



HAL
open science

Contribution à l'étude électrochimique des interfaces semi-conducteur-électrolyte. Application aux oxydes de nickel dopés au lithium

Henri Bourgognon

► **To cite this version:**

Henri Bourgognon. Contribution à l'étude électrochimique des interfaces semi-conducteur-électrolyte. Application aux oxydes de nickel dopés au lithium. Génie chimique. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1979. Français. NNT : . tel-01071147

HAL Id: tel-01071147

<https://theses.hal.science/tel-01071147v1>

Submitted on 3 Oct 2014

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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 14 C.I.

THESE

présentée par

Henri BOURGOGNON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE CHIMIE MINERALE PHYSIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE
DES INTERFACES SEMI-CONDUCTEUR - ÉLECTROLYTE
APPLICATION AUX OXYDES DE NICKEL DOPÉS AU LITHIUM

Soutenue à Saint-Etienne le 22 octobre 1979, devant la Commission d'Examen

MM. J. PARIS

Président

M. SOUSTELLE
F. LANCELOT
P. SARRAZIN
J. TACUSSEL

Examineurs



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 14 C.I.

THESE

présentée par

Henri BOURGOGNON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE CHIMIE MINERALE PHYSIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE
DES INTERFACES SEMI-CONDUCTEUR - ÉLECTROLYTE
APPLICATION AUX OXYDES DE NICKEL DOPÉS AU LITHIUM

Soutenue à Saint-Etienne le 22 octobre 1979, devant la Commission d'Examen

MM. J. PARIS

Président

M. SOUSTELLE

F. LANCELOT

P. SARRAZIN

J. TACUSSEL

Examineurs

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur : M. G. ARNOUIL

Directeur Scientifique : M. C. GOUX

Directeur Administratif : M. A. COINDE

PROFESSEURS DE 1^{ère} CATEGORIE

MM. BOOS Jean Yves	Métallurgie
COINDE Alexandre	Gestion
GOUX Claude	Métallurgie
LEVY Jacques	Métallurgie
RIEU Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
SOUSTELLE Michel	Chimie
FORMERY Philippe	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS DE 2^{ème} CATEGORIE

MM. GUIBOUD-RIBAUD Serge	Informatique
LOWYS Jean-Pierre	Physique
TOUCHARD Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

M. LESBATS Pierre	Métallurgie
-------------------	-------------

MAITRES DE RECHERCHES

MM. BISCONDI Michel	Métallurgie
COUEIGNOUX Philippe	Informatique
DAVOINE Philippe	Géologie
M ^{le} FOURDEUX Angéline	Métallurgie
MM KOBYLANSKI André	Métallurgie
LALAUZE René	Chimie
LANCELOT Francis	Chimie
LE COZE Jean	Métallurgie
MATHON Albert	Mines Organisation
PERRIN Michel	Géologie
THEVENOT François	Chimie
TRAN MINH Canh	Chimie

A Mireille,

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie physique des solutions de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Monsieur F. LANCELOT qui a dirigé ce travail, a toujours su l'animer par de passionnantes et fructueuses discussions et n'a pas ménagé ses encouragements. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur J. PARIS trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour les conseils qu'il a su me prodiguer.

Que Monsieur J. TACUSSEL, qui a su me faire profiter de ses connaissances incontestées en électrochimie et m'a donné de judicieux conseils pendant la rédaction de ce mémoire trouve ici l'expression de ma vive gratitude.

Monsieur P. SARRAZIN, Maître assistant à l'Institut Polytechnique de Grenoble a bien voulu m'honorer de sa présence dans ce jury. Je le prie d'accepter mes remerciements.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma gratitude à tous mes camarades de laboratoire, tout particulièrement Messieurs GOEURIOT, LONDICHE et PECHOT pour leur constante disponibilité et le climat amical qu'ils ont su créer.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la participation de Mesdames SAYET, CHAVANNE, GIBERT, MATHAIS et COLLY et Monsieur MASSARDIER. Je les remercie tous très sincèrement de leur aide efficace et sympathique.

INTRODUCTION

CHAPITRE I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I-1 GENERALITES SUR L'INTERFACE OXYDE-ELECTROLYTE

I-1-1) ETUDE DU POTENTIEL DE L'OXYDE EN SOLUTION

I-1-1-1) Etude du potentiel d'électrode de l'oxyde en fonction de la composition de l'électrolyte.

I-1-1-2) Etude du potentiel d'électrode en fonction de la stoechiométrie et de l'hydratation de l'oxyde.

a) Potentiel d'électrode de l'oxyde non hydraté.

b) Potentiel d'électrode de l'oxyde hydraté.

I-1-2) RELATION ENTRE LE POTENTIEL D'ELECTRODE ET LA CHARGE DE SURFACE A L'INTERFACE OXYDE-ELECTROLYTE

I-1-3) ETUDE DU POTENTIEL ZETA DES OXYDES

I-1-4) ETUDE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL

I-2 GENERALITES SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDE DE LITHIUM DANS L'OXYDE DE NICKEL

I-2-1) ETUDE DU POTENTIEL D'ELECTRODE DE $Li_xNi_yO_z$ EN SOLUTION

I-2-2) RELATION ENTRE LE POTENTIEL ET LA CHARGE DE SURFACE A L'INTERFACE OXYDE/ELECTROLYTE

I-2-3) ETUDE DES COURBES INTENSITE POTENTIEL

I-2-4) CINETIQUE DE DISSOLUTION DE $Li_xNi_yO_z$

CHAPITRE II - PREPARATION ET ANALYSE DES ECHANTILLONS

II-1 MECANISME D'INCORPORATION DU LITHIUM DANS L'OXYDE DE NICKEL

II-1-1) MECANISME SELON VERWEY ET DEBOER

II-1-2) MECANISME SELON PARRAVANO ET BOUDART

II-1-3) MECANISME SELON BIELANSKI ET DEREN

II-1-4) MECANISME SELON NOVOTNY

II-2 METHODE DE PREPARATION DES SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDE DE LITHIUM DANS L'OXYDE DE NICKEL

II-2-1) CHOIX DES PARAMETRES DE LA METHODE

II-2-2) MONTAGE EXPERIMENTAL

II-3 ANALYSE DES ECHANTILLONS

II-3-1) ANALYSE CHIMIQUE DU LITHIUM

II-3-2) ETUDE DE L'HOMOGENEITE DES ECHANTILLONS

II-3-3) ANALYSE DES ECHANTILLONS PAR DIFFRACTION X

II-3-3-1) Généralités

II-3-3-2) Résultats

II-4 PROPOSITION D'UN MECANISME D'INCORPORATION DU LITHIUM DANS L'OXYDE DE NICKEL

CHAPITRE III- ETUDE DU POTENTIEL D'ELECTRODE PAR RAPPORT A UNE SOLUTION DE SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDE DE LITHIUM DANS L'OXYDE DE NICKEL

III-1 ETUDE D'UN MONTAGE EXPERIMENTAL

III-1-1) PREPARATION PAR VOIE HUMIDE

III-1-2) PREPARATION PAR VOIE SECHE

III-2 REALISATION D'UN MONTAGE EXPERIMENTAL

III-2-1) REALISATION DE L'ELECTRODE INDICATRICE

III-2-2) REMARQUES SUR LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III-2-3) RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-3 VARIATION DU POTENTIEL D'ELECTRODE DE $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$ EN FONCTION DU pH ET DE LA CONCENTRATION EN DOPANT.

III-3-1) MONTAGE EXPERIMENTAL

III-3-1-1) Electrode indicatrice

III-3-1-2) Dispositif expérimental

III-3-2) RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-3-2-1) Etude des différents paramètres de mesure du potentiel

d'électrode de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$

a) Critère de reproductibilité

b) Critère de mise en équilibre

c) Influence de l'oxygène dissous

III-3-2-2) Potentiel d'électrode de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$

en fonction du pH de la solution et de la concentration en lithium

a) Potentiel d'électrode de NiO en fonction du pH de l'électrolyte

b) Potentiel d'électrode de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$ en fonction de la concentration en lithium

III-4 INTERPRETATION

III-4-1) POTENTIEL D'ELECTRODE DE L'OXYDE DE NICKEL

III-4-2) POTENTIEL D'ELECTRODE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$

CHAPITRE IV - MESURE DU POTENTIEL ZETA DE SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDE DE LITHIUM DANS L'OXYDE DE NICKEL PAR MICROELECTROPHORESE

IV-1 GENERALITES

IV-2 ETUDE THEORIQUE DE LA MICROELECTROPHORESE

IV-2-1) THEORIE DE SMOLUSHOWSKI

IV-2-2) THEORIE DE HUCKEL

IV-2-3) THEORIE DE HENRY

IV-2-4) INFLUENCE DE LA RELAXATION

IV-3 MESURE EXPERIMENTALE DU POTENTIEL ZETA

IV-3-1) ETUDE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

IV-3-2) ETUDE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

a) Intensité choisie

b) Les électrodes

c) Choix de la concentration en oxyde

d) Electrolyte support choisi

e) Préparation des solutions

IV-4 RESULTATS

IV-4-1) CALCUL DU POTENTIEL ZETA

IV-4-2) MESURE DU POTENTIEL ZETA POUR NiO PUR

IV-4-3) MESURE DU POTENTIEL ZETA POUR $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$

IV-4-4) CONCLUSION

ANNEXE I - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES DE CHLOROBROMURE D'ARGENT

A-1-1 GENERALITES

A-1-1-1) Etude thermodynamique de l'interface

A-1-1-2) Etude du potentiel d'une électrode AgX dans une solution contenant les ions X^-

A-1-1-2) Etude du potentiel d'une électrode AgX dans une solution contenant les ions X⁻

A-1-1-3) Etude du potentiel d'une électrode AgX dans une solution contenant deux halogénures

a) Etude du système AgCl/Cl⁻, Br⁻ ou AgBr/Cl⁻, Br⁻

b) Etude du système AgCl/I⁻, Cl⁻

A-1-1-4) Etude du potentiel d'une électrode AgCl_xBr_{1-x} dans une solution contenant les ions Cl⁻, Br⁻

A-1-2) PREPARATION ET ANALYSE DES ECHANTILLONS

A-1-2-1) Préparation des échantillons

A-1-2-2) Préparation des solutions

A-1-2-3) Analyse des échantillons par diffraction X

A-1-3) MONTAGE EXPERIMENTAL ET RESULTATS

A-1-3-1) Montage

A-1-3-2) Résultats

ANNEXE II - DEMONSTRATION DE LA FORMULE DE MOTT SCHOTTKY

A-2-1) ETUDE FONDAMENTALE DES SEMI-CONDUCTEURS

A-2-2) ETUDE FONDAMENTALE DE Li_xNi_{1-x}O_{1+x/2}

- INTRODUCTION -

L'emploi de semi-conducteurs en tant qu'électrode s'est affirmé au cours des années, comme cathode dans les cellules électrochimiques ou dans de nombreuses méthodes analytiques. D'autre part, beaucoup de problèmes de corrosion sont étroitement liés à la formation en surface d'une couche d'oxyde hydratée, spécialement lors du phénomène de passivité.

Pendant très longtemps, les caractéristiques électroniques des semi-conducteurs étaient très mal connues, les produits eux-mêmes étant très difficiles à préparer de façon reproductible. En 1955, BRATTAIN et GARRET (1) montrent la corrélation entre la structure électronique du solide et sa réactivité. A partir de cet instant, la connaissance fondamentale des semi-conducteurs s'améliore en même temps que leur technologie de préparation. Les variations considérables des propriétés du solide avec les impuretés ont montré le rôle important du dopage.

Dans ce travail, nous portons notre attention sur les solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel; le lithium jouant le rôle du dopant. L'oxyde de nickel quasi stoechiométrique est un isolant électrique. Cependant, chauffé à des températures suffisantes, il peut fixer de l'oxygène et devenir un semi-conducteur de type p. Ainsi l'existence des porteurs de charges va-t-elle conférer au solide une certaine réactivité électrochimique, sans laquelle les processus d'échange d'électrons dans les réactions aux électrodes ne sont pas possibles. L'incorporation d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel modifie elle aussi la structure électronique du solide, entraînant certainement une variation de réactivité électrochimique du semi-conducteur. Une étape nécessaire, dans l'étude de la corrélation entre structure et réactivité, passe par la compréhension de la distribution du potentiel à l'interface oxyde-électrolyte. En effet, chaque région de cette interface est caractérisée par un potentiel, qui est fonction de la concentration en dopant et du pH de la solution, c'est-à-dire de la structure électronique du composé et de la distribution des charges.

Nous nous sommes attachés aux problèmes de préparation et d'analyse de solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel, afin d'obtenir des solides reproductibles. En outre, nous avons été amenés à étudier les variations de potentiel d'électrode et de potentiel Zeta de ces composés, à différents pH et pour différentes concentrations en lithium.

I - R A P P E L S B I B L I O G R A P H I Q U E S

De nombreuses études ont été entreprises sur les oxydes afin de rendre compte de la nature de l'interface avec un électrolyte. Nous porterons notre attention sur le rôle du solide et de la solution, dans la détermination de la distribution du potentiel à travers l'interface oxyde-électrolyte.

I-1 GENERALITES SUR L'INTERFACE OXYDE-ELECTROLYTE

I-1-1) ETUDE DU POTENTIEL DE L'OXYDE EN SOLUTION

Lorsqu'un oxyde est en contact avec un électrolyte, il s'ensuit une adsorption de protons en surface (donnant lieu à des liaisons - O - H) qui s'incorporent à la structure de l'oxyde (2). Le potentiel d'électrode de l'oxyde en solution est alors fonction de la concentration en protons et s'écrit sous la forme :

$$E = E_0 - a.pH$$

où a est fonction de la composition de l'électrolyte et E_0 de la stœchiométrie et de l'hydratation de l'oxyde.

I-1-1-1) Etude du potentiel d'électrode de l'oxyde en fonction de la composition de l'électrolyte.

Les données bibliographiques montrent que la pente, a , est comparable à celle de l'électrode de verre, soit 59 mV par unité de pH, pour des oxydes tels La_2NiO_4 (3) $NiPr_2O_4$ (4). Ceci se vérifie dans un domaine de pH où l'électrode ne subit pas de dégradations irréversibles.

Pour d'autres oxydes, la pente a prend une valeur plus élevée si nous incorporons divers ions dans la solution. C'est le cas pour l'oxyde de manganèse (5) comme nous le voyons sur le tableau 1.

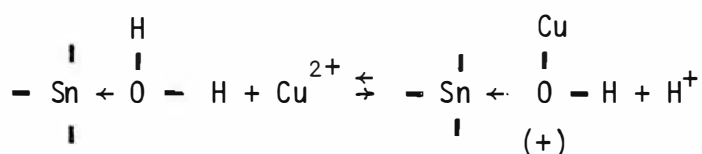
Electrolyte	penste E/pH
HCl	- 0,058
1 M LiCl	- 0,069
1 M KCl + 0,1 M KNO ₃	- 0,065
0,5 M BaCl ₂	- 0,062
0,5 M NaCl ₂	- 0,066
0,33M LaCl ₂	- 0,065
0,5 M CuCl ₂	- 0,096
0,5 M CoCl ₂	- 0,104
0,5 M MnCl ₂	- 0,122

Tableau 1

La pente peut atteindre des valeurs anormalement élevées, soit 120 mV par unité de pH, qui ne s'expliquent plus par la seule loi de NERNST :

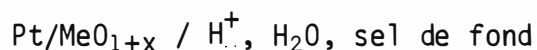
$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \text{pH}$$

où $\frac{RT}{nF}$ est inférieur ou égal à 59 mV suivant le nombre d'électrons échangés. Les propriétés d'échange en surface de cet oxyde permettent une interprétation qualitative de ces pentes élevées. Un mécanisme rendant compte de ces propriétés a été proposé pour l'oxyde d'étain en présence d'ions Cu²⁺ (6,7) :



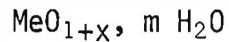
I-1-1-2) Etude du potentiel d'électrode en fonction de la stoechiométrie et de l'hydratation de l'oxyde.

Si la pente a est de 59 mV par unité de pH, nous pouvons interpréter la valeur du potentiel qui s'établit à une électrode du type :



selon la théorie de VETTER (8,9,10).

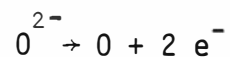
Nous restons dans le cas où x variant, le composé est constitué par une phase unique et nous généralisons le raisonnement au cas d'oxydes hydratés de formule générale



pour lesquels m et x présentent des variations indépendantes.

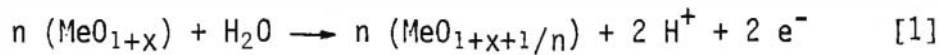
a) Potentiel d'électrode de l'oxyde non hydraté.

Un courant anodique très petit augmente le nombre d'atomes d'oxygène dans la couche de l'oxyde, suivant l'équation :

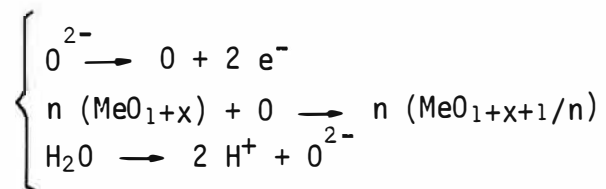


modifiant ainsi la stœchiométrie du composé.

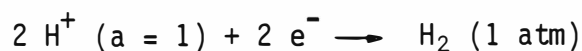
Pour n moles d'oxyde, une quantité d'électricité de $2 F$ coulombs provoque la réaction globale:



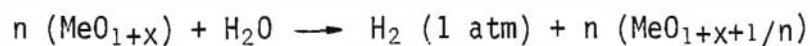
suivant les réactions élémentaires :



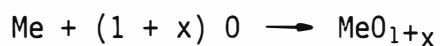
Rapportée à l'électrode standard à hydrogène



l'équation représentative de la réaction aux électrodes s'écrit:



Soit $\Delta G (x)$ l'enthalpie de formation de l'oxyde à partir de ses éléments



$\Delta G (x)$ est une fonction continue du degré de l'oxydation x de l'oxyde.

L'enthalpie libre de la réaction aux électrodes s'écrit :

$$\Delta G = n [\Delta G (1+x+1/n) - \Delta G (1+x)] - \Delta G_{H_2O}$$

Le potentiel d'électrode de l'oxyde par rapport à l'électrode à hydrogène est donné par la relation :

$$\Delta E = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\Delta G}{2F}$$

$$\Delta E = \frac{1}{2F} \cdot \frac{d\Delta G(x)}{dx} + E_1$$

$$E_1 = E_{O_2} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$$

soit dans les conditions standards ($p_{O_2} = 1 \text{ atm}$)

$$\Delta E = \frac{1}{2F} \frac{d\Delta G(x)}{dx} + 1,227 - 0,059 \text{ pH} \quad [2]$$

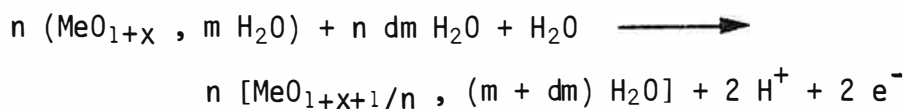
Cette relation donne donc les variations du potentiel d'électrode d'un oxyde en fonction de la stoechiométrie de ce dernier et du pH de la solution.

b) Potentiel d'électrode de l'oxyde hydraté.

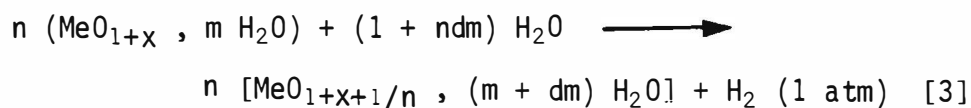
Nous prenons les mêmes équilibres aux limites de phases que dans le paragraphe précédent.

Un courant anodique provoque un apport d'atomes d'oxygène, pendant que le paramètre m , (MeO_{1+x} , $m H_2O$), varie par échange de molécules d'eau, entre l'oxyde et la solution.

Pour n moles d'oxyde, une quantité d'électricité de $2 F$ coulombs provoque la réaction d'électrode :



Rapportée à l'électrode standard à hydrogène, cette équation s'écrit :



La variation d'enthalpie libre accompagnant cette réaction s'écrit :

$$\Delta G(x,m) = n [\mu(1+x+1/n, m+dm) - \mu(1+x, m)] - (1+ndm) \mu_{H_2O}$$

A la limite si $1/n = dx \rightarrow 0$

$$\Delta G(x,m) = \frac{d\mu(x,m)}{dx} - \left(1 + \frac{dm}{dx}\right) \mu_{H_2O}$$

et par conséquent le potentiel de l'électrode par rapport à l'électrode à hydrogène est, en fonction de x et de m :

$$E(x,m) = \frac{1}{2F} \cdot \frac{d\mu(x,m)}{dx} - \frac{1}{2F} \left(1 + \frac{dm}{dx}\right) \mu_{H_2O}$$

Il est intéressant de faire intervenir l'énergie d'hydratation $\Delta G_h(x,m)$ correspondant à la réaction :



Nous avons alors

$$\mu(x,m) = \mu(x) + m\mu_{H_2O} + \Delta G_h(x,m)$$

et la relation :

$$\frac{d\mu(x,m)}{dx} = \frac{d\mu(x)}{dx} + \frac{d\Delta G_h(x,m)}{dx} + \mu_{H_2O} \frac{dm}{dx}$$

m et x étant indépendants, sur la base de

$$\frac{d\Delta G_h(x,m)}{dx} = \frac{\delta \Delta G_h(x,m)}{\delta x} + \frac{\delta \Delta G_h(x,m)}{\delta m} \cdot \frac{dm}{dx}$$

Finalement, compte tenu des résultats du paragraphe précédent, le potentiel d'électrode de l'oxyde par rapport à l'électrode à hydrogène s'écrit :

$$E(x,m) = \frac{1}{2F} \left[\frac{d\mu(x)}{dx} + \frac{d\Delta G_h(x,m)}{dx} \right] + 1,227 - 0,059 \text{ pH} \quad [4].$$

Le potentiel d'électrode est fonction à la fois de x et de m, à pH donné.

I-1-2) RELATION ENTRE LE POTENTIEL D'ELECTRODE ET LA CHARGE DE SURFACE A L'INTERFACE OXYDE-ELECTROLYTE

Un oxyde en contact avec une solution se charge positivement ou négativement suivant le pH. Si l'oxyde se charge positivement, par adsorption de protons, les charges négatives du semi-conducteur seront attirées en surface de ce dernier, les charges positives étant repoussées vers l'intérieur.

En définitive, il y a trois régions importantes dans l'interface oxyde-électrolyte. Une double couche en surface du semi-conducteur, appelée région de charge d'espace, une double couche dans l'électrolyte près de la surface du semi-conducteur, et une partie diffuse dans l'électrolyte.

Il est possible de représenter par un circuit équivalent cette interface et nous citons le modèle de TENCH ET YEAGER (11) qui s'identifie assez bien à la réalité :

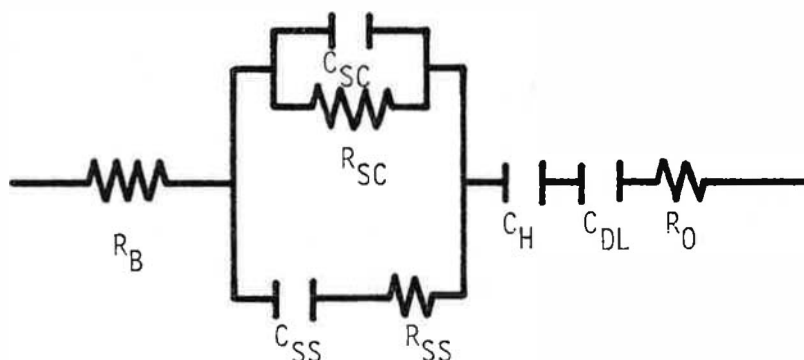


FIGURE : 1 Circuit équivalent de l'interface semi-conducteur - électrolyte.

Dans ce schéma, les différentes notations représentent :

- R_B : résistance du semi-conducteur
- R_{SS} : résistance due aux effets de surface
- R_{SC} : résistance de la région de charge d'espace
- R_0 : résistance de l'électrolyte
- C_{SS} : capacité due aux effets de surface
- C_{SC} : capacité de la région de charge d'espace
- C_H : capacité de la double couche dans l'électrolyte
- C_{DL} : capacité de la partie diffuse de la double couche

Les capacités C_H et C_{DL} étant très grandes par rapport à C_{SC} , il existe une loi de variation de MOTT SCHOTTKY (voir annexe II) représentée par l'équation :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{8\pi}{\epsilon_{SC} e N} \left(E - E_{Fb} - \frac{1}{f} \right) \quad [5]$$

équation dans laquelle :

$f = \frac{F}{RT}$, N représente la concentration en porteurs de charges, ϵ_{SC} la constante diélectrique de la région de charge d'espace, et E_{Fb} "le flatband potential", défini comme étant le potentiel appliqué à l'électrode, de telle sorte que la chute de potentiel à l'intérieur de la région de charge d'espace soit nulle.

Nous verrons plus particulièrement pour l'oxyde de nickel dopé au lithium l'intérêt de l'équation de MOTT SCHOTTKY.

Dans chaque région de l'interface, il s'établit une chute de potentiel et nous avons représenté sur la figure [2] la distribution du potentiel à l'interface, pour un oxyde chargé positivement.

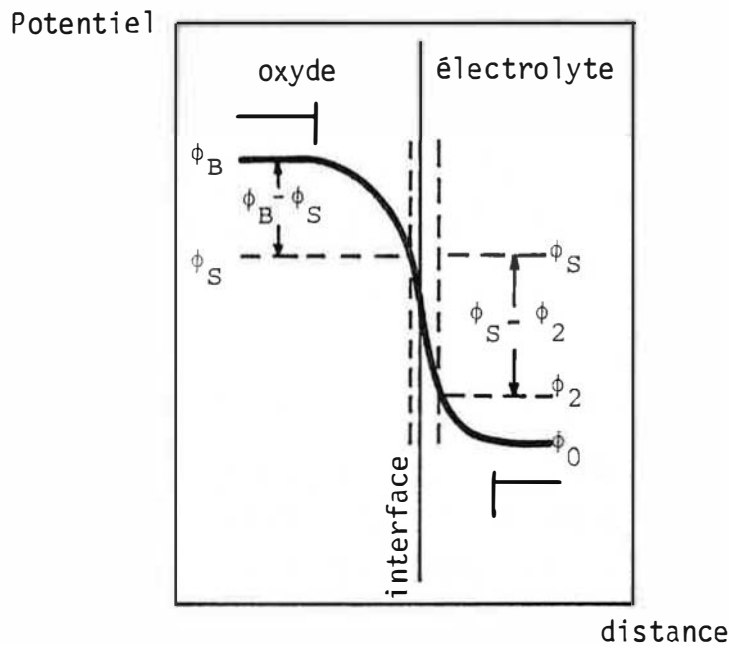


FIGURE : 2 Distribution du potentiel à l'interface oxyde-électrolyte

- $\phi_B - \phi_S$: représente la chute de potentiel dans la région de charge d'espace
- $\phi_S - \phi_2$: " " " " " " " " couche d'HELMOLTZ
- $\phi_2 - \phi_0$: " " " " " " " " partie diffuse de l'électrolyte
- $\phi_B - \phi_0$: représente le potentiel d'électrode.

I-1-3) ETUDE DU POTENTIEL ZETA DES OXYDES

La différence de potentiel ($\phi_2 - \phi_0$) dans la partie diffuse de l'électrolyte est appelée potentiel Zéta. Cette grandeur est une mesure de la charge de la double couche d'HELMOLTZ et de son développement à partir de la surface du solide. En outre, le potentiel Zéta est une grandeur accessible expérimentalement par des mesures de vitesses électrophorétiques.

Nous avons représenté sur la figure [3] un grain d'oxyde insoluble en phase aqueuse, qui présente en surface des charges électriques (12) définissant l'équilibre électrochimique entre la surface du solide et la solution. Nous différencions le cas où l'oxyde est chargé positivement (a), et celui où il est chargé négativement (b). Nous voyons que le potentiel Zéta est directement lié au pH de la solution. Le pH pour lequel le potentiel Zéta est nul s'appelle le PZZP (Fig.4) (point zéro Zéta potential). En ce point, la somme des charges à l'interface est nulle.

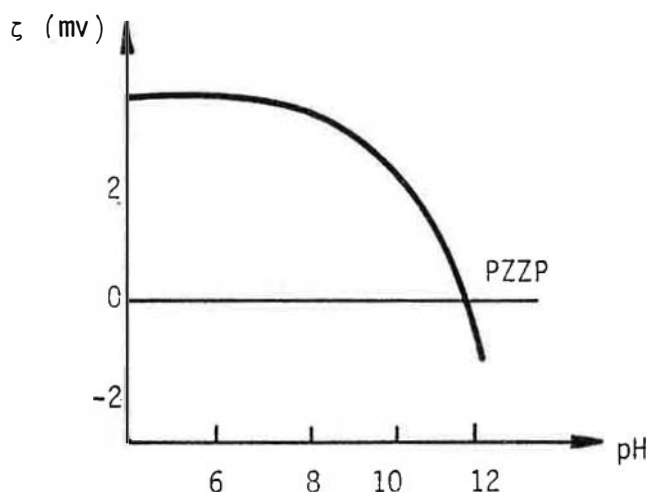
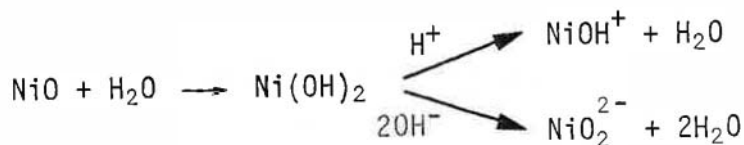


FIGURE : 4 Variation du potentiel Zeta de NiO en fonction de pH.

En outre, le mécanisme par lequel les oxydes développent des charges en surface est probablement un processus en deux étapes (13); une hydratation de la surface suivie d'une dissociation des hydroxydes en surface.

Pour NiO nous aurions :



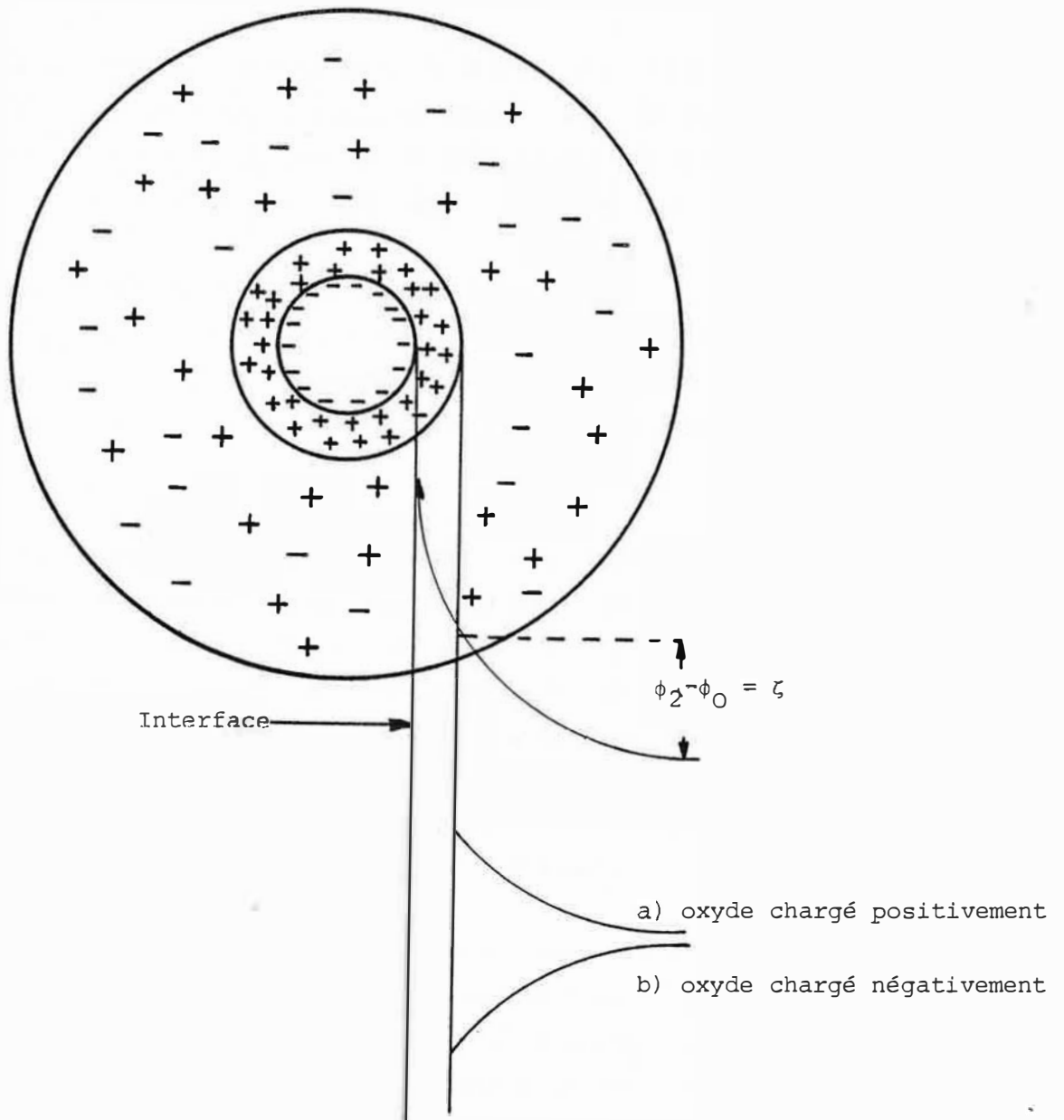


FIGURE :3 Schéma d'un grain d'oxyde insoluble en phase aqueuse.

I-1-4) ETUDE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL

Le passage d'un courant anodique ou cathodique entraîne une modification de la distribution du potentiel à l'interface oxyde-électrolyte. Si nous déterminons les relations entre la surtension appliquée à l'électrode et la nature ou la vitesse (mesurée par i) des réactions qui s'y déroulent, nous connaissons mieux la réactivité de l'oxyde.

