



**HAL**  
open science

# Etude par methodes electrochimiques et electrogravimétriques de l'hydroxyde de nickel en couche mince au cours des processus de charge/decharge. Effets de quelques additifs.

Patrick Bernard

## ► To cite this version:

Patrick Bernard. Etude par methodes electrochimiques et electrogravimétriques de l'hydroxyde de nickel en couche mince au cours des processus de charge/decharge. Effets de quelques additifs.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie, 1992. Français. NNT : 1992PA066038 . tel-04193332

**HAL Id: tel-04193332**

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04193332v1>

Submitted on 1 Sep 2023

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ANALYTIQUE

*PRÉSENTÉE PAR*

**Patrick BERNARD**

*POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI*

*SUJET DE LA THÈSE :*

**ÉTUDE PAR MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES ET ÉLECTROGRAVIMÉTRIQUES  
DE L'HYDROXYDE DE NICKEL EN COUCHE MINCE AU COURS DES PROCESSUS  
DE CHARGE/DÉCHARGE. EFFETS DE QUELQUES ADDITIFS.**

*SOUTENUE LE 22 OCTOBRE 1992*

*DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :*

**M. Jacques VEDEL**

**Président**

**Directeur de Recherche CNRS**

**M. André METROT**

**Rapporteur**

**Professeur de l'Univ. de Reims**

**M. Patrick WILLMANN**

**Rapporteur**

**Ingénieur CNES**

**M. Philippe BLANCHARD**

**Ingénieur SAFT**

**M. Michel KEDDAM**

**Directeur de Recherche CNRS**

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail qui a fait l'objet d'un contrat CIFRE a été réalisé au sein de l'Unité Propre de Recherche n° 15 du CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie", associée à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), en collaboration avec la Société SAFT.*

*Je tiens tout d'abord à adresser mes vifs remerciements à Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir bien voulu m'accueillir au sein de son laboratoire.*

*Monsieur J. LEONARDI, Directeur du Laboratoire de Recherche et de Développement de la SAFT Bordeaux, Monsieur P. BLANCHARD, Ingénieur de Recherche à la SAFT, Monsieur J. BOUET, Ingénieur de Recherche à Alcatel-Alsthom Recherche, ont toujours suivi avec intérêt l'avancement de mes recherches. Je les remercie très sincèrement pour les discussions et pour les conseils qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail.*

*C'est avec grand plaisir que je remercie Monsieur J. VEDEL qui a accepté d'examiner ce travail et de présider ce jury.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur P. WILLMANN et Monsieur A. METROT qui ont accepté de participer à la commission d'examen et à qui il incombe de juger ce travail.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur M. KEDDAM, Directeur de Recherche au CNRS, qui a suivi et dirigé avec constance et rigueur mes recherches. Par son expérience et ses conseils, il m'a permis d'arriver au terme de cette étude.*

*Je remercie aussi tout particulièrement Monsieur H. TAKENOUTI, Directeur de Recherche au CNRS, pour sa disponibilité de tous les instants, ses conseils et sa gentillesse.*

*Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail, en particulier :*

- Madame J. SAUVINET et Mademoiselle F. PILLIER pour leur aide lors de l'observation et l'analyse des échantillons ;*
- Messieurs R. VAESKEN et S. MAURO pour leur aide à la réalisation de ce mémoire ;*
- Messieurs A. BULLIER et J.L. PERNIERE pour leur soutien technique ;*
- Madame I. CHOQUET pour la frappe de l'ensemble de ces lignes et sa gentillesse ;*
- Monsieur J.P. TOQUE pour ses conseils toujours à propos, sa disponibilité et sa gentillesse.*

*Je ne saurais également oublier toutes les personnes du laboratoire qui ont fait preuve de sympathie, et qui ont su maintenir une bonne ambiance tout au long de ces trois années.*

*Je remercie enfin le Ministère de la Recherche et de l'Espace et la Société SAFT pour leur aide matérielle.*

# SOMMAIRE

	page
<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>I. GÉNÉRALITÉS ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</b>	5
<b>I.1. Généralités sur les accumulateurs Nickel/Cadmium</b>	5
I.1.1. Rappel sur les accumulateurs Nickel/Cadmium	5
I.1.2. Rappel sur les différentes technologies d'électrodes	8
<b>I.2. Comportement électrochimique et structural de l'hydroxyde de nickel</b>	8
I.2.1. Structure des phases Ni(OH) <sub>2</sub> β, Ni(OH) <sub>2</sub> α, NiOOH β, NiOOH γ	9
I.2.2. Réactions électrochimiques et transformations structurales à l'électrode positive	10
I.2.2.1. Réaction électrochimique (1) Ni <sup>II</sup> (OH) <sub>2</sub> β ⇌ Ni <sup>III</sup> OOH β	10
I.2.2.2. Réaction électrochimique (2) Ni <sup>II</sup> (OH) <sub>2</sub> α ⇌ Ni <sup>III</sup> OOH γ	11
I.2.2.3. Transformation structurale (3) Ni <sup>II</sup> (OH) <sub>2</sub> α ⇌ Ni <sup>II</sup> (OH) <sub>2</sub> β	12
I.2.2.4. Transformation structurale (4) Ni <sup>III</sup> OOH β ⇌ Ni <sup>III</sup> OOH γ	12
I.2.3. Rôle des cations métalliques sur le comportement de l'électrode positive	12
I.2.3.1. Ajout d'hydroxyde de cobalt	13
I.2.3.2. Ajout d'hydroxyde de cadmium	13
<b>I.3. Rappel sur l'étude de générateurs Ni/Cd par des méthodes non-stationnaires</b>	13
I.3.1. Méthodes non-stationnaires et générateurs électrochimiques	13
I.3.2. Revue bibliographique sur les mesures d'impédance concernant l'accumulateur Ni/Cd	14
<b>II. METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES</b>	19
<b>II.1. Méthodes expérimentales</b>	19
II.1.1. Voltampérométrie et voltampérométrie lente	19
II.1.2. Impédance électrochimique	22

II.1.2.1. Principe et définitions	22
II.1.2.2. Expression de l'impédance faradique	24
II.1.2.3. Mesures en mode de régulation potentiostatique	27
II.1.2.4. Mesures en mode de régulation galvanostatique	27
II.1.3. Réponse à des échelons de potentiels	29
II.1.4. Microbalance à quartz	29
II.1.4.1. Régime stationnaire	29
II.1.4.2. Microbalance à quartz en régime sinusoïdal :	
transmittance électrogravimétrique	33
II.1.5. Mesure de conductivité électronique	35
<b>II.2. Conditions expérimentales</b>	<b>37</b>
II.2.1. Etude de l'hydroxyde de nickel	37
II.2.1.1. Cellule électrochimique	37
II.2.1.2. Electrolyte	37
II.2.1.3. Contre-électrode	38
II.2.1.4. Electrode de référence	38
II.2.1.5. Electrode de travail	38
II.2.2. Etude des effets d'additifs	39
II.2.2.1 Dépôts syncristallisés	41
II.2.2.2 Dépôts "Post-Rapportés"	41
<b>III. ETUDE DE L'HYDROXYDE DE NICKEL Ni(OH)<sub>2</sub></b>	<b>43</b>
<b>III.1. Etude du mécanisme de dépôt de l'hydroxyde de nickel</b>	<b>43</b>
III.1.1. Etude du dépôt par voltampérométrie cyclique	43
III.1.2. Etude du processus de dépôt à l'aide de la microbalance à quartz	49
III.1.3. Stabilité du dépôt d'hydroxyde de nickel	51
III.1.4. Caractérisations des couches minces d'hydroxyde de nickel	53
III.1.4.1 Spectroscopie Raman	53
III.1.4.2 Diffraction des rayons X	57
III.1.4.3 Evaluation de l'épaisseur des couches minces	59
<b>III.2. Comportement voltampérométrique de l'hydroxyde de nickel</b>	<b>59</b>
III.2.1. Voltampérométrie cyclique d'une couche de Ni(OH) <sub>2</sub>	59
III.2.2. Variation du courant de pic et du potentiel de pic avec la vitesse de balayage	60

III.2.3. Etude de la charge faradique	62
<b>III.3. Etude des paramètres cinétiques d'oxydo-réduction de Ni(OH)<sub>2</sub> par impédance</b>	<b>64</b>
III.3.1. Mesure d'impédance à potentiel imposé en milieu électrolytique	64
III.3.2. Mesure de résistivité ex-situ	74
III.3.3. Mesures d'impédance hors équilibre	79
III.3.3.1. Evaluation des erreurs dues à la non stationnarité du système	80
III.3.3.2. Résultats expérimentaux	82
III.3.4. Mesure d'impédances en milieu carbonate de propylène	87
III.3.4.1. Mesure des capacités de double couche	89
III.3.4.2. Mesures d'impédances à différents états de charge	89
III.3.5. Conclusions	96
<b>III.4. Mesures gravimétriques</b>	<b>97</b>
III.4.1. Mesures gravimétriques lors d'un balayage de potentiel	97
III.4.2. Mesures gravimétriques lors d'une charge ou décharge de l'électrode	107
III.4.3. Mesures de masse en régime alternatif	108
<b>III.5. Effet de la résistance ohmique sur la réponse électrochimique de l'hydroxyde de nickel</b>	<b>116</b>
III.5.1. Voltampérométrie super lente	117
III.5.2. Réponses chronoampérométriques à une suite d'échelons de potentiel	119
III.5.3. Voltampérométrie cyclique avec arrêt de potentiel	123
III.5.4. Chronovoltampérogramme après coupure d'une rampe de potentiel	125
III.5.5. Réponses gravimétriques à une suite d'échelons de potentiel	127
III.5.6. Modèle de films à résistivité variable	128
III.5.6.1. Modèle voltampérométrique	131
III.5.6.2. Modèle de sauts de potentiel	135

## **IV. ETUDE DES EFFETS DE CERTAINS ADDITIFS SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'HYDROXYDE DE NICKEL**

<b>IV.1. Ajout d'hydroxyde de cobalt</b>	<b>139</b>
IV.1.1. Etude de l'hydroxyde de cobalt	139
IV.1.2. Etude d'un dépôt syncristallisé Ni(OH) <sub>2</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>	147
IV.1.2.1. Etude du processus de dépôt à l'aide de la microbalance à quartz	147
IV.1.2.2. Etude voltampérométrique	148
IV.1.2.3. Mesure de résistivité ex-situ	151
IV.1.2.4. Mesures d'impédance sous régime potentiostatique	153
IV.1.2.5. Mesures gravimétriques	156
IV.1.2.6. Modèle voltampérométrique	157
IV.1.2.7. Conclusion	159
IV.1.3. Etude d'un dépôt post-rapporté de Co(OH) <sub>2</sub> à un film de Ni(OH) <sub>2</sub>	160
IV.1.3.1. Mesure d'impédance sous régime potentiostatique et galvanostatique	161
IV.1.3.2. Modèle de variation de la résistivité selon l'état de charge	167
<b>IV.2. Addition de Cd(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub></b>	<b>172</b>
IV.2.1 Etude du processus de dépôt à l'aide d'une microbalance à quartz	174
IV.2.2. Etudes voltampérométriques	176
IV.2.3. Mesures d'impédances à l'état stationnaire et sous courant	177
IV.2.4. Mesures gravimétriques	183
IV.2.5. Conclusion	184
<b>IV. CONCLUSION</b>	<b>187</b>
<b>ANNEXE 1</b>	<b>191</b>
<b>ANNEXE 2</b>	<b>197</b>
<b>ANNEXE 3</b>	<b>199</b>
<b>ANNEXE 4</b>	<b>203</b>
<b>ANNEXE 5</b>	<b>211</b>
<b>ANNEXE 6</b>	<b>217</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>223</b>



# INTRODUCTION

## INTRODUCTION

Découverte par le suédois Jungner en 1897 [1,2], l'électrode d'hydroxyde de nickel est utilisée depuis près d'un siècle comme électrode positive dans la plupart des accumulateurs alcalins. La fabrication d'une batterie Nickel/Cadmium à électrodes frittées à proprement parler est due à la firme allemande AFA (Accumulatorenfabrik A.G., désormais VARTA), qui déposa des brevets dès 1936 et commercialisa une batterie à électrodes frittées, imprégnées de matière active par précipitation de sels métalliques, tels que les nitrates dans une solution alcaline. Après la seconde guerre mondiale, la fabrication des accumulateurs se développa dans de nombreux pays pour trouver des applications à la fois dans les domaines militaire et civil.

La réaction électrochimique intervenant dans le cas de l'électrode positive peut s'écrire sous forme simplifiée :



Toutefois cette écriture ne prend pas en compte les aspects structuraux mis en jeu lors des cyclages électrochimiques. Bode et col [3,4] ont pu expliciter un certain nombre des modifications intervenant sur les différentes structures du système, représentées sur la figure 1. Les structures des phases  $\text{Ni(OH)}_2 \beta$ ,  $\text{NiOOH} \beta$ ,  $\text{Ni(OH)}_2 \alpha$  et  $\text{NiOOH} \gamma$ , sont bien connues des électrochimistes et interviennent sous certaines conditions.

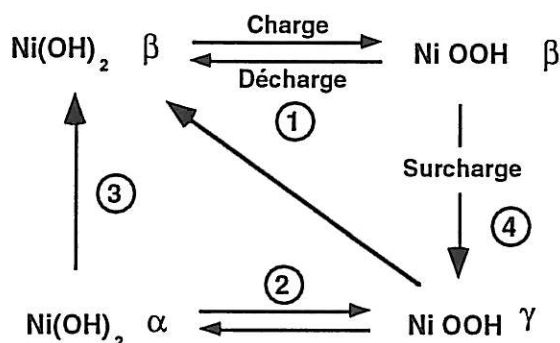


Figure 1 : Transformations des différentes phases des hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel selon Bode et col.

Si la réaction mise en jeu lors d'un cyclage dans des conditions normales d'utilisation consiste essentiellement en une transformation de l'hydroxyde  $\text{Ni(OH)}_2 \beta$  en oxyhydroxyde  $\text{NiOOH} \beta$  par simple déprotonation (réaction 1), d'autres modifications structurales peuvent apparaître. Ainsi la transformation de l'oxyhydroxyde  $\text{NiOOH} \beta$  en oxyhydroxyde  $\text{NiOOH} \gamma$  (réaction 4), connue sous le nom "d'effet  $\gamma$ " par les fabricants d'accumulateurs, se produit lors de la surcharge ou du vieillissement des électrodes de nickel, et s'accompagne de l'insertion dans le matériau de molécules d'eau interlamellaires. Il en résulte un gonflement de la structure, pouvant conduire à des pertes de contacts électriques dans l'électrode ou un assèchement du séparateur de l'accumulateur.

D'autre part l'hydroxyde  $\text{Ni(OH)}_2 \alpha$  obtenu généralement par dépôt cathodique lors de l'électrolyse d'une solution de nitrate de nickel n'est pas stable dans le milieu potassique utilisé dans les accumulateurs. La structure  $\text{Ni(OH)}_2 \alpha$  se transforme, dans ces conditions, en hydroxyde  $\beta \text{Ni(OH)}_2$  (réaction 3) [5-8].

