Figure I-8 Représentations de la structure spinelle adoptée par la phase Co_3O_4 _____ 17

Figure I-9 Principe de fonctionnement d'un accumulateur Ni-MH _____ 19

Figure I-10 Diagramme de Bode *et al.* _____ 21

Figure I-11 Schémas illustrant le principe d'action de l'additif conducteur au cobalt dans l'électrode positive des accumulateurs Ni-MH _____ 24

Chapitre II : L'additif Co_3O_4

Effet d'un traitement thermique sur les propriétés structurales et de conductivité électronique de phases spinelle au cobalt

Figure II-1 Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux préparés dans les différents électrolytes (KOH, LiOH et électrolyte ternaire – KOH, NaOH, LiOH –). Les raies marquées d'une astérisque "*" ne correspondent pas à la phase spinelle majoritaire. _____ 36

Figure II-2 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (-) du matériau « Co_3O_4(ternaire) » synthétisé dans l'électrolyte ternaire. La différence entre les profils observé et calculé ainsi que les positions des raies de diffraction (|) de la phase Co_3O_4 sont données. _____ 38

Figure II-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (-) pour le matériau « Co_3O_4(KOH) » synthétisé dans l'électrolyte KOH pur. La fonction différence entre les profils observé et calculé ainsi que les positions des raies de diffraction (|) des phases de type Co_3O_4 et CoOOH sont données. 40

Figure II-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (-) du matériau « Co_3O_4(LiOH) » synthétisé dans l'électrolyte LiOH pur. La fonction différence entre les profils observé et calculé ainsi que les positions des raies de diffraction (|) des phases de type Co_3O_4 et $LiCoO_2$ sont données. 41

Figure II-5 Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (-) du matériau « Co_3O_4-650 » synthétisé dans l'électrolyte ternaire et traité thermiquement à 650 °C. La différence entre les profils observé et calculé, et les positions des raies de diffraction (|) des phases Co_3O_4 et $LiCoO_2$ sont données. 46

Figure II-6 Evolution in situ des diagrammes de diffraction des rayons X du matériau « Co_3O_4-start » synthétisé dans l'électrolyte ternaire, collectés au cours de son traitement thermique jusqu'à 650 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre. 49

Figure II-7 Variations in situ des paramètres de maille de (a) la phase spinelle et (b) la phase $LiCoO_2$ du matériau « Co_3O_4-start » au cours de son traitement thermique jusqu'à 650 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre (■). Les valeurs obtenues à température ambiante pour les matériaux « Co_3O_4-100 », « Co_3O_4-370 », « Co_3O_4-650 » recuits ex situ sont également reportées (□). 53

Figure II-8 Variation des taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques 8a (▲) et les sites octaédriques 16d (•), sur l'axe des ordonnées de gauche, et variation du rapport atomique Co/O (□) sur l'axe des ordonnées de droite, pour le matériau synthétisé dans l'électrolyte ternaire au cours de son traitement thermique jusqu'à 650 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre 54

Figure II-9 Spectres RMN MAS du ^{7}Li des échantillons synthétisés dans l'électrolyte ternaire (matériaux de départ et traités thermiquement à 370 °C et 650 °C), en comparaison avec le spectre de référence d'une phase stoechiométrique $Li_{1,0}CoO_2$ obtenue par réaction à l'état solide. Les spectres des trois échantillons « Co_3O_4 » étudiés sont tracés dans une échelle arbitraire commune. 57

Figure II-10 (a) Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) (trait plein) et sa dérivée par rapport au temps (trait en pointillés) et (b) courbe de spectrométrie de masse couplée obtenues pour le matériau de départ « Co_3O_4-start » synthétisé dans l'électrolyte ternaire. 60

Figure II-11 Variation du logarithme de la conductivité électronique du matériau «Co_3O_4-start » synthétisé dans l'électrolyte ternaire en fonction de l'inverse de la température, en comparaison avec un matériau de référence obtenu par voie céramique classique. 64