Nous pouvons citer les travaux de LECUIRE (15) qui, par des mesures voltampérométriques, complétées par des examens de microscopie à balayage, a essayé de démontrer l'hypothèse d'une électroactivité différente du cation Fe^{III} , réductible, suivant le site cristallographique qu'il occupe dans le solide.

La réaction électrochimique à l'interface est représentée par un pic (fig 5) [la hauteur donnant une idée des vitesses], qui montre bien la participation directe du solide dans le processus électrochimique. En effet, il faut écarter l'idée d'une simple dissolution chimique, suivie de la réduction des ions hydratés ainsi formés.

D'autre part, lorsque nous inversons le sens du balayage de manière à obtenir une courbe de retour, nous observons une différence de comportement entre les oxydes du type Fe_3O_4 , $Fe_{1-x}O$ et les oxydes du type $Fe_2O_3\alpha$ et γ . Chaque oxyde donne au début de sa réduction une réponse d'électrode attaquable, mais l'analogie ne peut-être poursuivie et nous notons deux comportements distincts. Pour les oxydes $Fe_2O_3\alpha$ et γ , l'allure des courbes s'accorde avec l'hypothèse d'un épuisement de l'électrode alors que pour Fe_3O_4 et $Fe_{1-x}O$ les courbes laissent apparaître des propriétés différentes, qui impliqueraient un phénomène de passivation.

Il est possible de compléter ces mesures suivant une technique tout à fait similaire, la voltampérométrie cyclique; [cette technique consiste à appliquer à l'électrode une tension variable dans le temps, à partir d'une tension de départ, dite de base, jusqu'à une tension finale; cela suivi d'un retour à la tension de base; le mécanisme est alors répété plusieurs fois]. Cette méthode est surtout intéressante par son aspect qualitatif; lors de l'étude de réactions successives ou simultanées et surtout des réactions chimiques associées à des réactions électrochimiques, elle permet de détecter les étapes intermédiaires et de définir si elles sont chimiques ou électrochimiques. Elle permet en outre de déterminer l'état physique à l'interface des espèces électroactives, de donner une valeur approximative de la tension standard descouples rédox qui interviennent et d'apprécier leur degré de réversibilité.

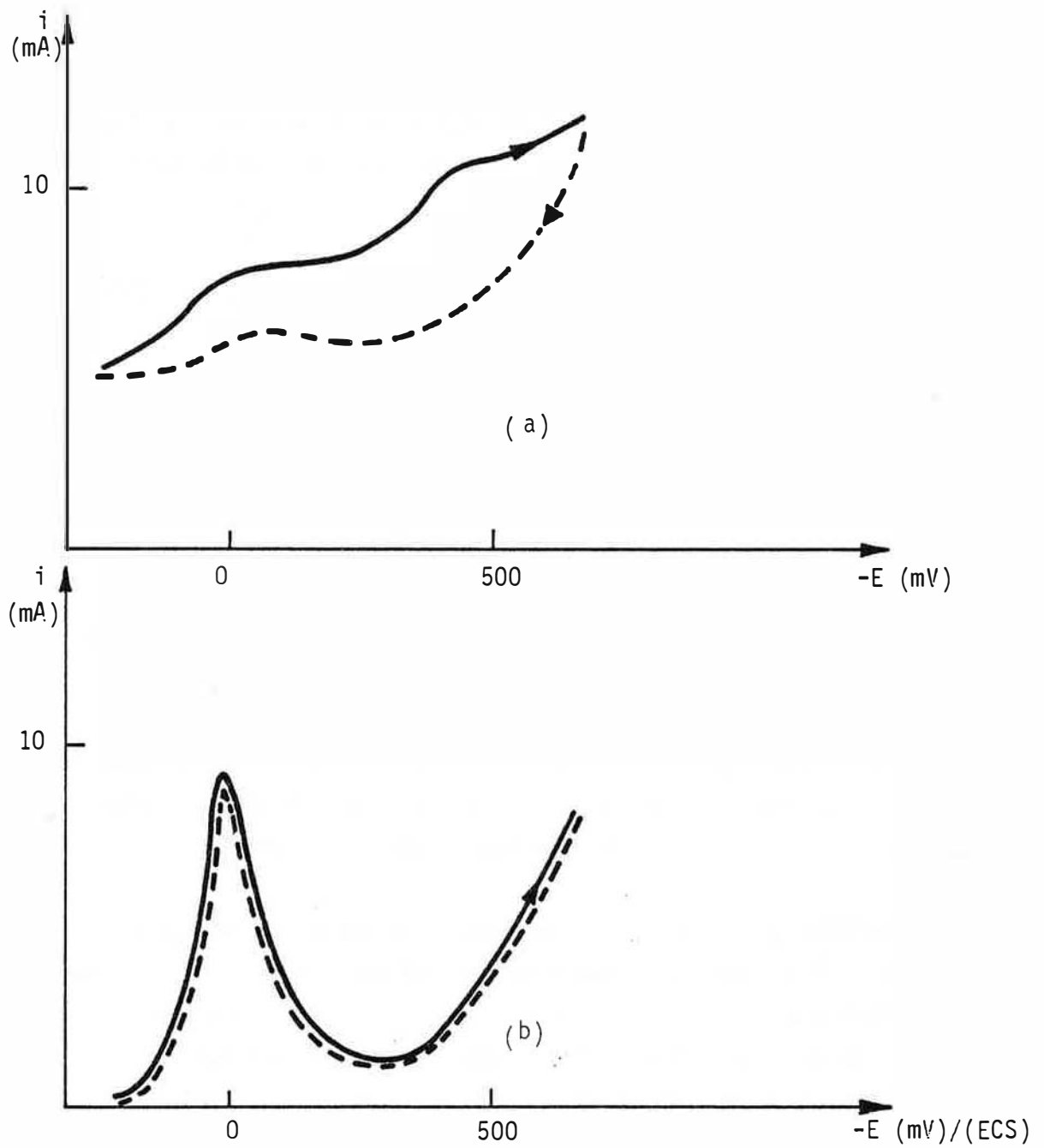


FIGURE : 5 Courbes intensité-potential pour différents oxydes de fer

(a) Fe_2O_3 α et γ

(b) Fe_3O_4 , Fe_{1-x}O

I-2 GENERALITES SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDE DE LITHIUM DANS L'OXYDE DE NICKEL

Nous avons fait une revue bibliographique des solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel ($Li_xNi_yO_z$) afin de préciser le rôle du lithium dans la distribution du potentiel à l'interface solide-électrolyte et dans la réactivité en surface du semi-conducteur.

I-2-1) ETUDE DU POTENTIEL D'ELECTRODE DE $Li_xNi_yO_z$ EN SOLUTION

Le potentiel réel et réversible de l'oxyde de nickel pur a été pendant plusieurs années un sujet de controverses. Les valeurs données dans la littérature sont souvent en désaccord du fait de l'état mal défini du système oxyde-électrolyte. En fait, le potentiel est lié à la stœchiométrie de l'oxyde, qui est une fonction des conditions de préparation du solide et de la composition de l'électrolyte, dans lequel l'échantillon est immergé. En milieu fortement basique (16,17), il ne faut parler que de quasi-équilibre puisque l'oxyde subit de façon continue une perte de charge, accompagnée d'un dégagement d'oxygène. Cela se traduit par une diminution de l'état d'oxydation du solide et le potentiel d'électrode tend vers une valeur beaucoup plus cathodique. Les potentiels de repos ainsi mesurés sont analogues aux potentiels mixtes observés en corrosion, dûs au léger dégagement anodique d'oxygène, accompagnés d'une réduction cathodique spontanée de l'oxyde.

YONEYAMA et TAMURA (18), suivant l'évolution du potentiel d'électrode dans le temps, après une oxydation anodique ou une réduction cathodique, ont montré qualitativement que des oxydes $Li_xNi_yO_z$ sont d'autant plus actifs que la concentration en lithium est plus élevée. Ainsi, nous pouvons penser que la perte de charge de l'oxyde, immergé en milieu basique, sera fonction de la concentration en dopant.

TENCH et YEAGER (11) ont relié directement la chute de potentiel dans la charge d'espace ($\phi_B - \phi_S$) à la chute de potentiel dans la couche d'HELMOLTZ ($\phi_S - \phi_2$) par l'équation :

$$\phi_S - \phi_2 = \pm \frac{\sqrt{2} d_H \epsilon_{SC}}{f \epsilon_H L_{SC}} [\exp f(\phi_B - \phi_S) - f(\phi_B - \phi_S) - 1]^{1/2} \quad [6]$$

où : d_H est l'épaisseur de la couche d'HELMOLTZ

ϵ_H est la constante diélectrique dans la couche d'HELMOLTZ

L_{SC} est la longueur de DEBYE pour la région de charge d'espace avec :

$$L_{SC} = \left[\frac{\epsilon_{SC} KT}{4\pi Ne^2} \right]^{1/2} \quad [7]$$

Les équations (6) et (7) montrent que (fig.6) :

- si le potentiel d'électrode est supérieur au "flatband potential", alors la majorité de la chute de potentiel est concentrée dans la couche d'HELMOLTZ ;
- si le potentiel d'électrode est inférieur au "flatband potential", alors la majorité de la chute de potentiel est concentrée dans la région de charge d'espace.

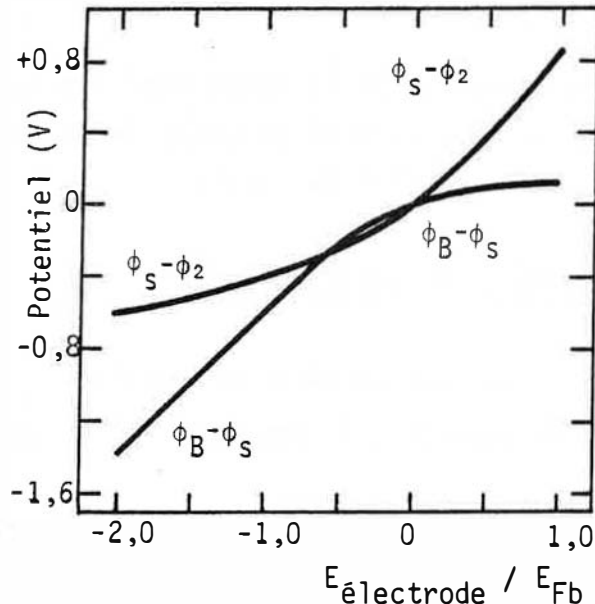


Figure 6 : Variation de la chute de potentiel dans la région de charge d'espace et dans la couche d'HELMOLTZ en fonction du potentiel appliqué.

I-2-2) RELATION ENTRE LE POTENTIEL ET LA CHARGE DE SURFACE A L'INTERFACE OXYDE/ELECTROLYTE

Les auteurs (11) ont trouvé une bonne corrélation entre le tracé expérimental $\frac{1}{C^2} = f(E)$ et l'équation de MOTT SCHOTTKY. Une légère déviation, due aux différentes réactions d'oxydation de l'oxyde, est enregistrée pour des potentiels anodiques.

Le calcul de la pente du tracé $\frac{1}{C^2} = f(E)$ donne une valeur de la concentration en lithium, dans la région de charge d'espace. Nous pouvons alors juger la répartition du lithium dans les grains d'oxyde, par comparaison entre une valeur globale obtenue par méthode chimique (dissolution + spectrophotométrie de flamme) et celle calculée à partir des mesures de capacités.

L'intersection du tracé expérimental $\frac{1}{C^2} = f(E)$ avec l'axe des potentiels devient de plus en plus cathodique lorsque la concentration en lithium diminue.

L'oxyde est couvert en surface d'une couche de protons (associés aux ions oxygène) qui tend à repousser électrostatiquement les porteurs de charges au voisinage de la surface. Comme l'épaisseur de la région de charge d'espace est de plus en plus réduite alors que la concentration en lithium augmente (à charge constante), il s'ensuit une plus grande répulsion électrostatique des porteurs, par les protons adsorbés. Lorsque la concentration en dopant diminue, le phénomène inverse s'établit, et il est nécessaire d'appliquer à l'électrode un potentiel plus cathodique pour atteindre les conditions du "Flatband potential".

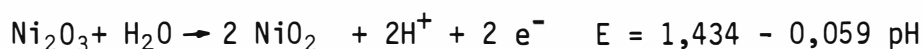
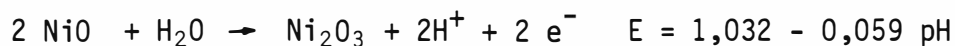
En outre, les considérations précédentes montrent que l'intersection du tracé $\frac{1}{C^2} = f(E)$ est de plus en plus cathodique comme le pH de la solution augmente, alors que le degré de protonation de l'oxyde diminue.

I-2-3 ETUDE DES COURBES INTENSITE POTENTIEL

Nous donnons dans ce paragraphe un aspect qualitatif des courbes intensité-potentiel, sans montrer le rôle quantitatif joué par le lithium dans la solution solide.

Lors de mesures potentiostatiques effectuées sur $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ dans des conditions d'équilibre, les auteurs (19) ne détectent pas de courant faradique appréciable, en l'absence d'espèces réductibles ou oxydables, dans les solutions aqueuses de H_2SO_4 , K_2SO_4 , HClO_4 , HCl , NaOH . Seul un petit courant anodique (1 à 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) est détecté vers 1,1V (fig.7).

Un balayage voltampérométrique (11,20) montre que l'oxyde présente deux pics qui sont d'une grande importance pour l'interprétation des courbes $\frac{1}{C^2} = f(E)$. Dans H_2SO_4 1N, le premier pic se trouve à un potentiel de 0.95V par rapport à l'électrode à hydrogène, le second à 1,4V (fig.8). La position des deux pics présente une dépendance de 60mV par unité pH. Si l'on compare les résultats de la voltampérométrie avec les diagrammes de POURBAIX (21), nous concluons que les pics I et II correspondent respectivement à l'oxydation de Ni^{2+} et Ni^{3+} en Ni^{3+} et Ni^{4+} , suivant les équations :



Lorsque la vitesse de balayage du potentiel n'est pas trop élevée (1V/mn) les pics sont réversibles; le potentiel du pic anodique est égal au potentiel du pic cathodique. Pour des vitesses plus rapides (1V/s) la différence de potentiel entre les deux pics peut atteindre 50mV. En outre un phénomène transitoire apparaît pour des valeurs de potentiel inférieures à 0,5V (fig.9).

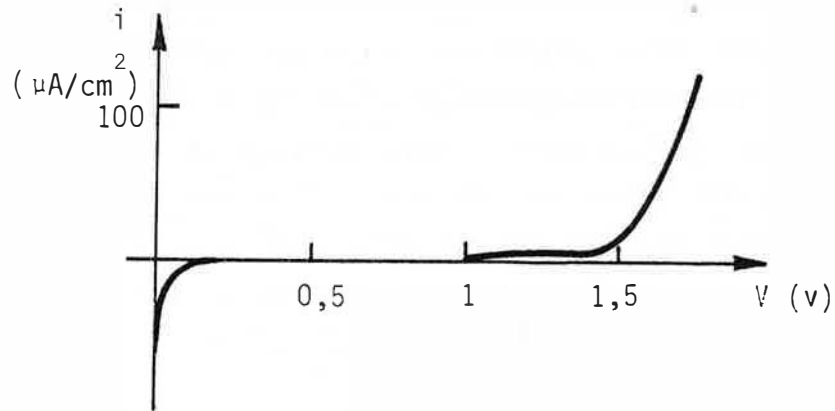


FIGURE : 7 Courbe intensité potentiel d'une électrode $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ (balayage très lent du potentiel)

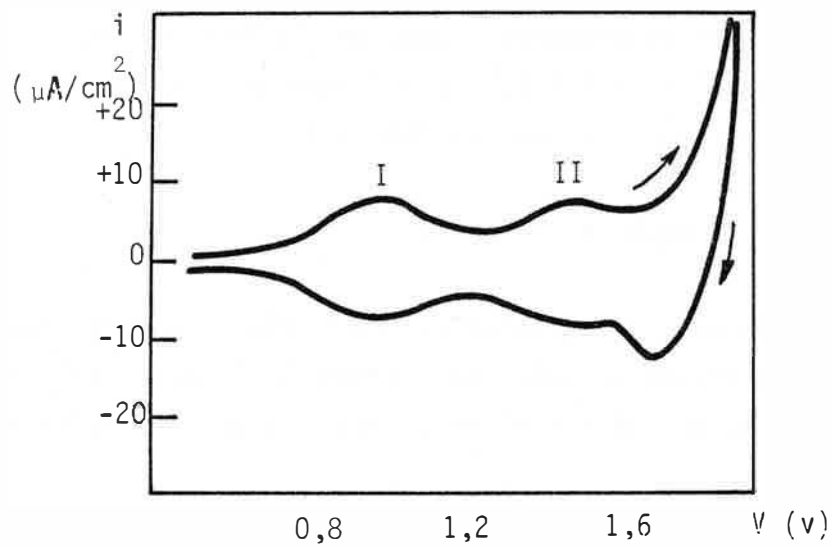


FIGURE : 8 Voltamétrie cyclique d'une électrode $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ (balayage : 30 mV/s, H_2SO_4 1 N)

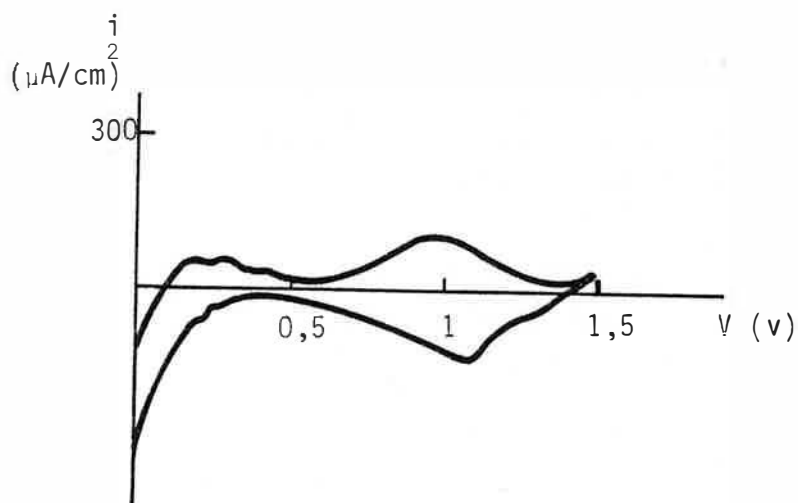
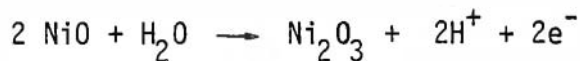


FIGURE : 9 Courbe intensité potentiel d'une électrode $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ (balayage 1 V/S)

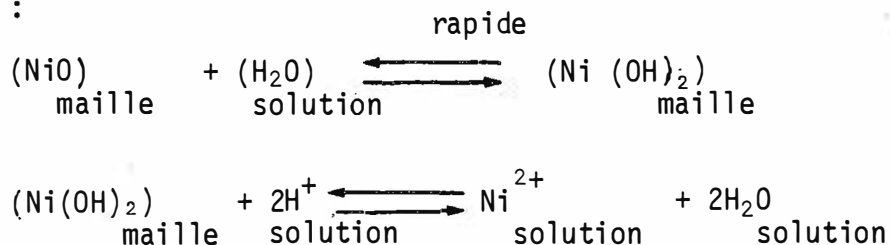
Les auteurs (22 , 23) pensent que la charge associée aux deux pics I et II ne correspond qu'à une fraction de monocouche. Ceci peut-être envisagé dans la mesure où l'intérieur de l'oxyde ne peut être réduit ou oxydé de façon réversible. D'autre part, comme la position des deux pics présente une dépendance au pH, la surface de l'oxyde est très fortement protonée. Un changement de valence des ions nickel, en surface, est certainement accompagnée d'une modification stoechiométrique de la protonation de l'oxyde, qui donne lieu à des potentiels de surface élevés.

I-2-4 CINETIQUE DE DISSOLUTION DE $Li_xNi_yO_z$

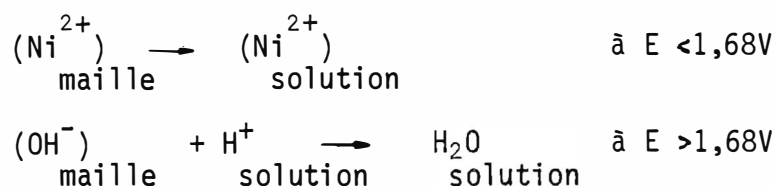
A température ordinaire, les solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel sont quasi insolubles en milieu aqueux. A 95°C, la vitesse de dissolution dans H_2SO_4 (fig.10) est fonction du potentiel d'électrode appliqué, et présente un maximum pour un potentiel anodique (24,25). La variation de pente dans la région de potentiel de 1,2 à 1,3V s'explique par une assez grande variation du rapport Ni^{2+}/Ni^{3+} en surface, suivant la relation :



En outre, la vitesse de dissolution n'est fonction de la concentration en lithium que dans une région de potentiel inférieure à 0,8V. Les auteurs suggèrent que le processus est régi par un transfert d'ions à travers l'interface, suivant le mécanisme :



avec comme étape limitante



Enfin, lors de la dissolution de l'oxyde, de petits courants résiduels de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} A/cm² sont détectés, dus à la transformation des Ni^{3+} en Ni^{2+} .

Les ions Ni^{2+} sont ensuite transférés dans la solution selon :

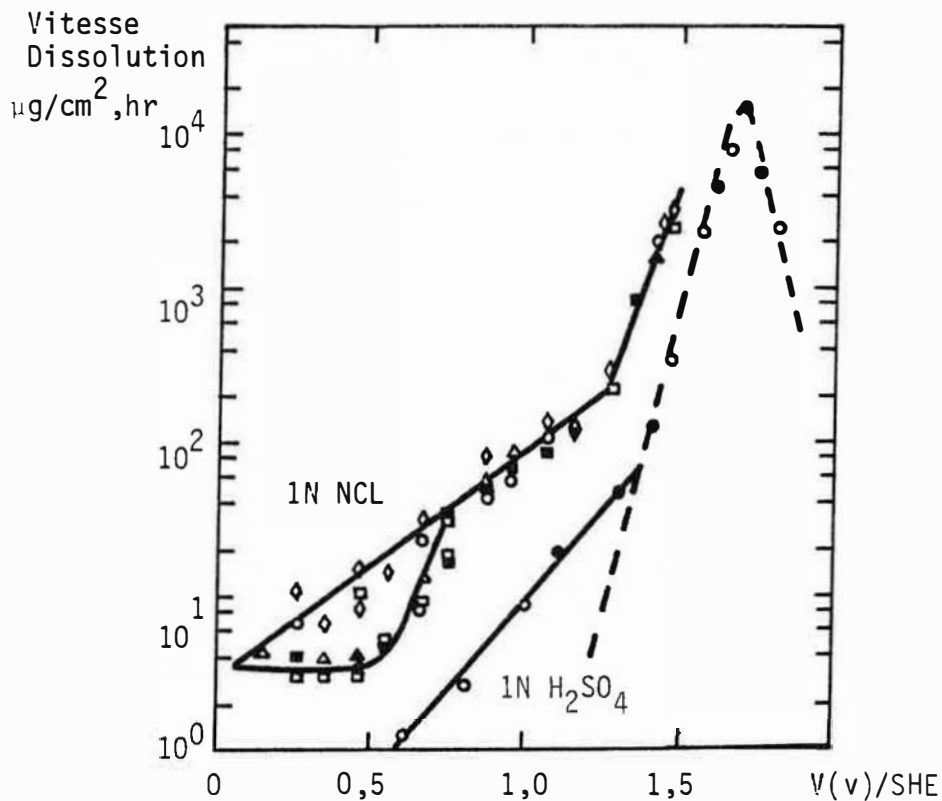
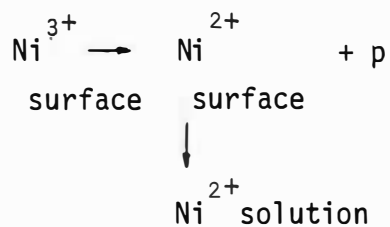


FIGURE : 10 Vitesse de dissolution (95°C) de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ en fonction du potentiel appliqué.

0,88 atomes % Li

0,33 atomes % Li

0,26 atomes % Li

0,12 atomes % Li

En conclusion, nous voyons que la cinétique de dissolution de solutions solides d'oxyde de nickel, en l'absence de tout courant imposé et à 25°C, est nulle.

II - PREPARATION ET ANALYSE DES ECHANTILLONS -

Les valeurs expérimentales du potentiel d'électrode de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ ne sont significatives que si elles sont accompagnées d'un maximum d'informations sur la définition du solide. Cela nous amène à considérer les différents mécanismes de formation de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ et à définir le plus parfaitement possible les paramètres de préparation des échantillons.

II-1 MECANISME D'INCORPORATION DU LITHIUM DANS L'OXYDE DE NICKEL

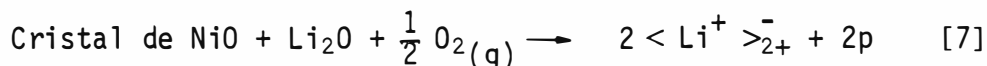
Les défauts ponctuels sont représentés selon les notations de BESSON (26) :

X^{+qn} , dans un site normal du réseau, possédant une charge normale.	noté	$\langle X^{+qn} \rangle_{+qn}^0$
Cation substitué de charge effective +qr	"	$\langle X^{+qr} \rangle_{+qn}^{+qe}$ avec $qe + qn = qr$
Lacune cationique	"	$\langle \quad \rangle_{+qn}^{-qn}$
Cation interstitiel	"	$(M^{+n})_0^{+n}$
Trou d'électron	"	p

La notation sera la même pour les anions.

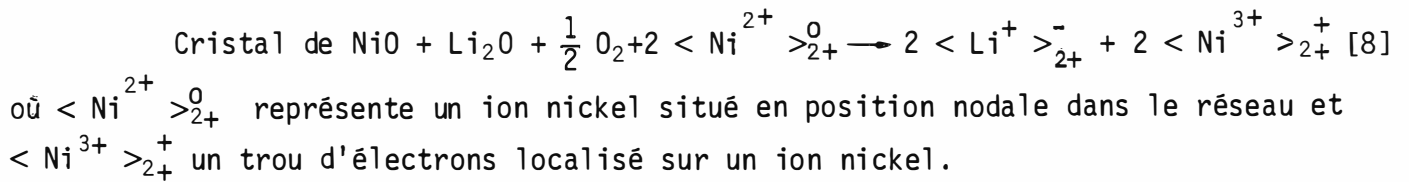
II-1-1) MECANISME SELON VERWEY et DEBOER (27)

L'incorporation d'ions lithium dans l'oxyde de nickel, en présence d'air, accroît le caractère semi-conducteur du solide. Reliant la conductivité au nombre de trous d'électrons, VERWEY et DEBOER proposent le mécanisme suivant :



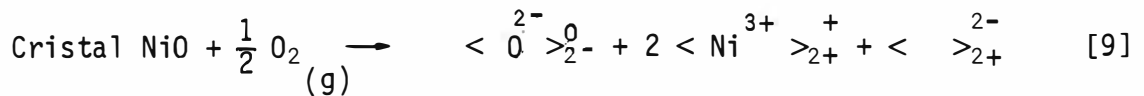
où $\langle \text{Li}^+ \rangle_{2+}^-$ représente un ion Li^+ situé en substitution du nickel dans le réseau de l'oxyde de nickel et p un trou d'électrons.

Si les trous d'électrons se localisent sur un ion Ni^{2+} , l'équation s'écrit encore :

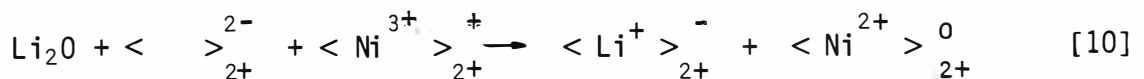


II-1-2) MECANISME SELON PARRAVANO ET BOUDART (28)

Les variations de certaines propriétés physicochimiques de $Li_xNi_yO_z$ (niveau de FERMÍ, aire spécifique, paramètre de maille, susceptibilité magnétique)(fig.11) présentent une inversion de pente au voisinage d'une teneur de 0,1 atome % en lithium. La position énergétique du niveau de FERMÍ est fonction de la concentration en trous d'électrons dans le solide (voir annexe II); des mesures de pouvoir thermo-électrique effectuées par PARRAVANO et BOUDART montrent que le niveau s'élève pour des teneurs en dopant inférieures à 0,1%. Cela ne s'explique que si les ions lithium incorporés comblent les lacunes cationiques de l'oxyde de nickel non stœchiométrique; ces dernières apparaissent selon le mécanisme :



où $\langle \rangle_{2+}^{2-}$ représente une lacune cationique. Le lithium est alors introduit dans les lacunes selon l'équation :



équation qui exprime bien la disparition des trous d'électrons au profit de l'électroneutralité du réseau.

II-1-3 MECANISME SELON BIELANSKI ET DEREN (29)

L'incorporation du lithium dans la maille d'oxyde de nickel à des teneurs inférieures à 0,1 atome % du total (Li + Ni) présente selon BIELANSKI et DEREN les caractéristiques expérimentales suivantes :

- la concentration en ion Ni^{3+} reste constante
- il n'y a pas d'oxygène excédentaire
- il y a accroissement de la maille pseudocubique, attribué aux atomes de lithium incorporés par moitié en position nodale et par moitié en position interstitielle.

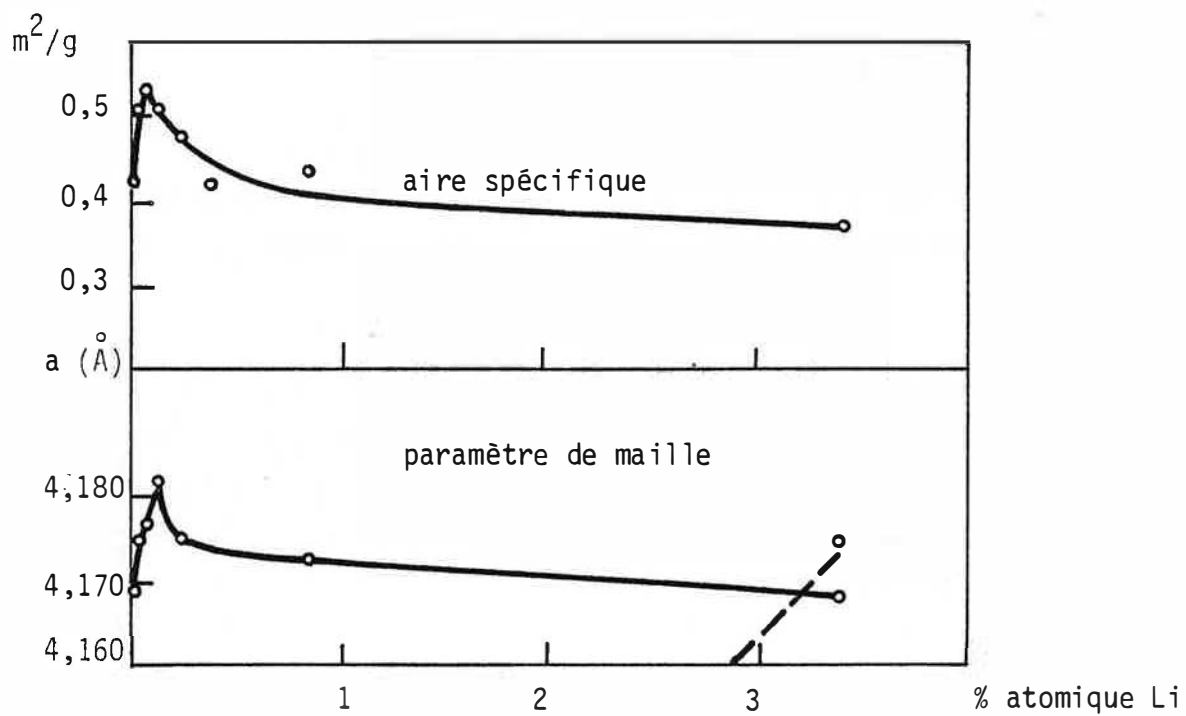
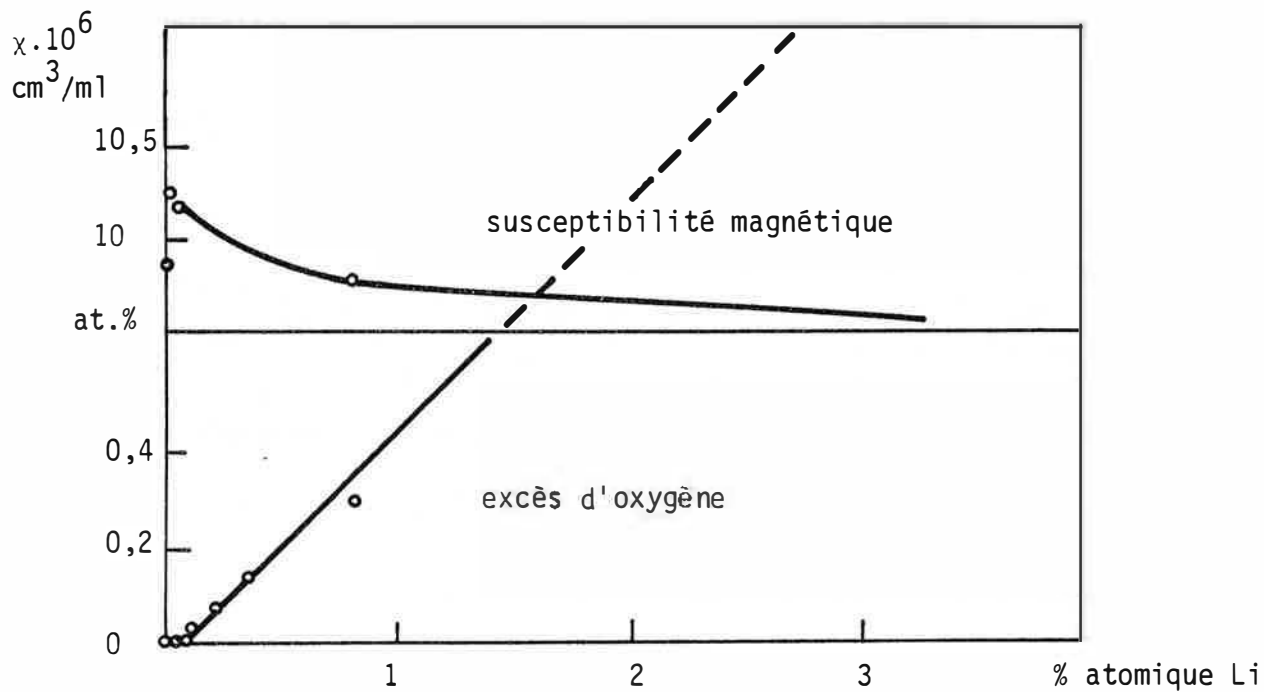
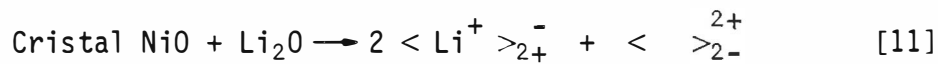
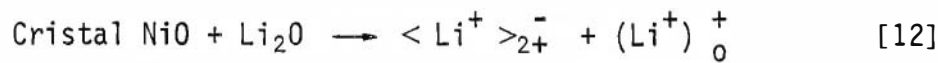


FIGURE : 11 Variation de différentes propriétés physico-chimiques de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ en fonction du pourcentage atomique de lithium (31).