Malgré les études fondamentales concernant les mécanismes réactionnels, quelques imperfections technologiques subsistent, comme un rendement faradique nettement inférieur à sa valeur théorique, la détérioration mécanique des électrodes au cours des cyclages, ainsi que l'augmentation importante de la résistance interne de la cellule à l'état déchargé.

Bien souvent des améliorations de fonctionnement des électrodes ont été acquises de manière purement empirique. Le mode d'action des additifs incorporés à l'hydroxyde de nickel dans le but d'obtenir de meilleures performances mécaniques et électrochimiques, reste souvent mal connu. C'est dans ce contexte que ce travail a été entrepris, afin d'améliorer la compréhension des phénomènes liés à la conductivité de la matière, au gonflement des électrodes, et aux effets induits par l'introduction d'additifs au coeur du matériau ou en surface.

Pour discriminer le comportement volumique dû à la géométrie et à la texture des électrodes, de la réponse électrochimique proprement dite des couches d'hydroxyde de nickel, nous avons fait porter notre effort sur l'étude de ce système en couche mince. Ce choix permet par exemple la caractérisation de ce matériau à l'aide d'une microbalance à quartz, technique capable dans de nombreux cas de préciser les flux d'espèces échangées avec l'électrolyte au cours d'un processus électrochimique.

De plus l'hydroxyde de nickel, conducteur mixte, possède certaines propriétés comparables à celles des polymères conducteurs (électrochromisme par exemple) : certains concepts développés dans le cadre de ces matériaux organiques se sont avérés être en mesure de s'appliquer à notre système.

Dans le premier chapitre de ce mémoire sont exposés quelques rappels généraux concernant l'électrode d'hydroxyde de nickel, les différentes structures intervenant lors des cyclages, ainsi qu'une revue bibliographique concernant ce sujet.

Nous décrirons les techniques et les conditions expérimentales dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés aux phénomènes électrochimiques accompagnant la charge ou la décharge d'une électrode d'hydroxyde de nickel. Nous avons été amenés à utiliser des méthodes telles que la mesure de l'impédance de l'électrode qui autorise la discrimination des différents facteurs responsables de la polarisation de l'électrode sur la base de leurs réponses en fréquence. Ces résultats obtenus au cours des cycles de charge-décharge ont permis l'établissement d'un modèle permettant l'interprétation de phénomènes électrochimiques résultant spécifiquement des variations de la résistivité de la phase solide au cours du processus d'oxydo-réduction. De plus, les mesures réalisées à l'aide d'une microbalance à quartz nous ont permis de déterminer les échanges massiques se déroulant lors d'une oxydation ou d'une réduction d'une couche de  $\text{Ni(OH)}_2$ .

Enfin dans le quatrième chapitre, nous avons cherché à déterminer l'influence de certains additifs (Cobalt, Cadmium, Zinc, Magnésium) sur les propriétés électrochimiques et structurales de l'hydroxyde de nickel. Pour ce faire, nous avons utilisé les mêmes techniques expérimentales permettant de mesurer les échanges massiques et les variations des facteurs cinétiques accompagnant l'oxydation ou la réduction de l'électrode.

# CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

## I. GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Dans ce chapitre, nous traiterons des problèmes liés à l'électrochimie de l'hydroxyde de nickel. Nous rappellerons brièvement les technologies utilisées dans les accumulateurs Nickel/Cadmium. Nous aborderons par la suite les modifications structurales des différentes phases mises en jeu lors du fonctionnement de l'électrode positive et les effets de certains additifs. Enfin nous ferons une revue bibliographique des travaux réalisés sur Ni(OH)<sub>2</sub>, principalement par la méthode de mesure d'impédance électrochimique.

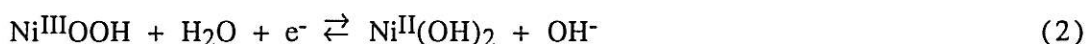
### I.1. Généralités sur les accumulateurs Nickel/Cadmium

#### I.1.1. Rappel sur les accumulateurs Nickel/Cadmium

L'hydroxyde de nickel est utilisé en tant que principal composant actif de l'électrode positive dans la plupart des accumulateurs alcalins comme les accumulateurs Ni/Cd mais aussi Ni/Zn, Ni/Fe, Ni/H<sub>2</sub> et plus récemment Ni/Hydrures Métalliques. Ces accumulateurs possèdent des caractéristiques spécifiques et recouvrent un vaste champ d'applications allant des satellites géostationnaires à l'alimentation de secours d'ordinateurs, en passant par les appareils portables dits "sans fils", et dans un futur proche les véhicules électriques professionnels ou destinés au public...

Les réactions électrochimiques entre les couples Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> et Cd<sup>II</sup>/Cd<sup>0</sup> peuvent s'écrire de manière simplifiée :

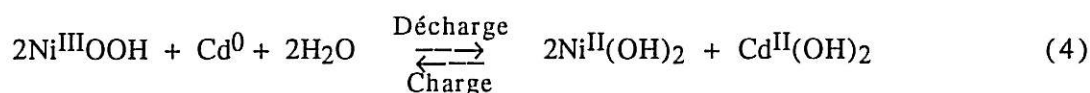
A l'électrode positive :



A l'électrode négative :



La réaction globale de l'accumulateur peut donc s'écrire :



Malgré certains atouts comme une grande durée de vie en cyclage et la capacité d'accepter des régimes de charge et de décharge élevés, l'électrode d'hydroxyde de nickel présente quelques inconvénients, en particulier une chargeabilité limitée. En effet les potentiels d'équilibres des couples  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$  et  $\text{OH}^-/\text{O}_2$  sont proches comme l'indique la figure 2, et de plus le potentiel de la cellule évolue vers des potentiels plus anodiques au cours de la charge, c'est-à-dire lorsque la quantité de nickel au degré d'oxydation +II diminue. Aussi en fin de charge, du fait de la proximité des potentiels des deux couples cités ci-dessus, une partie du courant destiné à la charge de l'accumulateur se trouve être utilisé pour libérer de l'oxygène et non plus pour oxyder  $\text{Ni(OH)}_2$ .

Lors de la surcharge d'un accumulateur, il apparaît donc un dégagement d'oxygène sur l'électrode d'hydroxyde de nickel suivant la réaction :



De même un dégagement d'hydrogène apparaît sur l'électrode négative suivant la réaction :



Selon la gestion de ces flux gazeux, on peut distinguer deux technologies principales pour les accumulateurs Ni/Cd.

Les accumulateurs de type "Ouvert" :

Les accumulateurs de ce type autorisent les dégagements gazeux à chacune des électrodes. En surcharge une grande partie de l'énergie est utilisée à la production d'hydrogène ou d'oxygène sans risque pour la batterie, si ce n'est une diminution du niveau de l'électrolyte qui nécessitera un entretien régulier. Cette technologie est cependant robuste et ne fait pas appel à des systèmes de charge sophistiqués.

Les accumulateurs de type "Étanche" :

L'électrode de cadmium est un site catalytique de réduction de l'oxygène, alors que l'électrode de nickel n'a pas cette capacité vis-à-vis de l'hydrogène. Aussi les accumulateurs étanches comportent une électrode négative de capacité supérieure à l'électrode positive, de sorte que cette dernière commence à produire de l'oxygène avant que l'électrode négative ne soit complètement chargée. Comme

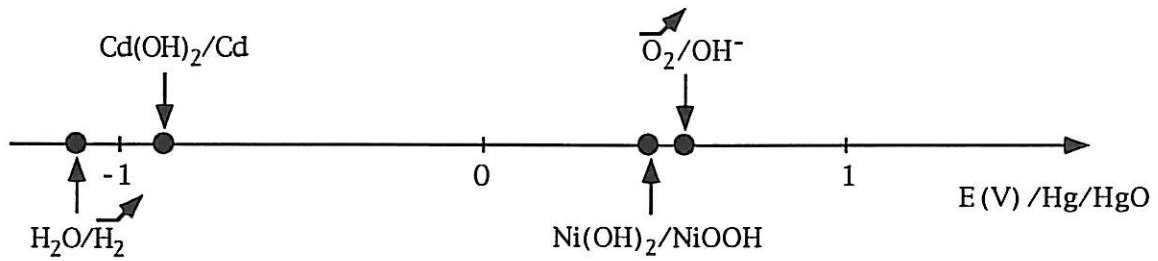


Figure 2 : Potentiels d'équilibres des couples redox intervenant dans le fonctionnement électrochimique d'un accumulateur Ni/Cd

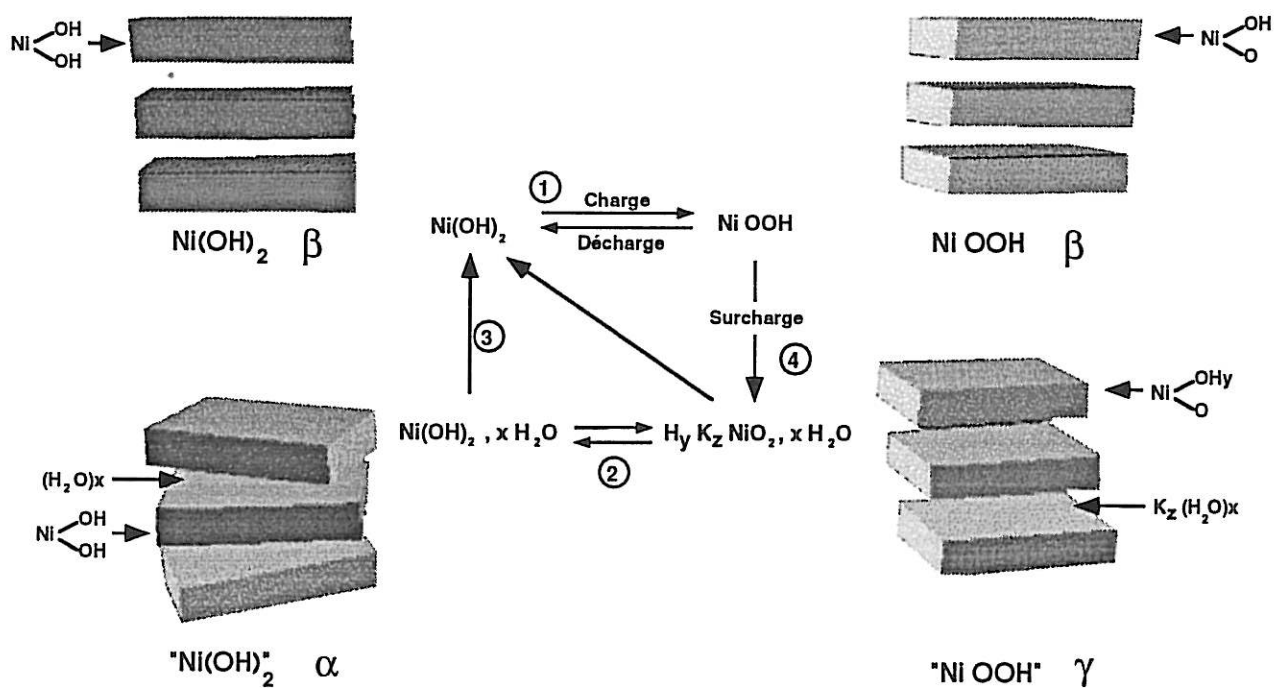


Figure 3 : Représentation des différentes structures des phases des hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel, selon Bode et col [3,4].



le séparateur utilisé est perméable à l'oxygène, celui-ci peut alors diffuser jusqu'à l'électrode négative où il sera réduit.

Les batteries construites suivant cette technologie ne nécessitent pas d'entretien, mais font appel généralement à des systèmes de charges plus complexes. En effet les conditions de charge doivent être bien définies et les décharges poussées sont peu recommandées.

### **I.1.2. Rappel sur les différentes technologies d'électrodes**

Trois grandes familles d'électrodes et de technologies coexistent actuellement.

La plus ancienne permet d'obtenir des électrodes de type "pochette", où l'hydroxyde de nickel préparé par voie chimique est mélangé avec du graphite assurant la conductivité de la matière active, entre deux plaques de feuillets d'acier nickelé perforé.

La plus répandue à l'heure actuelle est la technologie dite d'électrodes frittées. Une poudre de nickel est déposée sur un feuillet nickelé, puis frittée sous atmosphère contrôlée vers 1000°C. L'imprégnation des plaques peut alors être réalisée soit par voie chimique (précipitation d'un sel de nickel, sulfate ou nitrate en solution alcaline), soit par voie électrochimique.

Enfin la plus récente est la technologie dite "mousse", où l'hydroxyde de nickel préparé par voie chimique est inséré dans une structure hôte en mousse de nickel, possédant une très grande porosité. Cette nouvelle voie permet d'obtenir des gains significatifs sur les capacités volumique et massique de l'électrode.

## **I.2. Comportement électrochimique et structural de l'hydroxyde de nickel**

L'électrode d'hydroxyde de nickel a fait l'objet de nombreuses études du fait de son application en tant qu'électrode positive de batteries alcalines, mais aussi en tant que matériau utilisé en électrochromisme, dans les électrolyseurs, ou en synthèse organique comme oxydant de composés organiques...

Nous ne ferons pas une revue bibliographique complète des travaux portant sur l'étude du comportement structural des électrodes d'hydroxyde de nickel, mais

nous nous limiterons à rappeler les structures des différentes phases des hydroxydes et oxyhydroxydes, ainsi que leur mode d'élaboration.

Nous traiterons par la suite des principales réactions électrochimiques et structurales, et nous terminerons en abordant le rôle de certains cations métalliques utilisés comme additifs.

### I.2.1. Structure des phases $\text{Ni}(\text{OH})_2 \beta$ , $\text{Ni}(\text{OH})_2 \alpha$ , $\text{NiOOH} \beta$ , $\text{NiOOH} \gamma$

Chacune de ces phases possède une structure lamellaire représentée sur la figure 3 avec empilement le long de l'axe c de feuillets  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  dans le cas des hydroxydes, et de feuillets  $\text{NiOOH}$  dans le cas des oxyhydroxydes.

Du point de vue conduction électronique, les phases du type hydroxyde de nickel sont de mauvais conducteurs, alors que les phases du type oxyhydroxyde présentent une conductivité supérieure de plusieurs ordres de grandeurs.

L'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  existe sous deux variétés  $\alpha$  et  $\beta$ .

\*  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \beta$  cristallise dans un système hexagonal de paramètres de mailles  $a=3,12\text{\AA}$  et  $c=4,6\text{\AA}$ , et se trouve constitué d'un empilement de feuillets  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Des études en spectroscopie Infra-Rouge ont pu montrer qu'il n'existe pas de liaisons hydrogène interplanaires [9].

Il existe deux grands modes d'obtention par voie chimique de la phase  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \beta$ . La première, utilisée industriellement, consiste en une précipitation de sels de nickel (nitrate ou sulfate) par une base forte. La seconde, décrite par Fievet et Figlarz [10], consiste à réaliser un traitement hydrothermique d'une suspension d'hydroxyde de nickel  $\alpha\text{II}$  à  $200^\circ\text{C}$ .

\* Les hydroxydes de nickel  $\alpha\text{II}$  correspondent à toute une famille de composés plus ou moins désordonnés et souvent mal définis du point de vue nature chimique. D'une manière générale, leur structure, comme l'indique la figure 1, correspond à un empilement de feuillets d'hydroxyde de nickel désorientés les uns par rapports aux autres, séparés d'une distance d'environ  $8\text{\AA}$ , structure dite "turbostratique". Ces édifices contiennent des molécules d'eau interlamellaire, liées aux feuillets par des liaisons hydrogène [11].