Figure II-12 Evolution in situ des diagrammes de diffraction des rayons X du matériau « Co_3O_4(KOH) » synthétisé dans l'électrolyte KOH, collectés au cours de son traitement thermique jusqu'à 700 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre. 70

Figure II-13 Evolution in situ des diagrammes de diffraction des rayons X du matériau « Co_3O_4(LiOH) » synthétisé dans l'électrolyte LiOH, collectés au cours de son traitement thermique jusqu'à 700 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre 72

Figure II-14 : Comparaison des variations in situ observées par les paramètres de maille de la phase spinelle de type Co_3O_4 des trois matériaux « Co_3O_4(KOH) », « Co_3O_4(LiOH) » et « Co_3O_4(ternaire) » au cours de leur traitement thermique dans la chambre haute température connectée au diffractomètre. 75

Figure II-15 : Variations (a) du paramètre de maille $a_{cub.}$ de la phase spinelle de type Co_3O_4 et (b) des paramètres de maille $a_{hex.}$ et $c_{hex.}$ de la phase $LiCoO_2$, du matériau « Co_3O_4(LiOH) » au cours de son traitement thermique jusqu'à 650 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre _____ 76

Figure II-16 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des matériaux préparés dans les électrolytes (□) KOH, (○) LiOH et (Δ) ternaire. _____ 78

Figure II-17 Variation du logarithme de la conductivité électronique en fonction de l'inverse de la température pour les trois matériaux préparés dans différents électrolytes. _____ 80

Figure II-18 Evolution des spectres de RMN MAS du ^{7}Li du matériau « Co_3O_4(LiOH) » synthétisé dans l'électrolyte LiOH, puis recuit à 400 °C et 650 °C, en comparaison avec celui de $Li_{1,0}CoO_2$ obtenu par voie solide. Les spectres des matériaux étudiés sont tracés dans une échelle arbitraire commune. _____ 83

Chapitre III : L'additif $Na_{0,6}CoO_2$

Comportement électrochimique de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ et de phases dérivées oxyhydroxydes de cobalt de type γ

Figure III-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co obtenues par oxydation électrochimique ou chimique de $Na_{0,6}CoO_2$, indexés avec une maille hexagonale (groupe d'espace R3m). Seuls les indices de Miller des raies principales sont indiqués. _____ 93

Figure III-2 : Clichés de microscopie électronique à balayage des phases $Na_{0,6}CoO_2$ et γ-Co obtenues par oxydation électrochimique ou chimique de $Na_{0,6}CoO_2$ _____ 95

Figure III-3 : Courbes de voltamétrie cyclique, représentant l'intensité moyenne enregistrée à chaque pas de potentiel (1,25 mV) en fonction du potentiel, au cours des 5 premiers cycles d'une électrode dont la matière active est initialement constituée de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ ____ 98

Figure III-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'électrodedont la matière active est initialement constituée de $Na_{0,6}CoO_2$ à différents points du processus de cyclage. Les diagrammes des phases $Na_{0,6}CoO_2$, γ-Co et β(III)-CoOOH sont reportés en guise de référence._____ 99

Figure III-5: (a) Courbe de cyclage d'une électrode à base de $Na_{0,6}CoO_2$ au cours du premier cycle réalisé à C/20 avec une charge limitée à 5 heures et une décharge limitée à 0,2 V. Les diagrammes de diffraction des rayons X de l'électrode sont donnés en différents points du cyclage
(b) Courbes dérivées dt/dV en fonction du potentiel pour les courbes de charge et de décharge de l'électrode _____103

Figure III-6 : Evolution des clichés de microscopie et des diagrammes de diffraction des rayons X au cours du vieillissement dans KOH 8 M du matériau initialement $Na_{0,6}CoO_2$ _____ 105

Figure III-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase γ Co, obtenue par oxydation chimique de $Na_{0,6}CoO_2$ et du matériau obtenu après vieillissement d'un mois dans une solution de KOH 8 M. Seuls les indices de Miller des raies principales sont indiqués. 108