Nous pouvons alors envisager un premier mécanisme où le lithium se substitue au nickel pendant que se forme une lacune anionique :



et un second mécanisme où le lithium se place par moitié en substitution et par moitié en position interstitielle :



Nous remarquons que ces deux modèles font intervenir un oxyde à deux défauts prédominants, contrairement aux précédents.

II-1-4) MECANISME SELON NOVOTNY (29,30)

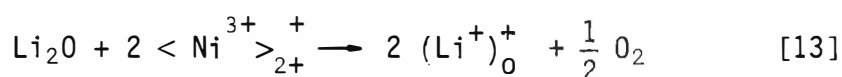
Les variations du niveau de FERMI, calculées à partir de mesures du coefficient de SEEBECK ou dérivées de mesures du travail d'extraction des électrons, sont représentées sur la figure 12 (31). L'effet SEEBECK détermine la position du niveau de FERMI à l'intérieur de l'oxyde, suivant la relation :

$$E_F = \alpha T q$$

relation dans laquelle E_F représente la position énergétique du niveau de FERMI, α le coefficient de SEEBECK, q la charge de l'électron, T la température absolue. Le travail d'extraction des électrons donne la position du niveau de FERMI à la surface de l'oxyde.

Pour les premières portions de lithium incorporées (jusqu'à 0,1 atome %), le niveau de FERMI se rapproche du haut de la bande de valence dans tout l'oxyde (fig.13). Comme nous relierons la position du niveau de FERMI à la présence de centres donneurs ou accepteurs d'électrons (annexe II), les mécanismes II-1-1, II-1-2, sont en accord avec les résultats expérimentaux rencontrés.

Pour les quantités de lithium supérieures, le niveau de FERMI, à la surface de l'oxyde, s'éloigne de la bande de valence, alors qu'à l'intérieur il continue à s'en approcher. Nous avons donc une augmentation du nombre de centres accepteurs d'électrons à l'intérieur du semi-conducteur selon le mécanisme II-1-1, alors qu'en surface se créent des centres donneurs d'électrons, selon un mécanisme proposé par NOVOTNY :



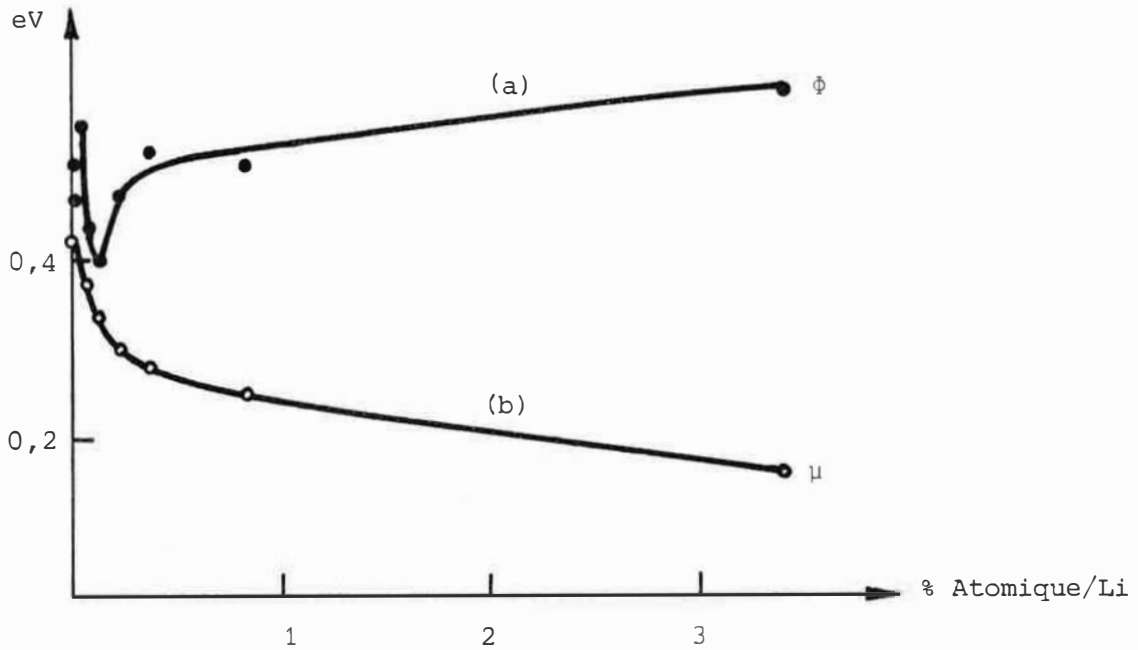


FIGURE : 12 Position du niveau de FERMI en fonction du pourcentage atomique de lithium.

- a) calculé par le travail d'extraction des électrons
- b) calculé par l'effet SEEBECK

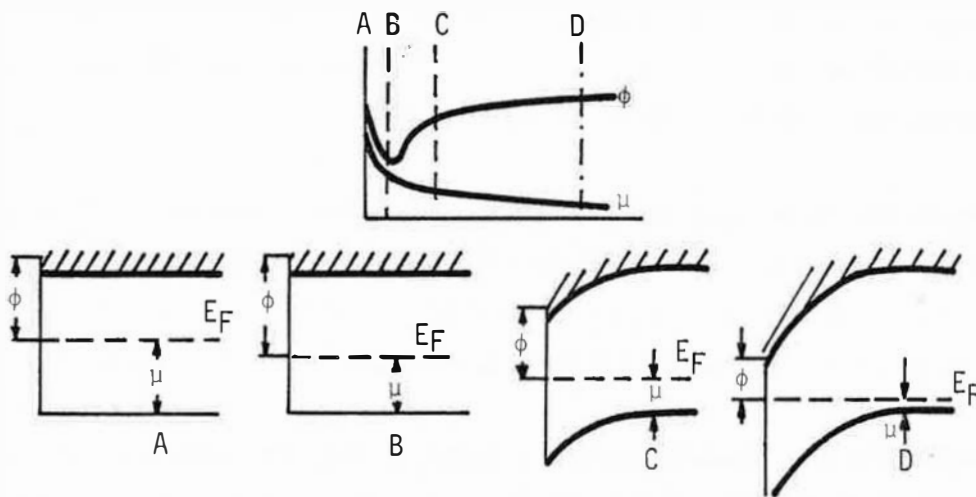


FIGURE : 13 Variations des niveaux énergétiques de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ en fonction du pourcentage atomique de lithium.

II-2 METHODE DE PREPARATION DES SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDE DE LITHIUM DANS
L'OXYDE DE NICKEL

II-2-1) CHOIX DES PARAMETRES DE LA METHODE

a) La préparation de solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel consiste en une décomposition, à température élevée, de mélanges d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de lithium.

Un simple examen visuel montre que la couleur de l'oxyde de nickel, préparé selon cette méthode, peut varier du gris au noir, suivant la température de décomposition. La couleur étant fonction de la stœchiométrie du composé, il est nécessaire de choisir une seule température pour tous les échantillons. Le choix peut se faire selon les deux critères suivants :

- une température suffisamment élevée pour obtenir le plus grand nombre d'ions lithium dans le réseau (32),
- une température pas trop élevée pour obtenir des grains homogènes.

En fonction de ces deux critères nous avons choisi la température de 660° C.

La pression partielle d'oxygène est le deuxième paramètre important lors de la préparation des solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ (voir mécanisme II-1-1, II-1-2) car elle détermine la quantité d'ions lithium qui pénètre dans le réseau de l'oxyde de nickel. Si l'incorporation se fait sous atmosphère d'air, il est possible d'atteindre une concentration de 33 atomes % de lithium dans la solution solide (32). Notre objectif étant de faire varier le plus possible la concentration en dopant, nous choisissons une pression d'oxygène de 1 atmosphère.

b) L'hydroxyde de nickel ou le mélange des deux hydroxydes est d'abord déshydraté sous vide primaire, pendant 48 heures, sous une température comprise entre 200° C et 210° C. Cette décomposition de la matière première produit un mélange d'oxyde de lithium et d'oxyde de nickel avec des restes d'hydroxydes non décomposés.

La température est ensuite portée à 660° C, en trois heures, et maintenue à cette valeur pendant 24 heures; l'échantillon est alors sorti brusquement du four.

Par cette méthode, nous limitons les risques de projections de matière première qui se produisent si l'échantillon est porté à température élevée, trop rapidement. En outre, nous effectuons séparément la décomposition des hydroxydes et l'incorporation de l'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel.

c) Les mélanges d'hydroxyde de lithium et d'hydroxyde de nickel sont préparés en dissolvant dans le minimum d'eau distillée de l'hydroxyde de lithium Merck et de l'hydroxyde de nickel.

L'ensemble est agité et légèrement chauffé, de manière à obtenir une pâte où les ions lithium sont régulièrement répartis. Porté à l'étuve (60° C) jusqu'à obtention de poids constant, l'échantillon est ensuite broyé longuement, pour améliorer l'homogénéité.

L'hydroxyde de nickel est obtenu par précipitation d'un complexe ammoniacal soluble de nickel (NH_4OH en excès + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) lors d'un entraînement à la vapeur d'eau, de l'ammoniaque excédentaire. Le précipité obtenu, de couleur verte, est ensuite lavé à l'eau distillée, pour éliminer les traces d'ammoniaque, jusqu'à réaction négative au réactif de Nessler (33,34).

II-2-2) MONTAGE EXPERIMENTAL (fig.14)

Les échantillons sont préparés dans des nacelles en quartz, afin d'éviter ou de minimiser toute pollution éventuelle. En outre, nous avons toujours traité la même quantité de produit, par nacelle.

L'appareillage utilisé ne comporte pas de joints graissés. Cependant, afin d'éviter toute réduction partielle des oxydes par d'éventuelles vapeurs organiques, nous plaçons un piège à azote entre la pompe à vide primaire et l'échantillon. D'autre part, le piège à azote retiendra l'eau provenant de la déshydratation des hydroxydes.

II-3 ANALYSE DES ECHANTILLONS

L'analyse des échantillons nous permet de déterminer la teneur en ions lithium et d'évaluer leur répartition dans la solution solide.

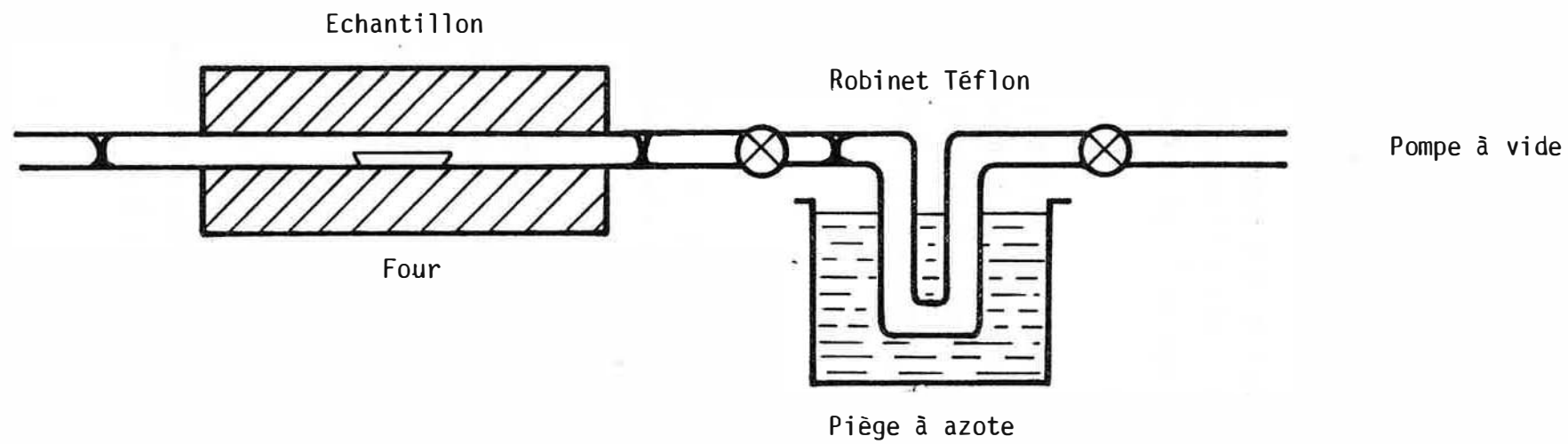


FIGURE :14 Montage expérimental.

II-3-1) ANALYSE CHIMIQUE DU LITHIUM

Lors de l'incorporation de l'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel, une partie des ions lithium ne passe pas en solution solide. L'oxyde de lithium étant soluble, ceux-ci sont éliminés par simple lavage à l'eau. Les échantillons sont alors dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique 50% et par absorption atomique, nous dosons les ions lithium incorporés en solution solide. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

n° Echantillon	LiOH (g) introduit	Ni(OH) ₂ (g) introduit	Li % ——— (atome) Li+Ni initial	Li % ——— (atome) Li+Ni final	Rendement d'incorporation %
1	0	5,0	0	0	
2	0,02	17,7	0,44	0,33	75,0
3	0,02	6,62	1,2	0,89	74,2
4	0,023	1,86	4,6	3,5	76,1
5	0,095	4,95	6,9	4,5	65,2
6	0,30	5,22	18,2	13,9	76,4
7	0,20	2,15	26,5	20,3	76,6
8	0,20	1,85	29,5	22,5	76,3
9	0,25	1,86	34,2	27,0	78,9

tableau 2

Remarques :

- les colonnes 2 et 3 donnent le poids d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de lithium introduit dans les nacelles.
- les colonnes 4 et 5 donnent respectivement les pourcentages atomiques de lithium dans le mélange des hydroxydes et dans la solution solide d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel.
- la colonne 6 donne le pourcentage de lithium à l'état de solution solide par rapport au lithium global. Sous atmosphère d'air, à 660° C, il est indépendant de la proportion initiale des deux hydroxydes et prend une valeur de ~75% (fig.15)
- un bilan global des ions lithium montre qu'il s'en évapore 2 à 5% pendant la calcination du mélange des deux hydroxydes.

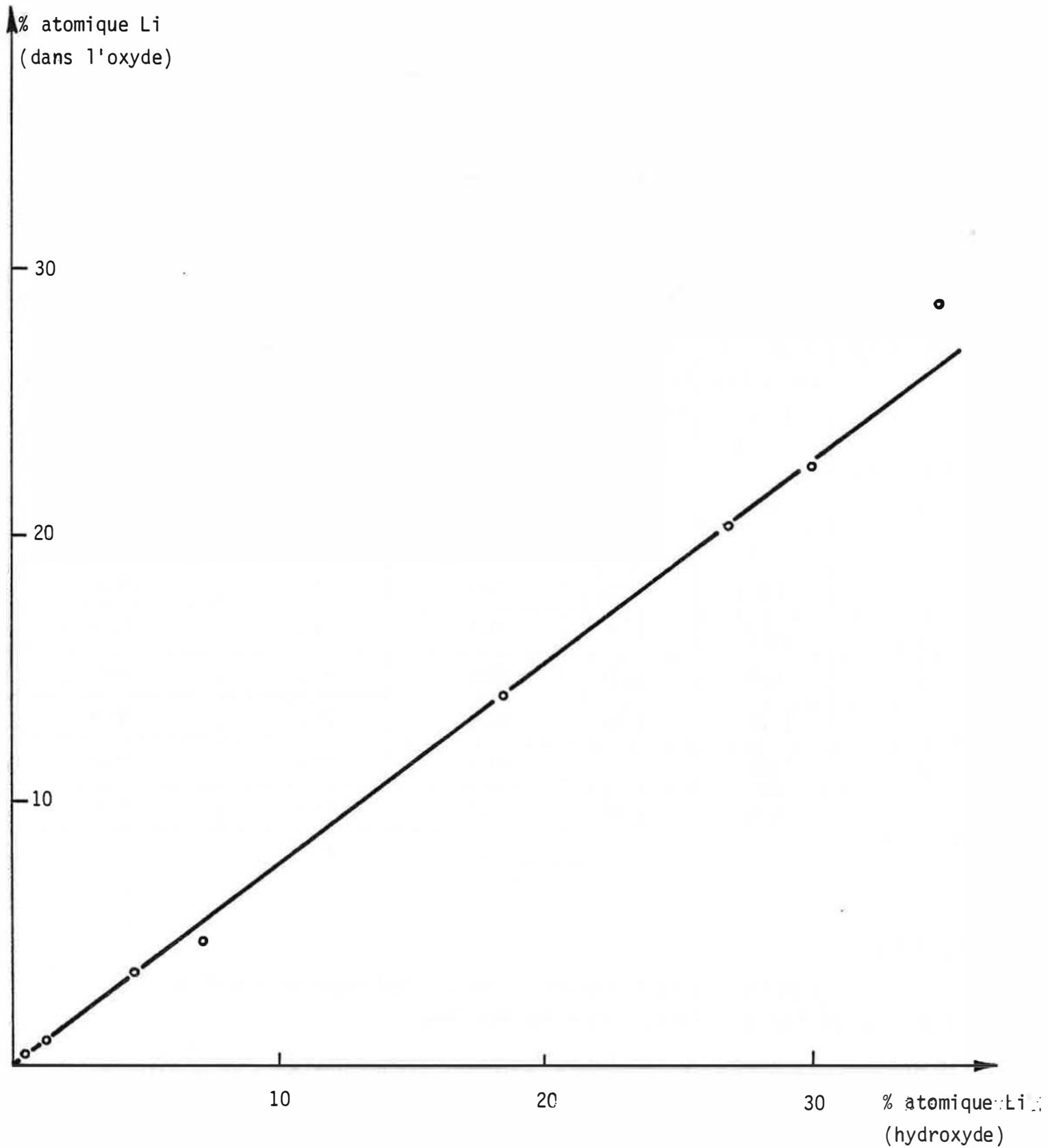


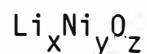
FIGURE :15 Pourcentage atomique de Lithium dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$ en fonction du pourcentage atomique dans le mélange des hydroxydes $\text{LiOH} + \text{Ni}(\text{OH})_2$

Dans le tableau 3 , nous portons les pourcentages en poids de lithium, de nickel et d'oxygène, calculés à partir des résultats de l'absorption atomique.

n°	% Li Poids	% Ni Poids	% O Poids	Li _x	Ni _y	O _z
1	0	78,58	21,42	Li ₀	Ni _{1-ε}	O ₁
2	0,031	78,50	21,47	Li _{0,0033}	Ni _{0,9967}	O _{1,00}
3	0,082	78,03	21,88	Li _{0,0088}	Ni _{0,9912}	O _{1,02}
4	0,33	77,37	22,30	Li _{0,035}	Ni _{0,955}	O _{1,02}
5	0,43	77,12	22,45	Li _{0,045}	Ni _{0,955}	O _{1,02}
6	1,41	73,62	24,97	Li _{0,139}	Ni _{0,861}	O _{1,07}
7	2,10	71,04	26,86	Li _{0,20}	Ni _{0,80}	O _{1,11}
8	2,41	70,35	27,23	Li _{0,225}	Ni _{0,775}	O _{1,10}
9	2,98	68,23	28,78	Li _{0,27}	Ni _{0,73}	O _{1,13}

tableau 3

Dans la dernière colonne du tableau, nous avons comme formulation pour la solution solide :



où x,y,z représentent des fractions atomiques. Partant des pourcentages en poids de lithium, de nickel et d'oxygène, nous trouvons une relation entre z et (x,y) qui nous permet d'évaluer l'oxygène excédentaire dans le réseau.

Pour les échantillons dont la teneur en lithium dépasse un atome%, il s'introduit 1/2 atome d'oxygène excédentaire par atome de lithium incorporé; ceci se traduit par la formulation suivante :

$$\text{Li}_x \text{Ni}_{1-x} \text{O}_{1+x/2}$$

avec $\begin{cases} x + y = 1 \\ z = 1+x/2 \end{cases}$

II-3-2) ETUDE DE L'HOMOGENEITE DES ECHANTILLONS

La répartition des ions lithium incorporés dans la solution solide est évaluée par attaque de l'échantillon en milieu HCl 6N, à chaud. Pour un même échantillon, nous arrêtons l'attaque à des temps t_1, t_2, \dots, t_n jusqu'à dissolution totale. Les différentes liqueurs sont titrées par absorption atomique.

Nous définissons un rapport de répartition des ions lithium incorporés :

$$L = \frac{(\text{Li/Ni})_n}{(\text{Li/Ni})_{n+1}}$$

Lorsque le rapport est égal à 1, la répartition est homogène. S'il est supérieur à 1, le lithium se trouve de façon prépondérante dans les couches externes de la solution solide, et inversement.

Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau 4.

t mn	Li g/l	Ni g/l	%Li/ Ni	L
7	$6,3 \cdot 10^{-4}$	0,97	$0,55 \cdot 10^{-2}$	1.06
10	$7,6 \cdot 10^{-4}$	1,24	$0,52 \cdot 10^{-2}$	1.02
15	$1,07 \cdot 10^{-3}$	1,78	$0,508 \cdot 10^{-2}$	1.04
20	$1,11 \cdot 10^{-3}$	1,93	$0,486 \cdot 10^{-2}$	1.02
30	$1,26 \cdot 10^{-3}$	2,23	$0,478 \cdot 10^{-2}$	1.02
55	$1,44 \cdot 10^{-3}$	2,60	$0,468 \cdot 10^{-2}$	1.01
97	$1,59 \cdot 10^{-3}$	2,91	$0,462 \cdot 10^{-2}$	

tableau 4

Remarques :

- les résultats obtenus révèlent que les échantillons sont légèrement plus concentrés en lithium dans les couches externes des grains qu'en leur centre;
- le temps de dissolution des échantillons est une fonction croissante de la concentration en lithium dans la solution solide;
- la figure 16 représente les variations de la concentration en lithium et en nickel, en fonction du temps de dissolution.

II-3-3) ANALYSE DES ECHANTILLONS PAR DIFFRACTION X

II-3-3-1) Généralités

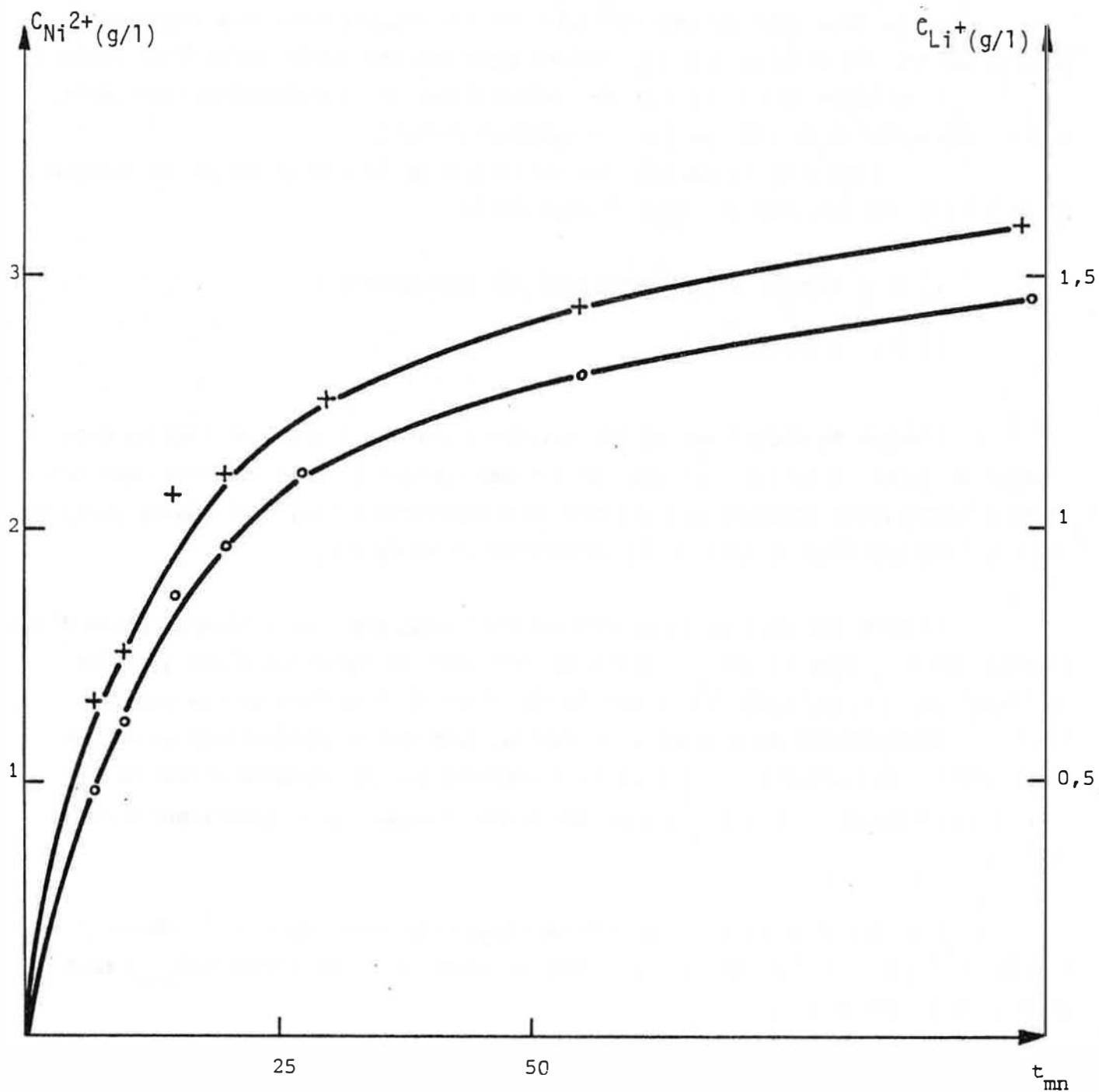
L'oxyde de nickel pur et les solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel cristallisent dans un système cubique à faces centrées, qui présente à température ambiante une distorsion rhomboédrique (35) (36). Cette dernière est une fonction décroissante de la concentration en dopant.

L'étude des modifications cristallines apportées par l'incorporation d'ions lithium dans l'oxyde de nickel permet de confirmer la formation d'une solution solide et procure des indications sur le mécanisme de formation de ces composés. Ainsi la **décroissance** du paramètre de maille, pour des concentrations en dopant supérieures à 0,1 atome % (voir § II-1) s'explique par la présence d'ions Ni^{3+} et Li^+ (en substitution d'ions Ni^{2+}) dont les rayons ioniques sont inférieurs à celui de l'ion Ni^{2+} .

Pour les teneurs en ions lithium incorporés supérieures à 33 atomes % PERAKIS et KERN (37) ont observé la formation d'une solution solide $\text{NiO}_{1-2x}\text{LiNiO}_{2x}$ de structure hexagonale.

II-3-3-2) Résultats

La figure 17 représente un cliché de rayons X d'une solution solide d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel. La symétrie et la bonne séparation des pics confirment la formation d'une solution solide.



FIGURE; 16 Dissolution de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$ en fonction du temps

+ Ni²⁺

o · Li⁺

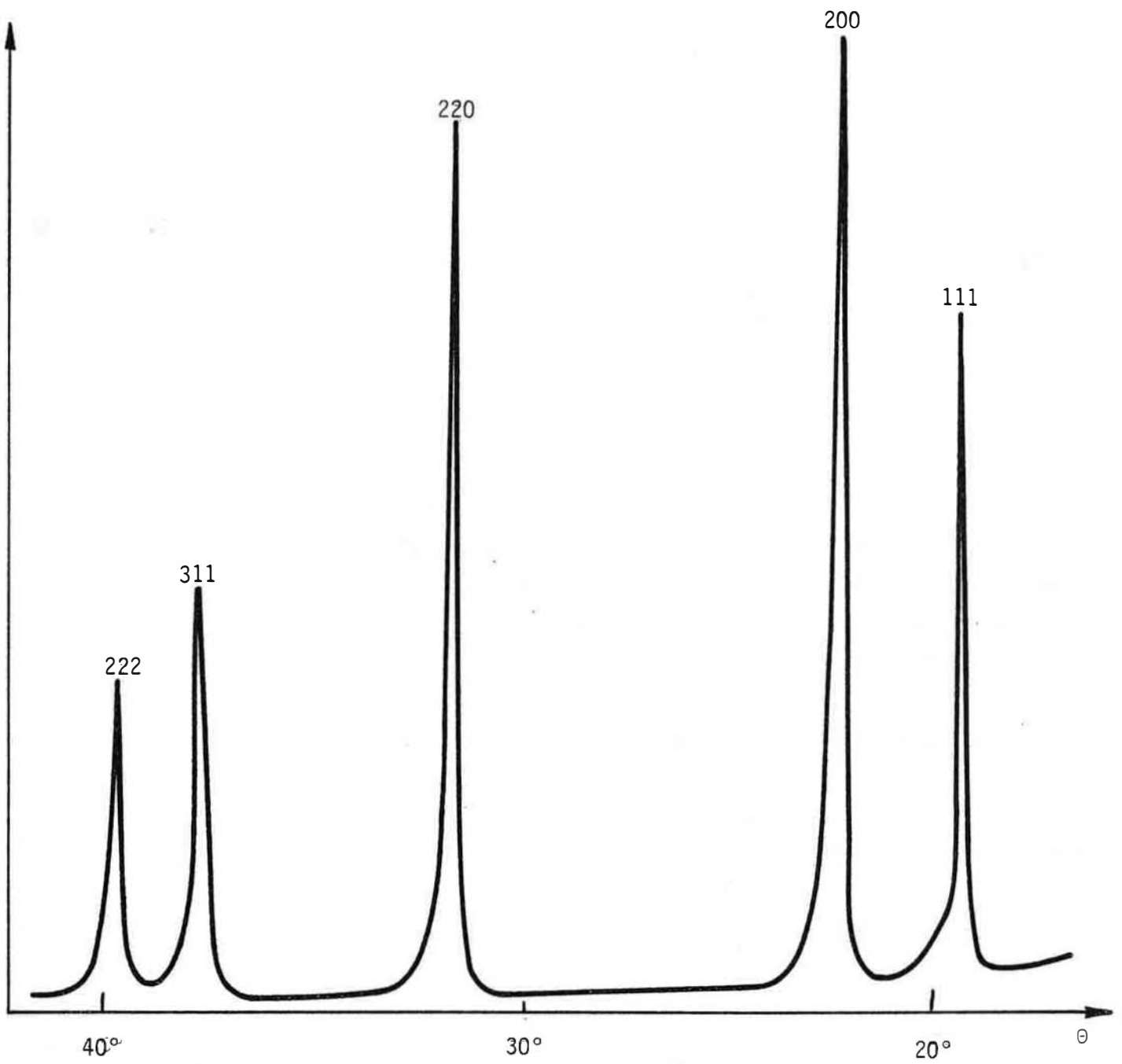


FIGURE : 17 Cliché X de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$
échantillon 4

Les valeurs des paramètres de maille sont exprimées dans le tableau 5.

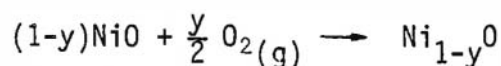
n° Echantillon	%Li atome	a	c	σ_a	σ_c
1	0	2,9571	7,2424	0,000747	0,002587
3	0,89	2,9555	7,2390	0,000669	0,002313
4	3,5	2,9470	7,2272	0,000677	0,002353
5	4,5	2,9449	7,2244	0,000834	0,002900
6	13,9	2,9320	7,1816	0,000891	0,003085
7	20,3	2,9246	7,1619	0,000508	0,001758
9	27,0	2,9162	7,1478	0,000654	0,002265

tableau 5

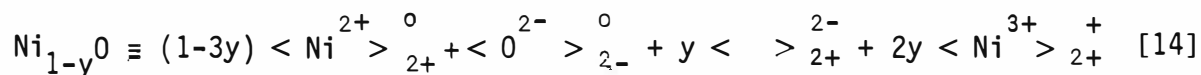
Pour l'analyse des spectres nous pouvons indexer en cubique faces centrées, tenant compte de la distorsion rhomboédrique, à partir de la distance entre les pics 332 et $\overline{211}$ - 310. En fait, nous avons indexé notre système en hexagonal, et les variations des paramètres de maille a, c (fig.18) sont en accord avec les résultats de la littérature.