Cette phase peut être obtenue soit chimiquement, soit électrochimiquement.

Par voie chimique, l'hydroxyde de nickel de type  $\alpha$ II est obtenu par addition d'ammoniaque à une solution de nitrate de nickel à température ambiante [9,10].

Par voie électrochimique, on réalise l'électrolyse d'une solution de nitrate de nickel, qui, par réduction des ions nitrate et formation d'ions hydroxyle, va augmenter le pH au voisinage de l'électrode, et provoquer la précipitation chimique de l'hydroxyde [12]. C'est la méthode que nous utiliserons dans ce travail.

Les oxyhydroxydes de nickel possèdent eux aussi une structure lamellaire, et existent sous deux variétés  $\beta$ III et  $\gamma$ III.

\* NiOOH  $\beta$  est le résultat de l'oxydation de l'hydroxyde de nickel  $\beta$  par un simple mécanisme de déprotonation. Il cristallise dans le système hexagonal de paramètres de mailles  $a=2,82\text{\AA}$  et  $c=4,85\text{\AA}$ .

\* NiOOH  $\gamma$ , produit de l'oxydation de l'hydroxyde de nickel  $\alpha$ , représente toute une famille de composés lamellaires qui ont la particularité de posséder une distance interplans dilatée de l'ordre de  $7\text{\AA}$ , du fait de la présence de molécules d'eau et de cations alcalins.

Le degré d'oxydation de ces phases peut varier entre 3,3 et 3,75, et des mesures magnétiques [13], des calculs énergétiques [14,15], ainsi que des observations réalisées en spectroscopie Raman [16] ont pu montrer la présence du nickel au degré d'oxydation +IV.

## I.2.2. Réactions électrochimiques et transformations structurales à l'électrode positive

Ces modifications de structure proposées en premier par Bode et col [3], sont résumées sur la figure 1 et peuvent être décomposées en deux réactions électrochimiques et deux modifications structurales.

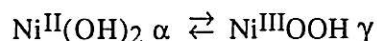
### I.2.2.1. Réaction électrochimique (1) $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \beta \rightleftharpoons \text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH} \beta$

C'est la réaction classique qui intervient lors de la charge et de la décharge de l'électrode de nickel en milieu alcalin correspondant à un simple mécanisme de déprotonation. Le potentiel de décharge du système ( $E=460\text{mV} / \text{Hg}/\text{HgO}$ ) dépend de la pureté du nickel, ainsi que de la concentration de l'électrolyte comme ont pu le montrer Barnard et col [17]. Bien que la phase  $\gamma$  soit thermodynamiquement la plus stable, elle ne se forme pas lors de l'oxydation de  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \beta$  pour des raisons cinétiques et d'encombrement stérique.

Du point de vue cinétique, de nombreux auteurs se sont attachés à mesurer le coefficient de diffusion du proton dans la phase solide [18,19]. En ce qui concerne l'aspect structural, Delahaye et col [20], ont pu montrer que cette transformation est pseudomorphe, c'est-à-dire que les particules conservent leur taille et leur forme lors des cyclages.

Il faut toutefois rappeler que lors d'un cycle de décharge, le nickel ne revient pas à l'état d'oxydation +II, mais à un degré d'oxydation moyen compris entre 2,2 et 2,1 suivant la technologie de fabrication de l'électrode. Il n'est donc pas complètement possible de réduire l'ensemble du nickel du matériau au degré d'oxydation +II lors d'une décharge, mais il existe toujours une certaine quantité de nickel à l'état +III.

#### I.2.2.2. Réaction électrochimique (2)



Le couple  $\text{Ni}^{\text{II}}\alpha/\text{Ni}^{\text{III}}\gamma$  se caractérise par un plus faible potentiel de décharge que le couple  $\text{Ni}^{\text{II}}\beta/\text{Ni}^{\text{III}}\beta$ , mais aussi par une plus grande capacité puisque 1.5 électrons peuvent être échangés au maximum par motif  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Barnard et col ont montré que le potentiel du couple dépend beaucoup des activités en eau et en potasse, du fait de l'insertion de ces entités dans la structure  $\gamma$ . Des mesures de coefficients de diffusion ont été également réalisées, et les auteurs ont conclu que le transport protonique, de par la présence de molécules d'eau interlamellaires, est facilité d'un facteur cent [22,23].

Du point de vue textural, du fait de leur plus petite taille, les particules peuvent supporter plus facilement les tensions mécaniques [24]. De plus cette réaction reliant deux espèces hydratées, ne nécessite pas de transport de molécules d'eau et limite ainsi les variations de volume.

Toutefois, à température ambiante et pour un électrolyte concentré, le couple  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \alpha/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH} \gamma$  se transforme très rapidement en couple  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \beta/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH} \beta$ . En effet, comme nous allons le voir par la suite, la forme  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \alpha$  est instable et se transforme rapidement en hydroxyde  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \beta$ . De plus, la réduction de l'oxyhydroxyde de nickel  $\gamma$  en  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \alpha$  se déroule en parallèle avec la réduction en  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \beta$  [24].

### I.2.2.3. Transformation structurale (3) $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \alpha \rightleftharpoons \text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \beta$

Les phases d'hydroxyde de nickel de type  $\alpha$ II sont métastables en solution aqueuse ou en milieu alcalin, et se transforment spontanément en  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \beta$  à température ambiante. Observée par Bode et col [3], cette transformation a été étudiée en voltampérométrie cyclique [8,25] par la variation du potentiel de pic anodique entre les pics  $\text{Ni}^{\text{II}}\alpha/\text{Ni}^{\text{III}}\gamma$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}\beta/\text{Ni}^{\text{III}}\gamma$ .

Enfin LeBihan et Figlarz [5] ont montré que le mécanisme de transformation consiste en une dissolution de l'hydroxyde de nickel  $\alpha$ II dans la solution, puis germination et croissance de l'hydroxyde  $\beta$ II.

### I.2.2.4. Transformation structurale (4) $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}\beta \rightleftharpoons \text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}\gamma$

Cette modification structurale est à la base du phénomène de gonflement des électrodes, dû à la dilatation de la phase  $\gamma$  selon l'axe c. Elle est tout à fait préjudiciable, en raison de l'augmentation des tensions intra et interparticulaires, qui vont provoquer des pertes de contact et de conductivité.

La phase  $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}\gamma$  apparaît lors de surcharges prolongées et lors du vieillissement des électrodes en cyclage. On ne peut toutefois pas relier son apparition avec une valeur critique du degré d'oxydation. Braconnier [22] a pu montrer qu'une concentration élevée de potasse favorise cette transformation du fait de l'insertion des cations potassium.

## I.2.3. Rôle des cations métalliques sur le comportement de l'électrode positive

Le but de ces additifs est de remédier aux trois problèmes majeurs de l'électrode de nickel :

- améliorer la chargeabilité en éloignant les potentiels des couples  $\text{O}_2/\text{OH}^-$  et/ou  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ .
- améliorer les propriétés mécaniques en réduisant la formation de la phase  $\gamma$ .
- améliorer la conductivité de l'électrode, surtout à l'état réduit.

De très nombreux cations métalliques ont été étudiés, favorisant souvent une de ces propriétés au détriment des autres. Nous n'aborderons ici que le cas du cobalt et du cadmium dont les effets ont été identifiés.

### I.2.3.1. Ajout d'hydroxyde de cobalt

Des sels de cobalt sont ajoutés à ceux de nickel lors de la phase de précipitation de la matière active, dans des proportions de l'ordre de 2 à 8%. L'hydroxyde de cobalt formé cristallise dans le même système que celui de l'hydroxyde de nickel et sous les mêmes formes structurales, c'est-à-dire  $\text{Co(OH)}_2 \alpha$  et  $\text{Co(OH)}_2 \beta$ .

Des études en voltampérométrie cyclique ont pu montrer d'une part que le processus de charge se déroule de manière plus réversible en présence d'hydroxyde de cobalt [26], et d'autre part que le potentiel d'oxydation des solutions solides  $\text{Ni(OH)}_2, \text{Co(OH)}_2$  est diminué, et ce proportionnellement à la teneur en hydroxyde de cobalt [27]. La chargeabilité de l'électrode en est d'autant améliorée. De plus Frits [28] et Law [29] ont constaté que ce type d'ajout augmente l'élasticité du matériau et réduit les tensions mécaniques.

### I.2.3.2. Ajout d'hydroxyde de cadmium

L'hydroxyde de cadmium syncristallisé permet de réduire l'effet de gonflement des électrodes, en diminuant la formation de la phase  $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH } \gamma$  [30-33].

Selon Delahaye [34], cet effet provient du remplacement des ions  $\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{4+}$  de la structure, par des ions  $\text{Cd}^{2+}$ , provoquant alors une diminution du degré d'oxydation moyen des composés  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{OOH}$  lors de la charge. Dès lors, les répulsions électrostatiques intercouches deviennent plus faibles, et inhibent la formation de la structure  $\gamma$ .

## I.3. Rappel sur l'étude de générateurs Ni/Cd par des méthodes non-stationnaires

### I.3.1. Méthodes non-stationnaires et générateurs électrochimiques

L'utilisation de méthodes non-stationnaires consiste à analyser les réponses électrochimiques d'un système soumis à une perturbation. Les différentes étapes élémentaires d'un processus hétérogène (transport d'espèces dans la solution ou dans la phase solide, transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte) vont donner lieu à une réponse avec des constantes de temps spécifiques.

Cette perturbation peut être de grande amplitude comme dans le cas de la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie, ou la chronovoltampérométrie et modifiera malheureusement dans le cas de notre système électrochimique de manière radicale l'état de charge du système lors d'une mesure. De telles techniques permettent toutefois d'avoir accès à la quantité d'électricité stockée dans l'électrode, et à certains paramètres cinétiques obtenus sur la base de modèles, au prix d'un certain nombre d'hypothèses simplificatrices.

Dans le cas de la méthode de mesure d'impédance du système, un point de polarisation du système ( $I_0, E_0$ ) est soumis à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, et l'analyse de la réponse du système dans un large domaine de fréquences permet en principe d'obtenir des renseignements sur les facteurs contrôlant la cinétique du processus électrochimique, en modifiant au minimum l'état d'oxydation de l'électrode. Les mesures d'impédances électrochimiques apparaissent donc en principe comme parfaitement adaptées à l'étude des facteurs régissant les réactions électrochimiques et structurales de l'électrode d'hydroxyde de nickel.

### I.3.2. Revue bibliographique sur les mesures d'impédance concernant l'accumulateur Ni/Cd

Malgré les avantages décrits précédemment, relativement peu de travaux ont abordé le problème de la mesure d'impédance de l'électrode d'hydroxyde de nickel par rapport aux très nombreux travaux utilisant des méthodes plus classiques, et ce, que ce soit dans le cas d'une électrode de type industrielle ou d'une électrode en couche mince. Une des difficultés, en effet, réside dans la faiblesse des impédances à mesurer (quelques dizaines de milli-Ohms pour un accumulateur d'une dizaine d'Ampère-heure) et de la complexité des phénomènes chimiques et électrochimiques mis en jeu.

Les études d'impédances concernant les accumulateurs Ni/Cd, qu'il s'agisse de l'accumulateur complet, ou plus précisément de l'électrode de nickel, ont été réalisées dans le but de mesurer sa résistance interne ou sa capacité faradique, d'évaluer son état de charge, ou encore de mieux comprendre son fonctionnement.

Une première constatation s'impose : les résultats obtenus dépendent largement de la technologie de fabrication employée, voire même du fabricant. Il est donc difficile de réaliser une étude synthétique de ces résultats, souvent

contradictoires, qui restent pourtant cohérents dans le cadre d'une série donnée d'électrodes.

Les premières mesures d'impédance concernant les accumulateurs Ni/Cd datent des années 1950, mesures toutefois limitées, à l'instar des autres études électrochimiques, au seul domaine acoustique (20kHz, 20Hz). Une des premières mesures d'impédance concernant l'accumulateur Ni/Cd, a été réalisée en 1957 par Euler et Dehmett [35] à l'aide d'un pont en régime sinusoïdal dans le domaine de fréquence 50Hz-100kHz. Comme dans le cas d'autres articles datant de cette époque [36], les auteurs ont pu observer la présence d'un comportement inductif à haute fréquence, qu'ils attribuent à la géométrie interne de l'accumulateur.

Dans les années 1960, la non-manifestation de la branche inductive dans le cas d'électrodes massives planes oriente les explications de ce comportement vers la structure poreuse de l'électrode. Ainsi Gutman en 1965 [37] interprète ce comportement inductif comme un retard du signal entre l'entrée et le fond des pores, du fait de la viscoélasticité de l'électrolyte. Dans le même ordre d'idées, Darby [38,39] relie cette réponse à la distribution des concentrations des espèces chimiques dans les pores de l'électrode. Plus proche de nous, Sathyanarayana et col [40] considèrent que ce phénomène est dû à la nature ferromagnétique du nickel de l'électrode, et à celle paramagnétique de l'hydroxyde de nickel. Bari et col [41] en 1986 attribuent ce comportement à la manifestation d'une réaction électrochimique se déroulant à l'électrode.

Toutefois, les travaux effectués au laboratoire par Keddam et col [42-44] ont pu montrer que la branche selfique observée à haute fréquence est indépendante de tout phénomène chimique ou électrochimique, le modèle développé par Darby et col étant basé sur une hypothèse erronée. En fait, comme l'a montré Yahchouchi [43], cette inductance ne dépend ni de la géométrie de l'électrode, ni de son fonctionnement. Zimmerman et col en 1982 [45] situent son origine dans les câbles et les collecteurs de courant. Enfin Hughes et col en 1985 [46] ont démontré que cette inductance n'avait pas d'origine électrochimique, mais provenait des câbles utilisés. Cette branche inductive placée en série avec les autres réponses de l'électrode, ne peut être attribuée qu'aux différentes connexions reliant la matière active jusqu'aux bornes extérieures, et aux câbles. Elle est présente dans tout montage mais n'est observable que du fait des très faibles valeurs d'impédances présentées par les électrodes d'accumulateurs.



Certains auteurs se sont attachés à donner une évaluation du niveau de charge, en recherchant un modèle électrique équivalent de l'accumulateur et en cherchant à identifier des paramètres significatifs du système, ou en retenant directement la valeur de l'impédance à une fréquence particulière. En effet, au contraire d'autres accumulateurs comme celui au plomb, la tension d'une batterie Ni/Cd ne varie pas suffisamment en cours de décharge pour que l'on puisse pouvoir la corrélérer avec l'état de charge [47]. Des relations empiriques entre l'état de charge de l'électrode et son impédance ont été obtenues, mais ne restent valables que pour un type donné d'électrodes et ne sont pas extrapolables comme le signalent Comtat et col [48], ainsi que Reid [49].