Figure III-8 : Mécanisme de transformation de $Na_{0,6}CoO_2$ au cours de son vieillissement dans l'électrolyte KOH _____ 109

Figure III-9 : Mécanisme d'évolution de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ au cours des processus d'oxydation et réduction _____ 111

Figure III-10 : Courbes de conductivité électronique des phases $Na_{0,6}CoO_2$, γ-Co obtenues par oxydation chimique ou électrochimique de $Na_{0,6}CoO_2$, et du matériau issu du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ pendant un mois dans KOH 8M. 115

Figure III-11 : Evolution du nombre d'électrons échangés par atome de nickel, pour des électrodes à base de $Ni(OH)_2$, sans additif conducteur ou avec 33 % d'additif ajouté. Les cinq additifs étudiés sont : $Na_{0,6}CoO_2$, matériau issu du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans KOH, γ6Co obtenues par oxydation électrochimique ou chimique de $Na_{0,6}CoO_2$, $Co(OH)_2$ jouant le rôle d'additif de référence. 117

Figure III-12 : Clichés MEB de particules plaquettaires de $Na_{0,6}CoO_2$ distribuées à la jonction de deux particules sphériques constituées de cristallites d'hydroxyde de nickel 119

Figure III-13 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X d'une électrode de $Ni(OH)_2$ avec 33% de $Co(OH)_2$ ajoutés, à différentes étapes du processus de cyclage : à l'état initial, après imprégnation dans l'électrolyte,après 30 cycles juste avant le court-circuit, après le court-circuit et à la fin du cyclage. 121

Figure III-14 : Clichés MEB focalisés sur les particules de l'additif au cobalt d'une électrode de $Ni(OH)_2$ avec 33% de $Co(OH)_2$ ajoutés, à l'état initial et après 30 cycles. Deux types de morphologie (a) et (b) sont observées sur la même électrode cyclée. 122

Figure III-15 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X d'une électrode de $Ni(OH)_2$ avec 33% de $Na_{0,6}CoO_2$ ajoutés, à différentes étapes du processus de cyclage : à l'état initial, après 30 cycles juste avant le court-circuit, après le court-circuit et à la fin du cyclage.124

Figure III-16 : Clichés MEB d'une électrode de $Ni(OH)_2$ avec 33 % de $Na_{0,6}CoO_2$ ajoutés, à différentes étapes du processus de cyclage : à l'état initial, après 30 cycles juste avant le court-circuit, après le court-circuit et à la fin du cyclage. Notons que les images sont volontairement focalisées sur les particules de l'additif plutôt que sur les sphères d'hydroxyde de nickel. Les filaments de téflon peuvent être observés sur certaines images 125

Figure III-17 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X d'une électrode à base de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur à différentes étapes du processus de cyclage : à l'état initial, après 30 cycles juste avant le court-circuit, après le court-circuit et à la fin du cyclage. 127

Figure III-18 : Clichés MEB d'une électrode de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur à différentes étapes du processus de cyclage : (a) à l'état initial, (b) après 30 cycles juste avant le court-circuit, (c) après le court-circuit et (d) à la fin du cyclage. 128

Figure III-19 : Nombre d'électrons échangés (NEE) par atome de nickel en fonction du temps ou du nombre de cycles à C/5 pour des électrodes à base de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur ; au milieu du cyclage, l'électrode notée ▲ est soumise à un court-circuit et l'électrode notée ○ est laissée en relaxation pendant la même durée (3 jours). 131

Figure III-20 : Nombre d'électrons échangés par atome de nickel en fonction du nombre de cycles à C/5 pour des électrodes à base de $Ni(OH)_2$ sans additif conducteur, avec 10% ou 33% de graphite ajouté. Après une quinzaine de cycles, les accumulateurs sont soumis à un test de court-circuit. 132

Figure III-21 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'électrodes à base de $Na_{0,6}CoO_2$ et de $Co(OH)_2$ chargées puis soumises à un test de court-circuit. 134