II-4 PROPOSITION D'UN MECANISME D'INCORPORATION DU LITHIUM DANS L'OXYDE DE NICKEL

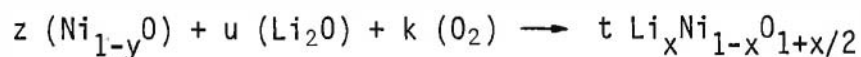
L'oxyde de nickel chauffé à des températures suffisamment élevées, adsorbe de l'oxygène de l'air selon l'équation :



Cela se traduit par une augmentation du nombre de lacunes cationiques et du nombre de Ni^{3+} , afin de conserver l'électroneutralité du réseau. L'oxyde de nickel non stoechiométrique peut alors s'écrire sous la forme :



L'incorporation du lithium dans l'oxyde de nickel (voir § II-2,II-3) s'effectue selon l'équation :



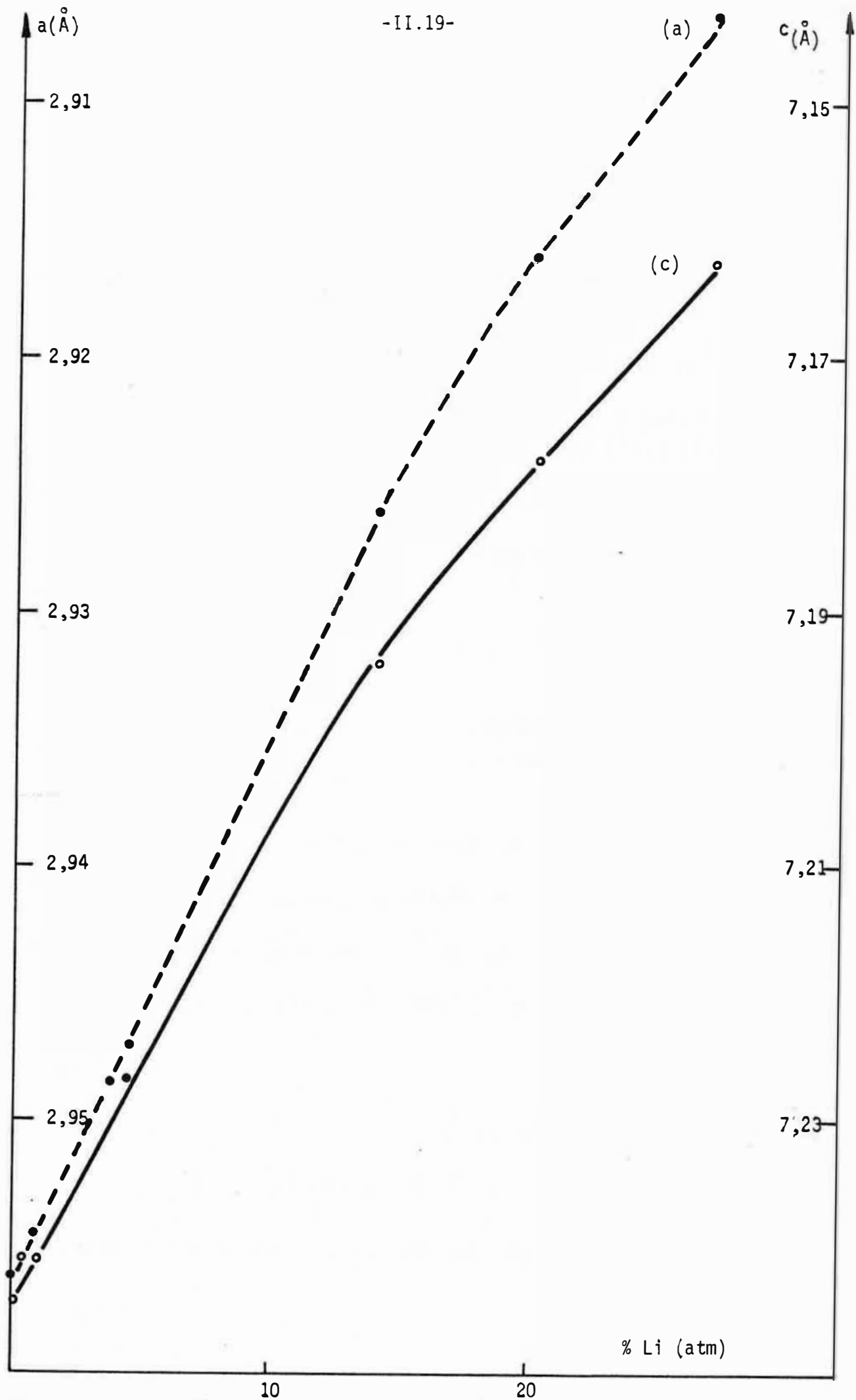
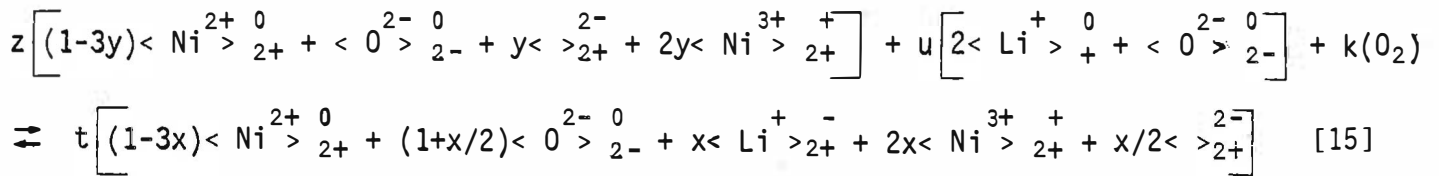


FIGURE : 18 Variation des paramètres de maille a , c en fonction du pourcentage atomique de lithium.

soit si tout le lithium se place en substitution:



Des différents équilibres de conservation de la matière découlent plusieurs relations entre les paramètres de l'équation précédente:

$$2u = tx \quad (\text{conservation du lithium})$$

$$z(1-3y) + 2yz = t(1-3x) + 2tx$$

$$z(1-y) = t(1-x) \quad (\text{conservation du nickel})$$

$$z + u + k/2 = t(1+x/2) \quad (\text{conservation de l'oxygène})$$

soit en combinant ces trois relations:

$$z(1-y) = t-2u$$

$$x = 2u/(z(1-y)+2u)$$

$$t = z(1-y) + 2u \quad [16]$$

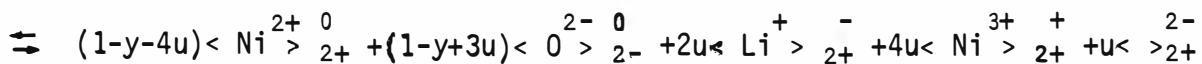
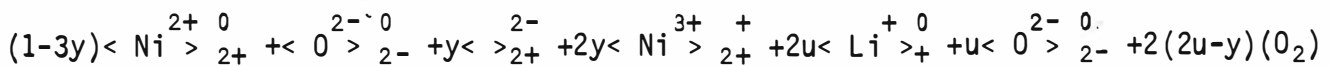
$$z + u + k/2 = t(1+x/2)$$

$$z + u + k/2 = 2u/x + u$$

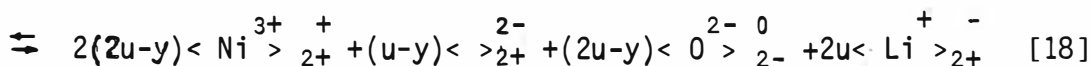
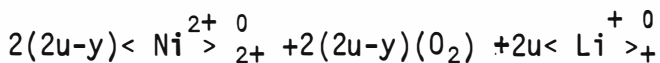
$$k/2 = 2u - yz \quad [17]$$

si nous prenons une mole de Ni_{1-y}O , alors $z = 1$

L'équation [15] s'écrit en fonction de u et de y :

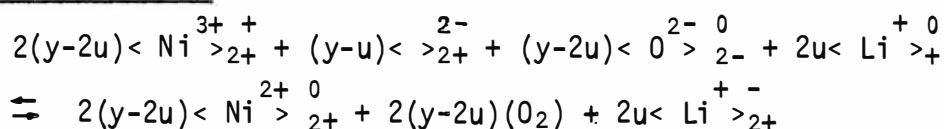


soit en simplifiant:



Nous devons envisager plusieurs cas selon la valeur de u et de y .

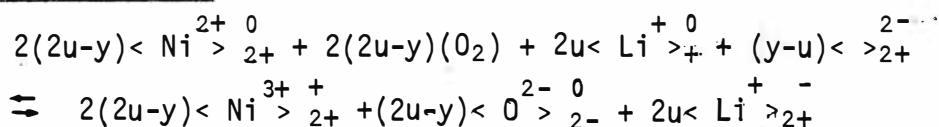
a) $u < y$ et $2u < y$



L'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel entraîne une diminution du nombre de lacunes et de trous d'électrons.

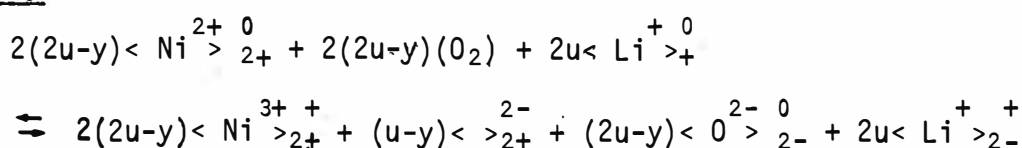
Nous retrouvons le mécanisme de PARRAVANO et BOUDART (§-II-1-2) pour des teneurs atomiques en dopant inférieures à 0,1%.

b) $u < y$ et $2u > y$



L'incorporation des ions lithium entraîne une diminution du nombre de lacunes et une augmentation du nombre de trous d'électrons.

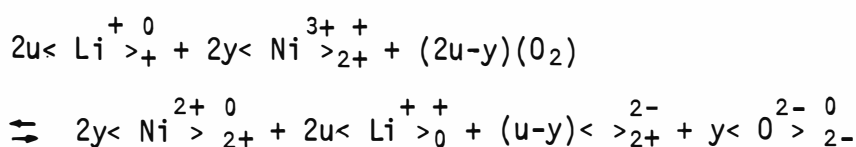
c) $u > y$



L'incorporation des ions lithium entraîne une augmentation du nombre de lacunes et de trous d'électrons. Nous retrouvons le mécanisme de VERWEY et DE BOER (§-II-1-1) pour des teneurs atomiques en dopant supérieures à 0,1%.

Remarques :

Le modèle proposé, avec l'hypothèse d'un défaut majoritaire (lithium en substitution du nickel) est donc satisfaisant. Supposons que les ions lithium se placent en position interstitielle; un raisonnement analogue nous conduit à l'équation :



Ce modèle ne peut être admis que pour $u > y$; dans le cas inverse des ions lithium se placeraient préférentiellement dans les lacunes de nickel. En outre, pour $u > y$, il est fort peu probable que tout le lithium se place en position interstitielle, étant donné que le nombre de trous d'électrons resterait constant, ce qui est contraire à nos précédentes constatations.

III - ETUDE DU POTENTIEL D'ELECTRODE PAR RAPPORT A UNE SOLUTION
DE SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDE DE LITHIUM DANS L'OXYDE DE NICKEL -

Désormais, nous caractérisons les propriétés des solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$ par l'étude de leur potentiel d'électrode par rapport à une solution, en l'absence de tout courant. Pour cela, il convient de définir les particularités d'un montage expérimental qui conduit à des mesures de potentiel d'électrode stables et plausibles.

III-1) ETUDE D'UN MONTAGE EXPERIMENTAL

Une difficulté majeure rencontrée lors de la réalisation d'un tel montage réside dans la technique de préparation de l'électrode indicatrice à oxyde. Plusieurs modes de préparation sont décrits dans la littérature; par voie humide ou par voie sèche.

III-1-1) PREPARATION PAR VOIE HUMIDE

L'oxyde de nickel peut être préparé par oxydation électrochimique d'un fil de nickel, en milieu alcalin (38,39). Les faibles densités de courant utilisées permettent la formation d'une petite couche mince d'oxyde, reproductible, qui évite tout gradient de potentiel à travers le solide. Le potentiel mesuré est alors caractéristique de l'état d'oxydation de tout l'oxyde. Cependant, cette technique ne permet pas la préparation de solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$

III-1-2) PREPARATION PAR VOIE SECHE

- La littérature nous décrit plusieurs techniques dans lesquelles l'oxyde est déposé en couche mince, sur un support métallique. Ainsi la méthode de CLAVILLIER (40) qui utilise une microélectrode de platine comme support. A l'extrémité du fil de platine, qui est recuit sous une pression de 10^{-6} mm de mercure, à 1000-1500°C, il se forme une boule, par fusion. Le fil est ensuite introduit dans une ampoule scellée, contenant de l'oxyde et de l'iode. L'oxyde se dépose sur la boule de platine par transport en phase vapeur.

- L'oxyde peut encore être déposé sur un support non métallique (41); du polymère à base de polyisobutylène, rendu conducteur par une charge de graphite.

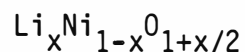
- D'autres techniques utilisent les oxydes sous forme de monocristaux, pour éviter les problèmes d'état de surface, de joints de grains, de canaux et de gradient de concentration en liquide à l'intérieur du solide. Nous citons les travaux de WATANABE (42) qui étudie les propriétés électrochimiques de l'oxyde de titane sous forme de monocristal présentant la face (0,0,1). L'électrode, qui a la forme d'une pastille de $0,15\text{cm}^2$ d'épaisseur et de $0,7\text{cm}^2$ de surface, est polie avec de la poudre d'alumine. Un contact ohmique solide-solide est réalisé avec de l'indium.

- Les pastilles peuvent être préparées par pressage de poudre d'oxyde. Cette technique entraîne une certaine difficulté à définir l'état physique et chimique de l'électrode, lorsque la surface est poreuse. En outre, une oxydation ou une réduction du solide modifie beaucoup plus la surface des grains que le centre (38). En conséquence, il est difficile de savoir si le potentiel mesuré après une telle opération sera caractéristique de l'état d'oxydation de la surface ou d'un état intermédiaire entre la surface et le centre du grain.

Nos mesures de potentiel d'électrode, à courant nul, n'entraînent pas ce genre de problèmes; nous choisissons donc ce dernier montage qui permet en outre de travailler avec des solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel du type $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$

III-2) REALISATION D'UN MONTAGE EXPERIMENTAL

Nous avons tout d'abord réalisé ce montage avec d'autres composés, les chlorures et les bromures d'argent qui syncrystallisent en solutions solides, dans lesquelles le bromure tient le rôle du lithium dans les solutions solides



Un tel montage rend possible le calcul de coefficients d'activité du chlorure et du bromure d'argent en phase solide, par mesure du potentiel d'électrode de solutions solides de chlorure d'argent (voir annexe I).

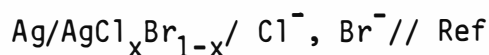
La comparaison entre les coefficients d'activité ainsi calculés et ceux donnés par la littérature permet d'apprécier la valeur du montage.

III-2-1) REALISATION DE L'ELECTRODE INDICATRICE

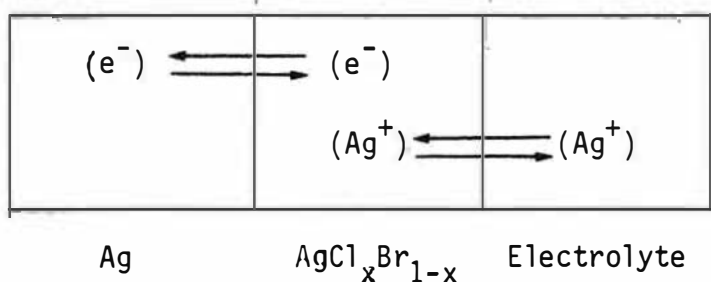
L'électrode indicatrice (fig.19) est constituée d'un petit disque de 13 mm de diamètre pour 1 mm d'épaisseur; ce dernier est introduit, puis collé dans un cylindre en PVC. Le contact électrique entre le disque d'halogénure d'argent ou de solution solide d'halogénure d'argent et le conducteur de sortie est assuré par de l'argent.

III-2-2) REMARQUES SUR LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- Le montage nous amène à considérer la pile suivante :



que nous pouvons représenter par la chaîne :



où $\Delta E_o = \Delta\phi_M + \Delta\phi_E$

avec ΔE_o : potentiel de l'électrode par rapport à la solution

$\Delta\phi_M$: chute de potentiel à l'interface $\text{Ag}/\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$

$\Delta\phi_E$: chute de potentiel à l'interface $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}/\text{électrolyte}$

- Le potentiel d'électrode sera mesuré par rapport à une électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ saturé.

- Les chlorobromures d'argent ne sont en équilibre avec un électrolyte que si ce dernier contient des ions chlorures et bromures dans des concentrations correspondant à la solubilité du sel étudié. Lors des mesures de potentiel d'électrode, nous nous plaçons donc immédiatement dans des conditions d'équilibre.(Annexe I).

III-2-3) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous définissons une différence de potentiel, ΔE :

$$\left. \begin{array}{l} \text{pile (1) Ag-AgCl/Cl}_{x_1}^- / \text{Ref } \Delta E_1 \\ \text{pile (n) Ag-AgCl}_x\text{Br}_{1-x} / \text{Cl}_{x_1}^- \text{Br}_{x_n}^- / \text{Ref } \Delta E_n \end{array} \right\} \Delta E = \Delta E_n - \Delta E_1$$

Le tableau 6 donne les variations de ΔE en fonction de la concentration en bromure dans la solution solide.

X_{AgBr}	0,1	0,25	0,50	0,75
ΔE (mV)	-2,7	-6,6	-14,5	-28

Tableau 6.

Vu la bonne concordance entre les coefficients d'activité donnés par la littérature et ceux calculés à partir de la mesure de ΔE

- Il est possible de négliger les variations de potentiel $\Delta\phi_M$ introduites par le dopant.

- Le montage permet une mesure stable et reproductible du potentiel d'une électrode $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ par rapport à une solution contenant des ions chlorures et bromures.

La figure (20) qui donne les variations de ΔE en fonction de la concentration en bromure dans la solution solide, montre qu'il est nécessaire d'atteindre de fortes concentrations en dopant pour apprécier des différences de potentiel.

III-3) VARIATION DU POTENTIEL D'ELECTRODE DE $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$

EN FONCTION DU pH ET DE LA CONCENTRATION EN DOPANT.

III-3-1) MONTAGE EXPERIMENTAL

III-3-1-1) Electrode indicatrice

Le montage (fig.21) est similaire à celui que nous venons de décrire. L'électrode est constituée par un disque de 13 mm de diamètre pour 1 mm d'épaisseur, obtenu par compression de poudre d'oxyde. Ce disque est ensuite fritté pendant une dizaine d'heures à une température égale à celle de sa préparation, pour éviter toute modification dans la composition de l'échantillon.

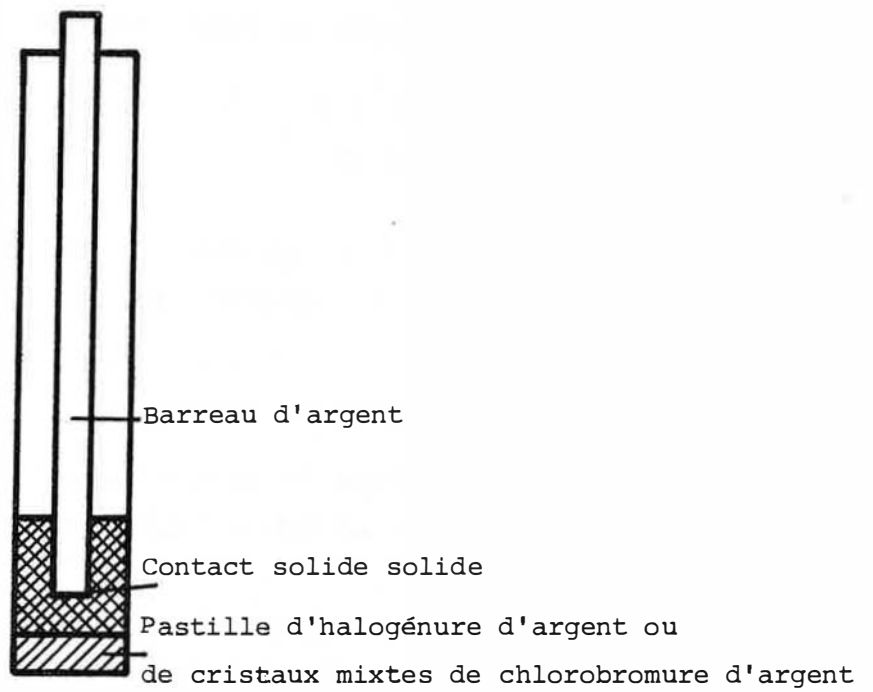


Fig.19 Electrode indicatrice

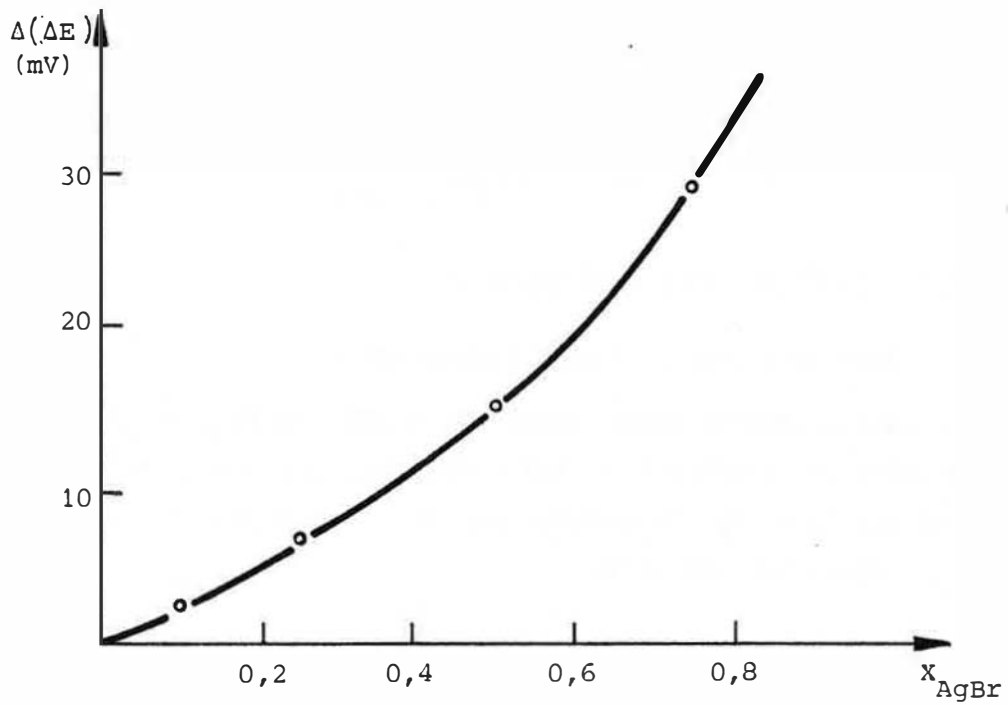


Fig.20 Variation de la différence de potentiel (ΔE) en fonction de la composition de la solution solide

Le frittage présente un double intérêt :

- En évitant que la pastille plongée dans la solution ne se disperse entièrement dans l'électrolyte.

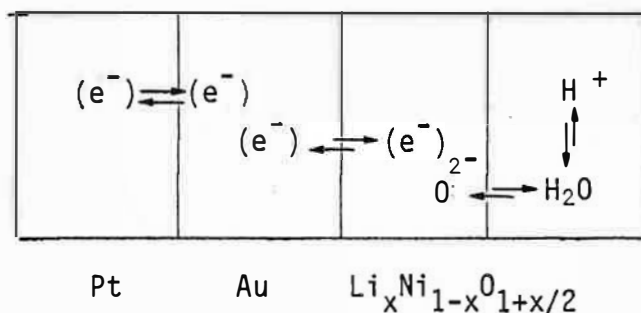
- En créant des liaisons entre les grains d'oxyde ce qui diminue les temps de mise en équilibre des échantillons lors de mesures de potentiel.

Remarque :

Pendant le frittage, le disque repose sur un autre disque, de même composition, afin d'éviter toute pollution éventuelle de l'échantillon par le support.

Nous effectuons alors un contact ohmique à la pâte d'or entre le disque et un fil de platine. Cette opération nécessite à nouveau une mise en température de l'échantillon de l'ordre de quinze minutes, dans les mêmes conditions que le frittage. Le disque est enfin introduit dans un cylindre en PVC, et collé.

La chaîne suivante est réalisée :



III-3-1-2) Dispositif expérimental

La cellule de travail (fig.22) comprend :

- Un vase à double paroi, maintenu à une température parfaitement définie, pour que les mesures de potentiel soient effectuées avec une précision acceptable ou tout au moins que l'erreur introduite par la température soit négligeable. Nous avons choisi la température de 25°C.

- Une électrode de référence ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé) à double jonction; la double jonction ($\text{NaNO}_3 10^{-1}\text{M}$) empêche toute contamination de l'échantillon par les ions chlorures. Cette électrode sert de référence pour la mesure du pH et pour la mesure du potentiel d'électrode.

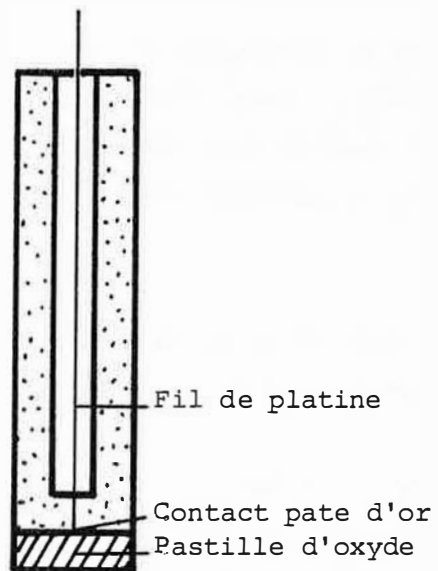


Fig. 21 Electrode indicatrice

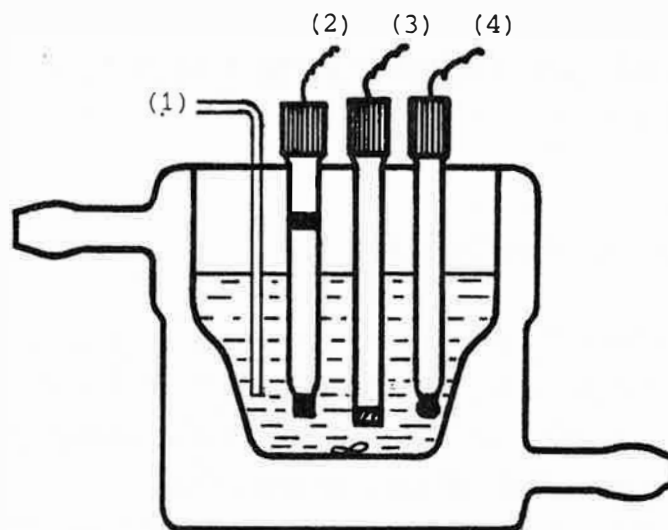


Fig. 22 Cellule de travail

- 1 barbotage d'azote
- 2 électrode de référence
- 3 électrode indicatrice
- 4 électrode pH

- Un système de barbotage d'azote, constitué par un tube dont l'extrémité se termine par une plaque poreuse, qui assure un bon contact entre le gaz et la solution. Le barbotage empêche tout phénomène d'oxydation et assure en outre un brassage continu de la solution, renouvelant ainsi l'électrolyte au contact de l'électrode indicatrice.

- Une électrode de verre pour les mesures de pH. Avant chaque mesure, nous effectuons un tarage du pH mètre à l'aide de solutions tampons "titrisols Merck".

- l'électrode indicatrice.

Nous avons en outre utilisé un enregistreur "TACUSSEL" muni d'un tiroir "TV 11 GD" pour les mesures de différences de potentiel et d'un pH mètre "minisis 5000 TACUSSEL" pour les mesures de pH.

III-3-2) RESULTATS EXPERIMENTAUX

La valeur du potentiel d'une électrode $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$ n'est significative que si elle est accompagnée des conditions de préparation de l'échantillon et des conditions expérimentales dans lesquelles les mesures ont été faites.

III-3-2-1) Etude des différents paramètres de mesure du potentiel d'électrode de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$

a) Critère de reproductibilité

Nous avons constaté lors de nos premières mesures sur des échantillons d'oxyde de nickel pur, que le potentiel d'électrode est fonction de la provenance de l'échantillon; en effet, pour un même pH, nous avons obtenu des résultats dispersés sur une plage d'une dizaine de mV. Ainsi, le potentiel d'électrode est-il fonction de la stoechiométrie de l'oxyde (oxygène excédentaire + lacunes cationiques), les valeurs obtenues pour l'oxyde de nickel vert étant inférieures à celles de l'oxyde de nickel noir.

Par contre, si nous considérons des échantillons de provenance bien déterminée, préparés selon une méthode où les paramètres sont parfaitement définis et toujours identiques, nous obtenons une reproductibilité de ± 1 mV pour :

- Un même échantillon lors de deux expériences différentes, effectuées dans de mêmes conditions.

- Deux échantillons de même composition, plongés dans le même électrolyte.

b) Critère de mise en équilibre

L'oxyde $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$ est immergé, dans un premier temps, dans une solution à pH2. Le potentiel d'électrode dérive d'une valeur moyenne de l'ordre de 220 mV (fig.23), puis prend une valeur quasi constante dans le temps. Lorsque la variation de potentiel est inférieure à 0,1 mV/heure, nous estimons que l'électrode est en équilibre avec la solution.

Plus le pH de la solution est élevé, plus le temps de mise en équilibre de l'électrode est important (fig.24). Aussi, nous n'avons mesuré le potentiel d'électrode de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$ entre pH2 et pH12, que pour trois échantillons (n° 1 : x=0 atome %, n° 7 : x=20,3 atomes %, n° 9 : x=27 atomes %) afin de vérifier que la pente reste constante, quel que soit la concentration en lithium. Pour les autres échantillons, nous n'avons effectué des mesures qu'entre pH2 et pH6; notre objectif étant d'évaluer des différences de potentiel entre tous les échantillons, à pH donné.

c) Influence de l'oxygène dissous

Le potentiel d'une électrode $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$ par rapport à une solution où le pH est constant, présente une dérive (fig.25) si la mesure se fait sans barbotage d'azote. Cette dérive de potentiel est certainement due à l'oxygène dissous dans l'électrolyte. Cependant, nous ne pouvons parler d'une oxydation de l'échantillon, car s'il passe un courant, il est cathodique et de l'ordre de 10^{-12} A. En outre, une oxydation de l'échantillon entraînerait une dérive de potentiel dans le sens des valeurs croissantes. Alors, l'oxygène dissous dans l'électrolyte, modifie-t-il l'état de surface de l'électrode ?

III-3-2-2) Potentiel d'électrode de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$

en fonction du pH de la solution et de la concentration en lithium

a) Potentiel d'électrode de NiO en fonction du pH de l'électrolyte

Suivant les conditions expérimentales précisées dans les paragraphes précédents (III-3-2-2- a et b), le potentiel de l'oxyde de nickel, mesuré sous barbotage d'azote, présente une dépendance par rapport au pH, de 60 mV par unité pH, entre pH2 et pH12 (fig.26).

Le potentiel d'électrode est donné par l'équation suivante :

$$E = 740 - 0,06 \text{ pH}$$

par rapport à l'électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé.