A l'aide d'un pont d'impédance, Latner [50] a pu observer une diminution de la capacité mesurée à la fréquence de 60 Hz, selon le degré de charge de l'accumulateur. Sathyanarayana et col [40] indiquent que le déphasage, toujours mesuré par un pont d'impédance peut être utilisé à une fréquence de 5 Hz comme indicateur de charge. Hughes et col [46] corrélerent la variation de la composante imaginaire de l'impédance mesurée à la fréquence de 0,4 Hz à l'état de charge. Zimmerman et col [45] ont réalisé des mesures pendant la décharge d'un accumulateur sous régime galvanostatique. L'impédance est mesurée pour des fréquences supérieures à 10 Hz à l'aide d'un détecteur synchrone, et déduite de la réponse à un échelon de courant en-dessous de 10 Hz. Les auteurs proposent de corréler la limite basse fréquence de l'impédance et la valeur de l'état de charge. Cette idée a été reprise plus récemment par Murugesamoorthi et col [51], qui ont montré qu'à basse fréquence le déphasage et le module de l'impédance variaient linéairement avec l'état de charge.

Qu'il s'agisse d'électrodes frittées ou d'électrodes planes dans le cas de l'hydroxyde de nickel, les spectres d'impédances diffèrent d'un auteur à l'autre, surtout dans le domaine des basses fréquences où, malgré l'utilisation d'analyseurs de fonctions de transfert numériques, les mesures restent qualitatives.

McArthur [7] a montré, à l'aide de traceurs, que le processus d'oxydation de  $\text{Ni(OH)}_2$  en  $\text{NiOOH}$  fait intervenir la diffusion des ions  $\text{H}^+$  vers la surface et en sens inverse lors de la réduction. D'après Zimmermann [52], pour des potentiels supérieurs à 0.3V/Hg/HgO, la cinétique du système est contrôlée par la diffusion du proton dans le solide. Armstrong [53] et Reid [54] en 1989 sont arrivés à la même conclusion. De même Gorenstein et col [55] concluent qu'à des potentiels très positifs où le film est bon conducteur électronique, la cinétique devient contrôlée

par la diffusion. Pour des potentiels plus cathodiques, Madou et col [56] ont constaté que la capacité du film était plus petite à l'état réduit qu'à l'état oxydé, phénomène aussi observé par Zimmerman [52] et Amstrong [53]. Madou et col attribuent ce résultat à la formation d'une couche semiconductrice sur l'électrode.

Jusqu'à présent seuls Macdonald et col [57-60] ont réussi à modéliser le comportement d'une électrode industrielle en utilisant un modèle de type ligne de transmission permettant de rendre compte de la géométrie poreuse de l'électrode. Le modèle, basé sur la théorie de De Levie [61], comprend un total de seize variables indépendantes et prend en compte la résistivité de la phase solide et de la phase liquide, les dimensions du pore... Il est alors possible de suivre l'évolution de ces paramètres lors des cyclages de charge et de décharge.

La plupart de ces mesures ont été réalisées sur des électrodes industrielles, alors que les études en couche mince restent peu nombreuses [55,56,59,62]. Amstrong et col [53] se sont intéressés aux modifications apportées par un ajout d'hydroxyde de cobalt à des films minces. Ils attribuent la capacité basse fréquence des spectres d'impédances, à une capacité de type interfaciale, et concluent que l'ajout de cobalt améliore les propriétés conductrices de la matière active, ainsi que la cinétique de charge.

En conclusion, il ressort de cette synthèse bibliographique que les mesures d'impédances concernant l'hydroxyde de nickel ont été réalisées principalement sur des électrodes industrielles possédant une certaine texture, alors que l'étude du dépôt en couche mince ne fait l'objet que de rares publications.

Les auteurs se sont attachés le plus souvent à établir des corrélations entre l'état de charge et un des paramètres du diagramme d'impédance, et n'ont pu valider leurs résultats que pour une texture précise des électrodes. Au contraire, très peu de recherches ont visé à mieux comprendre les processus intervenant dans l'électrochimie des composés qui participent au fonctionnement de l'électrode positive.

Enfin les effets apportés par des additifs tels que l'hydroxyde de cobalt ou l'hydroxyde de cadmium ont été très peu étudiés par cette technique.

## CHAPITRE II

METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

## II. METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

### II.1. Méthodes expérimentales

Les techniques que nous avons utilisées pour analyser le comportement de l'hydroxyde de nickel, avec ou sans additifs, répondent à deux approches complémentaires.

Les mesures réalisées à l'aide de la voltampérométrie, de la spectroscopie d'impédance, et des sauts de potentiels, permettent d'obtenir des renseignements sur le comportement électrochimique des couches minces en utilisant le potentiel comme signal excitateur, et en analysant la réponse en courant.

Les résultats obtenus à la microbalance à quartz, les fonctions de transfert électrogravimétriques et les mesures de conduction électronique, permettent de mesurer d'autres paramètres internes du système, lors de la réaction électrochimique et de compléter les résultats précédents.

Nous présenterons dans les paragraphes suivants les principes ainsi que les montages expérimentaux des diverses techniques utilisées.

#### II.1.1. Voltampérométrie et voltampérométrie lente

La voltampérométrie consiste à obtenir une réponse en courant du système étudié en explorant un domaine de potentiel par balayage continu. Souvent utilisée pour étudier le comportement d'espèces en solutions ou adsorbées, cette technique peut être étendue à l'étude de matériaux déposés en couche mince sur une électrode. Les pics observés sur un voltampérogramme traduisent à la fois la thermodynamique et la cinétique des réactions électrochimiques se déroulant à l'électrode.

Il peut être alors possible de remonter, via des modèles cinétiques, aux paramètres gouvernant le système tels que les constantes de vitesse, ou les coefficients de diffusion.

Par analogie avec les modèles développés sur les polymères conducteurs (Annexe 1), il existe deux grands types de comportement des films minces :

- Comportement "Monocouche"

Le courant de pic est proportionnel à la vitesse de balayage  $v$  et l'écart entre les pics anodiques et cathodiques est non nul et indépendant de  $v$ .

- Comportement "Multicouche" ou "Diffusionnel"

Le courant de pic varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage et le comportement du film est dit diffusionnel.

Il faut noter que dans tous les cas le potentiel fourni par le potentiostat  $V$ , est différent du potentiel réel appliqué au matériau  $E$ , du fait des différents éléments résistifs contenus dans le circuit.  $V$  et  $E$  sont reliés par la relation :

$$V = E + R_{\Omega} I \quad (7)$$

avec  $R_{\Omega}$  la résistance ohmique de la demi-cellule :

$$R_{\Omega} = R_e + R_{\text{Film}} \quad (8)$$

$R_e$  : résistance de l'électrolyte ;  $R_{\text{Film}}$  : résistance du film

Du point de vue expérimental (Figure 4), nous avons utilisé un générateur de signaux triangulaires (Eurelco PSI, D311) permettant de surposer une rampe linéaire de potentiel, au potentiel de la cellule imposé par un potentiostat (Schlumberger EI 1286, ou Sotelem P.G Stat). La réponse galvanométrique obtenue est enregistrée soit sur une table traçante analogique (BBC SE790 ou SEFRAM TGM.164) reliée aux sorties courant et tension du potentiostat, soit par acquisition numérique à l'aide d'une carte IEEE (CEC PS488) et du bus IEEE du potentiostat Schlumberger EI 1286 et d'un programme développé par nos soins sur un ordinateur IBM 8550. Dans ce dernier cas, la vitesse d'acquisition est de l'ordre de 3 mesures par seconde et les données sont traitées et imprimées sur un traceur HP7470A.

Une extension de cette technique est la voltampérométrie super lente (SSV) qui a déjà été utilisée pour l'étude de composés d'intercalation comme le dioxyde de manganèse [63,64], ou l'insertion du lithium dans des diséléniures [65-67].

En effet, pour pouvoir étudier le comportement de couches minces dans un état proche de l'équilibre, il est parfois nécessaire d'utiliser des vitesses de balayage extrêmement lentes (de l'ordre de  $10 \mu\text{V/s}$  voire inférieures), compatibles avec les paramètres caractéristiques du système (coefficient de diffusion

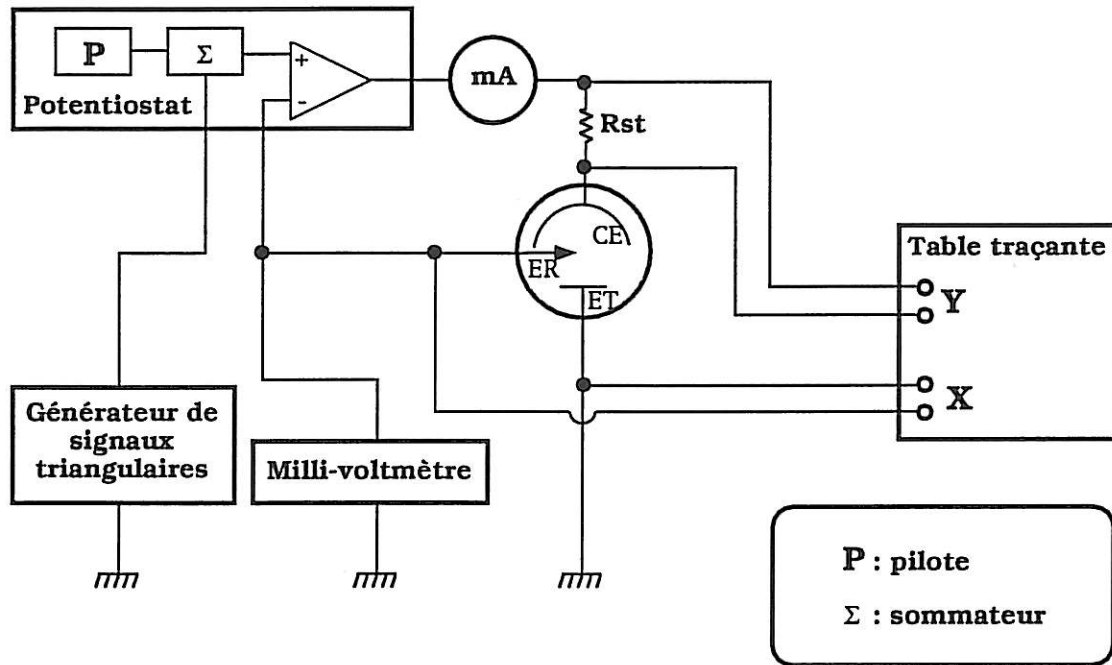


Figure 4 : Dispositif expérimental de voltampérométrie

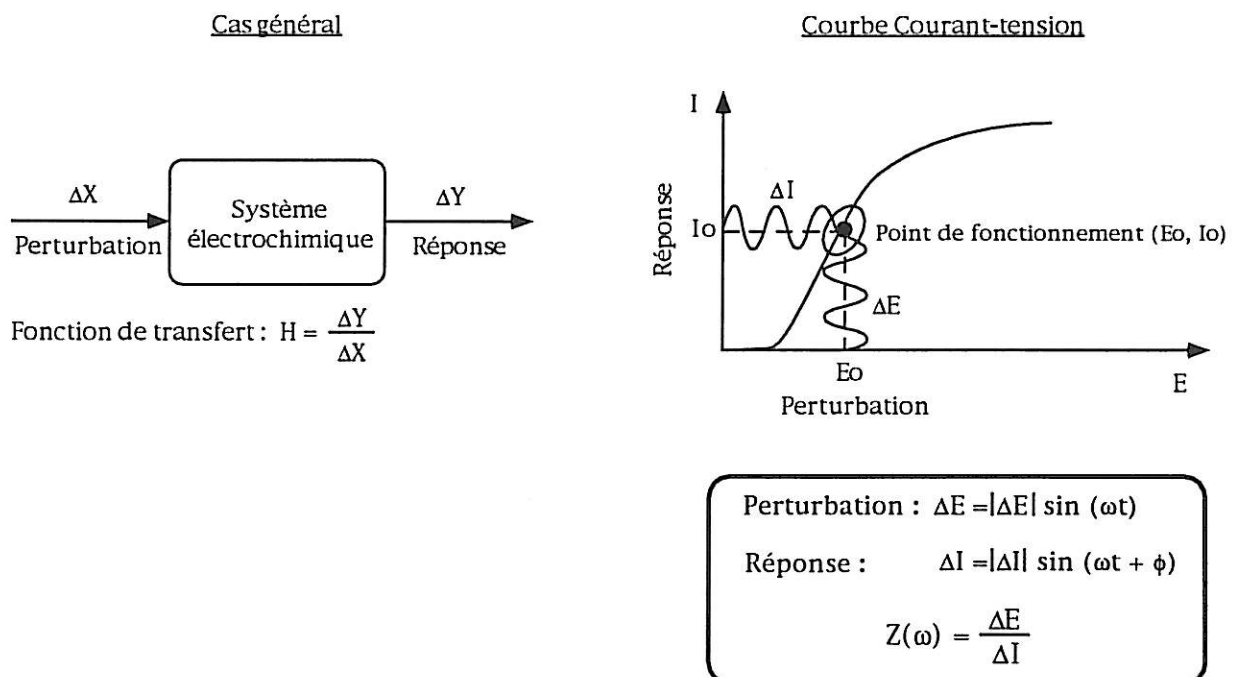


Figure 5 : Principe d'une mesure d'impédance électrochimique

d'espèces dans un composé d'insertion, changement de phase, modification structurale du composé...).

Dans le cas de l'hydroxyde de nickel, certains auteurs [18,19], en considérant que le système est contrôlé par la diffusion du proton, ont obtenu des valeurs de coefficient de diffusion compris entre  $2.10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$  et  $4,6.10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ , justifiant dès lors l'utilisation de cette technique. Elle rend possible une bonne maîtrise du degré d'oxydation du matériau, et peut permettre de séparer les différentes étapes d'un processus électrochimique de ce type. Du point de vue expérimental, de tels balayages sont obtenus dans la majorité des cas à l'aide de rampes générées numériquement. Dans notre cas, nous avons utilisé la rampe du générateur d'un analyseur de fonctions de transfert Solartron 1250 (10 bits, 4096 points), couplée à un potentiostat EI 1286.

## II.1.2. Impédance électrochimique

### II.1.2.1. Principe et définitions

Cette méthode consiste à séparer selon leurs constantes de temps divers processus intervenant à l'interface électrochimique. Le principe de la mesure d'impédance revient à analyser la réponse d'un système électrochimique à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement  $(E_0, I_0)$ , comme schématisé sur la Figure 5.

La condition d'excitation du système par un signal de petite amplitude est rendue nécessaire pour réaliser la mesure de la réponse dans des conditions quasi linéaires. En effet, le comportement d'un système électrochimique peut être entièrement caractérisé de manière linéaire s'il est possible de connaître sa caractéristique différentielle en chaque point de la courbe courant-tension.

En utilisant la notation des nombres complexes, considérons le système soumis à une perturbation temporelle :

$$X(t) = |X| \exp(j\omega t) \quad (9)$$

où  $j$  est le nombre imaginaire tel que  $j^2 = -1$  et  $\omega$  la pulsation.

Il est alors possible de mesurer une réponse du système à cette excitation :

$$Y(t) = |Y| \exp j(\omega t + \varphi) \quad (10)$$

où  $\varphi$  est le déphasage de la réponse sur la perturbation.