Figure III-22 : Evolution du nombre d'électrons échangés (NEE) par atome de nickel pour des électrodes à base de $Ni(OH)_2$ additionné de 33% de $Co(OH)_2$ ou de 33% $Na_{0,6}CoO_2$ dans (a) l'électrolyte ternaire, (b) l'électrolyte NaOH 8M, en comparaison avec (c) l'électrolyte KOH 8M. 137

Figure III-23 : Diagrammes de diffraction des rayons X des électrodes à base de $Ni(OH)_2$ additionné de 33% de $Na_{0,6}CoO_2$, cyclées dans les électrolytes ternaire, NaOH et KOH. 138

Figure III-24 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux issus du vieillissement de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ dans une solution de NaOH 8 M pendant 3 jours et 2 mois. 141

Figure III-25 : Diagramme de diffraction des rayons X de la phase $LiCoO_2$ formée par vieillissement de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ pendant 15 jours dans une solution de lithine saturée 143

Figure III-26 : Evolution in situ des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés au cours du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans les solutions LiOH 1 M, 2,5 M et saturée. 144

Figure III-27 : (a) Section d'un feuillet CoO_2 selon le plan (110),
(b) Représentation schématique en perspective 3D et en 2D des structures de type P3-$Na_{0,6}CoO_2$ et O3-$LiCoO_2$ selon la direction (110) 146

Figure III-28 : Représentation schématique selon la direction (110) des glissements de feuillets impliqués dans la transition P3 → O3. 147

Figure III-29 : Spectre de RMN du ^{7}Li de la phase $LiCoO_2$ obtenue par vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans une solution de lithine 149

Figure III-30 : Courbes de conductivité électronique de la phase initiale $Na_{0,6}CoO_2$ et de la phase $LiCoO_2$ obtenue par vieillissement dans une solution de lithine 150

Figure III-31 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X au cours du vieillissement de γ-Co dans LiOH saturé 152

Figure III-32 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X au cours du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ dans l'électrolyte ternaire 153

Figure III-33 : Transformations mises en jeu au cours du vieillissement de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ dans l'électrolyte ternaire 155

Annexe C : Réalisation des tests électrochimiques

Figure C-1 Schéma de montage de la cellule de test électrochimique 171

TABLE DES TABLEAUX

Chapitre I : Généralités

Tableau I-1 Empilement oxygéné, groupe d'espace et paramètres de maille dans le système hexagonal desoxydes lamellaires au nickel et au cobalt _____ 9

Tableau I-2 Paramètres de maille monocliniques et hexagonaux de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ _____ 13

Chapitre II : L'additif Co_3O_4

Effet d'un traitement thermique sur les propriétés structurales et de conductivité électronique de phases spinelle au cobalt

Tableau II-1 Paramètres structuraux issus de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux synthétisés dans des électrolytes différents_ 37

Tableau II-2 : Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité obtenus par l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X du matériau « Co_3O_4(ternaire) » synthétisé dans l'électrolyte ternaire_____ 39

Tableau II-3 Pourcentages massiques et rapports molaires correspondants des éléments cobalt, lithium, potassium, carbone et hydrogène et degré d'oxydation moyen du cobalt dans les matériaux préparés dans les différents électrolytes. _____ 43

Tableau II-4 Paramètres structuraux affinés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons des échantillons « Co_3O_4-100 », « Co_3O_4-370 » et « Co_3O_4-650 » issus des traitements thermiques du matériau synthétisé dans l'électrolyte ternaire _____ 47

Tableau II-5 Paramètres structuraux issus de l'affinement structural sur la base de la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction X du matériau « Co_3O_4-start » synthétisé dans l'électrolyte ternaire, collectés au cours de son traitement thermique jusqu'à 650 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre._____ 50

Tableau II-6 Pourcentages massiques des éléments cobalt, lithium et hydrogène, rapports atomiques correspondants et degré d'oxydation moyen du cobalt dans le matériau de départ « Co_3O_4-start » et les échantillons traités thermiquement. (* taux d'hydrogène déduits des expériences d'analyse thermogravimétrique) _____ 62