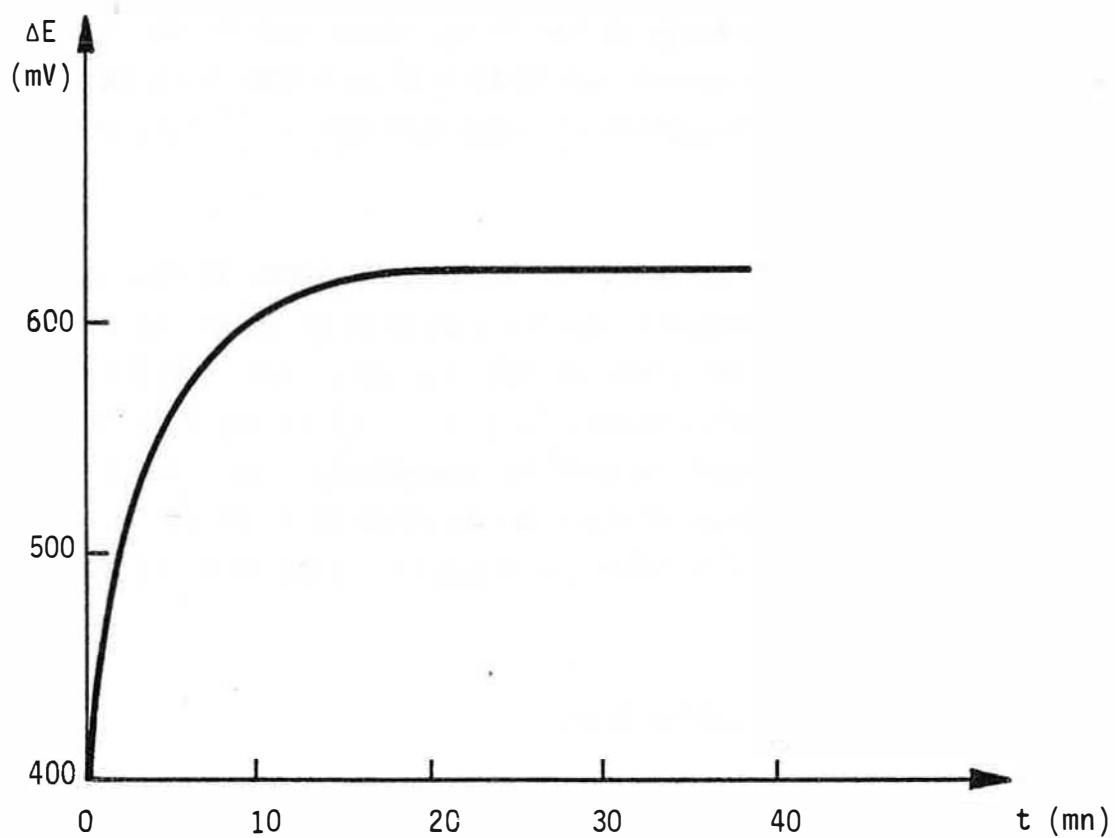


FIGURE : 23 Variation du potentiel d'électrode de Ni0 en fonction du temps (sous azote, NaNO_3 10^{-1} M, pH : 2,0)

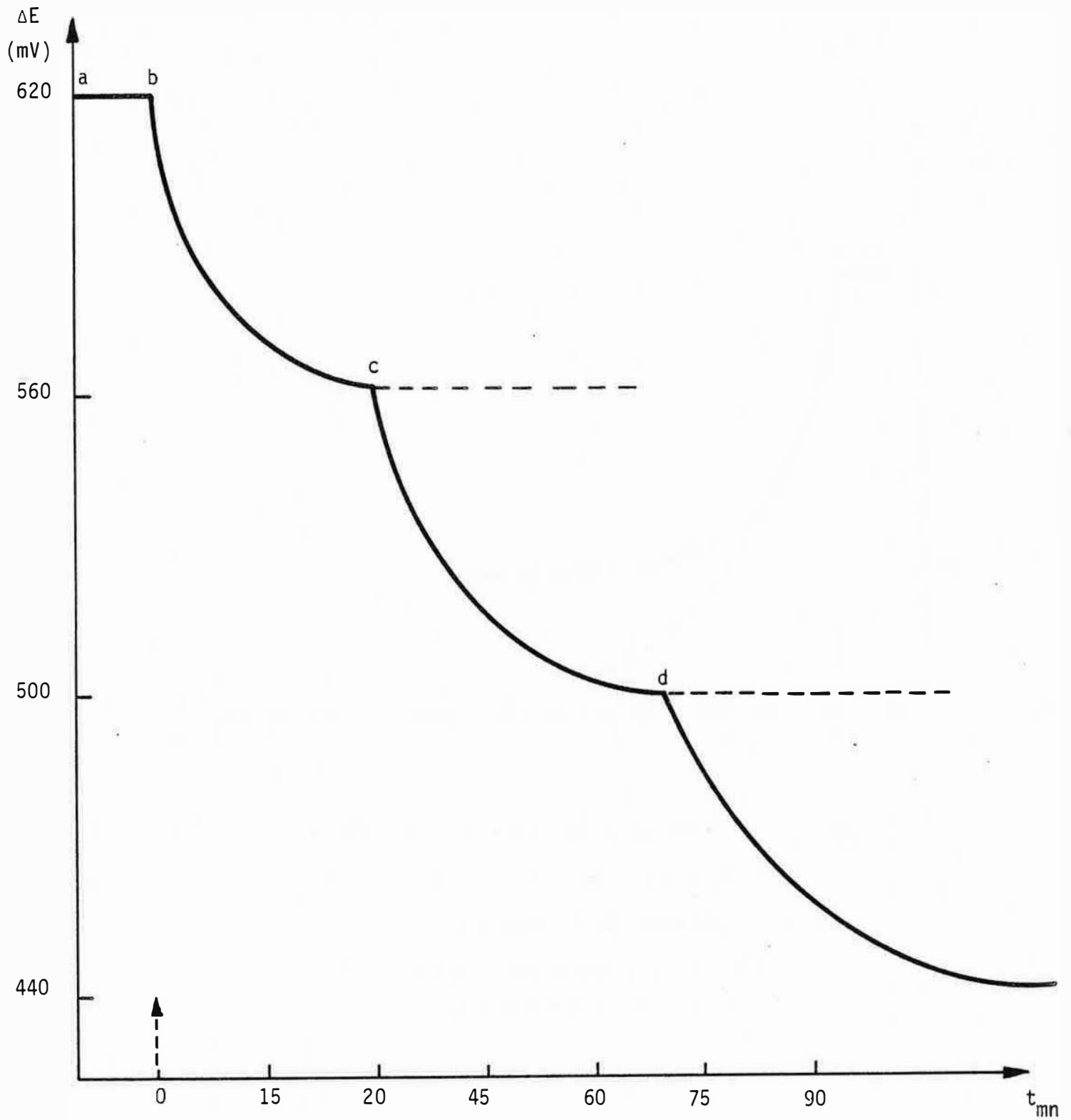


FIGURE :24 Variation du potentiel d'électrode de NiO en fonction du temps à différents pH.

(a : pH 2, b : pH 3, c : pH 4, d : pH 5).

(sous azote, NaNO_3 10^{-1} M, HNO_3)

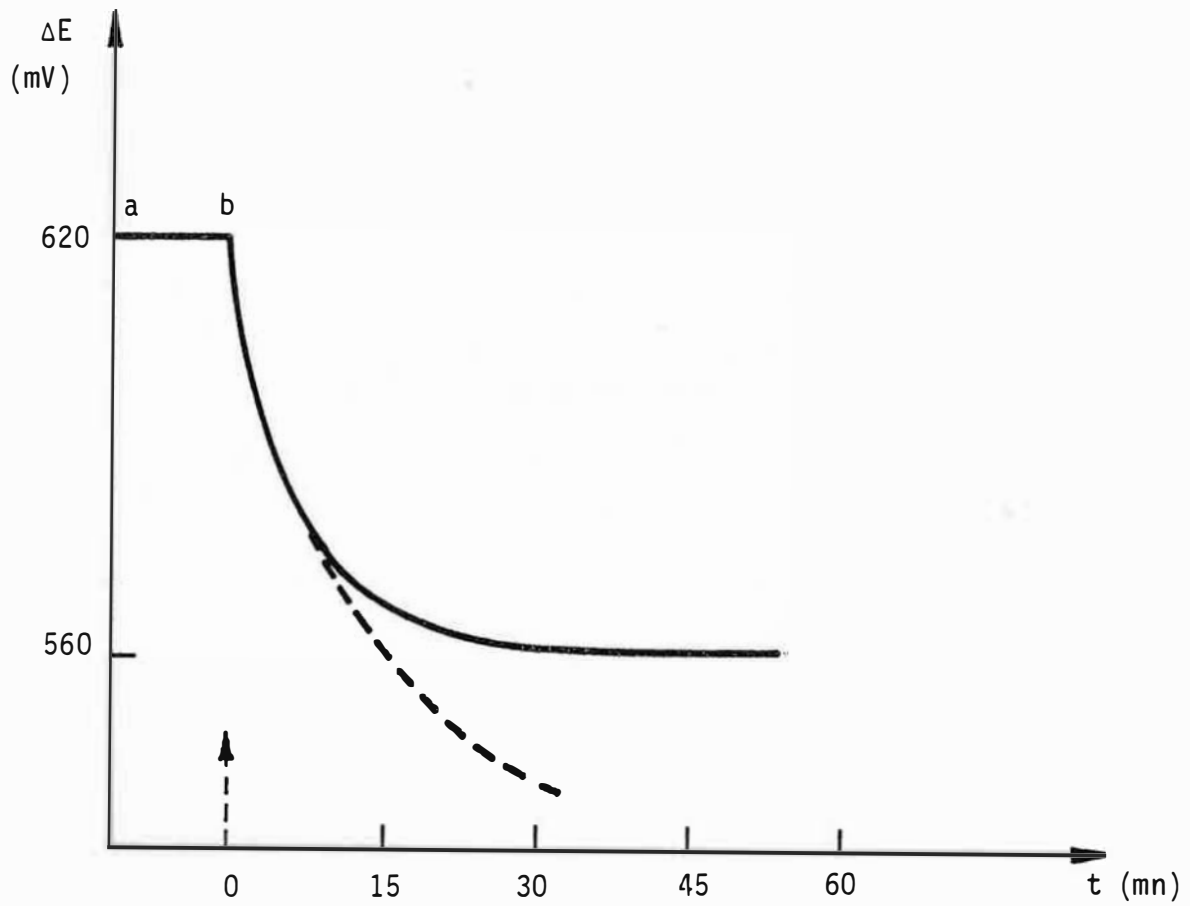


FIGURE : 25 Variation du potentiel d'électrode de NiO en fonction du temps (a : pH 2, b : pH 3)
influence de l'oxygène dissous
— avec barbotage d'azote
----- sans barbotage d'azote

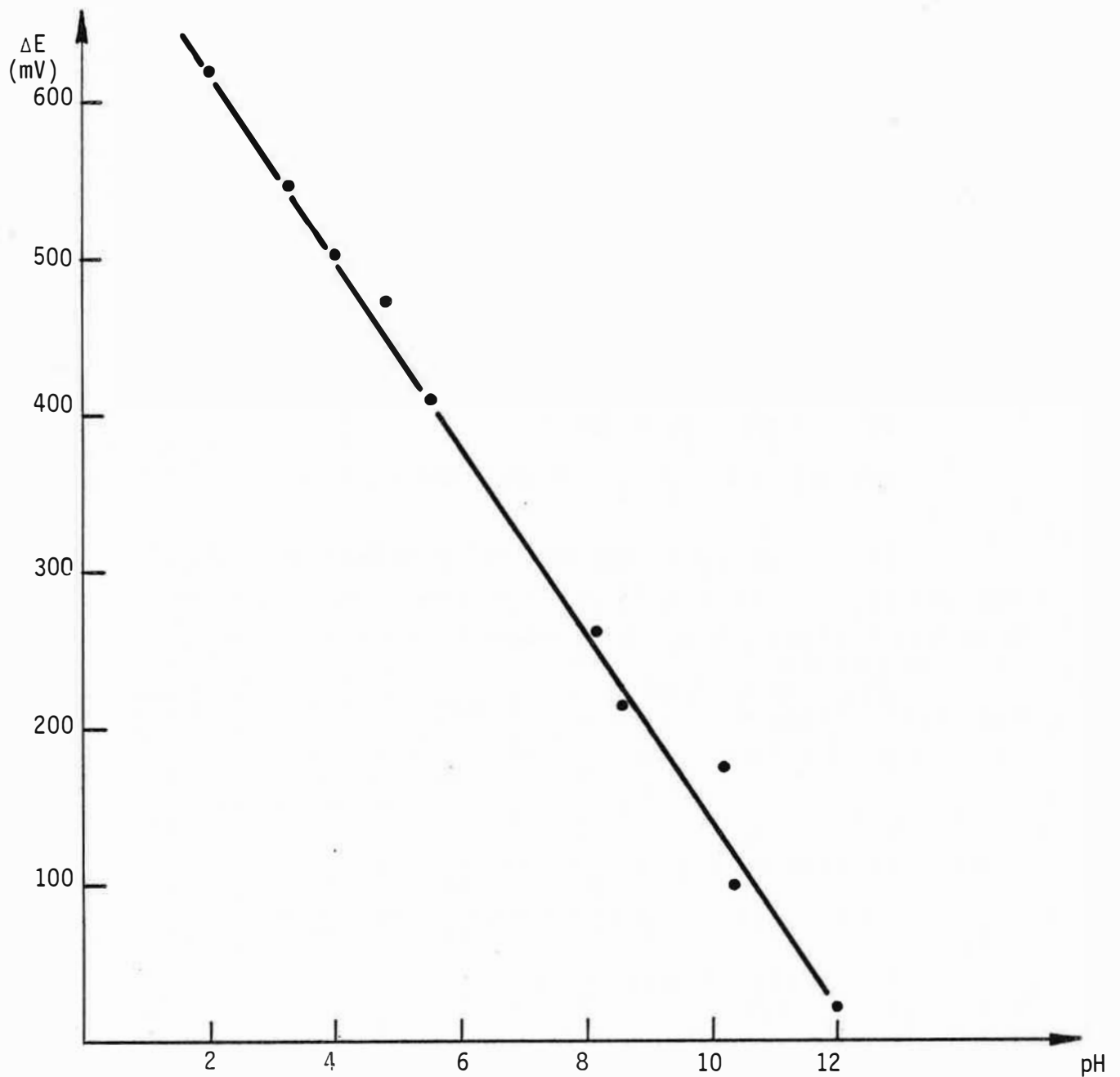


FIGURE : 26 Variation du potentiel d'électrode de NiO en fonction du pH
(sous azote, NaNO_3 10^{-1} M, HNO_3 10^{-1} M)

*b) Potentiel d'électrode de $Li_xNi_{1-x}O_{1+x/2}$
en fonction de la concentration en lithium*

Nous avons vérifié que pour les échantillons n° 7 et n° 9 la pente de la droite potentiel-pH est constante et égale à 60 mV par unité pH, entre pH2 et pH12.

La figure 27 représente la variation du potentiel d'électrode de $Li_xNi_{1-x}O_{1+x/2}$ entre pH2 et pH6, de trois échantillons (n° 1,3,9).

La figure 28 donne la variation du potentiel d'électrode de tous les échantillons, entre pH2 et pH3. Définissons un (ΔE) comme suit :

$$\left. \begin{array}{l} \text{pile (1) } NiO/H^+(C_1) / \text{Ref } \Delta E_1 \\ \text{pile (n) } Li_xNi_{1-x}O_{1+x/2} / H^+(C_1) / \text{Ref } \Delta E_n \end{array} \right\} \Delta E = \Delta E_n - \Delta E_1$$

Dans le tableau 7, nous portons les valeurs de (ΔE) en fonction de la concentration en lithium dans la solution solide. Les mesures sont faites sur trois échantillons différents pour chaque valeur de la concentration en dopant.

échantillon	fraction atomique lithium	$(\Delta E)_1$	$(\Delta E)_2$	$(\Delta E)_3$	$\overline{(\Delta E)}$ mV
1	0	0	0	0	0
2	0,33	5	4	3	4
3	0,89	15	16	14	15
4	3,5	25	22	25	24
5	4,5	28	28	27	28
6	13,9	33	34	34	34
7	20,3	35	36	35	35
8	22,5	38	40	39	39
9	27,0	40	42	43	42

Tableau 7

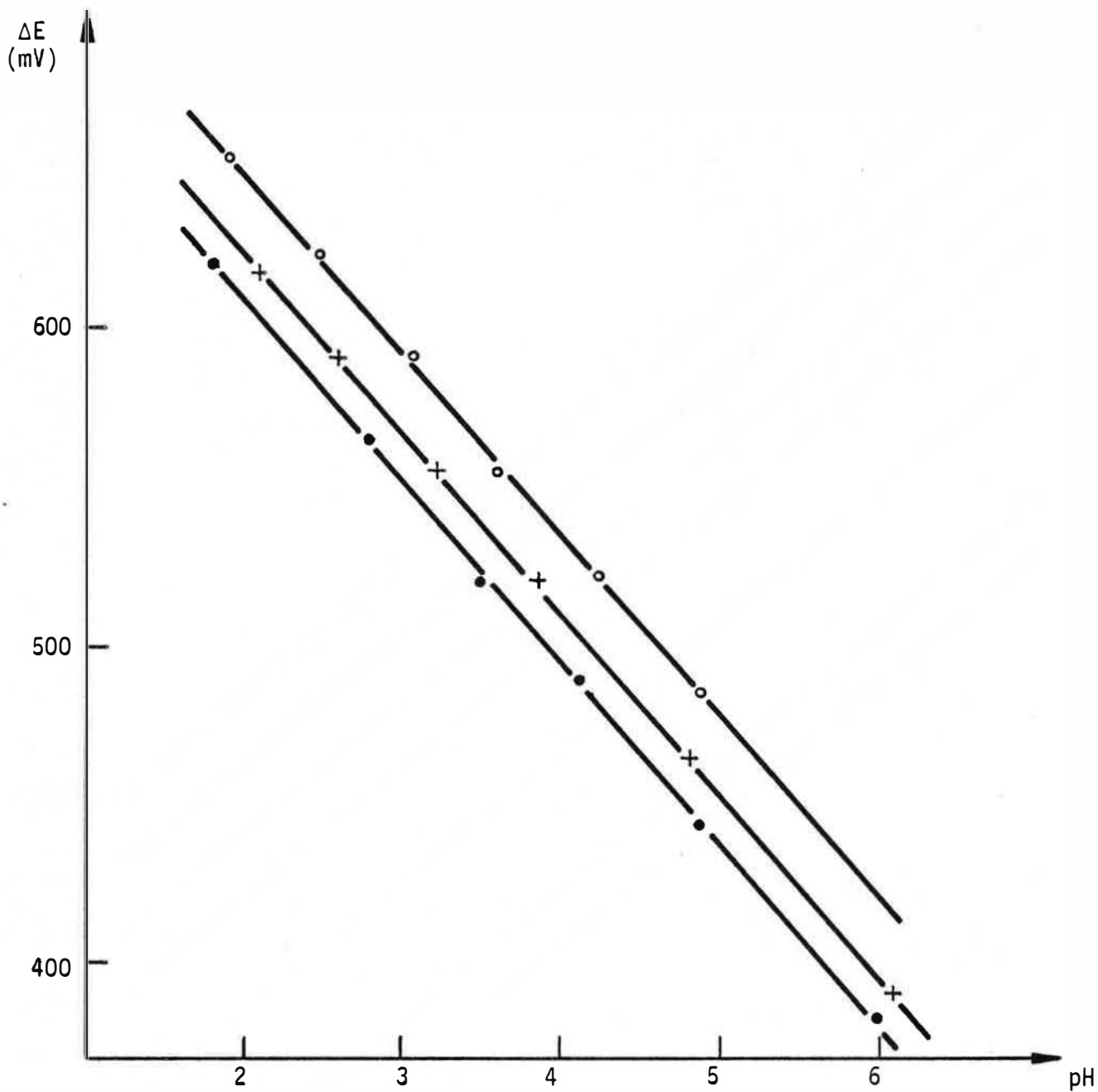


FIGURE 27 - Variation du potentiel d'électrode de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+\frac{x}{2}}$
en fonction du pH (sous azote, NaNO_3 10^{-1}M , HNO_3 10^{-1}M)

échantillon 1 0 % Li (at.)

échantillon 3 0,89% Li (at.)

échantillon 9 27,0% Li (at.)

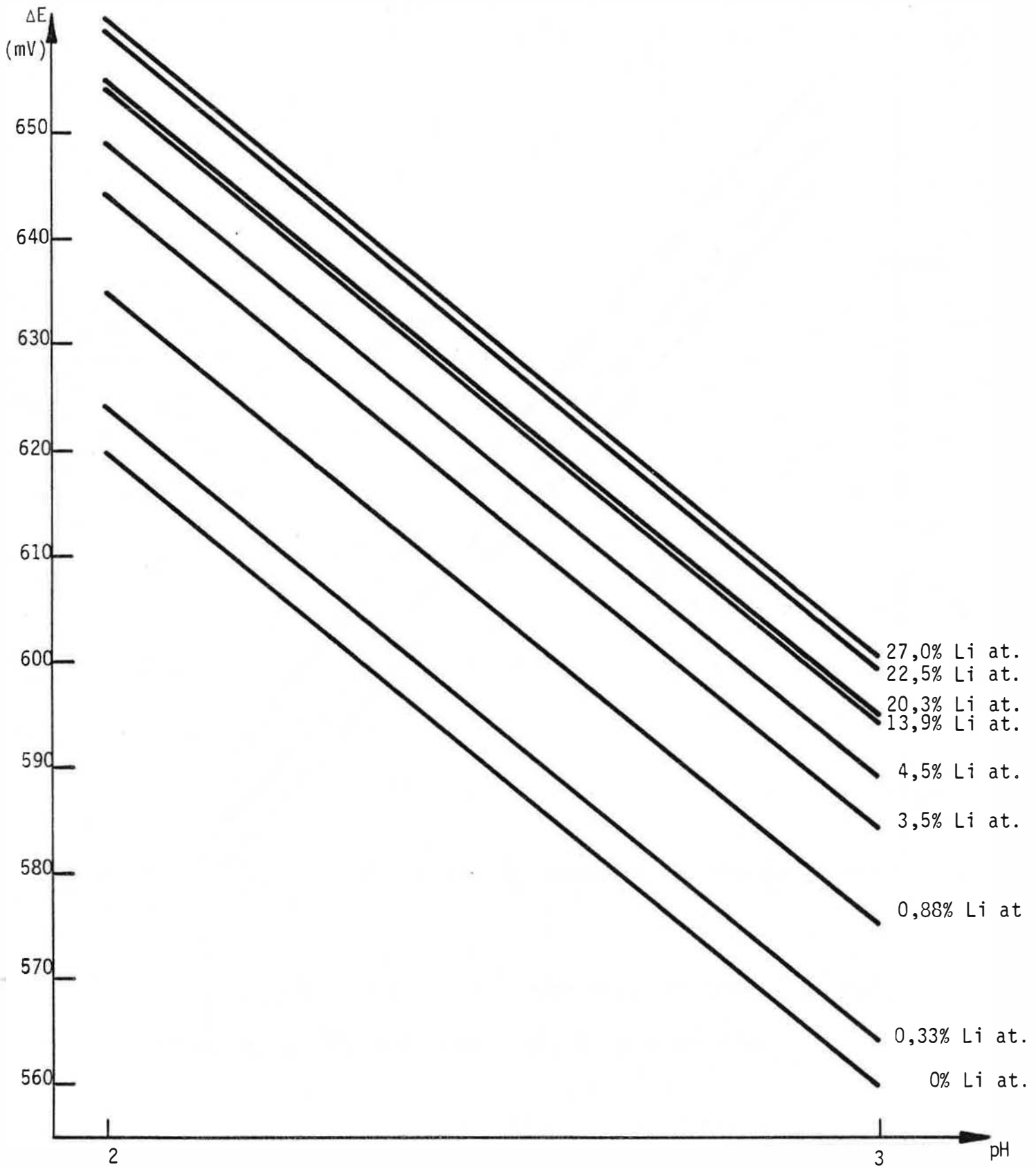


FIGURE : 28 Variation du potentiel d'électrode de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$ en fonction du pH et du pourcentage atomique de lithium

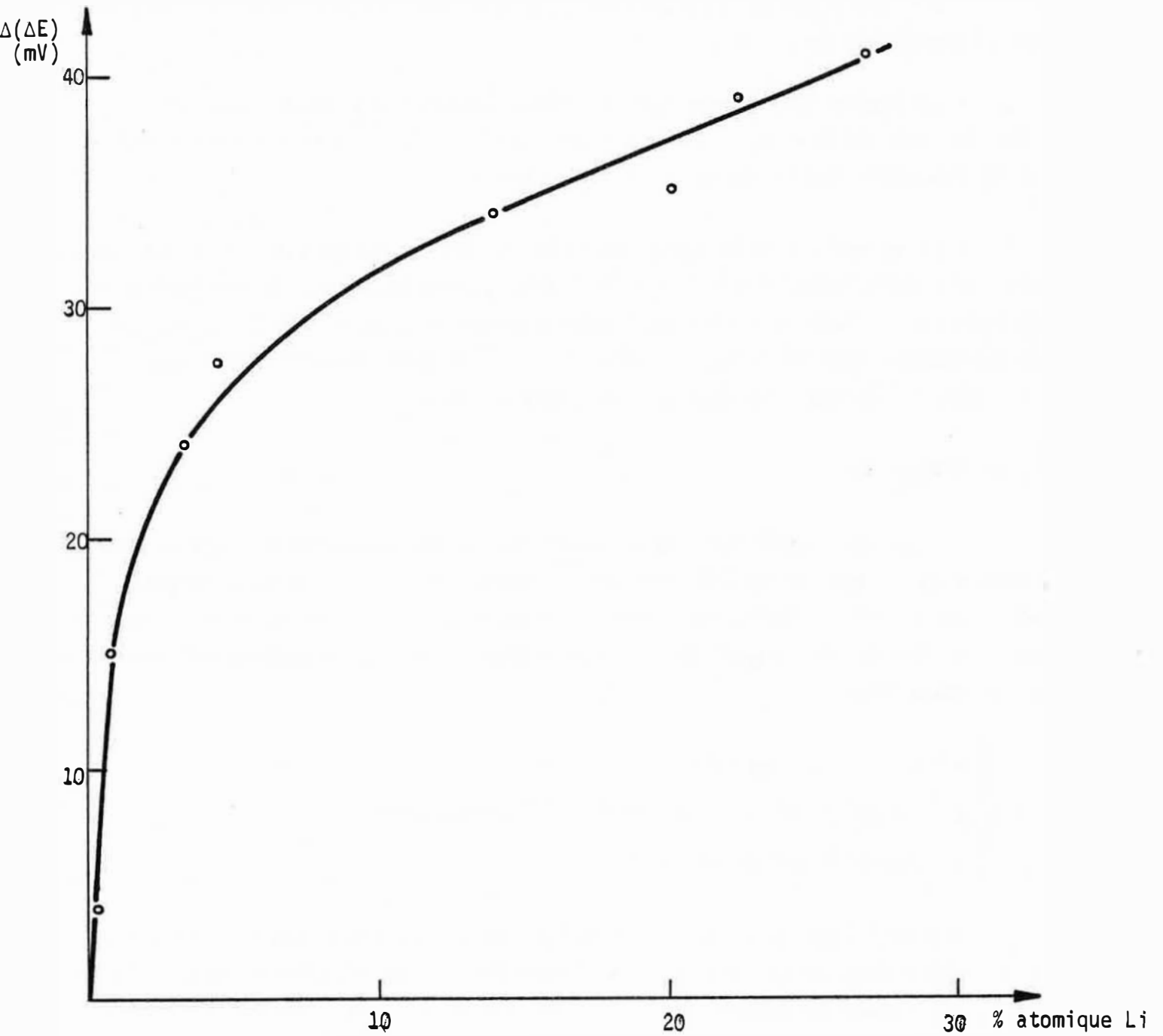


FIGURE 29 - Variation de la différence de potentiel (ΔE) en fonction du pourcentage atomique de lithium.

Remarque :

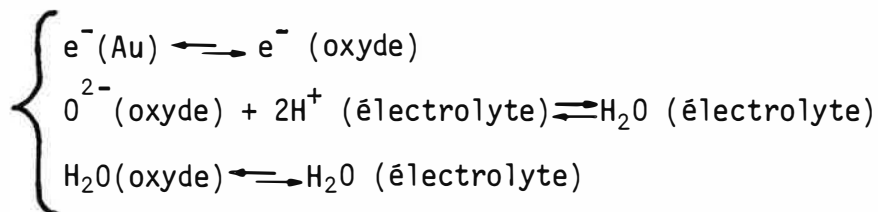
- Les trois séries d'échantillons donnent des valeurs reproductibles dans la plage d'incertitude de ± 1 mV.

- La figure (29) montre que le (ΔE) augmente rapidement avec les premières portions de lithium incorporées puis présente une variation bien moindre dès que la concentration en dopant dépasse 5 atome %.

- Il paraissait intéressant de chiffrer les variations de (ΔE) pour des concentrations en lithium inférieures à 0,1 atome %, afin de voir s'il existait une corrélation avec le sens de variation d'autres propriétés du solide (§ II-1). Les mesures effectuées pour de telles concentrations en dopant étant dans la plage d'incertitude, il ne nous est donc pas possible de conclure.

III-4) INTERPRETATION

L'oxyde de nickel non stœchiométrique et les solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel sont quasi insolubles dans l'eau et possèdent une bonne conductibilité électrique; nous pouvons interpréter les résultats suivant la théorie de VETTER. Par hypothèse, les seuls équilibres qui s'établissent aux limites de phase sont :



Une variation de pH de l'électrolyte ou de non stœchiométrie de l'oxyde (excès d'oxygène dans le solide) modifie l'équilibre de la deuxième équation; le potentiel d'électrode du composé est donc fonction de ces deux paramètres.

III-4-1) POTENTIEL D'ELECTRODE DE L'OXYDE DE NICKEL

Le potentiel d'électrode de NiO par rapport à une électrode de référence à hydrogène est de :

$$E_{(mV)} = 990 - 0,06 \text{ pH}$$

et selon la théorie de VETTER :

$$E_{(mV)} = \frac{1}{2F} \cdot \frac{d\Delta G}{dx}(x) + 1,227 - 0,059 \text{ pH}$$

si l'on néglige l'hydratation de l'oxyde. Nous notons la bonne corrélation de la pente potentiel-pH entre les deux équations.

D'après VETTER (9) le terme $\frac{1}{2F} \cdot \frac{d\Delta G(x)}{dx} = E - (1,227 - 0,059pH)$ est une fonction croissante du degré de non stœchiométrie de l'oxyde considéré (ou de l'oxygène excédentaire dans le réseau). Nous trouvons donc un bon accord entre la théorie de VETTER et nos résultats expérimentaux qui montrent que la valeur de potentiel $E - (1,227 - 0,059pH)$ augmente avec la non stœchiométrie.

III-4-2) POTENTIEL D'ELECTRODE DES SOLUTIONS SOLIDES $Li_xNi_{1-x}O_{1+x/2}$

Comme pour l'oxyde de nickel pur, nous avons une bonne corrélation entre la pente potentiel/pH donnée par la théorie de VETTER et la pente mesurée expérimentalement.

La non stœchiométrie de $Li_xNi_{1-x}O_{1+x/2}$ (oxygène excédentaire) augmente avec la teneur en lithium (§ II-4). Si l'on se réfère aux résultats obtenus pour l'oxyde de nickel pur, le potentiel d'électrode de $Li_xNi_{1-x}O_{1+x/2}$ doit s'accroître avec la concentration en dopant. Les résultats obtenus confirment cette hypothèse, et parlent bien en faveur du mécanisme proposé (§ II-4-C), pour l'introduction du lithium dans l'oxyde de nickel.

IV - MESURE DU POTENTIEL ZETA DE SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDE
DE LITHIUM DANS L'OXYDE DE NICKEL PAR MICROELECTROPHORESE

IV-1) GENERALITES

Mis à part la titration potentiométrique par une base ou par un acide, dans des solutions de force ionique appropriée (14,44), il existe deux autres méthodes de mesure du potentiel Zeta de suspensions d'oxyde. La plus simple consiste en une addition de poudre d'oxyde dans une solution de pH connu; l'électrolyte ne contient pas d'autres espèces adsorbables. En dehors du PZZP (pH pour lequel le potentiel Zeta est nul), nous observons une modification du pH, (figure 30) Pour les solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel, l'équilibre (pH de la solution constant) est atteint après une dizaine de minutes. Cet équilibre primaire est suivi d'une légère variation de pH, s'étalant sur plusieurs jours, due à une très faible dissolution de l'oxyde ou à des réarrangements structuraux près de l'interface. En outre, au PZZP le pH de la solution est indépendant de la quantité d'oxyde ajoutée, et reste constant.

Par l'autre méthode, la microélectrophorèse, nous soumettons les grains d'oxyde en suspension à un champ électrique E. Ces derniers, chargés positivement ou négativement selon le pH de la solution, se déplacent avec une certaine vitesse v. Nous définissons la mobilité électrophorétique u, par le rapport :

$$u = \frac{v}{E}$$

Le PZZP est le pH pour lequel les grains d'oxyde ne se déplacent pas sous l'action d'un champ électrique. En outre, il sera possible de calculer le potentiel Zeta à partir des mesures de mobilité électrophorétique.

IV-2) ETUDE THEORIQUE DE LA MICROELECTROPHORESE

Sous un aspect général, il existe plusieurs théories qui permettent de calculer le potentiel Zeta. (43,45).

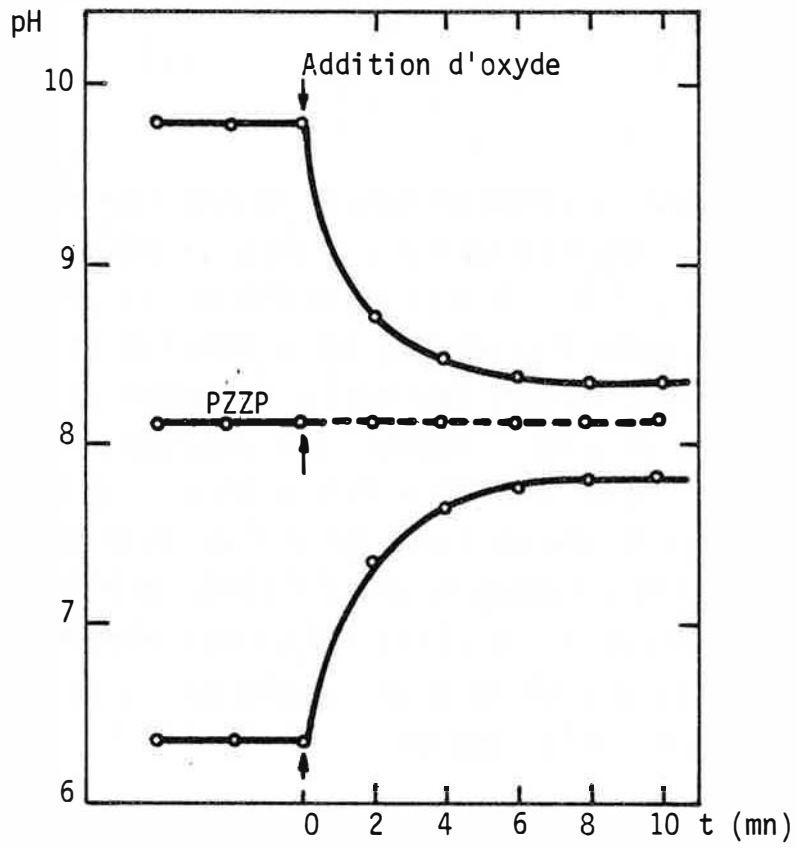


FIGURE:30 Variation du pH en fonction du temps avant et après l'ajout d'oxyde.

IV-2-1) THEORIE DE SMOLUSHOWSKI (43)

A partir de travaux sur l'électrosmose, SMOLUSHOWSKI montre qu'un liquide polaire se déplace sous l'action d'un champ électrique.

La vitesse de déplacement du liquide, appelée vitesse d'électrosmose est donnée par la relation :

$$v = E \int_0^{\xi} \frac{\epsilon}{\eta} \psi(u) du$$

ξ est le potentiel Zeta sur la couche de glissement, ϵ la permittivité du milieu liquide et η la viscosité.

En principe ϵ et η sont constants, d'où

$$v = \frac{E}{\eta} \cdot \epsilon \cdot \xi$$

Si nous changeons de référentiel, la vitesse d'électrosmose est équivalente à une vitesse électrophorétique. Le liquide est alors considéré comme immobile, pendant que les particules et leur double couche ionique se déplacent. L'expression précédente est valable si l'épaisseur de la double couche est faible par rapport aux dimensions de la particule. En outre, la particule doit être isolante et de faible conductance en surface, de telle sorte que la distribution du champ électrique ne soit pas modifiée.

IV-2-2) THEORIE DE HUCKEL (43)

HUCKEL propose une modification de la formule de SMOLUCHOWSKI, d'un facteur 2/3 :

$$v = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{\eta} \cdot \epsilon \cdot \xi$$

Cette correction doit être interprétée comme un retard dans la vitesse électrophorétique. En effet, sous l'influence du champ électrique, les contre-ions se déplacent en sens inverse de la particule étudiée, entraînant avec eux une partie de l'électrolyte. Tout se passe comme si la particule se déplace dans un liquide en mouvement, ce qui entraîne une augmentation de vitesse.