On peut dans ces conditions, définir une fonction de transfert égale au rapport du signal imposé en entrée et du signal mesuré en sortie :

$$H(\omega) = \frac{Y(\omega)}{X(\omega)} \quad (11)$$

$$\text{En notation polaire : } H(\omega) = |H(\omega)| \exp (j\varphi(\omega)) \quad (12)$$

avec  $|H(\omega)| = \frac{|Y(\omega)|}{|X(\omega)|}$  module de la fonction de transfert,  $\varphi(\omega)$  la phase dépendant de  $\omega$  la pulsation.

$$\text{En notation cartésienne : } H(\omega) = \text{Re}(H) + j \text{Im}(H) \quad (13)$$

$$\text{avec } \begin{cases} \text{Re}(H) = |H(\omega)| \cos (\varphi) \\ \text{Im}(H) = |H(\omega)| \sin (\varphi) \end{cases} \quad (14)$$

Dans le cas particulier de l'impédance, les deux signaux étudiés sont la tension et le courant, et la fonction de transfert mesurée,  $Z(\omega)$ , correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence.

Deux représentations graphiques des fonctions de transfert sont couramment utilisées :

- Plan de Nyquist :  $(-\text{Im}(H) ; \text{Re}(H))$

où  $\text{Im}(H)$  et  $\text{Re}(H)$  sont respectivement la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction de transfert  $H(\omega)$ .

- Plan de Bode, où sont représentés le logarithme du module de l'impédance ainsi que la phase en fonction du logarithme de la fréquence.

Le module étant défini par :

$$|H(\omega)| = \sqrt{\text{Re}(H)^2 + \text{Im}(H)^2} \quad (15)$$

La phase étant définie par :

$$\varphi = \text{arctg} \frac{\text{Im}(H)}{\text{Re}(H)} \quad (16)$$



D'une manière générale, à l'interface électrode/électrolyte, il existe deux voies parallèles de passage du courant :

- une partie du courant provient de la variation de la charge emmagasinée dans la double couche interfaciale qui produira le courant capacitif  $I_C$ .
- l'autre partie  $I_F$  vient de la réaction faradique proprement dite, accompagnant le transfert des électrons à travers l'interface.

A ces deux courants correspondent deux impédances, respectivement  $Z_C = \frac{-j}{C_d \omega}$  ( $C_d$  : capacité de double couche), et  $Z_F$ , l'impédance faradique.

Il faut rajouter en série à ces impédances la résistance  $R_\Omega$  de la demi-cellule conduisant au schéma électrique équivalent de la cellule, représenté sur la Figure 6. L'impédance totale s'écrit donc :

$$Z_T = R_\Omega + \frac{Z_F}{1 + j \omega C_d Z_F} \quad (17)$$

En très haute fréquence ( $f \rightarrow +\infty$ ), la valeur de l'impédance totale correspond donc uniquement à la valeur de la résistance de la demi-cellule  $R_\Omega$ .

#### II.1.2.2. Expression de l'impédance faradique

Il n'existe pas de formulation générale de l'impédance faradique. Sa modélisation repose sur l'intégration des équations décrivant les variations spatio-temporelles du potentiel, des concentrations et éventuellement d'autres quantités intervenant à l'interface. La structure du calcul pour des cinétiques d'adsorption-transfert éventuellement couplées à la diffusion a été élaborée et appliquée à de nombreuses situations au cours des vingt dernières années. Dans le cas général, le courant faradique est fonction du potentiel  $E$ , des concentrations en espèces redox  $C_j$ , des taux de recouvrement d'espèce adsorbée  $\theta_k$  :  $I = I_F(E, C_j, \theta_k)$ , en considérant les autres contraintes du système comme constantes :  $T, P, \dots$

Dans les conditions de quasi-linéarité de la réponse du système, le développement de Taylor du courant peut être limité au premier ordre et s'écrit formellement :

$$\Delta I_F = \Delta E \left( \frac{\partial I_F}{\partial E} \right)_{C_j} + \sum_j \Delta C_j \left( \frac{\partial I_F}{\partial C_j} \right)_{E, C_{k \neq j}, \theta_k} + \sum_k \Delta \theta_k \left( \frac{\partial I_F}{\partial \theta_k} \right)_{E, C_j, \theta_{l \neq k}} \quad (18)$$

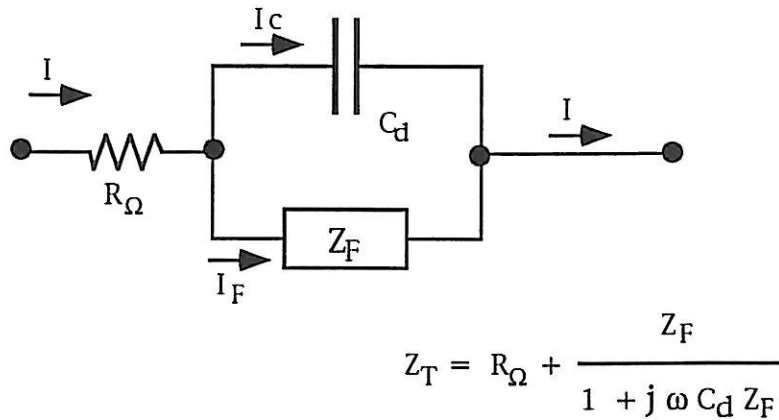


Figure 6 : Schéma électrique équivalent d'une cellule électrochimique (Schéma de Randles)

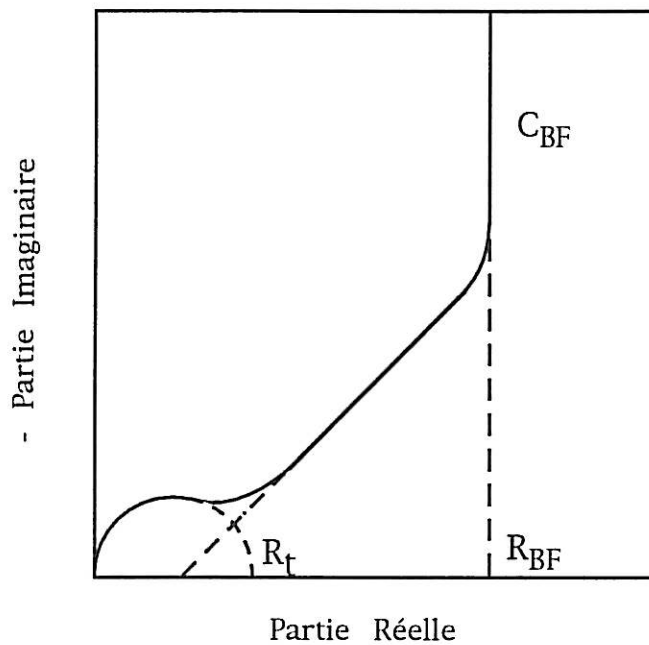


Figure 7 : Diagramme d'impédance schématique d'un matériau à stockage volumique de charge. Contrôle cinétique mixte par transfert et transport

Comme les systèmes électrochimiques ne sont pas linéaires, si l'on s'éloigne du régime quasi-linéaire, les termes d'ordre supérieur à 1 doivent être pris en compte. Ainsi, le terme du second ordre introduit une composante continue, appelée redressement faradique.

La prise en compte d'une dimension normale à la surface de l'électrode (gradient de concentration ou de potentiel) conduit généralement à l'existence de lois de distribution de l'impédance (variation non rationnelle avec la fréquence).

Ces modèles d'impédance ont fait plus récemment l'objet d'un intérêt particulier dans le cas d'une électrode présentant un fonctionnement en volume, qu'il s'agisse d'un milieu poreux baigné par l'électrolyte ou d'un matériau à conduction mixte. Par fonctionnement en volume, il faut entendre toute interface distribuée dans un espace de dimension supérieure à deux. Tout élément situé dans la zone interfaciale est alors le siège à la fois de processus de transport et de transfert de charge.

D'une manière générale, en ce qui concerne les matériaux à insertion de charge, qu'il s'agisse d'intercalation ou de système redox, le diagramme d'impédance (Figure 7) est purement capacitif dans le domaine des basses fréquences, capacité directement reliée à la quantité d'espèces redox présentes dans le film :

$$Q_{\text{matériau}} = \int_{-\infty}^{+\infty} C \, dE \quad (19)$$

Ces systèmes présentent donc un courant stationnaire nul, la composition interne de l'électrode s'équilibrant avec le potentiel qui lui est appliqué extérieurement. Les calculs existants montrent que tous les termes limitatifs du processus de charge vont se trouver en série du point de vue électrique avec cette capacité basse fréquence. Ainsi, cette limitation peut être due à l'étape de transfert de charge et se manifestera par une boucle capacitive sur le spectre d'impédance en représentation de Nyquist. Une limitation de l'insertion des porteurs de charges en surface [68] ou par une réaction chimique [69] par exemple peut donner lieu à une deuxième boucle capacitive à plus basse fréquence. La limitation peut être due aussi à la diffusion des porteurs de charge dans le solide [70] qui se manifestera par une droite à 45° dans le plan de Nyquist, du type impédance de Warburg. Ce

type d'impédance peut être également observé dans le cas d'une distribution de potentiel dans le film [71,72] et donnera lieu à une impédance avec une pente égale à  $45^\circ$  si le comportement de l'électrode est purement capacitif en basse fréquence. Nous verrons comment le comportement des films minces d'hydroxyde de nickel se situe par rapport à ces situations répertoriées dans la littérature.

#### II.1.2.3. Mesures en mode de régulation potentiostatique

Les particularités du comportement électrochimique de l'électrode positive, constituée d'un matériau solide en couche mince à propriétés redox, conduisent à distinguer de manière plus radicale qu'habituellement le domaine d'application des modes potentiostatique et galvanostatique.

La mesure est réalisée à un point de fonctionnement du système ( $E_0, I_0$ ) à l'état stationnaire et nous renseignera donc sur les paramètres du système à ce potentiel. A l'état stationnaire, à l'intérieur de la plage de fonctionnement normal de l'électrode comme nous venons de le signaler, le courant est pratiquement nul, et correspond donc à la situation où l'électrode se trouve en circuit ouvert pour le même état de charge.

Le schéma connectique expérimental est décrit sur la Figure 8. L'analyseur de fonction de transfert (AFT) (Schlumberger Solartron FRA 1250-1254) superpose une perturbation sinusoïdale de tension de faible amplitude au potentiel du circuit régulé par le potentiostat (Solartron Schlumberger EI 1286, Sotelem P.G stat). Après amplification et filtrage par des filtres passe-bas, les signaux  $\Delta V$  et  $\Delta I$  corrigés de leurs composantes continues sont analysés par le corrélateur de l'AFT. L'analyseur numérique utilise un principe de détection synchrone et calcule directement la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction de transfert. La qualité des signaux est contrôlée par un oscilloscope. Le balayage du domaine de fréquence et le pilotage du potentiostat ont été réalisés sur un ordinateur Sord M68, ou sur un IBM modèle 8570, grâce à des logiciels développés par nos soins. Les diagrammes d'impédances sont alors stockés sur disquette, exploités et imprimés ultérieurement.

#### II.1.2.4. Mesures en mode de régulation galvanostatique

Le courant stationnaire étant en pratique nul, ce mode de régulation a été utilisé exclusivement sur un système non stationnaire, c'est-à-dire directement

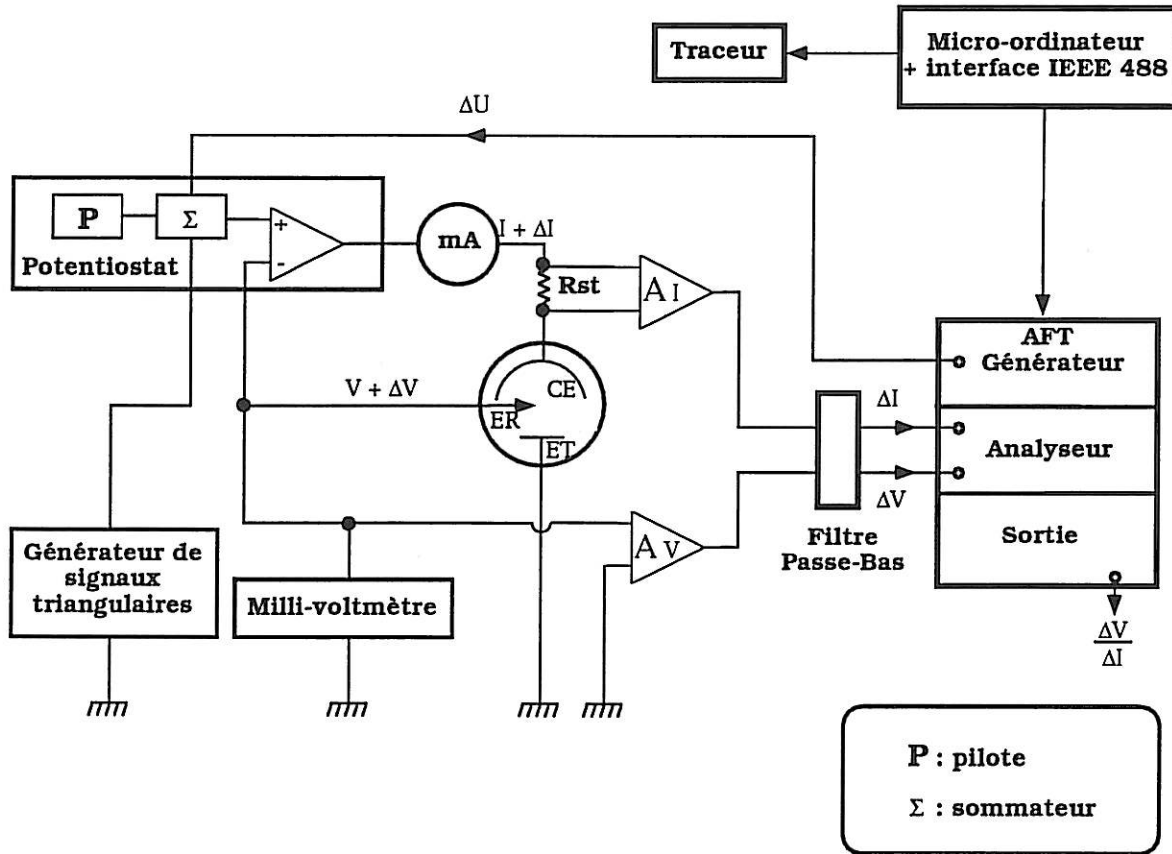


Figure 8 : Dispositif expérimental de mesure de l'impédance en mode potentiostatique

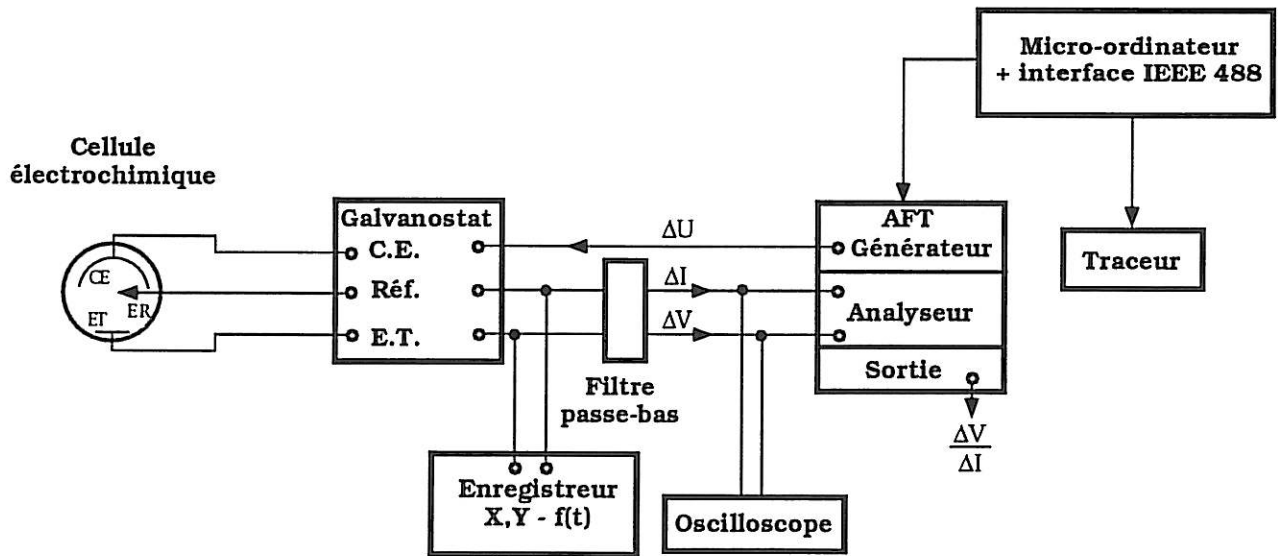


Figure 9 : Dispositif expérimental de mesure de l'impédance en mode galvanostatique

lors d'un cycle de charge ou de décharge, pour avoir accès aux paramètres du système sous régime de débit imposé et non plus à courant nul dans le cas d'une régulation en mode potentiostatique.