Tableau II-7 Paramètres structuraux issus de l'affinement structural sur la base de la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction X du matériau « Co_3O_4(KOH) » synthétisé dans l'électrolyte KOH, collectés au cours de son traitement thermique jusqu'à 700 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre. _____ 71

Tableau II-8 Paramètres structuraux issus de l'affinement structural sur la base de la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction X du matériau « Co_3O_4(LiOH) » synthétisé dans l'électrolyte LiOH, collectés au cours de son traitement thermique jusqu'à 700 °C dans la chambre haute température connectée au diffractomètre. _____ 73

Tableau II-9 : Pertes de masse observées par les matériaux préparés dans différents électrolytes au cours de leur analyse par thermogravimétrie _____ 78

Tableau II-10 Comparaison des déplacements de RMN observés pour les matériaux « Co_3O_4(LiOH) » et « Co_3O_4(ternaire) » de départ et pour leurs dérivés recuits ex situ. _____ 82

Chapitre III : L'additif $Na_{0,6}CoO_2$

Comportement électrochimique de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ et de phases dérivées oxyhydroxydes de cobalt de type γ

Tableau III-1 Paramètres de maille hexagonaux, pourcentage massique de cobalt, rapports atomiques H/Co, Na/Co et K/Co, et degré d'oxydation moyen du cobalt dans les phases $Na_{0,6}CoO_2$, γ-Co obtenue par oxydation chimique et γ-Co obtenue par oxydation électrochimique de $Na_{0,6}CoO_2$._____ 94

Tableau III-2 Paramètres de maille et rapports atomiques Na/Co et K/Co au cours du vieillissement dans KOH 8M du matériau initialement $Na_{0,6}CoO_2$. _____106

Tableau III-3 Evolution des rapports atomiques Na/Co et K/Co (déterminés par mesure ICP) et des paramètres de maille hexagonal de la phase γ-Co, obtenue par oxydation chimique de $Na_{0,6}CoO_2$ et du matériau obtenu après vieillissement d'un mois dans une solution de KOH 8 M._____108

Tableau III-4 Comparaison des compositions chimiques et des degrés d'oxydation moyens du cobalt dans les additifs conducteurs étudiés : $Na_{0,6}CoO_2$, $Na_{0,6}CoO_2$ vieillie dans KOH, γ-Co obtenues par oxydation électrochimique ou chimique de $Na_{0,6}CoO_2$. _____113

Tableau III-5 Energies d'activation et conductivités électroniques à température ambiante des phases $Na_{0,6}CoO_2$, γ-Co obtenues par oxydation chimique ou électrochimique de $Na_{0,6}CoO_2$, et du matériau issu du vieillissement de $Na_{0,6}CoO_2$ pendant un mois dans KOH 8M.___115

Tableau III-6 Comparaison des nombres d'électrons échangés par atome de nickel avant et après un test de court-circuit de l'accumulateur, en fonction de l'additif conducteur employé : $Co(OH)_2$, $Na_{0,6}CoO_2$, matériau issu du vieillissement de $Na_{0,6}$CoO2 dans KOH, γ-Co obtenues par oxydation électrochimique ou chimique de $Na_{0,6}CoO_2$ _____117

Tableau III-7 Valeurs du rapport atomique Na/Co et évolution des paramètres de maille hexagonaux des matériaux issus du vieillissement de la phase $Na_{0,6}CoO_2$ dans une solution de NaOH 8 M._____141

Annexe B : Dosages chimiques et rédox

Tableau B-1 : Concentrations en $mg.L^{-1}$ des étalons multiéléments de la méthode MDCo2 _____169

Tableau B-2 : Concentrations en $mg.L^{-1}$ des étalons multiéléments de la méthode MDNa _____169

Résumé :

La technologie mousse utilisée actuellement pour la conception des électrodes positives des batteries Ni-MH, nécessite l'emploi d'un additif conducteur au cobalt en raison de la mauvaise conductivité électronique de la matière active $Ni(OH)_2$. La recherche de nouveaux composés au cobalt constitue un point clé en vue du développement de ces batteries vers des applications de forte puissance. Dans ce contexte, deux additifs conducteurs potentiels ont été étudiés au cours de ces travaux de thèse.