IV-2-3) THEORIE DE HENRY (43)

HENRY prend en considération la déformation des lignes de champ électrique dues à la présence de particules colloïdales.

Le traitement mathématique tenant compte de cette déformation, nous conduit à l'équation :

$$v = 4 \cdot \frac{E}{\eta} \cdot \epsilon \cdot \xi \cdot f$$

équation dans laquelle f est fonction du rayon de la particule et de l'épaisseur x de la double couche, avec :

$$x = \left(\frac{8\pi e^2 \sum n Z^2}{\epsilon K T} \right)^{1/2}$$

D'une manière générale, la valeur de f est de $\frac{1}{4}$ pour une particule cylindrique dont l'axe est dans la direction du champ. Si la particule est sphérique, f varie de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{6}$ ou de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{8}$ si l'axe est perpendiculaire au champ électrique.

En conclusion, les calculs de HENRY sont en accord avec l'équation de SMOLUCHOWSKY ($f = \frac{1}{4}$) quelle que soit la forme de la particule, si le produit $x \cdot a$ est grand (a rayon de la particule) et avec l'équation de HUCKEL ($f = 1/6$) si le produit $x \cdot a$ est petit.

IV-2-4) INFLUENCE DE LA RELAXATION

Lorsque les grains se déplacent sous l'effet du champ électrique, la double couche se déforme et devient asymétrique. Cela donne naissance à un champ qui s'oppose au mouvement des particules et qui les retarde.

Vu la taille de nos particules et les valeurs de potentiel Zéta attendues, nous négligerons cet effet, nous plaçant dans le cas développé par SMOLUCHOWSKY.

IV-3) MESURE EXPERIMENTALE DU POTENTIEL ZETA

Le potentiel Zéta d'une particule peut être calculé à partir de la mesure expérimentale de la mobilité électrophorétique que nous pouvons atteindre de différentes façons:

- méthode de HITTORF : la cellule est soumise à une différence de potentiel pendant un temps déterminé. Nous faisons alors un "bilan matière".

= méthode de TISELIUS : nous suivons par un système optique le déplacement de la zone frontière entre une solution contenant les particules et une solution n'en contenant pas.

= microélectrophorèse, qui suit le déplacement des particules par observation directe à l'aide d'un dispositif approprié.

Nous utiliserons cette dernière méthode.

IV-3-1) ETUDE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous utilisons un appareil de microélectrophorèse RANKBROSS (fig.31). L'ensemble de la cellule de mesure baigne dans un bain thermostaté (fig.32).

La mesure de la vitesse électrophorétique se fait par observation directe du déplacement des particules à l'aide d'un microscope. Ce dispositif ne nécessite que de faibles quantités d'oxyde et d'électrolyte.

Les phénomènes d'électroosmose perturbent les mesures de vitesse. Si nous appliquons une différence de potentiel aux bornes du capillaire, le liquide se déplace avec une vitesse dont le profil est parabolique. (fig.33).

Nous voyons que le fluide n'est stationnaire qu'en deux niveaux bien précis du capillaire. Dans ces plans stationnaires, les vitesses observées pour les particules chargées sont réellement des vitesses électrophorétiques. Nous appelons encore ces plans "Le Plan Haut", "Le Plan Bas" et leur position pour un capillaire cylindrique est donné par (fig.34).

$$\frac{S}{D} = 0,146$$

Notons enfin que ce capillaire permet l'observation de particules dont le rayon peut atteindre 200 \AA .

IV-3-2) ETUDE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

a) Intensité choisie

Le choix même de la méthode nécessite l'emploi de courants d'intensité faible, pour éviter une polarisation des électrodes et un échauffement de l'électrolyte qui, sous l'effet de courants de convection thermique, se déplacerait.

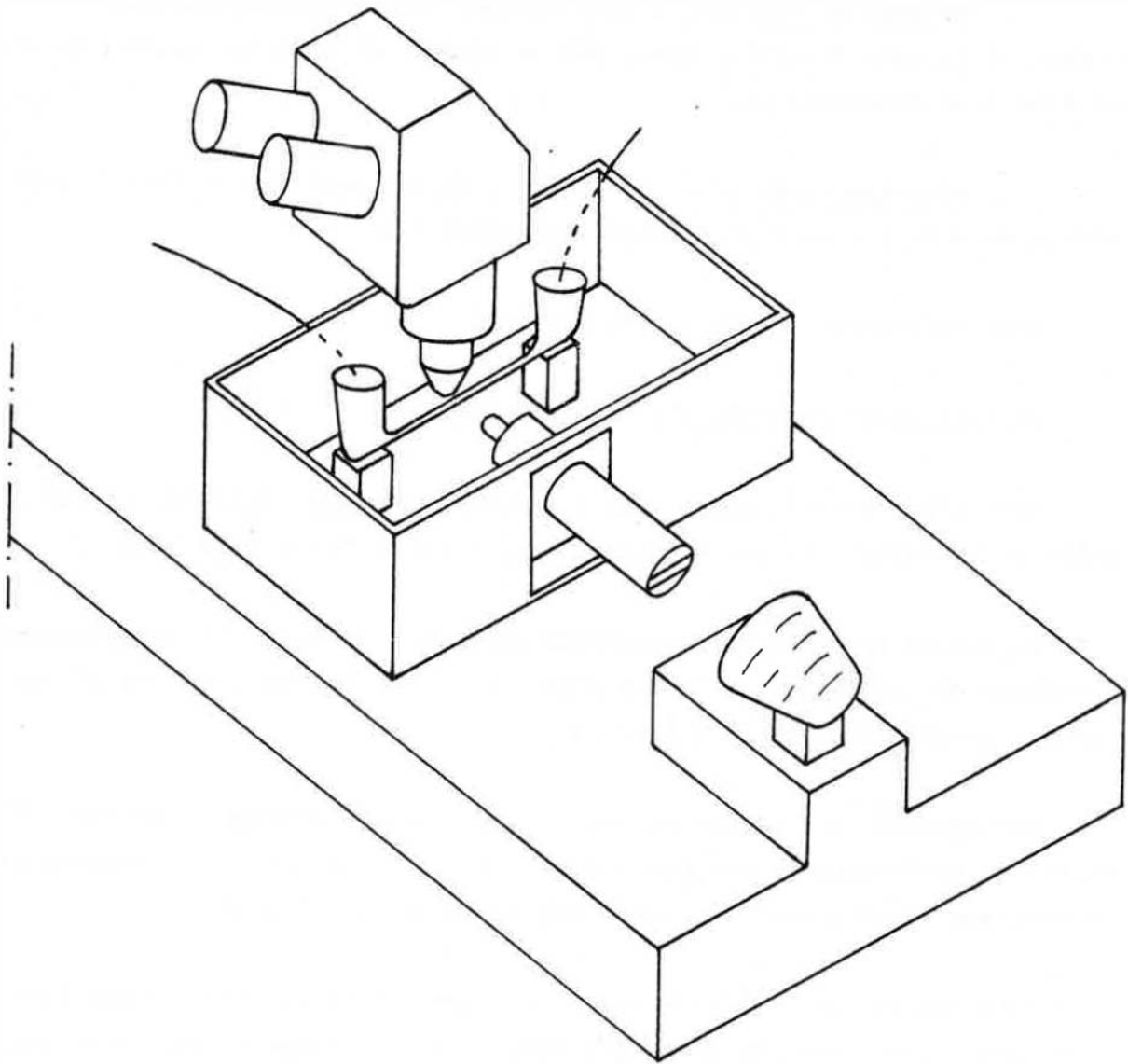


FIGURE : 31 Appareil de microélectrophorese

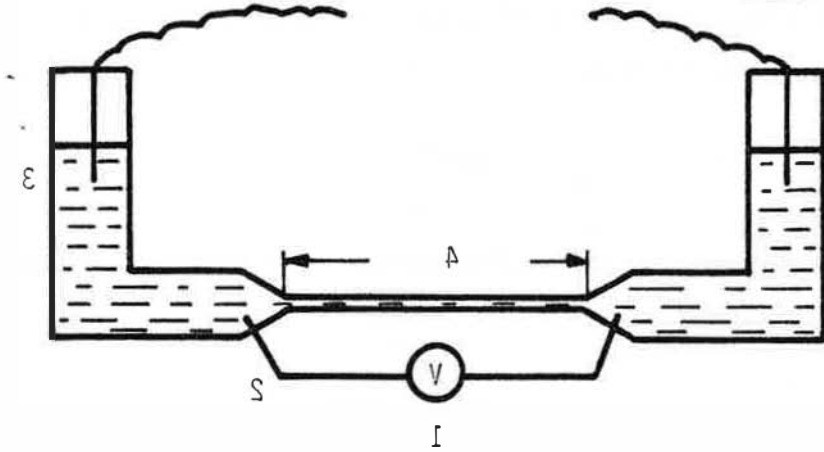


FIGURE : 32 Cellule de mesure
 1 Voltmètre qui mesure la DDP aux bornes du capillaire
 2 Sonde en platine pour la prise de potentiel
 3 Electrode en platine platine
 4 Capillaire où l'on suit le mouvement des particules.

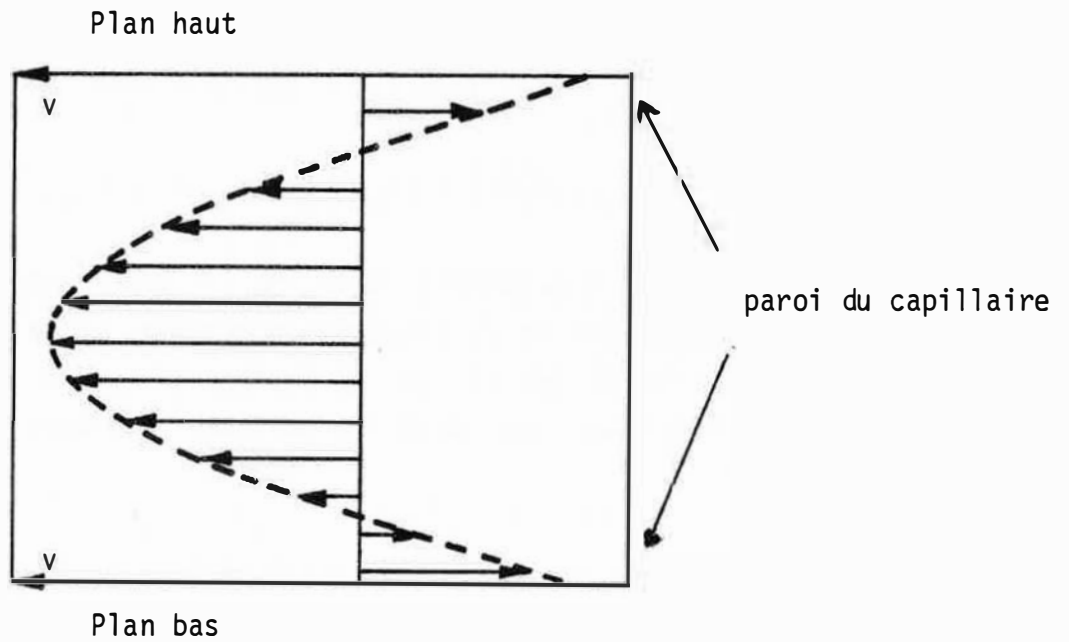


FIGURE : 33 Vitesse d'entrainement du fluide dans un capillaire, sous l'effet d'un champ électrique.

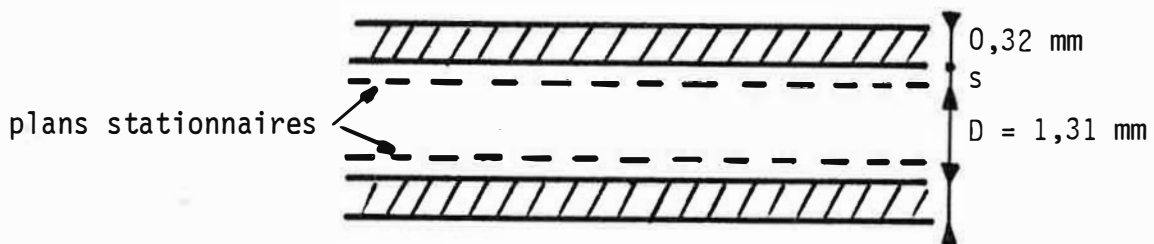


FIGURE : 34 Plans stationnaires dans le capillaire.

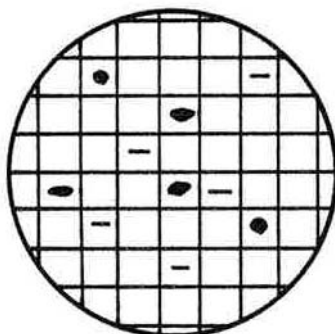
b) Les électrodes

Les électrodes utilisées sont en platine. Les faibles valeurs de l'intensité évitent tout dégagement gazeux aux électrodes, qui entraînerait des surpressions aux extrémités du tube. En outre, nous travaillons avec des temps de mesure très courts.

c) Choix de la concentration en oxyde

Il n'y a pas de règle générale pour choisir une concentration idéale en particules, pour faire des mesures de microélectrophorèse. Les oxydes, en suspension dans une solution, développent des charges en surface et créent ainsi des forces électrostatiques qui s'opposent aux forces de pesanteur. La particule reste alors en suspension.

Au niveau de l'un des deux plans stationnaires, nous voyons dans le réticule, des images de particules au comportement variable. Si la plupart d'entre-elles restent sous forme de trait, d'autres grossissent, preuve qu'elles sont en train de décanter. Cette différence de comportement peut être la conséquence d'une différence de poids ou de taille des particules.



La concentration choisie sera celle pour laquelle il apparaît dans le réticule une dizaine de particules sous forme de trait (10 sur 15 présentes), dont la silhouette reste identique à elle même pendant le temps de mesure. La particule restant dans le même plan, la vitesse observée est réellement une vitesse électrophorétique

d) Electrolyte support choisi

Nous travaillons dans les mêmes conditions que lors des mesures de potentiel d'électrode, soit NaNO_3 0,1M. Le pH est ajusté par HNO_3 1M ou NaOH 1M (10^{-2} M au voisinage du point équivalent).

e) Préparation des solutions

L'équilibre d'oxydes en solution n'est pas immédiat, pour certains oxydes il peut nécessiter plusieurs jours. Nous choisissons donc le mode de préparation suivant :

- Dispersion des grains dans l'électrolyte support.
- Choix par dilutions successives de la concentration désirée en particules.
- Ajustement du pH à la valeur désirée.
- Agitation pendant 24 heures. Nous considérons que ce temps est suffisamment long pour que les grains soient en équilibre avec l'électrolyte quel que soit le pH.
- Nouvelle mesure du pH.
- Prélèvement de l'échantillon.
- Mesure à 25°C.
- Vérification de la valeur du pH. En fait nous avons toujours constaté que la valeur du pH restait constante pendant la mesure.

IV-4) RESULTATS

IV-4-1) CALCUL DU POTENTIEL ZETA

Nous mesurons dans l'oculaire du microscope le temps nécessaire à une particule pour parcourir 3 carreaux du réticule, soit après étalonnage :

$$x = 0,0963 \times 10^{-3} \text{ m}$$

Soit E_0 le champ électrique, constant et uniforme, qui règne dans le capillaire :

$$E_0 = \frac{V_0}{L}$$

V_0 étant l'indication fournie par le voltmètre et L la longueur calculée du capillaire, soit $56,5 \times 10^{-3} \text{ m}$.

Nous en déduisons la mobilité de la particule :

$$U = \text{vitesse} / E_0$$

soit d'après la formule de SMOLUCHOWSKI :

$$\xi = \frac{\eta}{e} U$$

or $\xi = 6,937 \cdot 10^{-10}$

$\eta = 8,903 \cdot 10^{-4}$

d'où :

$$\xi = \underline{12,83 \cdot 10^5} U \quad \text{avec}$$

V en $\text{m}^2 / \text{s} \cdot \text{v}$

v en m/s

V_0 en V/m

[20]

IV-4-2) MESURE DU POTENTIEL ZETA POUR NiO PUR

Nous avons rassemblé dans le tableau (8), les résultats détaillés concernant NiO pur. Pour chaque pH et chaque échantillon, nous avons fait une série de vingt mesures, soit dix dans le plan stationnaire du haut (h_1), dix dans le plan stationnaire du bas (h_2). Dans chaque plan, 5 mesures sont faites pour un sens du courant (\uparrow) 5 autres sont faites dans le sens inverse. Nous ne faisons jamais deux mesures sur la même particule.

A une exception près (pH=5,62) les vingt mesures suivent une distribution de Gauss. Nous avons donc introduit le calcul statistique qui permet d'atteindre les valeurs du potentiel Zeta avec plus de précision.

pH	3,2		5,62		8 *		10,25		9		11,6		12	
t	h_1	h_2	h_1	h_2	h_1	h_2	h_1	h_2	h_1	h_2	h_1	h_2	h_1	h_2
\uparrow	14,66	13,08	21,06	41,78	26,48	32,48	18,02	20,12	32,30	35,52	7,60	7,22	5,80	6,20
	14,52	11,16	21,38	37,68	20,64	24,78	23,20	18,14	42,28	29,9	6,66	7,14	6,30	6,32
	15,78	12,44	22,88	54,84	23,04	23,34	15,0	16,34	36,82	24,76	6,58	8,06	6,38	6,10
	16,92	15,50	22,0	29,78	24,24	27,52	26,44	18,14	44,22	31,62	7,10	7,88	6,50	6,42
	16,48	14,68	18,58	54,12	28,88	23,40	23,82	23,10	39,24	34,30	6,64	7,26	5,86	6,0
\downarrow	17,30	16,60	31,56	41,88	17,84	24,84	14,24	17,32	33,44	33,58	7,38	7,24	5,80	6,04
	14,02	16,70	36,96	32,52	20,42	18,90	18,22	21,12	33,78	34,30	6,56	7,42	5,86	6,20
	17,72	16,06	55,44	29,78	18,50	29,30	16,32	15,84	33,48	35,16	7,36	6,68	5,44	6,06
	15,82	18,12	27,22	55,68	19,12	19,12	16,54	17,92	31,00	33,78	7,16	7,22	5,48	5,68
	13,38	13,68	55,12	29,38	23,48	19,28	17,84	18,18	34,12	28,40	7,04	7,37	5,72	5,60
$\bar{\xi}_s$	15,251		28,39		23,42		18,943		34,62		7,178		5,99	
σ	1,87		6,59		4,12		3,44		3,77		0,41		0,31	
σ/V_v	0,43		1,51		0,947		0,70		0,867		0,094		0,05	
ξ_{mV}	9,0±0,3		4,87±0,25		-1,92±0,1		-7,37±0,25		-4,06±0,15		19,2±0,2		-23±0,3	
ΔV_{mV}	50,5		50,5		50,2		50,0		50,1		50,5		50,5	

Tableau 8

t : temps mis par une particule pour parcourir 3 carreaux

h₁: mesure effectuée sur le plan du haut

h₂: mesure effectuée sur le plan du bas

↓↑ sens de déplacement suivant le sens du champ

T° température de mesure : 25°C±0,1

ΔV différence de potentiel dans le capillaire

* temps pris sur un seul carreau

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum a_i^2 - n\bar{a}^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum (\hat{a}_i - \bar{a})^2}{n-1}}$$

Pour les mesures à pH 5,62 nous avons éliminé les valeurs au-dessus de 50 s pour rester dans une distribution gaussienne.

IV-4-3) MESURE DU POTENTIEL ZETA POUR $Li_xNi_{1-x}O_{1+x/2}$

$Li_xNi_{1-x}O_{1+x/2}$ 0 atome%							
pH	3,22	5,62	8,07	9,1	10,25	11,6	12,15
ξ	+9 ± 0,3	4 ± 0,35	-2 ± 0,1	4,1 ± 0,2	-7,4 ± 0,4	-19,2 ± 0,2	-23 ± 0,3
4,5 atomes%							
pH	3,41	5,92	7,04	8,35	9,65	11,17	11,82
ξ	10,8 ± 0,3	+ 5,5 ± 0,3	+2,8 ± 0,1	0 ± 0,1	- 1,8 ± 0,1	-8,3 ± 0,2	-16,2 ± 0,35
20,3 atomes%							
pH	3,63	5,68	7,29	8,15	9,97	11,1	11,85
ξ	+11, ± 0,3	+6,7 ± 0,25	+3,2 ± 0,15	+1 ± 0,1	-0,8 ± 0,1	-7 ± 0,25	-15,2 ± 0,3
27,0 atomes%							
pH	3,2 ± 0,3	6,22	7,61	8,64	10,1	11,24	12,09
ξ	+12,2 ± 0,3	+ 7,2 ± 0,3	+ 4 ± 0,1	+2 ± 0,15	0 ± 0,1	- 6 ± 0,2	-16 ± 0,3

tableau 9

Remarques :

- Pour un oxyde, à pH donné, les valeurs de t sont sensiblement les mêmes pour le plan haut et le plan bas. Cependant, ces valeurs sont légèrement différentes suivant le sens du champ. Ceci s'explique par un léger entraînement du liquide dans un seul sens, même en l'absence de courant.

- Les variations du potentiel Zeta en fonction du pH (fig. 35) pour différentes teneurs en lithium, montrent que le potentiel Zeta est une fonction croissante de la teneur en dopant, même si l'écart entre les divers échantillons reste faible et parfois irrégulier.

- Le profil de variation du PZZP en fonction de la teneur en lithium dans la solution solide (fig. 36) est voisin du profil de variation de la valeur moyenne de la différence entre le potentiel Zeta des différents échantillons dopés et celui de l'oxyde de nickel pur (fig. 37). La valeur moyenne est calculée à partir des mesures prises à différents pH.

IV-4-4) CONCLUSION

Dans chaque région de l'interface oxyde-électrolyte, il s'établit une chute de potentiel que nous avons représenté sur la figure 2. Or, nous accédons expérimentalement au potentiel d'électrode et au potentiel Zeta et nous disposons d'une relation entre la chute de potentiel dans la région de charge d'espace et dans la double couche d'HELMOLTZ :

$$\phi_S - \phi_2 = \frac{\pm \sqrt{2} \cdot d_H \cdot \epsilon_{SC}}{f \cdot \epsilon_H \cdot L_{SC}} [\exp f (\phi_B - \phi_S) - f (\phi_B - \phi_S) - 1]^{1/2} \quad [6]$$

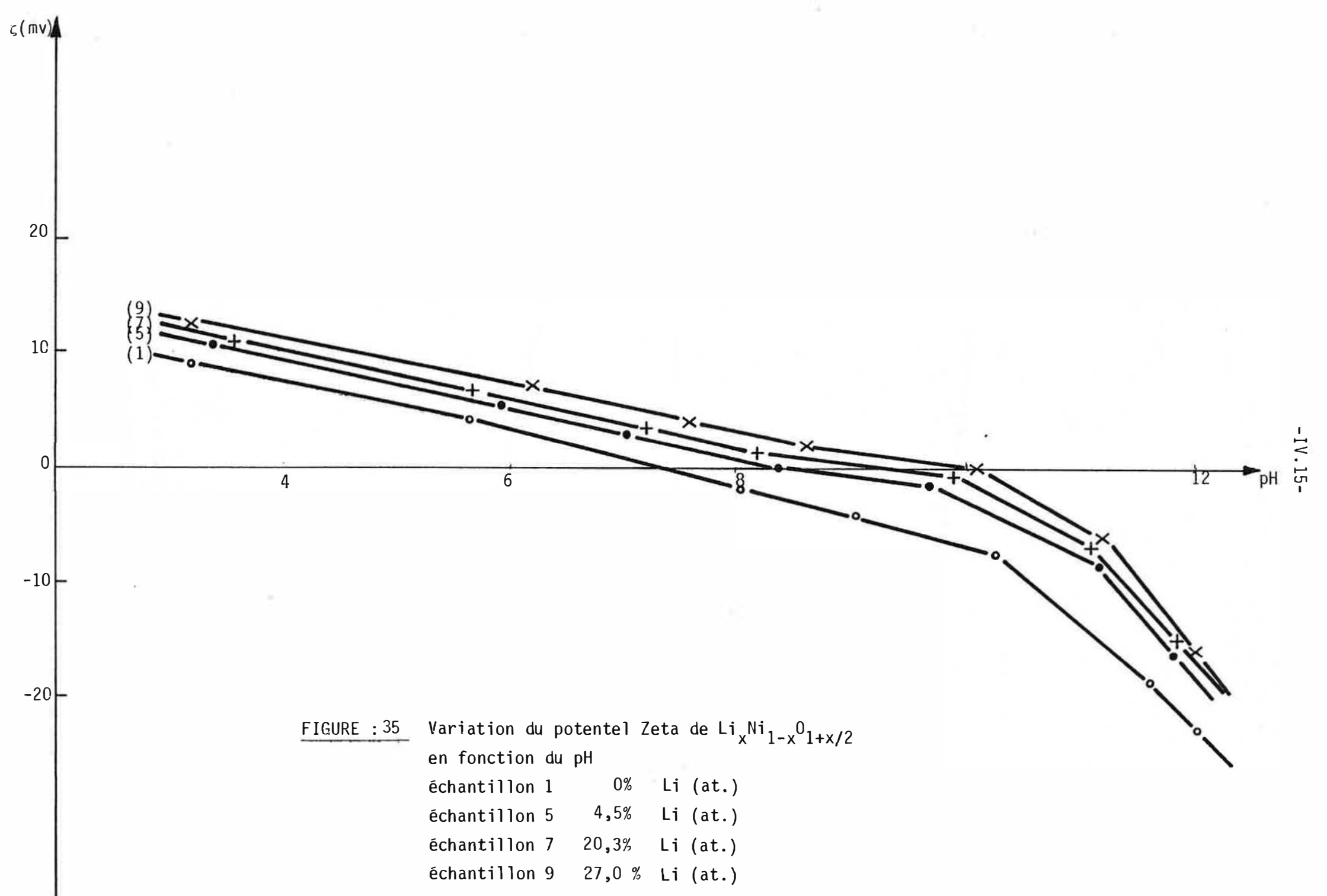
Pour un pH de 2, où le modèle rend bien compte de la réalité, nous avons calculé les valeurs de potentiel pour les différentes régions de l'interface, en fonction de la concentration en lithium dans la solution solide.

Les résultats obtenus (tableau 10) montrent que :

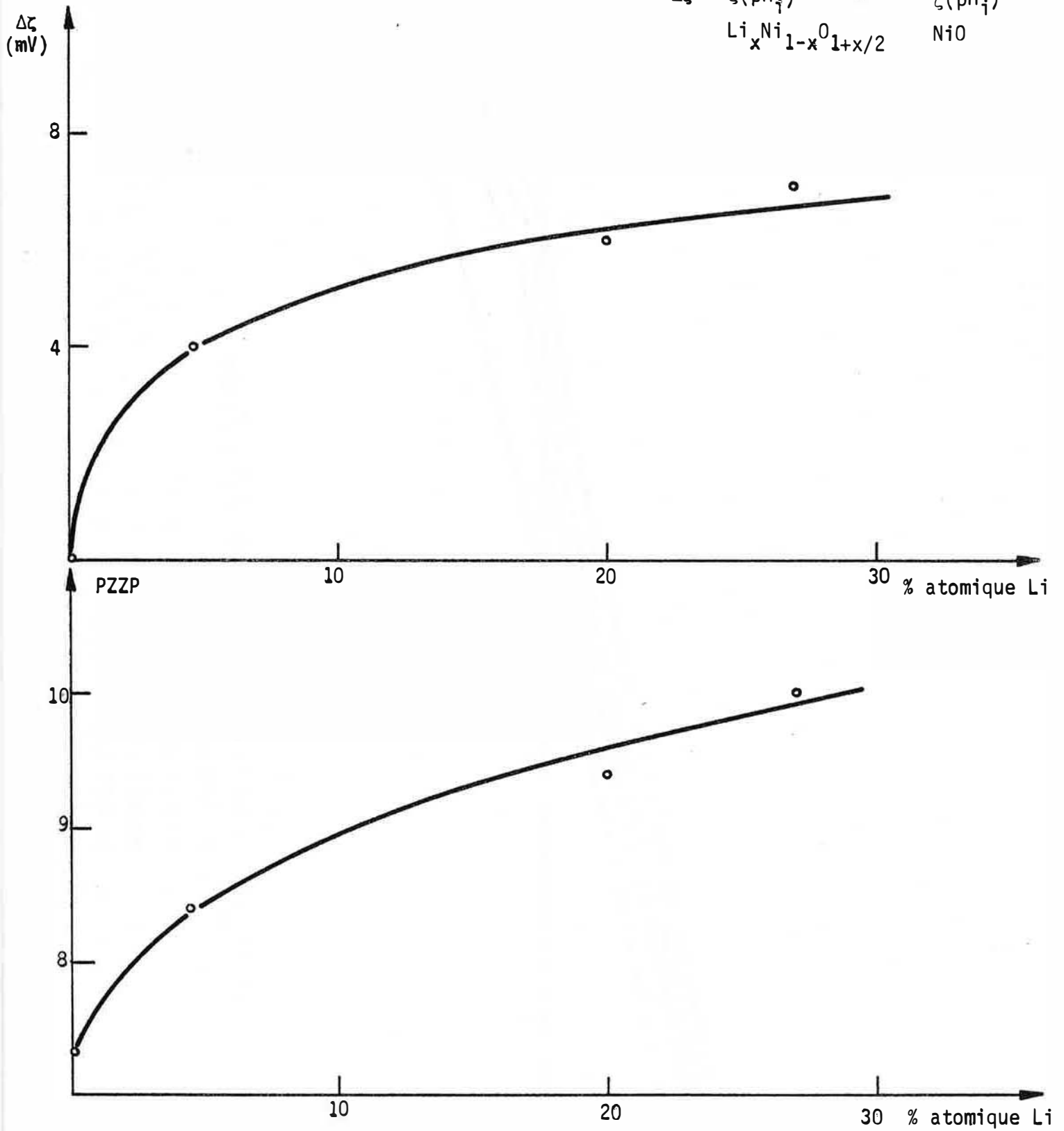
- Quelle que soit la concentration en lithium dans la solution solide, la majorité de la chute de potentiel est située dans la couche d'HELMOLTZ.

- Les chutes de potentiel dans la région de charge d'espace et dans la couche d'HELMOLTZ sont respectivement une fonction décroissante et croissante avec la concentration en lithium dans l'oxyde.

- Les variations de potentiel dans les trois régions de l'interface avec la concentration en dopant (fig. 38) sont analogues.



$$\Delta\zeta = \zeta(\text{pH}_i)_{\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}} - \zeta(\text{pH}_i)_{\text{NiO}}$$



FIGURES 36-37 - Variation du PZZP et du potentiel zeta moyen de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$ en fonction du pourcentage atomique de lithium.

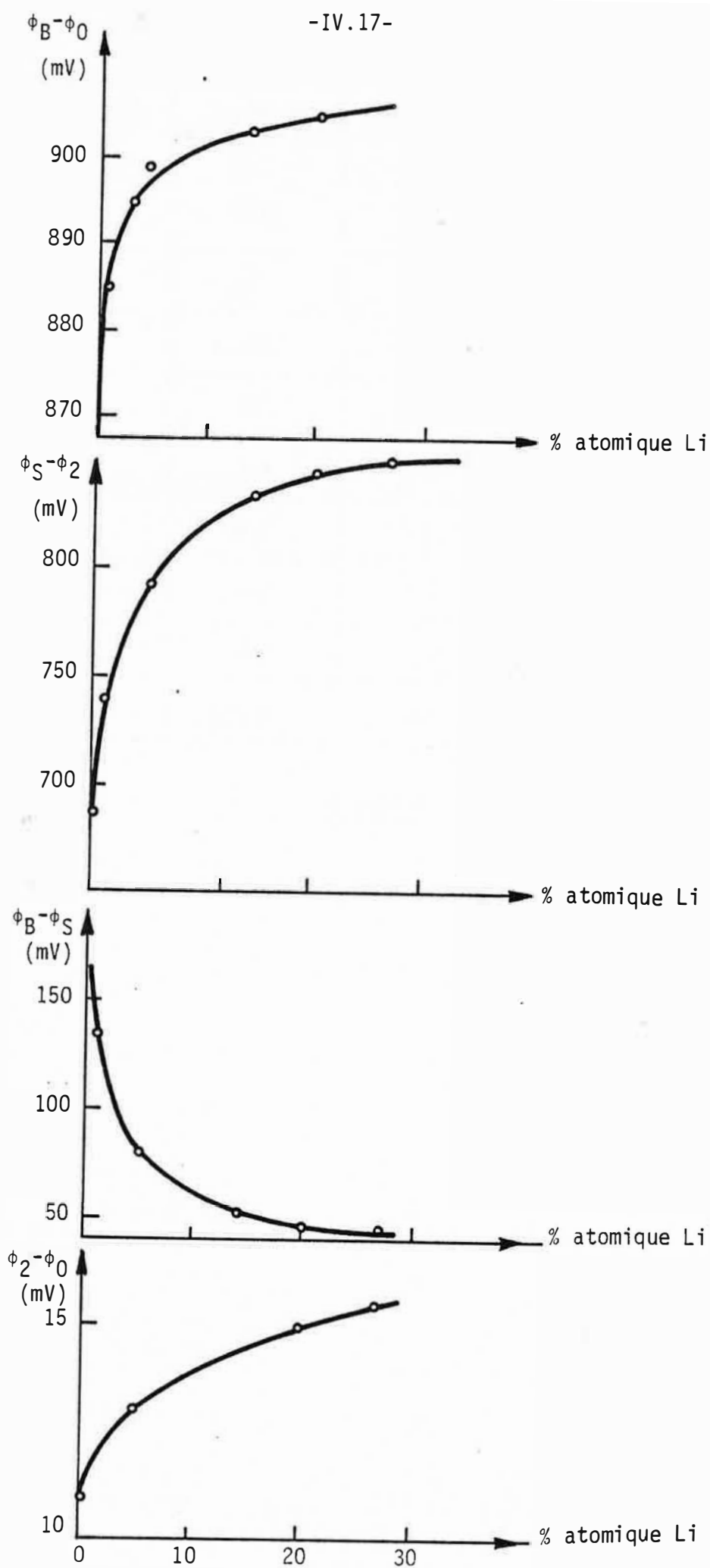


FIGURE :38

Variation des différentes chutes de potentiel à l'interface oxyde-électrolyte en fonction du pourcentage atomique de lithium.