Ces conditions expérimentales restreignent le domaine des fréquences mesurées, en interdisant les mesures dans le domaine des basses fréquences ( $f < 1$  Hz) et impliquent de réaliser une évaluation de l'erreur sur la mesure due à la dérive du potentiel (III.3.3.1).

Pour effectuer la mesure d'impédance en mode galvanostatique (Figure 9), on superpose au courant  $I_0$  une perturbation sinusoïdale de courant de faible amplitude, et de la même manière que précédemment, les signaux  $\Delta V$  et  $\Delta I$ , privés de leurs composantes continues, amplifiés et filtrés, sont analysés par le corrélateur de l'AFT.

### II.1.3. Réponse à des échelons de potentiels

Cette technique permet de faire le lien entre les réponses obtenues en spectroscopie d'impédance et les résultats obtenus en voltampérométrie (Figure 10). En effet, la suite d'échelons discrets de potentiels peut d'un côté être considérée comme un balayage de potentiel lorsque la hauteur de l'échelon de potentiel devient très petite. D'un autre côté, la réponse à chaque échelon peut être comparée à ce potentiel, à l'aide de la transformée de Fourier, à l'impédance du système déterminée par analyse de sa fonction de transfert.

De plus, les réponses mesurées peuvent être le courant, mais aussi les variations de masse du système étudiées à l'aide de la microbalance à quartz. Le dispositif expérimental (Figure 11) comprend un potentiostat (Schlumberger Solartron EI 1286) permettant de générer cette rampe d'échelons d'amplitude 10 à 50 mV. Les réponses temporelles en courant et en masse sont enregistrées sous forme numérique sur un magnétophone DAT (Digital Audio Tape) à entrée analogique (Biologic DTR1200), filtrées numériquement à une fréquence de 100 Hz sur un mini ordinateur Masscomp 6000, et enregistrées sur disquettes (Format MS DOS) pour être retraitées par la suite.

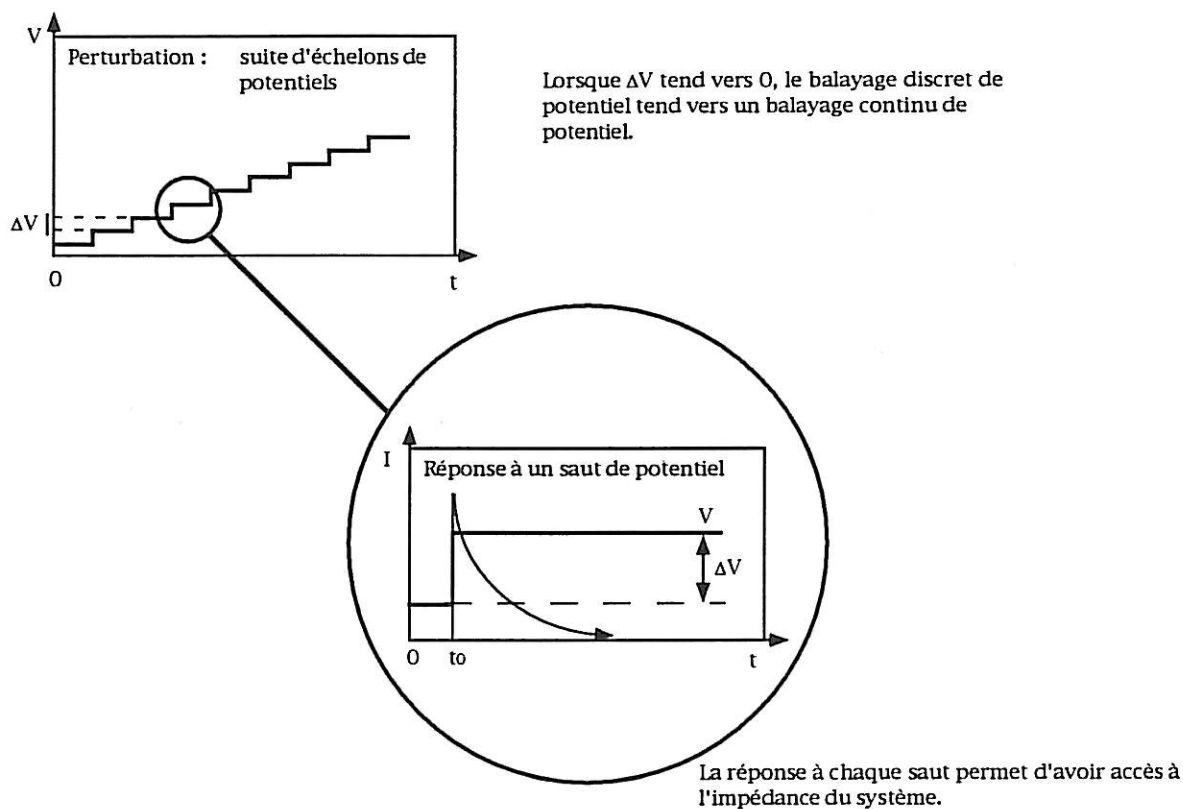


Figure 10 : Réponses à une suite d'échelons de potentiels

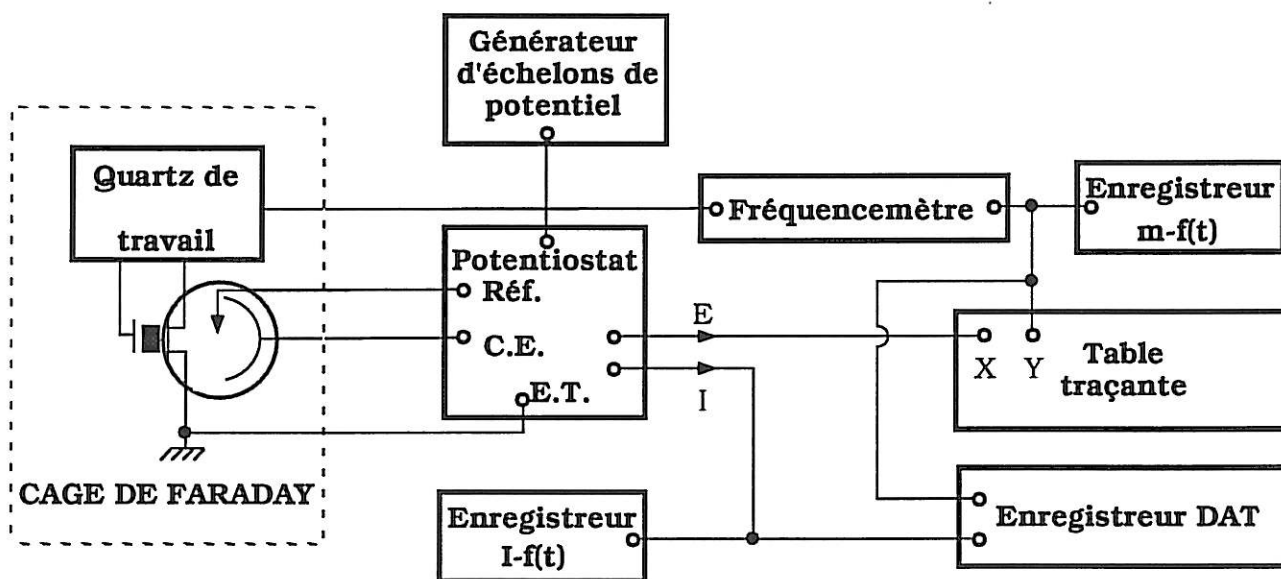


Figure 11 : Dispositif expérimental utilisé lors de l'enregistrement des réponses (masse, courant) à une suite d'échelons de potentiel.

## II.1.4. Microbalance à quartz

### II.1.4.1. Régime stationnaire

Le principe de cette technique consiste à mesurer in-situ une variation de masse à partir de la variation de la fréquence de résonance d'un oscillateur à quartz.

La sensibilité de la microbalance à quartz (quelques nanogrammes par centimètre carré) permet de suivre les changements de masse se produisant à une interface solide-gaz ou solide-liquide [73] et de quantifier des phénomènes d'adsorption de l'ordre d'une couche monomoléculaire. Dans le domaine de l'électrochimie, il est ainsi possible d'étudier les systèmes déposés en couches minces, la formation de dépôts électrolytiques, les phénomènes de corrosion...

Le quartz, représenté sur la Figure 12, est formé d'une lame de quartz de coupe Y-AT, 35°15', vibrant en mode de cisaillement d'épaisseur à la fréquence de résonance de 6 MHz. Bien que les coupes AT et BT puissent être utilisées pour les mesures de masse, les quartz AT sont souvent préférés du fait de leur très faible sensibilité à la variation de température, alors que la variation de fréquence en fonction de la température est parabolique pour une coupe BT.

Sur chaque face de la lame de quartz est déposée une électrode d'or d'épaisseur 0,1  $\mu\text{m}$  et de surface 0,2  $\text{cm}^2$ , par évaporation sous vide. Ces électrodes d'or sont déposées sur un dépôt primaire de chrome, pour améliorer leur adhérence.

Ces deux électrodes ont pour but d'une part de permettre au circuit oscillateur, basé sur une configuration de Miller [74], de maintenir l'oscillation du quartz à sa fréquence de résonance. D'autre part, l'électrode en contact avec le liquide est reliée au potentiostat, et joue le rôle d'électrode de travail dans un montage classique à trois électrodes. Le quartz est monté dans un porte-électrode (Figure 13) réalisé au laboratoire, selon un schéma décrit par Stöckel et Schumacher [75], incluant désormais le circuit oscillateur. L'étanchéité de la cellule est assurée par des joints en silicone pour éviter toute entrée accidentelle de l'électrolyte.

La variation de fréquence est directement proportionnelle à la masse déposée sur l'électrode et peut être estimée, selon l'équation décrite par



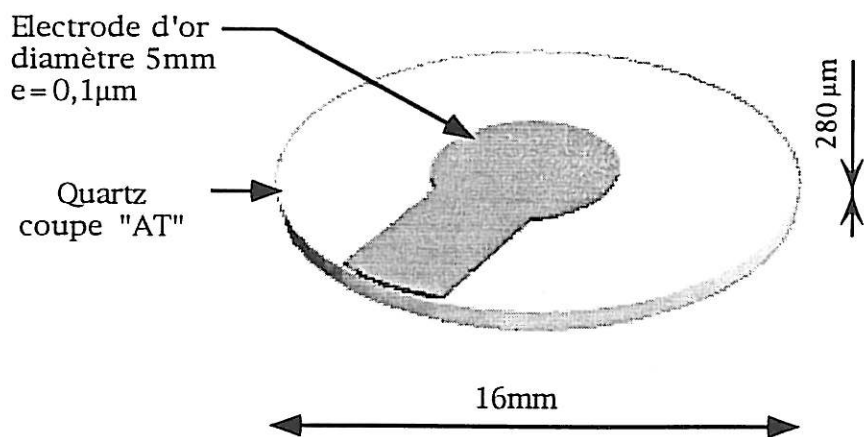


Figure 12 : Vue en perspective d'un quartz pour la microbalance à quartz

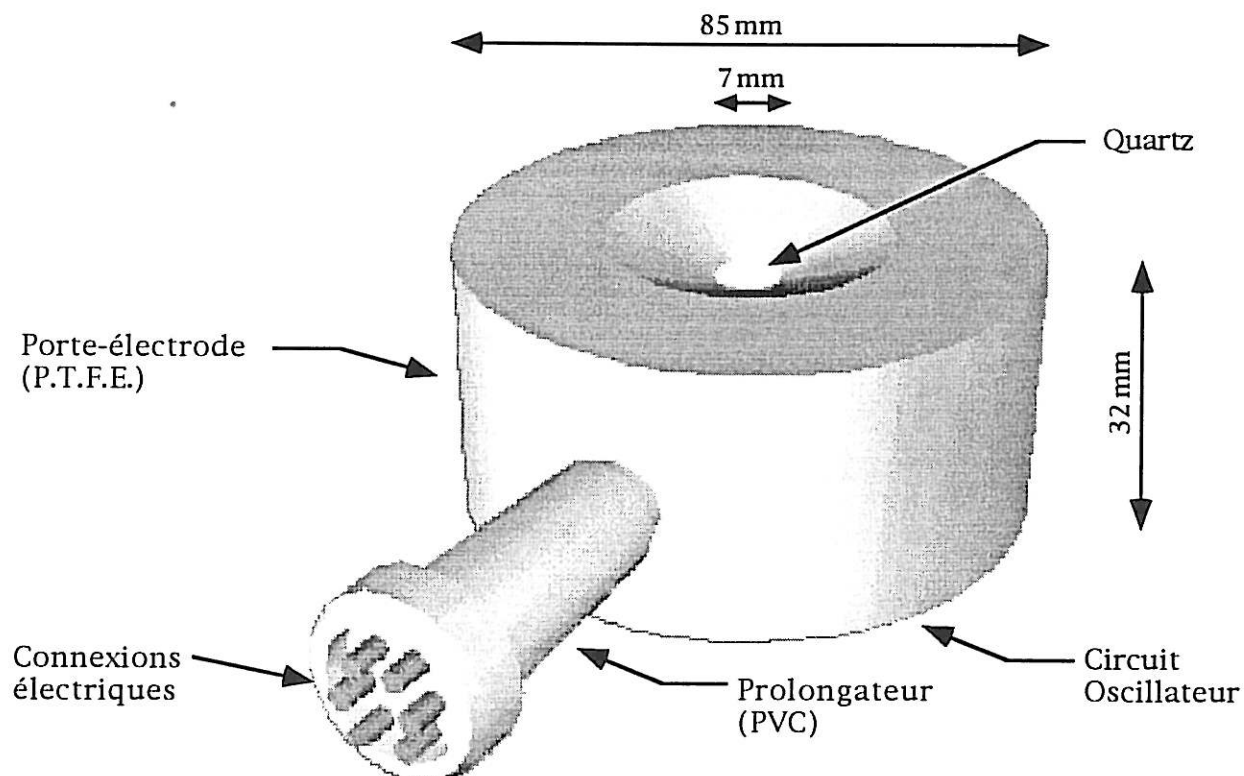


Figure 13 : Porte-électrode de la microbalance à quartz

Sauerbrey [76,77], si elle reste inférieure à quelques pourcents de la fréquence de résonance :

$$\Delta f = - \left( \frac{2f_0^2}{S\sqrt{\mu\rho}} \right) \Delta m = - k\Delta m \quad (20)$$

où :  $\Delta f$  (Hz), variation de fréquence

$S$  (cm<sup>2</sup>), surface "active" du quartz égale à la surface commune aux deux électrodes par projection

$\rho$  (g/cm<sup>3</sup>), densité du quartz,  $\rho = 2,648$  g/cm<sup>3</sup>

$\mu$  (g/(s<sup>2</sup>.cm)), module de cisaillement,  $\mu = 2,947 \times 10^{11}$  g.s<sup>-2</sup>.cm<sup>-1</sup>

$f_0$  (Hz), fréquence de résonance du quartz

$\Delta m$  (g), variation de masse

Le coefficient  $k$  diffère expérimentalement du coefficient théorique [78] ( $k = 8.15 \times 10^7$ /Hz.g<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>) du fait de la géométrie des électrodes et de leur taille. Expérimentalement nous avons trouvé :  $k = 5,2 \times 10^7$ /Hz.g<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup> par étalonnage à l'aide d'un dépôt électrolytique d'argent.