La première partie de l'étude a été focalisée sur des phases spinelle $H_xLi_yCo_{3-\delta}O_4$ conductrices, synthétisées par oxydation électrochimique de l'oxyde CoO. Une forte influence du traitement thermique du matériau sur sa conductivité électronique a été mise en évidence. Des analyses par diffraction des rayons X in situ, ATG-SM, RMN et des mesures de conductivités électroniques ont permis de mettre en évidence une redistribution cationique au sein de la structure spinelle, conduisant à une augmentation du rapport atomique Co^{4+}/Co^{3+} dans le réseau octaédrique $[Co_2O_4]$, sans variation du degré d'oxydation moyen du cobalt. Il s'ensuit une augmentation de la conductivité électronique du matériau de trois ordres de grandeur.

Le second axe de la thèse concerne l'étude du comportement électrochimique de l'additif $Na_{0,6}CoO_2$. Les réactions d'échange/insertion des ions alcalins mises en jeu au cours des processus d'oxydation et de réduction de la phase initiale ont été étudiées en détail et un mécanisme a pu être proposé. L'oxyhydroxyde de cobalt hydraté γ, formé par oxydation de $Na_{0,6}CoO_2$ au cours du cyclage, s'est avéré présenter de très bonnes performances lors des tests en batteries. La formation d'une phase interstratifiée intermédiaire, qui possède une cinétique de réduction lente, permet de conserver la stabilité de l'additif à bas potentiel et par conséquent, l'intégrité du réseau conducteur.

Mots-clés:

- Batteries Ni-MH
- Diffraction des rayons X
- Affinement Rietveld
- Conductivité électronique
- Cyclage électrochimique
- Spinelle
- Phase lamellaire
- Oxyde, hydroxyde, oxyhydroxyde
- Cobalt
- Sodium, Lithium, Hydrogène

Abstract :

In Ni-MH batteries, current technology of pasted positive electrodes needs to use conductive cobalt additive, since the $Ni(OH)_2$ electrochemical active material exhibits a poor electronic conductivity. The research for new cobalt compounds is a critical aim to promote these batteries in high power applications. In this context, two potential conductive additives were studied in this work.

First, the study was focused on a highly conductive $H_xLi_yCo_{3-\delta}O_4$ spinel phase, synthesized by electrochemical oxidation of CoO powder. A thermal treatment of such phases was shown to have an important influence on the electronic conductivity properties of the material. In situ X-ray diffraction, TGA-MS, NMR analysis and electronic conductivity measurements allowed to demonstrate a cationic redistribution within the spinel framework, which leads to an increase of the Co^{4+}/Co^{3+} ratio in the $[Co_2O_4]$ network, without any change in the average oxidation state of cobalt. Such behavior leads to an increase of the electronic conductivity by 3 orders of magnitude.

Second, the electrochemical behavior of the $Na_{0.6}CoO_2$ phase was studied. The mechanisms involved during the cycling of the phase were investigated. The reactions of topotactic exchange/insertion of alkaline ions, which occur during oxidation and reduction of the phase, were examined, and a mechanism was proposed. The γ-hydrated cobalt oxyhydroxide, formed by oxidation of $Na_{0.6}CoO_2$, exhibits very good performances during battery tests. Formation of an intermediate interstratified phase, with a slow reduction kinetics, leads to stabilize the conductive additive at low potential, and consequently to maintain the integrity of the conductive network.

Keywords :

- Ni-MH batteries
- X-ray diffraction
- Rietveld structural refinement
- Electronic conductivity
- Electrochemical cycling
- Spinel
- Lamellar phase
- Oxide, hydroxide, oxyhydroxide
- Cobalt
- Sodium, Lithium, Hydrogen