Echantillon	Lithium atome %	Potentiel électrode $\phi_B - \phi_0$	Potentiel Charge espace $\phi_B - \phi_S$	Potentiel HELMOLTZ $\phi_S - \phi_2$	Potentiel Zeta $\phi_2 - \phi_0$
1	0	870	650	209	11
2	0,33	875	687	176	12
3	0,89	885	735,5	136,5	12,5
4	3,5	895	793	89	13
5	4,5	898	804	80,5	13,5
6	13,9	903	836	52,5	14,5
7	20,3	905	845	45	15
8	22,5	808	850	43	15
9	27,0	910	852,5	42	15,5

Tableau 10

CONCLUSION

L'étude électrochimique des interfaces semi-conducteur - électrolyte peut-être un élément fondamental d'une méthode d'investigation adaptée à la connaissance de l'état solide. En effet, pour les solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel, l'ensemble de nos résultats sont reproductibles et caractéristiques de chaque oxyde étudié. En outre, les mesures potentiométriques confirment le mécanisme proposé pour l'introduction du lithium (concentration en dopant supérieure à 0,1 atome %).

La calcination des mélanges d'hydroxyde de nickel et de lithium se faisant à 660° C, sous air, il s'introduit un atome d'oxygène exédentaire pour deux atomes de lithium, dans le réseau des solutions solides. Le mécanisme proposé fait apparaître trois hypothèses différentes suivant la concentration en dopant. Dans chacun des cas, l'évolution de certaines propriétés physicochimiques du solide s'explique par le sens de variation du nombre de lacunes et de trous d'électrons. En outre, il ressort que la plupart des ions lithium se placent en substitution du nickel

Le potentiel d'électrode de nos solutions solides est fonction du pH de la solution; nous notons la présence d'une couche adsorbée sur l'électrode, en équilibre avec les protons de l'électrolyte. A partir de mesures de potentiel Zéta, nous avons montré que :

-la chute de potentiel dans la région de charge d'espace, à l'intérieur du semi-conducteur, est une fonction décroissante de la concentration en lithium dans l'oxyde,

-la chute de potentiel dans l'électrolyte est une fonction croissante de la teneur en dopant.

Nous proposons, comme suite à ce travail, de caractériser le solide par des méthodes potentiocinétiques. Au cours de chaque polarisation, nous évaluerons la contribution apportée par le lithium sur la modification de structure électronique du solide.

ANNEXE I - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES
DE CHLOROBROMURE D'ARGENT

L'objectif de cette étude est la mise au point d'un montage, qui permet de mesurer les variations du potentiel de solutions solides d'halogénures d'argent par rapport à une solution contenant des ions halogénures, en fonction de la composition du solide. Nous ferons une approche thermodynamique de l'interface, complétée par quelques résultats expérimentaux.

A-1-1 GENERALITES

A-1-1-1 Etude thermodynamique de l'interface

Soit un sel d'argent; l'activité des ions argent en solution $[Ag^+]$ est reliée à l'activité des ions halogénures $[X^-]$ par la relation :

$$[Ag^+].[X^-] = K_{AgX}$$

équation dans laquelle K_{AgX} représente le produit de solubilité du sel d'argent correspondant.

$$\begin{array}{l} \text{A } 25^\circ\text{C} \\ K_{AgCl} = 1,77 \cdot 10^{-10} \text{ mole}^2/\text{litre}^2 \\ K_{AgBr} = 4,85 \cdot 10^{-13} \text{ mole}^2/\text{litre}^2 \\ K_{AgI} = 1,46 \cdot 10^{-16} \text{ mole}^2/\text{litre}^2 \end{array}$$

Pour une solution solide de chlorobromure d'argent en équilibre avec une solution mixte de chlorure et de bromure, l'activité des ions argent n'est plus reliée à l'activité des ions halogénures en solution par l'équation précédente,

mais par une fonction plus complexe faisant intervenir les propriétés thermodynamiques des cristaux mixtes.

Il revient à VASLOW et BOYD (46) d'avoir établi des lois précises, basées sur un raisonnement thermodynamique.

Soit une solution solide de chlorobromure d'argent, homogène, en équilibre avec une solution mixte de chlorure et de bromure alcalin. Le potentiel chimique de AgBr en phase solide (μ_c) est égal au potentiel chimique d'AgBr en phase liquide (μ_s).

$$\mu_c^{\text{AgBr}} = \mu_s^{\text{AgBr}} + RT \cdot \text{Log } X_{\text{AgBr}} F_{\text{AgBr}}$$

équation dans laquelle X_{AgBr} exprime la fraction molaire de AgBr dans la solution solide, F_{AgBr} son coefficient d'activité.

$$\mu_s^{\text{AgBr}} = \mu_s^{\text{AgBr}} + RT \text{Log } [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$$

équation dans laquelle $[\text{Br}^-]$ et $[\text{Ag}^+]$ représentent les activités des ions en phase aqueuse.

Ceci conduit à :

$$\mu_s^{\text{AgBr}} + RT \text{Log } [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = \mu_c^{\text{AgBr}} + RT \text{Log } X_{\text{AgBr}} F_{\text{AgBr}}$$

équation qui s'écrit si l'on considère AgBr pur, en équilibre avec ses ions présents en solution ($X_{\text{AgBr}} = F_{\text{AgBr}} = 1$)

$$\mu_c^{\text{AgBr}} = \mu_s^{\text{AgBr}} + RT \text{Log } [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = \mu_s^{\text{AgBr}} + RT \text{Log } K_{\text{AgBr}}$$

Les deux équations précédentes nous permettent d'écrire :

$$X_{\text{AgBr}} F_{\text{AgBr}} = \frac{[\text{Br}^-] [\text{Ag}^+]}{K_{\text{AgBr}}}$$

Un raisonnement analogue pour AgCl conduit à la relation :

$$X_{\text{AgCl}} F_{\text{AgCl}} = \frac{[\text{Cl}^-] [\text{Ag}^+]}{K_{\text{AgCl}}}$$

Le rapprochement des deux dernières équations donne :

$$\frac{X_{\text{AgBr}} F_{\text{AgBr}}}{X_{\text{AgCl}} F_{\text{AgCl}}} = \frac{[\text{Br}^-] K_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-] K_{\text{AgBr}}}$$

ou en considérant les concentrations des solutés en phase aqueuse et leur coefficient d'activité :

$$\frac{X_{\text{AgBr}} F_{\text{AgBr}}}{X_{\text{AgCl}} F_{\text{AgCl}}} = \frac{(\text{Br}^-) K_{\text{AgCl}} \gamma_{\text{Br}^-}}{(\text{Cl}^-) K_{\text{AgBr}} \gamma_{\text{Cl}^-}} \quad [21]$$

A partir de cette équation qui relie les différents paramètres à l'équilibre entre des cristaux mixtes de chlorobromure d'argent et une solution de chlorure et de bromure, nous pouvons remarquer que :

- si nous considérons que γ_{Br^-} et γ_{Cl^-} ont une valeur proche l'un de l'autre ($\gamma_{\text{Br}^-}/\gamma_{\text{Cl}^-} = 1$) (47) la composition de la solution solide en équilibre avec la phase aqueuse mixte est fonction du rapport de concentration des deux halogénures, et est indépendante des valeurs absolues de ces concentrations,

-le rapport des coefficients d'activité $F_{\text{AgBr}}/F_{\text{AgCl}}$ peut être obtenu par simple dosage de la solution (si $\gamma_{\text{Br}^-}/\gamma_{\text{Cl}^-} = 1$)

-une solution solide d'halogénure d'argent ne sera en équilibre avec une solution, que si celle-ci contient les deux halogénures dans des proportions imposées par l'équation [21].

A-1-1-2 Etude du potentiel d'une électrode AgX dans une solution contenant les ions X^-

Un sel AgX (phase c) immergé dans une solution aqueuse (phase s), contenant des ions X^{z-} , peut être assimilé à un système formé de deux phases (c) et (s), susceptibles d'échanger des ions X^{z-} suivant la réaction :



A l'équilibre thermodynamique, l'affinité de passage des ions X^{z-} d'une phase à l'autre est nulle, ce qui permet d'écrire l'égalité des potentiels électrochimiques de l'ion X^{z-} dans les deux phases.

$$\mu_{X^{z-}}^c + zF\phi^c = \mu_{X^{z-}}^{os} + RT \text{Log}(a_{X^{z-}}^s) + zF\phi^s$$

équation dans laquelle ϕ est le potentiel de GALVANI.

$\mu_{XZ^-}^C$ est indépendant de $a_{XZ^-}^S$, et si nous posons :

$$E = \phi^C - \phi^S$$

$$E^0 = 1/ZF. (\mu_{XZ^-}^{OS} - \mu_{XZ^-}^C)$$

nous trouvons pour le potentiel d'électrode, l'équation bien connue :

$$E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \text{Log } a \quad (\text{équation de NERNST})$$

Les variations du potentiel d'électrode de AgCl ou de AgBr, par rapport à une solution contenant respectivement des ions chlorures et des ions bromures, présentent une perte de linéarité (fig : 39) dès que :

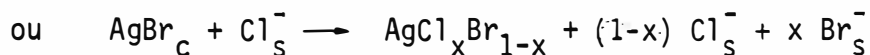
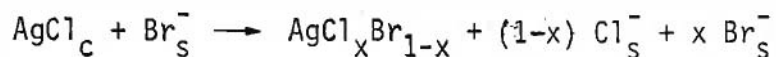
- la concentration en ions halogénures est supérieure à celle du sel de fond,

- la concentration en ions halogénures est inférieure à celle définie par la solubilité du sel d'argent correspondant.

A-1-1-3 Etude du potentiel d'une électrode AgX dans une solution contenant deux halogénures

a) Etude du système AgCl/Cl⁻, Br⁻ ou AgBr/Cl⁻, Br⁻

Un cristal d'halogénure d'argent, mis au contact d'une solution mixte de chlorure et de bromure, n'est en équilibre avec cette solution que s'il contient lui-même ces deux halogénures (46-49,52) (§A-1-1-1). Par conséquent, une électrode d'halogénure d'argent fraîchement préparée va emprunter à la solution l'halogénure qui lui manque, selon la réaction :



Par des mesures de force électromotrice, POURADIER (50) a étudié le mécanisme d'échange d'ions à l'interface entre l'électrode et la solution. Dès que le cristal d'halogénure d'argent est introduit dans la solution, les ions halogénures pénètrent très lentement dans le réseau cristallin. La réorganisation n'affecte alors que la zone externe. Le système comporte ainsi deux couches superposées de composition différente, thermodynamiquement instable. Il évolue vers une répartition homogène des constituants. Cela implique la pénétration d'ions chlorures ou bromures dans toute l'épaisseur de la pastille.

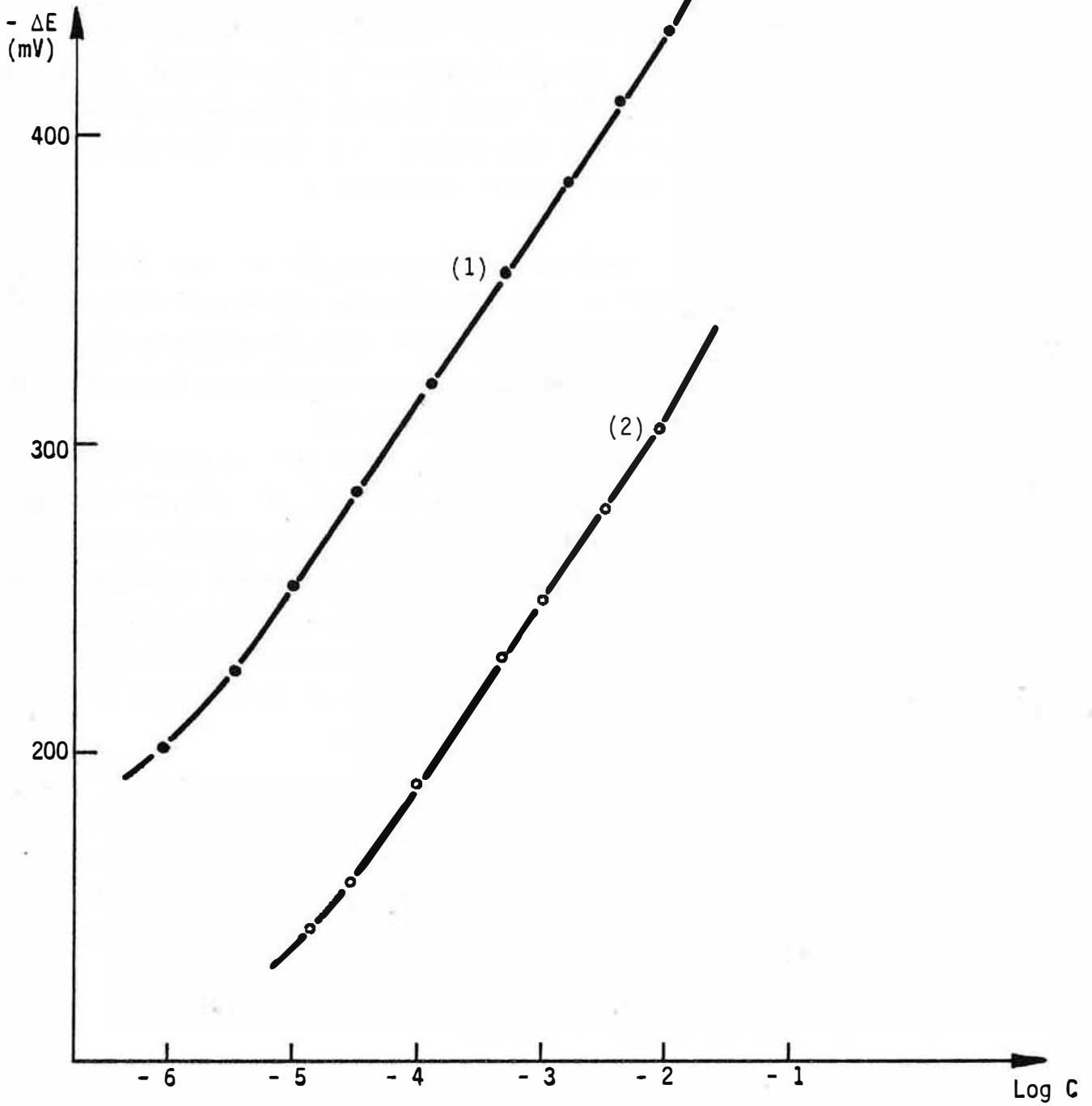


FIGURE 39 - Variation du potentiel d'une électrode AgX en fonction de la concentration X^- (sel de fond NaNO_3 10^{-2}M)

(1) $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{Br}^-$

(2) $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$

Si la vitesse de pénétration (coefficient de diffusion) est nulle ou faible, la couche de cristaux de chlorobromure d'argent n'échange aucun ion et s'organise pour être en équilibre avec la solution. Etant juxtaposée à la phase liquide, cette couche superficielle externe régit l'activité des ions argent au voisinage de l'électrode et détermine le potentiel. Cela explique le comportement de l'électrode argent / bromure d'argent, dont le potentiel se stabilise assez rapidement.

En ce qui concerne le cas d'une pénétration rapide des ions étrangers vers l'intérieur, la couche superficielle ne peut atteindre un état d'équilibre tant que la migration n'est pas arrêtée ou fortement ralentie. Cela correspond au cas d'une électrode argent / chlorure d'argent, dont le potentiel en présence de chlorure et de bromure ne se stabilise qu'après un temps relativement long.

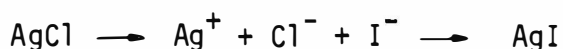
En effet, peu après l'immersion de l'électrode dans la solution mixte, la pastille est le siège d'un gradient élevé de composition et la diffusion des ions bromures vers l'intérieur est rapide. Au fur et à mesure de la réorganisation, le gradient diminue et la vitesse de diffusion des ions bromures diminue. Lorsque la vitesse de cession des ions bromures aux couches internes devient suffisamment faible pour que l'équilibre couche superficielle-solution puisse s'établir, l'électrode prend un potentiel stable correspondant à la composition de la solution, bien que la totalité de la pastille ne soit pas en équilibre avec la solution.

L'étude des spectres X confirme ces mécanismes en détectant des cristaux mixtes de chlorobromure d'argent dans le cas de l'électrode argent / chlorure d'argent. L'échec quant aux électrodes argent/bromure d'argent n'implique pas l'absence complète de cristaux mixtes, mais elle peut signifier que la couche formée est très mince.

b) Etude du système $\text{AgCl}/\text{I}^-, \text{Cl}^-$

Le comportement d'une électrode chlorure d'argent, dans une solution contenant des ions iodures, diffère sensiblement du comportement de cette même électrode, dans une solution contenant des ions bromures et chlorures.

WATSON et YEE (51), étudiant la vitesse d'échange I-Cl sur une électrode argent/chlorure d'argent, montrent que cette dernière se transforme progressivement en une électrode du type argent/iodure d'argent (fig.40), suivant la réaction :



L'échange a lieu dans la solution non pas dans le solide.

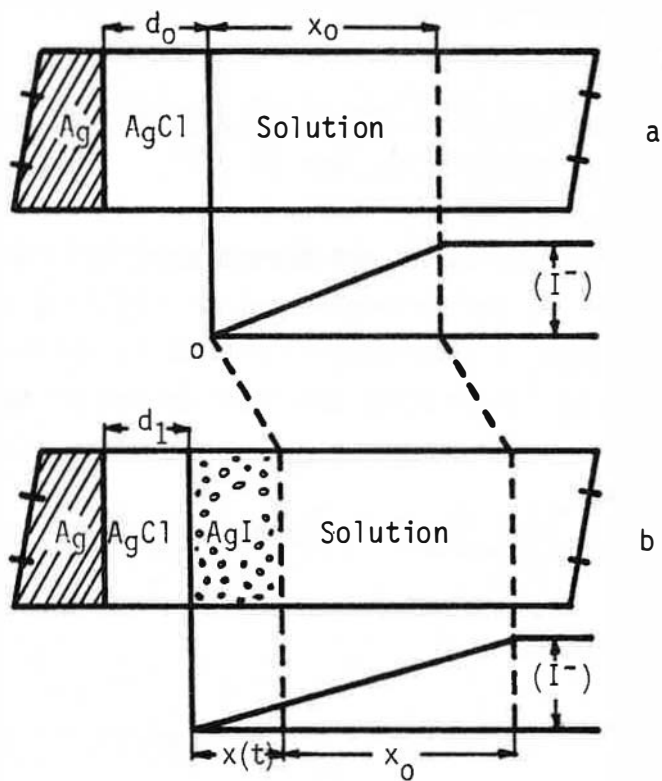


FIGURE :40 Evolution de l'interface $AgCl/I^-, Cl^-$

Pendant la transformation, le potentiel d'électrode est de la forme :

$$E = a - bt - A \exp(bt)$$

La figure (40) représente l'état du système lorsque l'électrode n'est pas modifiée (a); et lorsque la vitesse d'échange est maximale (b).

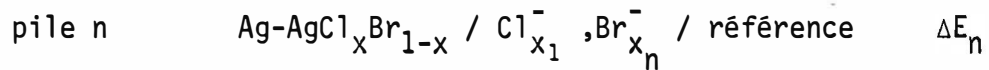
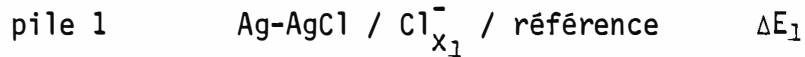
A-1-1-4 Etude du potentiel d'une électrode $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ dans une solution contenant les ions Cl^- , Br^-

Les résultats des paragraphes précédents montrent que l'interface solide-liquide $\text{Ag-AgCl}_x\text{Br}_{1-x}/\text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ne se réorganise pas si (Cl^-) et (Br^-) sont des concentrations d'équilibre, correspondant à la composition de la phase solide.

Dans ces conditions, l'activité des ions argent au voisinage de l'électrode s'écrit:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{AgCl}} F_{\text{AgCl}} X_{\text{AgCl}}}{(\text{Cl}^-)} = \frac{K_{\text{AgBr}} F_{\text{AgBr}} X_{\text{AgBr}}}{(\text{Br}^-)}$$

Considérons les piles :



et définissons une différence de potentiel ΔE :

$$\Delta E = \Delta E_n - \Delta E_1$$

Si $(\text{Cl}^-_{x_1})$ et $(\text{Br}^-_{x_n})$ sont des concentrations d'équilibre, alors :

$$\Delta E = RT \log \frac{(a_{\text{Ag}^+})_n}{(a_{\text{Ag}^+})_1}$$

$$\Delta E = RT \log \frac{K_{\text{AgCl}} F_{\text{AgCl}} X_{\text{AgCl}} (\text{Cl}^-)_{x_1}}{(\text{Cl}^-)_{x_1} K_{\text{AgCl}}}$$

$$\Delta E = RT \log X_{\text{AgCl}} \cdot F_{\text{AgCl}} \quad [22]$$

Connaissant le rapport des coefficients d'activité (équation 21), F_{AgCl} par la mesure de ΔE , nous pouvons déterminer expérimentalement les coefficients d'activité du chlorure et du bromure d'argent, en phase solide.

A-1-2 PREPARATION ET ANALYSE DES ECHANTILLONS

A-1-2-1 Préparation des échantillons

Pour faire des mesures thermodynamiques significatives, il importe de disposer de cristaux de composition parfaitement homogène. Cette homogénéité doit exister d'un grain à l'autre mais aussi à l'intérieur du grain.

Nous pouvons préparer des cristaux de chlorobromure d'argent par fusion (46,53,54) ou par précipitation (55-63). Toutefois, les cristaux seront plus réguliers et homogènes par précipitation, si les conditions opératoires sont parfaitement définies. En effet, la syncrystallisation de deux halogénures d'argent est régulière, si à tout instant de la précipitation, il y a coexistence de chlorure et de bromure d'argent. C'est le cas, si nous versons le mélange de chlorure et de bromure alcalin dans une solution de nitrate d'argent; l'opération inverse entraînerait l'apparition de cristaux de composition totalement différente.

BERRY et SKILLMAN (64) ont étudié les mécanismes fondamentaux de la précipitation des halogénures d'argent et distinguent quatre étapes principales; la nucléation, la croissance, la maturation d'OSWALD, et la recristallisation. En introduisant lentement une solution de bromure de potassium dans une solution de nitrate d'argent et en modifiant les conditions expérimentales de façon appropriée (par des ajouts supplémentaires, des variations de température), ils étudièrent chacune de ces quatre étapes principales. Leurs expériences montrent que la nucléation est homogène, qu'elle n'est pas sujette à la présence de germes étrangers à la précipitation. La croissance des microcristaux d'halogénures d'argent ne dépend que de l'ajout de solutions fraîches, qui contribuent à la précipitation. La maturation d'OSWALD, qui fait croître les grands cristaux au dépend des petits, comporte la dissolution de ces derniers, la diffusion des espèces solubilisées et leur dépôt sur les grands cristaux. La cinétique de formation des cristaux ne dépend que de la vitesse de diffusion des espèces dissoutes. Enfin, nous observons par recristallisation, une diminution de la taille des grands cristaux.

Conditions expérimentales de préparation

Le temps de précipitation est limité à deux heures, la concentration des halogénures alcalins est fixée à 0,8 M, pour une concentration de AgNO_3 1M, afin que l'échange solide-solution soit le meilleur. La précipitation est effectuée à température constante, sous une lumière inactinique, en présence de deux gouttes de HNO_3 1M. Lorsque celle-ci est terminée, nous lavons et filtrons afin d'éliminer l'excès de AgNO_3

Les cristaux sont ensuite dispersés dans une solution de chlorure de potassium, pour effectuer un vieillissement pendant 24 heures. Il sont alors placés à l'étuve à 70°C.

A-1-2-2 Préparation des solutions

Nous avons vu qu'un cristal de chlorobromure d'argent mis au contact d'une solution mixte de chlorure et de bromure n'est en équilibre avec cette solution que s'il renferme lui-même ces deux halogénures dans des proportions imposées par l'équation [21].

Pour être dès le départ dans des conditions d'équilibre, lors des mesures de force électromotrice, nous devons connaître le rapport des concentrations Br^-/Cl^- , en fonction de la composition de la solution solide. Cela nécessite de connaître une technique analytique de dosage des ions bromures en petite concentration, devant les ions chlorures.

Le principe de la méthode réside en une oxydation sélective du bromure en brome, par le mélange sulfochromique, suivie d'une extraction par le tétrachlorure de carbone. La phase organique est ensuite analysée par colorimétrie.

Nous préparons plusieurs solutions solides de même composition connue, que l'on disperse dans une solution mixte de chlorure et de bromure, où la concentration en chlorure est fixe, la concentration en bromure variable. Pour un temps de mise en contact donné, nous portons sur un graphique la variation de la concentration en bromure de chacune des solutions, en fonction de la concentration initiale en bromure (fig.41). Nous obtenons une courbe, qui coupe l'axe des abscisses en un point dont la valeur donnera la concentration en bromure à l'équilibre, même si nous sommes encore loin de l'équilibre thermodynamique. En effet, en ce point la solution initiale ne doit pas changer de composition, de telle sorte que ΔBr^- est toujours nul.

Les valeurs à l'équilibre du rapport Br^-/Cl^- en fonction de la composition de la solution solide sont rassemblées dans le tableau 11.

Nous constatons pour les quatre valeurs choisies, l'accord entre nos résultats et ceux de la littérature, obtenus par d'autres méthodes, souvent plus complexes (67-69).

Nous portons les valeurs moyennes du rapport Br^-/Cl^- en fonction de la composition de la solution solide sur la figure 42.

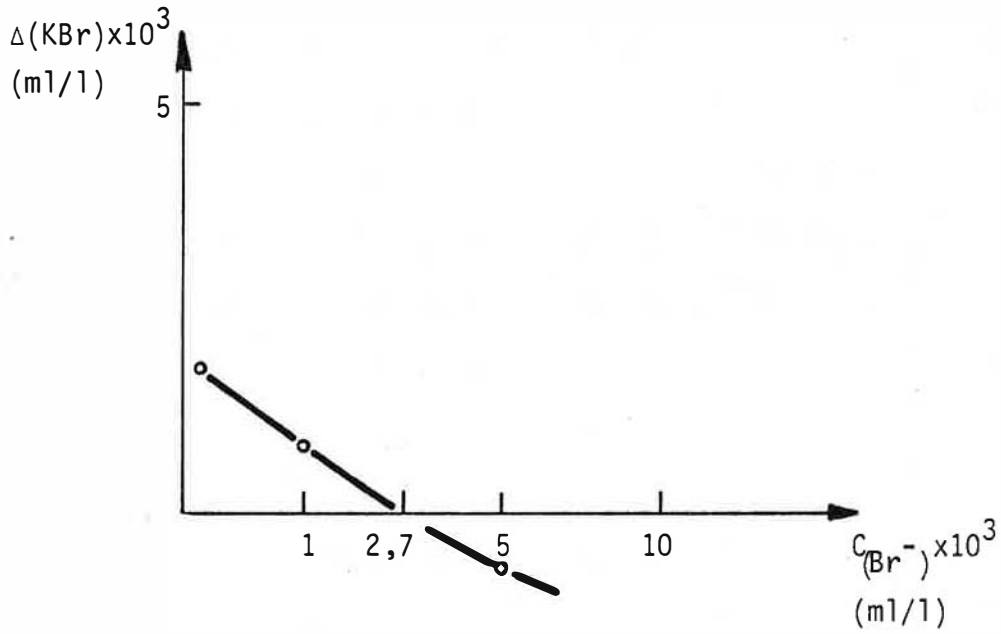


FIGURE : 41 Détermination du rapport Br^-/Cl^- en équilibre avec un chlorobromure d'argent à 50% de $AgBr$

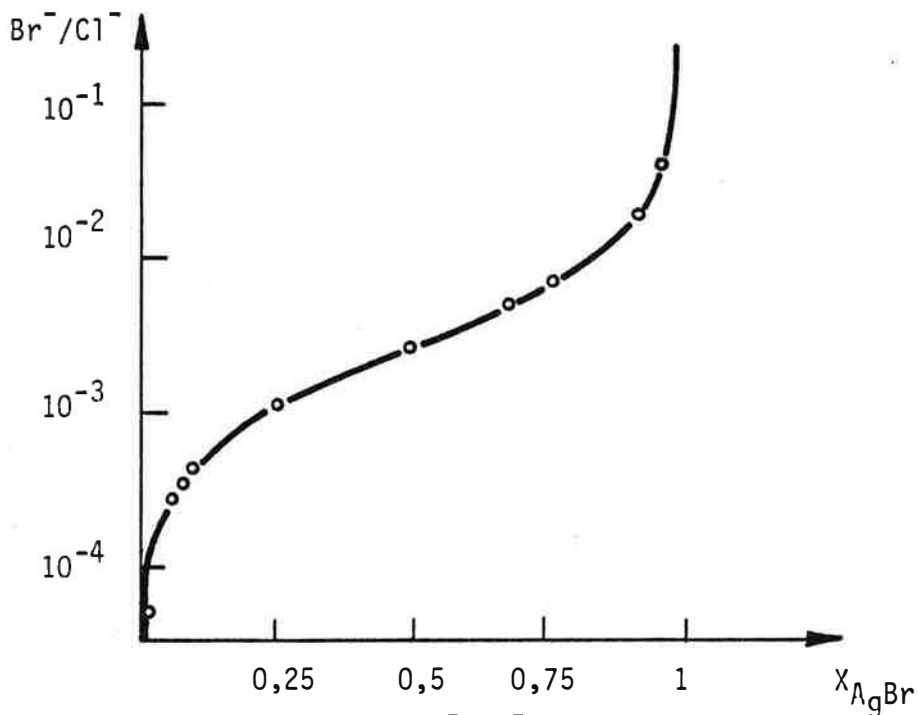


FIGURE : 42 Variation du rapport Br^-/Cl^- en fonction de la composition de la solution solide.

X_{AgBr}	Br^-/Cl^-				
		(52)	(49)	(47)	(65-66)
0,01			$4.64.10^{-5}$	$4.49.10^{-5}$	
0,05		$2.20.10^{-4}$	$2.3.10^{-4}$	$2.22.10^{-4}$	
0,0675			$3.12.10^{-4}$	$2.99.10^{-4}$	$2.88.10^{-4}$
0,0774			$3.58.10^{-4}$	$3.41.10^{-4}$	$3.43.10^{-4}$
0,10	$4.60.10^{-4}$		$4.63.10^{-4}$	$4.41.10^{-4}$	
0,25	$1.20.10^{-3}$	$1.21.10^{-3}$	$1.18.10^{-3}$	$1.12.10^{-3}$	
0,50	$2.7.10^{-3}$	$2.67.10^{-3}$	$2.70.10^{-3}$	$2.68.10^{-3}$	
0,728			$5.65.10^{-3}$		$5.26.10^{-3}$
0,75	$6.20.10^{-3}$	$6.25.10^{-3}$	$6.18.10^{-3}$		
0,90			$1.58.10^{-2}$		
0,95		$3.25.10^{-2}$	$3.15.10^{-2}$		
0,99			$1.57.10^{-1}$		

Tableau 11

A-1-2-3 Analyse des échantillons par diffraction X

L'étude aux rayons X de solutions solides de chlorobromure d'argent, mixtes en toutes proportions, montre que ces composés cristallisent dans le système cubique à faces centrées (70), qui est encore celui des cristaux purs de chlorure et de bromure d'argent. La même règle s'applique pour les iodobromures d'argent, malgré les deux formes de cristallisations différentes, tétraédriques du type blende ou du type wurtzite.

Les paramètres de maille du réseau suivent strictement la loi de VEGGARD, et sont définis par les relations suivantes (52,71,72) :

$$a = 5,5502 + 2,246.10^{-3} [Br] \quad \text{pour un chlorobromure}$$

$$a = 5,7748 + 3,68.10^{-3} [I] \quad \text{pour un iodobromure}$$

Dans ces équations, a est la distance en Å entre deux éléments de même espèce du réseau, $[Br]$ et $[I]$ les concentrations en pourcent de moles. Dans les conditions de préparation indiquées, les résultats des clichés X (fig 43) montrent que la composition

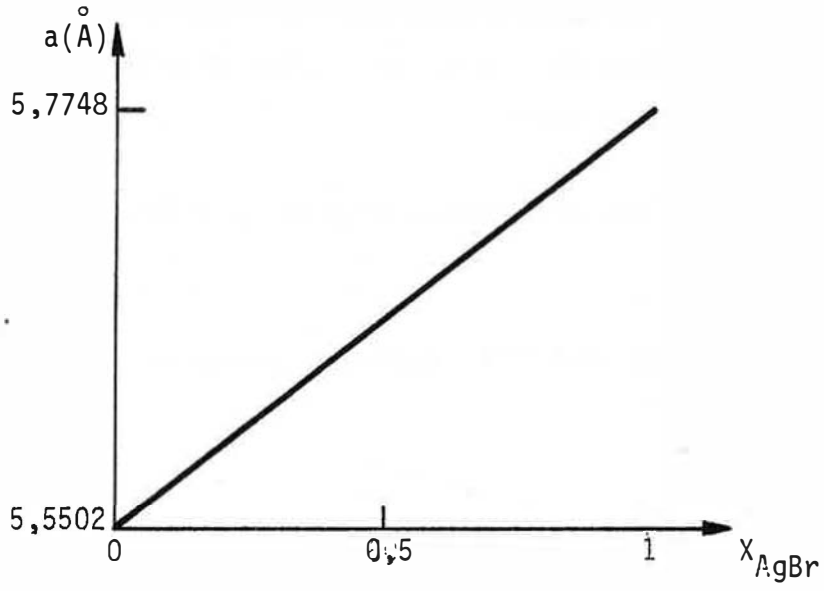


FIGURE :43. Variation du paramètre de maille (a) de $AgCl_xBr_{1-x}$ en fonction de la composition de la solution solide.

des cristaux de chlorobromure d'argent découle directement des quantités d'halogénures alcalins introduites lors de la coprécipitation.