Le dispositif expérimental décrit sur la Figure 14 comprend donc un potentiostat ou un galvanostat (Sotalem P.G stat) relié à l'électrode de quartz en contact avec le milieu électrolytique, un fréquencemètre (Schlumberger Enertec 2721) possédant une sortie analogique qui permettra l'enregistrement des variations  $m = f(t)$  (enregistreur Linseis L6512) ou  $m = f(E)$  (voltamassogramme).

#### II.1.4.2. Microbalance à quartz en régime sinusoïdal : transmittance électrogravimétrique

Le concept sous-tendant cette technique provient de l'extension de la mesure d'impédance classique d'un système électrochimique, à la mesure de réponses du système autre que le courant, à une perturbation de potentiel de faible amplitude.

Le principe de la mesure consiste ici à exciter le système électrochimique par une faible perturbation de potentiel et de mesurer simultanément au courant, la réponse gravimétrique en sortie [69], c'est-à-dire la masse enlevée ou déposée. Il est alors possible d'obtenir des informations sur les relaxations de masse à l'interface électrode-électrolyte et de suivre l'évolution des flux de matières selon la fréquence.

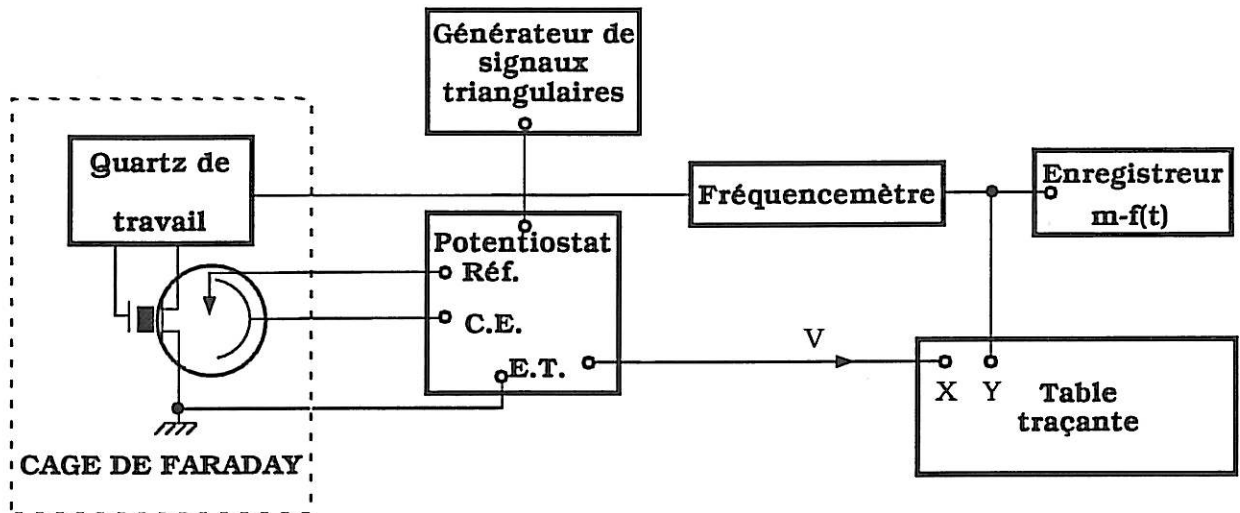


Figure 14 : Dispositif expérimental de la microbalance à quartz

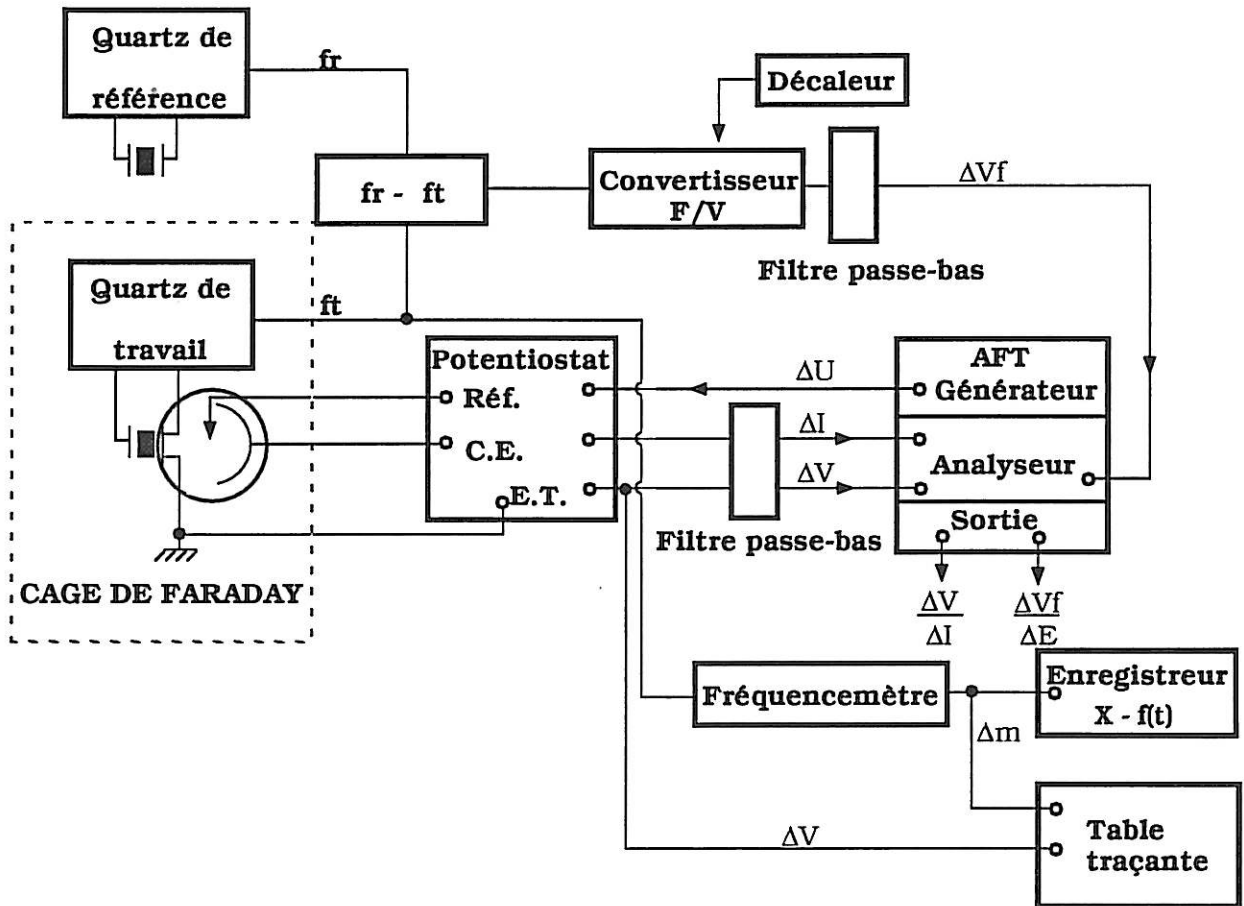


Figure 15 : Dispositif expérimental de la microbalance à quartz en régime sinusoïdal

Le dispositif expérimental, décrit sur la Figure 15, comprend un potentiostat (Sotalem P.G stat) imposant le potentiel du système entre une des électrodes du quartz et une électrode de référence. Un analyseur de fonctions de transfert (Schlumberger Solartron FRA 1254) superpose une perturbation de potentiel de faible amplitude. La fréquence du quartz est soustraite de celle d'un quartz de référence et ses variations converties en tension. Pour ce faire, nous utilisons un convertisseur Fréquence-Tension de sensibilité  $10^4$  Hz/g, de bande passante ( $10^{-4}$ ,  $5 \times 10^2$  Hz), et de domaine de fréquence (0 - 100kHz). Ce signal ainsi que le signal du courant, séparés de leurs composantes continues et filtrés, sont alors analysés par le corrélateur de l'AFT.

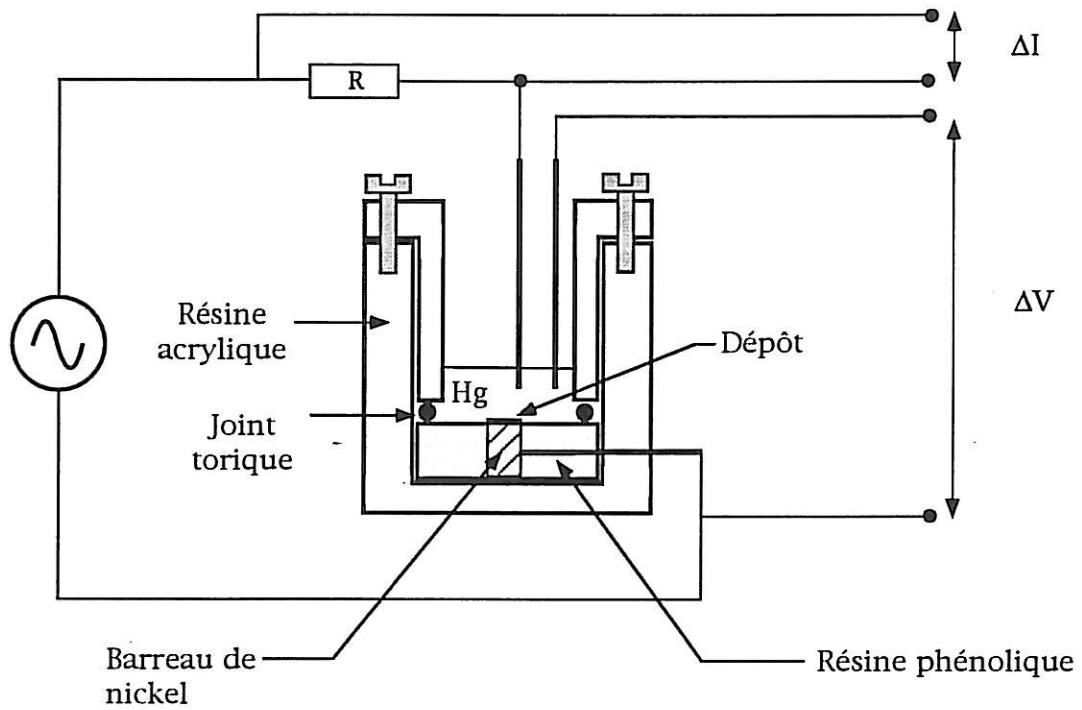
La mesure simultanée de l'impédance du système et de la fonction de transfert électrogravimétrique permet d'avoir accès à de nouvelles informations cinétiques sur le processus électrochimique, et d'envisager l'identification des intermédiaires réactionnels par le biais de leur poids moléculaire.

Ce principe se situe dans le cadre de l'analyse de fonctions de transfert multiples, développé au laboratoire depuis quelques années, méthode déjà utilisée dans le cas de l'étude de films électrochromiques de polyaniline [79], d'oxyde anodique de nickel [80], d'oxyde de tungstène [81], etc... Il peut être élargi de la même manière à la mesure de la réponse d'autres paramètres physiques du système [82] à une perturbation du potentiel, comme la transmission optique d'une couche électrochromique [69] (transmittance électro-optique), ou la fonction de transfert électrocoulométrique [83]...

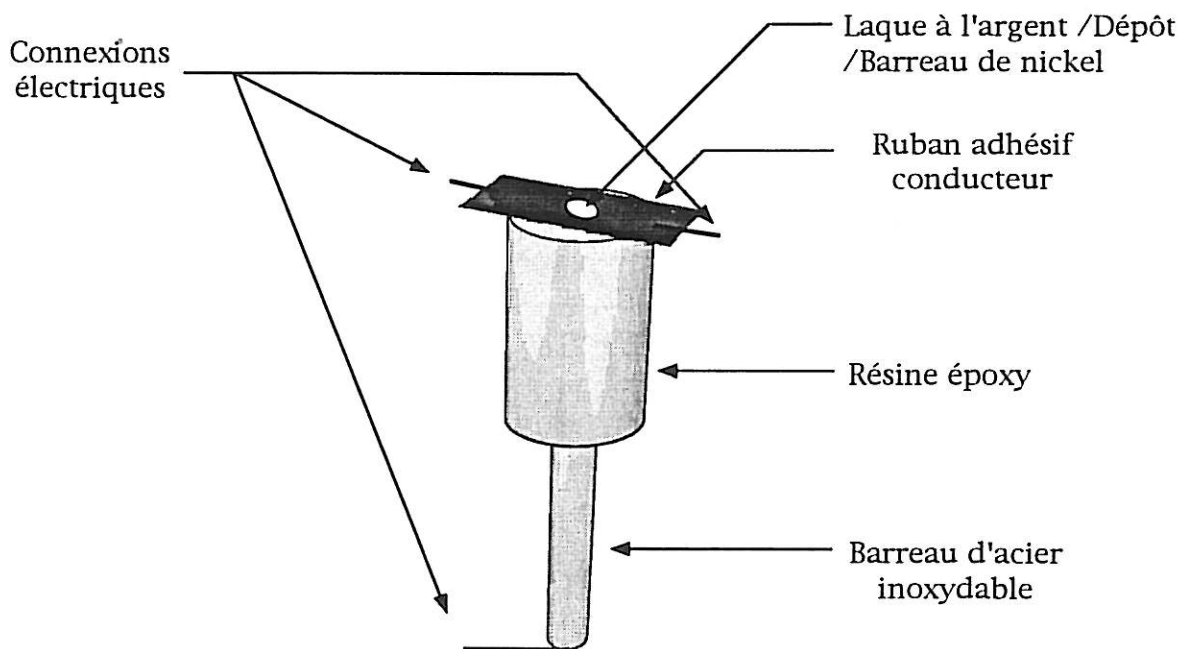
### II.1.5. Mesure de conductivité électronique

Cette mesure réalisée en dehors du milieu électrolytique (*ex-situ*), permet d'avoir accès à la conductivité du matériau indépendamment de celle mesurée en phase électrolytique. Cette mesure est particulièrement intéressante dans le cas de couches à conduction mixte comme l'hydroxyde de nickel. Il est alors possible de séparer et de quantifier la conduction électronique et la conduction ionique.