A-1-3 MONTAGE EXPERIMENTAL ET RESULTATS

A-1-3-1 Montage

(III-9, fig.21). - l'électrode de travail, $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, est décrite précédemment,

- le dispositif expérimental est identique à celui utilisé lors des mesures de potentiel d'électrode des oxydes de nickel dopés au lithium. Notons que les mesures se font en lumière inactinique,

- l'électrolyte est composé d'un mélange de NaNO_3 10^{-2} M et d'halogénures alcalins,

- les mesures sont effectuées sur un enregistreur TACUSSEL muni d'un tiroir TV.11GD.

A-1-3-2 Résultats

Rappelons que nous avons défini une différence de potentiel ΔE comme suit :

$$\Delta E = RT/F \cdot \text{Log} X_{\text{AgCl}}^F \text{AgCl}$$

$$\Delta E = \Delta E_n - \Delta E_1 \left\{ \begin{array}{l} \Delta E_1 \quad \text{Ag-AgCl} / \text{Cl}_{x_1}^- / \text{référence} \\ \Delta E_n \quad \text{Ag-AgCl}_x\text{Br}_{1-x} / \text{Cl}_{x_1}^-, \text{Br}_{x_n}^- / \text{référence} \end{array} \right.$$

Le tableau suivant donne les variations de ΔE expérimental en fonction de la composition de la phase solide et les valeurs des coefficients d'activité du bromure et du chlorure d'argent, calculées à partir de la mesure de ΔE . Nous avons représenté les variations de ΔE (fig 44), des coefficients d'activité (fig 45) en fonction de la composition de la solution solide.

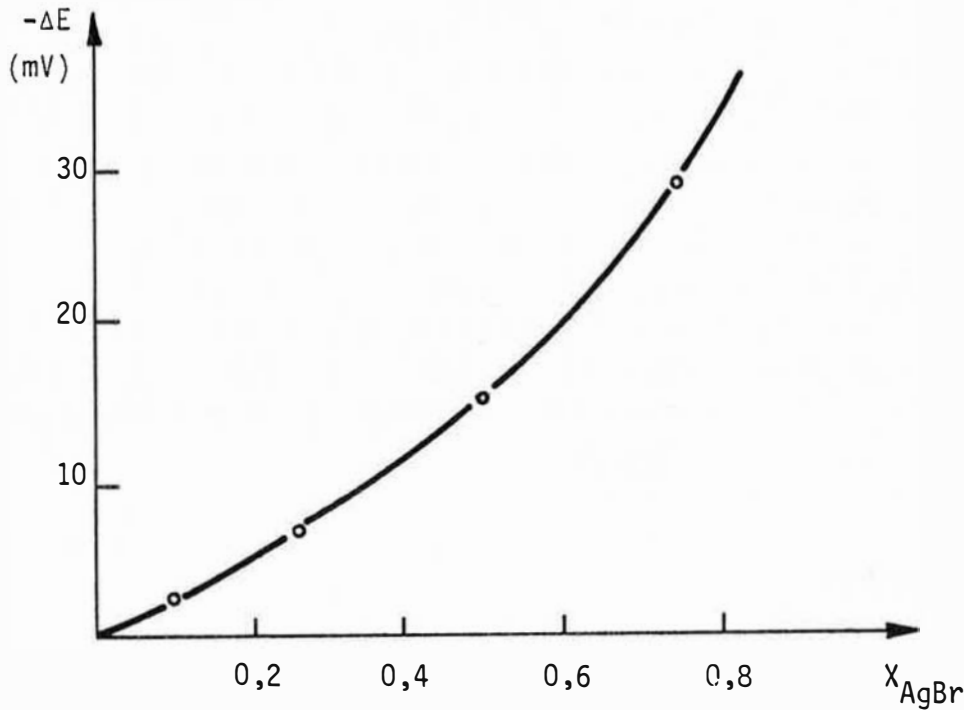


FIGURE :44 Variation de la différence de potentiel (ΔE) en fonction de la composition de la solution solide.

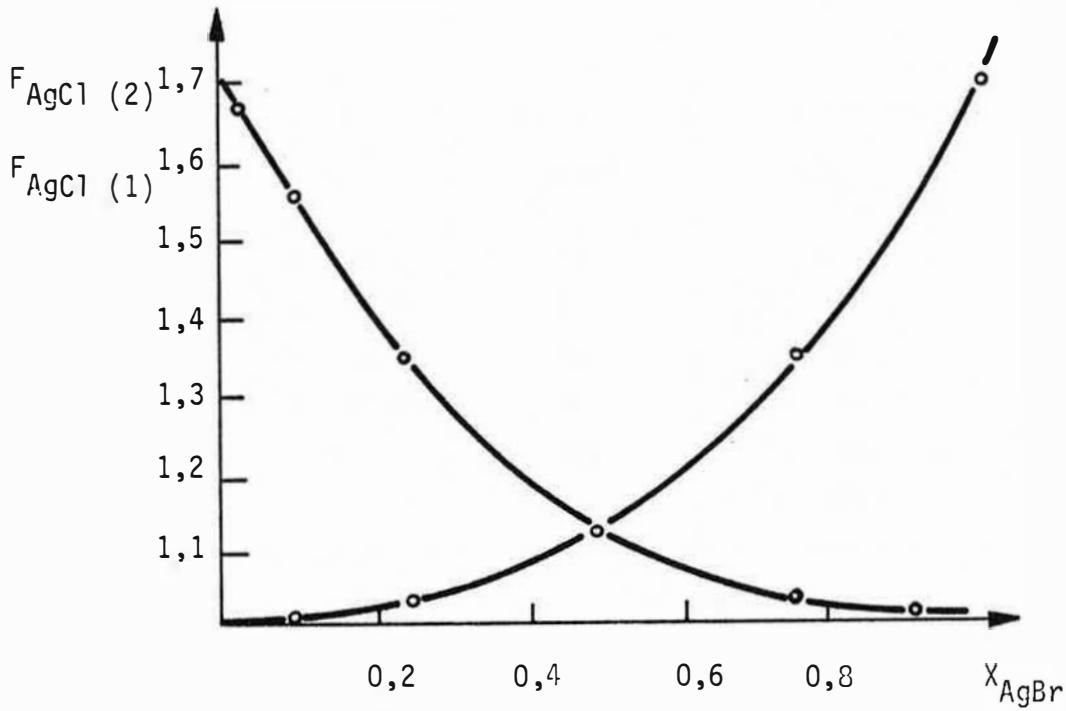


FIGURE :45 Coefficients d'activité dans les solutions solides de chlorobromure d'argent.

X_{AgBr}	$\text{Br}^- / \text{Cl}^-$	ΔE (mV) mesuré	$F_{\text{AgCl}} / F_{\text{AgBr}}$	F_{AgCl}	F_{AgBr}
0,10	$4,60 \cdot 10^{-4}$	- 2,7	0,654	≈ 1	1,59
0,25	$1,20 \cdot 10^{-3}$	- 6,6	0,770	1,03	1,40
0,50	$2,7 \cdot 10^{-3}$	-14,5	1,01	1,14	1,15
0,75	$6,20 \cdot 10^{-3}$	-28,0	1,325	1,35	1,02

Tableau 12

Remarques

- connaissant les valeurs de ΔE et des coefficients d'activité en phase solide, nous pouvons calculer la solubilité des sels de solution solide de chlorobromure d'argent, en fonction de la composition des solutions solides.

X_{AgBr}	S_{AgCl} (m/l)	S_{AgBr} (m/l)	X_{AgBr}	S_{AgCl} (m/l)	S_{AgBr} (m/l)
0	$1,33 \cdot 10^{-5}$	0	65	$0,92 \cdot 10^{-5}$	$4,09 \cdot 10^{-8}$
5	$1,30 \cdot 10^{-5}$	$2,99 \cdot 10^{-9}$	75	$0,82 \cdot 10^{-5}$	$5,08 \cdot 10^{-8}$
15	$1,24 \cdot 10^{-5}$	$8,74 \cdot 10^{-9}$	85	$0,69 \cdot 10^{-5}$	$7,45 \cdot 10^{-8}$
25	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-8}$	95	$0,43 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-7}$
35	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$	100	0	$6,94 \cdot 10^{-7}$
50	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$2,80 \cdot 10^{-8}$			

Tableau 13

La solubilité du sel représentant le composant majeur de la solution solide n'est que légèrement abaissée, la solubilité du composant mineur étant appréciablement réduite,

- F_{AgBr} et F_{AgCl} prennent des valeurs égales pour des fractions molaires identiques. Ce résultat nous permet de penser que les solutions solides de chlorobromure d'argent suivent les propriétés des solutions régulières.

ANNEXE II - DEMONSTRATION DE LA FORMULE
DE MOTT SCHOTTKY

Nous nous proposons dans cette annexe de démontrer la formule de MOTT SCHOTTKY par la théorie des bandes. Dans un premier temps, nous développerons l'étude pour les semi-conducteurs, en général, puis nous appliquerons les résultats obtenus aux oxydes de nickel dopés au lithium.

A-2-1 ETUDE FONDAMENTALE DES SEMI-CONDUCTEURS (73)

D'une manière générale, le diagramme énergétique d'un semi-conducteur non chargé peut-être représenté par la figure suivante:

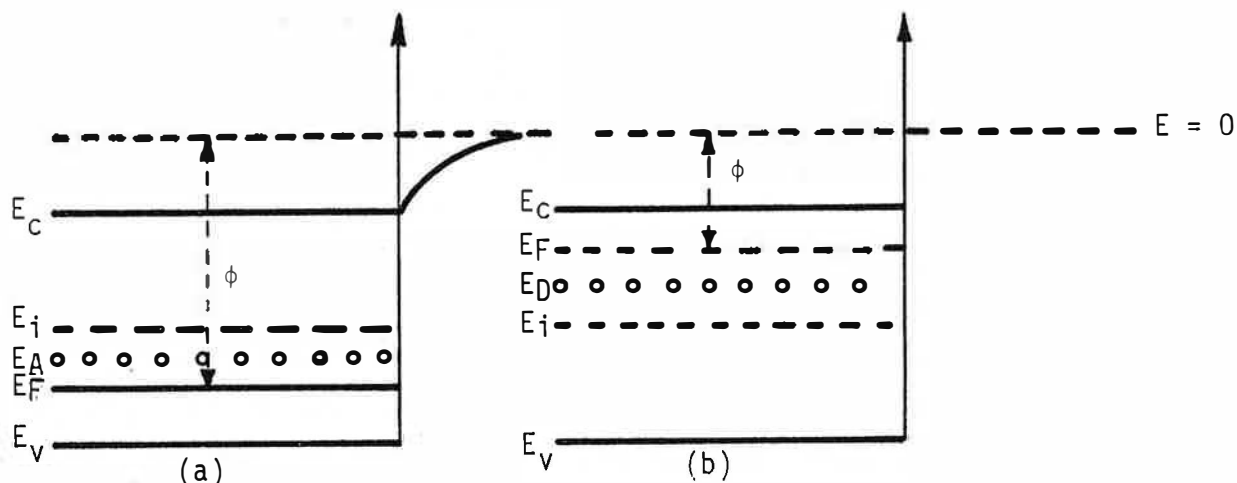


FIGURE : 46 Diagrammes énergétiques de la surface d'un semi-conducteur de type p (a) de type n (b) en l'absence de charges superficielles.

- E_V : énergie correspondant à la bande de valence
- E_C : énergie correspondant à la bande de conduction
- E_F : énergie correspondant au niveau de FERMI
- E_I : énergie correspondant au milieu de la bande interdite (gap)
- E_A : énergie correspondant aux centres accepteurs
- E_D : énergie correspondant aux centres donneurs
- ϕ : travail d'extraction des électrons

Lorsque le semi-conducteur est chargé, tel un oxyde en contact avec une solution, on considère par convention, que les niveaux énergétiques près de l'interface se déforment; seul le niveau de FERMI reste inchangé.

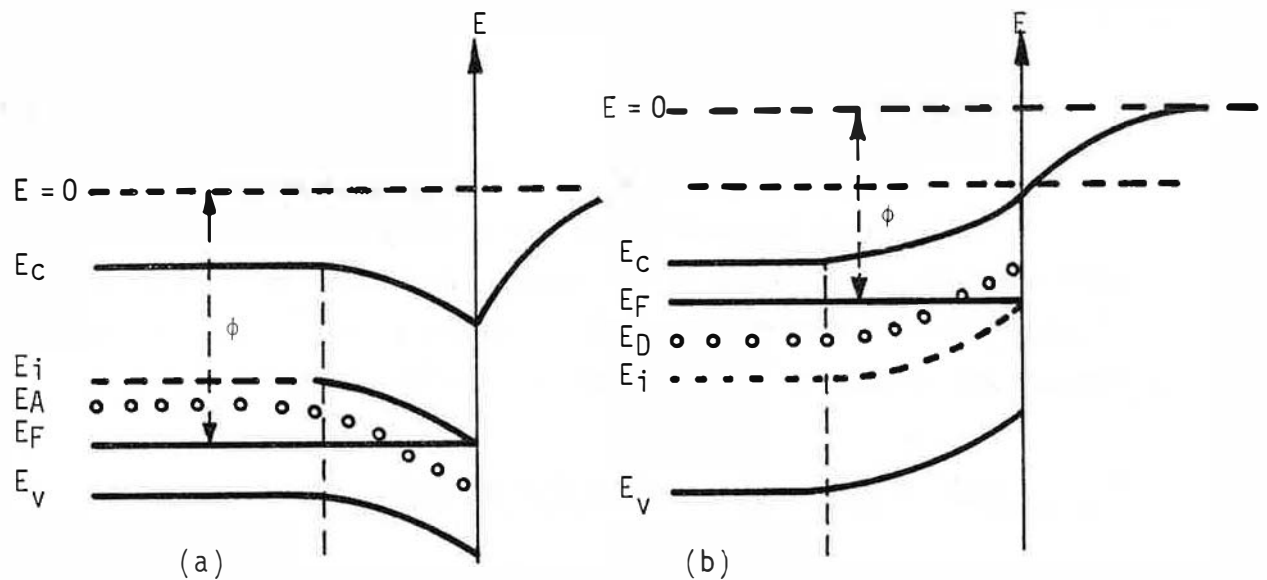
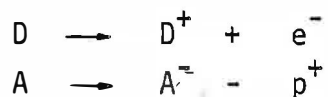


FIGURE : 47 Diagramme énergétique de la surface d'un semi-conducteur de type p (a) de type n (b) en présence de charges superficielles.

Dans un semi-conducteur, la position du niveau de FERMI dépend de la présence de centres donneurs ou accepteurs d'électrons. Dans les schémas que nous avons donnés, les centres accepteurs, localisés par le niveau énergétique E_A , sont près de la bande de valence. Au zéro absolu, ces niveaux sont inoccupés; à des températures plus élevées, ils peuvent accepter des électrons de la bande de valence. Nous avons un semi-conducteur de type p. De même, les centres donneurs, localisés par le niveau énergétique E_D près de la bande de conduction, peuvent donner leurs électrons. Un tel semi-conducteur est de type n.

Les réactions d'échange d'électrons sont représentées par les équations suivantes:



La statistique de FERMI-DIRAC donne la distribution des électrons, des trous d'électrons, des centres accepteurs et donneurs d'électrons dans les différents états énergétiques.

Pour les états occupés et les électrons libres, nous avons:

$$N_{occ}(E) = D(E) \cdot f(E-E_F)$$

pour les états non occupés et les trous d'électrons:

$$N_{inocc}(E) = D(E) \cdot f(E_F-E)$$

La fonction de distribution de FERMI et la fonction complémentaire sont respectivement égales à:

$$f(E-E_F) = 1 / (1 + \exp(E-E_F)/KT)$$

$$f(E_F-E) = 1 - f(E-E_F)$$

Pour $E-E_F$ supérieur à $2KT$:

$$f(E-E_F) \approx \exp(-(E-E_F)/KT)$$

$$f(E_F-E) \approx 1$$

Pour E_F-E supérieur à $2KT$:

$$f(E_F-E) \approx \exp(-(E_F-E)/KT)$$

$$f(E-E_F) \approx 1$$

$D(E)$ est une fonction de densité d'état ; pour la bande de conduction et la bande de valence, elle prend les valeurs suivantes:

$$D(E) = 4\pi(2m_h/h^2)^{3/2} \cdot (E-E_C)^{1/2} \quad \text{si } E \text{ supérieur à } E_C$$

$$D(E) = 4\pi(2m_p/h^2)^{3/2} \cdot (E-E_V)^{1/2} \quad \text{si } E \text{ inférieur à } E_V$$

Dans ces deux équations, m_h et m_p représentent la masse de l'électron. Tant que E_C-E_F est supérieur à $2KT$, la concentration des électrons dans la bande de conduction est donnée par l'équation:

$$n = N_C \exp(-(E_C-E_F)/KT)$$

$$N_C = (2/h^3) \cdot (2\pi m_h KT)^{3/2}$$

Tant que E_F-E_V est supérieur à $2KT$, la concentration en trous dans la bande de valence est donnée par l'équation:

$$p = N_V \exp(-(E_F-E_V)/KT)$$

$$N_V = (2/h^3) \cdot (2\pi m_p KT)^{3/2}$$

Pour obtenir l'électroneutralité, le nombre d'électrons et de trous d'électrons doit être le même.

$$n \cdot p = N_C \cdot N_V \exp(-(E_C-E_V)/KT) = n_i^2$$

L'occupation des niveaux énergétiques pour les centres accepteurs et donneurs d'électrons est reliée au potentiel de FERMİ par les équations suivantes :

$$n_{A^-} = N_A \left(\frac{1}{1 + \exp(E_A - E_F)/KT} \right) = N_A \cdot f(E_A - E_F)$$

$$n_{D^+} = N_D \left(\frac{1}{1 + \exp(E_F - E_D)/KT} \right) = N_D \cdot f(E_F - E_D)$$

équations dans lesquelles N_A et N_D sont les concentrations totales en accepteurs et en donneurs d'électrons.

La condition d'électroneutralité s'écrit :

$$n + n_{A^-} = p + n_{D^+}$$

La distribution des charges dans un plan perpendiculaire à la surface semi-conducteur - électrolyte, suit la loi de POISSON :

$$d^2 \phi / dx^2 = -4\pi \rho(x) / \epsilon$$

La densité de charge $\rho(x)$ est donnée par l'équation :

$$\rho(x) = \rho_0 (p(x) + n_{D^+}(x) - n(x) - n_{A^-}(x))$$

équation dans laquelle p , n_{D^+} , n , n_{A^-} , répondent aux valeurs données précédemment.

Nous pouvons remplacer :

$$E_C \quad \text{par} \quad E_C - \rho_0 \phi(x)$$

$$E_V \quad \text{par} \quad E_V - \rho_0 \phi(x)$$

$$E_D \quad \text{par} \quad E_D - \rho_0 \phi(x)$$

$$E_A \quad \text{par} \quad E_A - \rho_0 \phi(x)$$

ce qui revient à faire un décalage de potentiel. En fait l'énergie des électrons est modifiée par la variation du potentiel électrique; les bandes vont se courber dans un sens ou dans l'autre suivant le signe de $\phi(x)$. Pour les concentrations à l'équilibre, nous avons alors dans la région de charge d'espace :

$$n(x) = n_0 \exp(\rho_0 \phi(x)/KT)$$

tant que $E_C - \rho_0 \phi(x) - E_F$ reste supérieur à $2KT$ et

$$p(x) = p_0 \exp(-\rho_0 \phi(x)/KT)$$

tant que $E_F + \rho_0 \phi(x) - E_V$ reste supérieur à $2KT$.

Si E_D et E_A restent localisés respectivement près de E_C et E_V , ce qui est souvent réalisé en pratique, nous pouvons faire les approximations suivantes :

$$n_{D^+} \approx N_D \quad (\text{région appauvrie en donneurs d'électrons})$$

$$n_{A^-} \approx N_A \quad (\text{région appauvrie en accepteurs d'électrons})$$

Une première intégration de l'équation de POISSON donne :

$$(d\phi/dx)_{x_S} = 4\pi/\epsilon \cdot \int_{\infty}^{x_S} \rho(x) dx = -4\pi/\epsilon \cdot q_{SC}$$

où q_{SC} représente la charge totale dans la région de charge d'espace, x_S l'abscisse de l'interface semi-conducteur - électrolyte.

Soit l'identité :

$$(d\phi/dx) \cdot (d^2\phi/dx^2) = 1/2 \cdot d/dx (d\phi/dx)^2$$

que l'on applique à l'équation de POISSON; nous obtenons après intégration :

$$(d\phi/dx)_{x_S}^2 = -8\pi/\epsilon \int_{\infty}^{x_S} \rho(x) \cdot (d\phi/dx) \cdot dx = -8\pi/\epsilon \int_{\phi_{\infty}}^{\phi_S} \rho(\phi) d\phi$$

En outre :

$$q_{SC} = \pm (\pm \epsilon / 2\pi \cdot \int_0^{\phi_S} \rho(\phi) d\phi)^{1/2}$$

Le signe positif est utilisé si la charge d'espace est positive et inversement. A partir de cette dernière équation, nous obtenons une relation entre la capacité différentielle de la région de charge d'espace C_{SC} et ϕ_S .

$$C_{SC} = dq_{SC}/d\phi_S = (\epsilon/8\pi)^{1/2} \cdot (\rho(\phi_S) / (\int_0^{\phi_S} \rho(\phi) d\phi)^{1/2})$$

La capacité différentielle a un minimum pour le potentiel $\phi_{S,min}$, soit

$$dC_{SC}/d\phi_S = 0$$

$$\rho^2(\phi_{S,min}) = 2 \cdot (d\rho(\phi_S)/d\phi_S)_{\phi_{S,m}} \int_0^{\phi_{S,m}} \rho(\phi) d\phi$$

ce qui est équivalent à la condition :

$$d \ln |\rho(\phi_{S,m})| = 1/2 \cdot d \ln \int_0^{\phi_{S,m}} \rho(\phi) d\phi / d\phi_S$$

Nous poursuivons la démonstration de la formule de MOTT SCHOTTKY pour l'oxyde de nickel dopé au lithium

A-2-2 ETUDE FONDAMENTALE DE $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$

Le nombre d'électrons libres dans NiO pur ou stoechiométrique croît avec la température, mais il demeure très faible et la conductivité de ce composé reste très réduite. Il en va différemment pour des échantillons de NiO non stoechiométrique, par défaut de nickel; des positions du réseau demeurant inoccupées. Comme nous l'avons vu, la neutralité électrique est assurée par la formation de Ni^{3+} au voisinage des lacunes cationiques. Dans ce cas, le système "lacune cationique - Ni^{3+} " produit un centre accepteur, les électrons pouvant passer facilement de la bande de valence dans un tel centre, du fait de sa localisation. D'autres centres accepteurs d'électrons peuvent apparaître par la présence dans le réseau de cations étrangers, dont la valence diffère de celle des cations majoritaires. Ainsi, le lithium produit-il de tels centres dans l'oxyde de nickel, entraînant une diminution du niveau de FERMI, d'autant plus prononcée que la concentration en lithium est importante.

L'oxyde de nickel est un oxyde de type p ; la condition d'électroneutralité s'écrit :

$$p_0 = N_A + n_0$$

$$p_0 \left[1 - (n_i/p_0)^2 \right] = N_A$$

D'autre part, nous posons les équations:

$$n(x) = n_0 \exp(a)$$

$$p(x) = p_0 \exp(-a)$$

$$n_{A^-} \approx N_A$$

équations dans lesquelles:

$$a = \rho_0 \phi(x)/KT$$

Nous obtenons alors:

$$\rho(\phi) = p_0 \rho_0 \left[\exp(-a) - \frac{n_i^2}{p_0^2} \exp(a) - 1 + \frac{n_i^2}{p_0^2} \right]$$

$$\rho(\phi) d\phi = p_0 \rho_0 \cdot KT \left[1 - a - \exp(a) + \left(\frac{n_i}{p_0} \right)^2 \cdot (1 + a - \exp(a)) \right]$$

Si nous faisons les approximations suivantes:

$$p_0 \gg n_i \quad \text{c'est à dire} \quad p_0 = N_A$$

$$n_i/n_A \exp(a) \ll 1$$

nous obtenons pour la capacité de charge d'espace:

$$C = \pm \left[\frac{\rho_0^2 \epsilon N_A}{8\pi KT} \right]^{1/2} \frac{\exp(\rho_0(\phi - \phi_S)/KT) - 1}{[\exp(\rho_0(\phi - \phi_S)/KT) - \rho_0(\phi - \phi_S)/KT - 1]^{1/2}}$$

équation dans laquelle $\phi - \phi_S$ représente la variation de potentiel à l'intérieur de la région de charge d'espace. En outre, le signe + est utilisé pour les valeurs positives de $\phi - \phi_S$, le signe - pour les valeurs négatives.

Pour les solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1+x/2}$, N_A est égal à N_{Li} , qui représente la concentration en lithium.

Pour de grandes valeurs négatives de $\phi - \phi_S$, la surface est appauvrie en trous; nous obtenons alors l'équation :

$$C \approx \left[\frac{\rho_0^2 \epsilon N_A}{8\pi KT} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{(-1 - \rho_0(\phi - \phi_S)/KT)^{1/2}}$$

Soit ΔE le potentiel total d'électrode à travers l'interface:

$$\Delta E = (\phi - \phi_S) + (\phi_S - \phi_{\text{sol}}) + (\phi_M - \phi)$$

équation: dans laquelle ϕ_{sol} et ϕ_M représentent respectivement les potentiels internes de la solution et du métal qui assure le contact avec le solide; nous trouvons alors l'équation de MOTT SCHOTTKY:

$$E = E_{\text{FB}} - KT/\rho_0 \left[1 + (C^2 \rho_0^2 \epsilon N_{\text{Li}} / 8\pi KT) \right]$$

$$1/C_{\text{SC}}^2 = 8\pi/\rho_0 \epsilon N_{\text{Li}} (E - E_{\text{FB}} - KT/\rho_0)$$

-BIBLIOGRAPHIE-

- (1) W. H. BRATTAIN, C. G. B. GARRET : Bell. System. Tech. J., 1955, 34, 129.
- (2) P. J. BODDY, W. J. SUNBARG : J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 1170.
- (3) H. N. CONG, P. CHARTIER, J. BRENET : C. R. Acad. Sci., serie C, 1974, 279, 1085.
- (4) C. MARI, V. SCOLARI, G. FIORI : J. Applied. Electrochem., 1977, 7, 95.
- (5) P. BENSON, W. B. PRICE, F.L. TYE : Electrochem. Tech., 1967, (11,12), 15, 517.
- (6) P. KIRKOV : Electrochem. Acta., 1972, 17, 519.
- (7) N. SAFFREZIC, J. RENAULT : J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, 38, 1079.
- (8) K. J. VETTER : Zeit Fur Elektrochemie, 1962, (66), 7, 577.
- (9) K. J. VETTER : Electrochemical Kinetics, Academic Press, 1967, 717.
- (10) P. CHARTIER : Bull. Soc. Chim. Fran., 1969, 7, 2250.
- (11) D. M. TENCH, E. YEAGER : J. Electrochem. Soc., 1973, 120, 164.
- (12) T. M. RIDDICK : Control of Colloid Stability through ZETA POTENTIAL, Zetameter Inc., 1968, 1, 199.
- (13) G. A. PARKS : J. Phys. Chem., 1962, 66, 967.
- (14) P. H. TEWARI, A. B. CAMPBELL : J. Colloid. Inter. Sci., 1976, (3), 55, 531.
- (15) J. M. LECUIRE : Thèse STRASBOURG, 1974.
- (16) P. L. BOURGAULT, B. E. CONWAY : Can. J. Chem., 1960, 38, 1557.
- (17) P. L. BOURGAULT, B. E. CONWAY : Can. J. Chem., 1959, 37, 292.
- (18) H. YONEYAMA, H. TAMURA : Bull. Chem. Japan, 1969, 42, 1795.
- (19) T. O. ROUSE, J. L. WEININGER : J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 184.
- (20) D. YOHE, A. RIGA, R. GREEF, E. YEAGER : Electrochem. Acta., 1968, 13, 1351.
- (21) M. B. POURBAIX : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press, 1966, 330.
- (22) D. YOHE, A. RIGA, R. GREEF : J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 184.
- (23) E. YEAGER : Electrochem. Acta., 1968, 13, 1351.
- (24) H. J. ENGELL : Z. Physik. Chem., 1956, 7, 158.

- (25) D. A. VERMILYEA : J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 1067.
- (26) J. BESSON : J. Chim. Phys., 1965, 62, 937.
- (27) E. J. W. VERWEY, H. DEBOER : Philips. Res. Rep., 1950, 5, 173.
- (28) G. PARRAVANO, M. BOUDART : Adv. Catalysis, 1955, 7, 67.
- (29) A. BIELANSKI, J. DEREN : Bull. Acad. Pol. Sci., série C, 1964, 12, 657.
- (30) J. NOVOTNY : J. Chim. Phys., 1978, (7,8), 75, 696.
- (31) Z. M. ZARZEBSKI : Oxide Semiconductors, Pergamon Press, 1973, 183.
- (32) H. DEGRAIX : Thèse LYON, 1971.
- (33) A. MERLIN, S. J. TEICHNER : C. R. Acad. Sci., serie C, 1953, 236, 1892.
- (34) S. J. TEICHNER, R. P. MARCELLINI, P. RUE : Adv. Catalysis., 1957, 9, 458.
- (35) Y. IIDA, N. HAYASHI : Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, (5), 659.
- (36) C. J. TOUSSAINT, G. VOS : J. Applied. Cryst., 1968, 1, 187.
- (37) N. PERAKIS, F. KERN : C. R. Acad. Sci., serie B, 1969, 269, 281.
- (38) M. L. KRONENBERG : Electroanal. Chem. Interf. Electrochem., 1967, 13, 120.
- (39) Y. U. N. CHERNYKH, A. A. YAKOVLEVA : Elektrokimiya, 1970, 11, 1671.
- (40) J. CLAVILLIER : C. R. Acad. Sci., serie C, 1963, 257, 3389.
- (41) L. BALEWSKI : Thèse STRASBOURG, 1967.
- (42) T. WATANABE, A. FUJISHIMA, K. HONDA : Chem. Letters, 1974, 897.
- (43) H. R. KRUYT : Colloid Science, Elsevier Publishing Compagny, 1952, 207.
- (44) M. A. BUTLER, D. S. GINLEY : J. Electrochem. Soc., 1978, (2), 125, 228.
- (45) E. MATIJEVIC : Surface and Colloid Science, Wiley Interscience Publication, 1974, 6
- (46) F. VASLOW, G. F. BOYD : J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4691.
- (47) H. C. YUTZY, I. M. KOLTHOFF : J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 916.
- (48) H. FLOOD, B. BRUNN : Z. Anorg. Allg. Chem., 1936, 229, 85.
- (49) H. FLOOD, B. BRUNN : Kgt. Norske. Videnskads. Skriffer., 1941, 2, 23.
- (50) J. POURADIER, M. COQUARD, A. DECUGNAC : J. Chim. Phys., 1967, 64, 843.
- (51) D. E. WATSON, D. M. YEE : Electrochem. Acta., 1971, 16, 549.
- (52) H. CHATEAU : Thèse PARIS, non publiée.
- (53) O. STATIW, J. TELTOW : Angew. Chem., 1949, 259, 1431.
- (54) A. MONKEMEYER : Neues. Sahr. Mineral. Geol. Beil., 1906, 1, 22.
- (55) H. RAYNAUD, J. POURADIER : J. Chim. Phys., 1955, 52, 133.

- (56) F. KUSTER : Z. Anorg. Allg. Chem., 1899, 19, 81.
- (57) C. R. BERRY, S. J. MARINO : Photo. Sci. et Tech., 1957, 4, 22.
- (58) C. R. BERRY, S. J. MARINO : Photo. Sci. et Tech., 1955, 2, 149.
- (59) C. R. BERRY : Phys. Rev., 1955, (2), 97, 676.
- (60) I. M. KOLTHOFF, F. T. EGGERTSE : J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1036.
- (61) H. CHATEAU, M. C. MONCET, J. POURADIER : Wissenschaftliche Photographie, Internationale Konferenz Köln, 1956, (16,19).
- (62) R. H. HERZ : J. Photo. Sci., 1960, 8, 2.
- (63) H. HIRSCH : J. Photo. Sci., 1962, 10, 129.
- (64) C. R. BERRY, D. C. SKILLMAN : J. Photo. Sci., 1968, 16, 137.
- (65) H. C. YUTZY, I. M. KOLTHOFF : J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1634.
- (66) F. D. EASTMAN, R. T. MILNER : J. Chem. Phys., 1933, 1, 444.
- (67) H. CHATEAU, B. HERVIER : Sci. Indust. Photo., 1957, (2), 28, 270.
- (68) I. M. KOLTHOFF, H. C. YUTZY : Indust. Engng. Chem., (anal edit.), 1937, 9, 75.
- (69) H. CHATEAU : Sci. Indust. Photo., 1955, (2), 26, 41.
- (70) R. B. WILSEY : J. Franklin Institut, 1925,200, 739.
- (71) H. CHATEAU : C. R. Acad. Sci., serie C, 1959, 248, 1638.
- (72) A. DECUGNAC, J. POURADIER : C. R. Acad. Sci., serie C, 1967, 264, 1149.
- (73) H. GERISHER : Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Interscience Publishers, 1962, 139.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,

VU les rapports de présentation de Messieurs

F. LANCELOT

J. TACUSSEL

M. BOURGOGNON Henri

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention
du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Chimie Minérale Physique

Fait à Saint-Etienne, le 17 octobre 1979.

Le Directeur de l'EMSE,