La méthode utilisée est basée sur la "méthode des 4 points" [84], et consiste à soumettre l'échantillon à une perturbation sinusoïdale de potentiel, et d'observer les réponses en tension et courant du système en absence d'électrolyte. La mesure de la réponse en courant est obtenue à l'aide d'une résistance rajoutée en série dans le circuit, dont la valeur est adaptée à la résistance électronique du matériau. Dans le cas des couches minces d'hydroxyde de nickel d'épaisseur de l'ordre du



a) Dispositif expérimental (contact par une nappe de mercure)



b) Contact par un ruban adhésif conducteur

**Figure 16 :** Dispositifs expérimentaux de mesure de la conductivité électronique de couches minces : a) Contact par une nappe de mercure  
b) Contact par un ruban adhésif conducteur

micromètre, le problème consiste à obtenir un bon contact électrique avec le dépôt. Nous avons donc utilisé pour ce faire deux types de cellules représentées sur la Figure 16.

Pour la première, le contact électrique est réalisé par une nappe de mercure au-dessus de l'échantillon. Cette méthode possède l'avantage d'être rapide à mettre en oeuvre et surtout d'être non destructive. Cependant, le mercure peut interagir avec les couches oxydées, et modifier rapidement les propriétés électroniques des couches. Enfin les films doivent posséder un parfait état de surface, puisqu'un simple défaut peut créer un court-circuit entre la nappe de mercure et l'électrode métallique, rendant toute mesure impossible.

Nous avons donc utilisé également une deuxième cellule (Figure 16b), où le contact électrique est réalisé à l'aide d'un ruban adhésif métallique conducteur (3M Electrical Tape) et de la laque à l'argent (Agar Scientific) assurant le contact électrique entre la couche du matériau à étudier et le ruban conducteur. Cette méthode est fiable mais possède le défaut d'être destructive.

Expérimentalement, les échantillons sont pré-polarisés en milieu alcalin dans une cellule électrochimique à un potentiel imposé par un potentiostat (Schlumberger Solartron EI 1286). Après polarisation, les échantillons sont lavés, séchés, et introduits dans la cellule de mesure de conductivité.

Le signal de perturbation sinusoïdale est envoyé par un analyseur de fonctions de transfert (Schlumberger Solartron FRA 1254) et les signaux  $\Delta V$  et  $\Delta I$  prélevés dans le circuit sont analysés par le corrélateur.

## **II.2. Conditions expérimentales**

### **II.2.1. Etude de l'hydroxyde de nickel**

#### **II.2.1.1. Cellule électrochimique**

Les cellules utilisées sont des cellules à double paroi d'une contenance de 250 ml. Elles sont surmontées d'un couvercle en PVC permettant de positionner et de maintenir l'électrode de référence, la contre-électrode et l'électrode de travail.

#### II.2.1.2. Electrolytes

Les solutions de nitrate de nickel ( $10^{-1}M$ ) et d'hydroxyde de potassium ( $10^{-2} < C < 5M$ ) ont été préparées à partir de produits Merck de qualité Pro-analyse et d'eau bi-permutée obtenue par un système Aquadem.

#### II.2.1.3. Contre-électrode

Une grille de platine est utilisée comme contre-électrode. De plus, son positionnement autour de la paroi interne de la cellule électrochimique permet d'obtenir des lignes de champ électrique également réparties en symétrie cylindrique. De ce fait, la résistance d'électrolyte se trouve localisée au voisinage de l'électrode et devient pratiquement indépendante de l'emplacement de l'électrode de référence. De plus, dans ces conditions expérimentales, il est possible de calculer la résistance d'électrolyte théorique [85] et de pouvoir ensuite en localiser la valeur sur les diagrammes d'impédances mesurés. Cette valeur est particulièrement intéressante dans le cas de couches minces possédant une conduction mixte, puisqu'il deviendra alors possible d'identifier la résistance du film ainsi que la résistance d'électrolyte en haute fréquence.

#### II.2.1.4. Electrode de référence

Les électrodes de référence utilisées sont des électrodes au calomel saturé (E.C.S.) ( $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$  saturé) de marque Tacussel. La jonction électrolytique entre l'électrolyte et l'électrode est une pastille de céramique poreuse. Pour éviter tout problème de dérive de potentiel, suite à la contamination dans des milieux basiques comme la potasse 5M, une allonge de protection remplie de chlorure de potassium saturé est ajoutée à l'électrode de référence. Cette solution est changée tous les jours.

#### II.2.1.5. Electrode de travail

La nature du substrat ainsi que sa pureté sont des paramètres importants à contrôler. Ainsi l'étude préliminaire du dépôt d'hydroxyde de nickel a été réalisée sur substrat de nickel, de platine et de carbone vitreux. Nous avons utilisé une section de barreau de nickel (Johnson Matthey, qualité Specpure), de platine (Johnson Matthey, qualité Specpure) et de carbone vitreux (Tokai).

a) *Préparation des électrodes*

Les électrodes sont constituées des sections droites des barreaux des matériaux, montées sur des tiges en acier inoxydable permettant la prise de contact électrique. La surface latérale des électrodes est protégée du contact de la solution électrolytique par une couche de peinture cataphorétique d'environ 15  $\mu\text{m}$ , selon un procédé décrit en Annexe 1. L'ensemble est ensuite moulé dans une résine époxyde (Buehler), puis après durcissement, usiné pour obtenir une électrode cylindrique.

b) *Polissage mécanique des électrodes*

Nous avons choisi de polir nos électrodes au papier métallographique 1200 (Lam Plan) pour améliorer l'accrochage des couches minces. En effet, la topologie de l'électrode est importante, et le polissage à la pâte diamant ou à l'alumine permet d'obtenir des surfaces très planes, mais qui n'autorisent pas une bonne adhérence des couches d'hydroxyde de nickel.

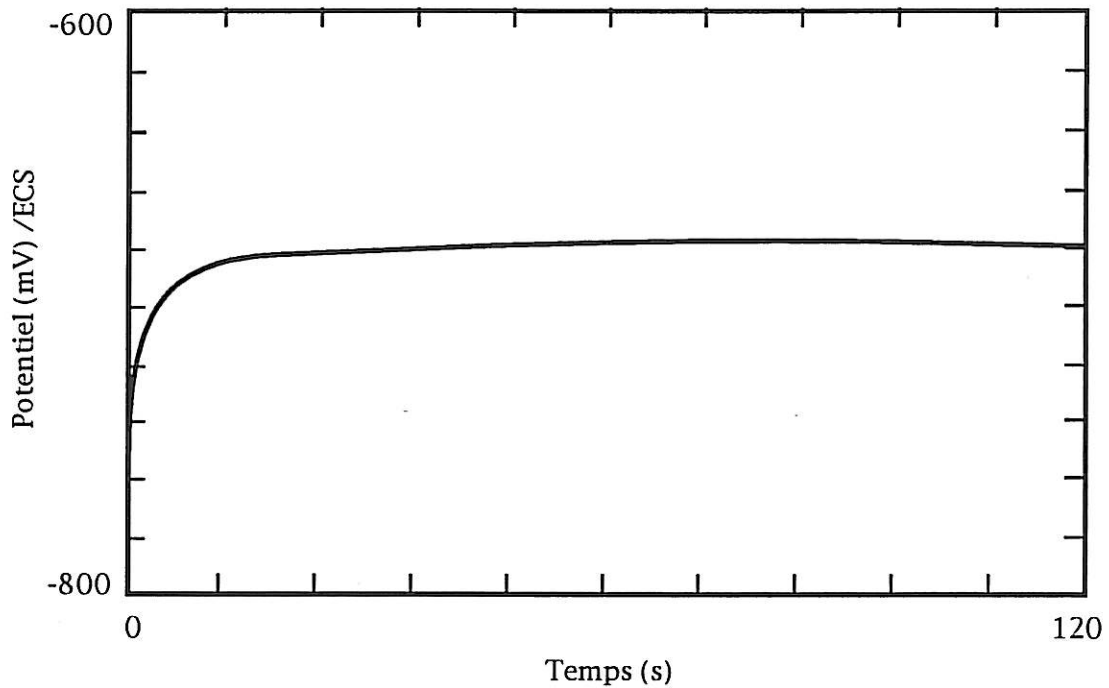
c) *Préparation des couches d'hydroxyde de nickel*

L'hydroxyde de nickel est obtenu à partir de l'électrolyse d'une solution de nitrate de nickel 0,1M, et une densité de courant comprise entre -0,5 et -2,5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  est imposée à la cellule. Pour des densités de courant trop faibles, le dépôt obtenu sur l'électrode est très inhomogène, voire inexistant. Au contraire, pour des densités de courant trop fortes, la vitesse de précipitation est trop importante, et l'électrode est recouverte d'un dépôt verdâtre caractéristique d'hydroxy-nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

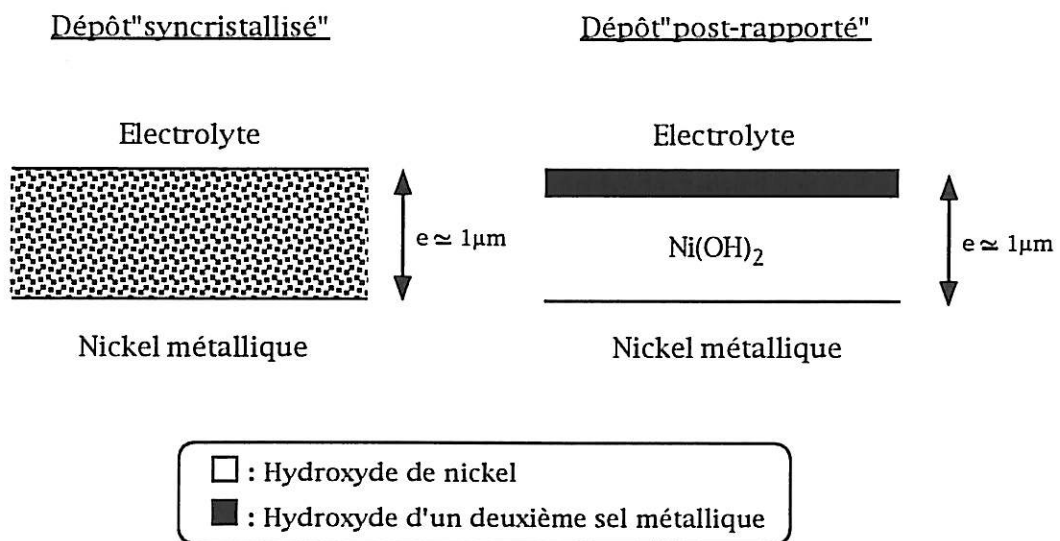
Le chronopotentiogramme observé lors d'un dépôt est représenté sur la Figure 17. Le potentiel de dépôt se stabilise au bout d'une dizaine de secondes et ne varie plus durant la suite de la formation du film. Il devient dans ces conditions un critère de contrôle du bon déroulement du processus ( $E_{\text{dépôt}} = -660\text{mV}/\text{ECS}$ ).

Le temps d'imposition du courant permet de contrôler l'épaisseur de dépôt. Après lavage à l'eau permutée et séchage à l'air comprimé, le dépôt est transféré dans une cellule contenant l'électrolyte permettant le cyclage de l'électrode, c'est-à-dire la potasse. La couche est alors cyclée entre les valeurs 0 et 0,3 V/ECS jusqu'à l'obtention d'un voltampérogramme stable.





**Figure 17 :** Chronopotentiogramme enregistré lors d'un dépôt d'hydroxyde de nickel dans une solution de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0,1M sur substrat nickel  $S = 0,2 \text{ cm}^2$ ,  $j = -2,5 \text{ mA/cm}^2$



**Figure 18 :** Représentation schématique de la structure d'un dépôt "syncristallisé" et d'un dépôt "post-rapporté"

## II.2.2. Etude des effets d'additifs

Les cations métalliques pris en compte dans ce travail sont le cobalt, le zinc, le cadmium et le magnésium. Les dépôts étudiés sont de deux types (Figure 18).

Le premier type de dépôt est un dépôt dit "syncrystallisé", où l'additif est introduit dans la solution de nitrate de nickel, et précipité au sein du dépôt d'hydroxyde de nickel.

Le deuxième type de dépôt, utilisé dans le cas de l'hydroxyde de cobalt, est dit "Post-rapporté". Il consiste à réaliser une première couche de dépôt d'hydroxyde de nickel sur laquelle est déposé en surface le dépôt du deuxième constituant. Dans tous les cas, les électrodes, les cellules, les électrodes de référence ou les contre-électrodes étaient du même type que celles décrites précédemment.

### II.2.2.1. Dépôts syncrystallisés

Les additifs, utilisés sous forme de sels de nitrate, sont mélangés au sein du bain de dépôt, dans la solution de nitrate de nickel, sous forme nitrate :  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  dans des proportions inférieures à 10%. La couche est déposée dans les mêmes conditions que précédemment ( $I = -2,5 \text{ mA/cm}^2$ ). Après lavage à l'eau permutée et séchage à l'air comprimé, le dépôt est transféré dans la cellule contenant la potasse 5M et cyclé jusqu'à l'obtention d'un voltampérogramme stable.

### II.2.2.2. Dépôts "Post-Rapportés"

Une sous-couche d'hydroxyde de nickel est réalisée sur un substrat de nickel dans les conditions décrites au paragraphe II.2.1.5. Le dépôt est alors transféré, sans séchage ni rinçage, dans une solution de nitrate de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  0,1M, où l'hydroxyde de cobalt est déposé à une densité de courant de  $-2,5 \text{ mA/cm}^2$ . Enfin, après lavage à l'eau permutée et séchage à l'air comprimé, le dépôt est cyclé dans une solution de potasse 5M jusqu'à l'obtention d'un voltampérogramme stable.

Il est à noter que ce protocole expérimental imposé pour obtenir des couches adhérentes sur le substrat ne permet pas d'obtenir une véritable couche "Post-Rapportée". En effet, il doit se former, du fait de la persistance de nitrate de

nickel dans le dépôt initial, une couche syncristallisée en limite de la couche d'hydroxyde de nickel et de la couche d'hydroxyde de cobalt.

## CHAPITRE III

ETUDE DE L'HYDROXYDE DE NICKEL  $\text{Ni(OH)}_2$

### III. ETUDE DE L'HYDROXYDE DE NICKEL Ni(OH)<sub>2</sub>

Nous allons présenter dans ce chapitre le comportement électrochimique de couches minces d'hydroxyde de nickel.

Nous avons tout d'abord analysé le processus de dépôt de Ni(OH)<sub>2</sub> sur une électrode de nickel à partir d'une solution de nitrate de nickel. Dans un deuxième temps, nous avons étudié le comportement de ces couches minces en milieu alcalin et notamment leur comportement voltampérométrique et gravimétrique. Ces résultats nous ont conduits à nous intéresser aux limitations cinétiques du processus redox en réalisant des mesures d'impédances électrochimiques. De plus, cette technique utilisée en milieu organique conducteur nous a permis d'étudier le film en l'absence de réactions faradiques et d'avoir accès à certaines caractéristiques de sa texture. Enfin, les résultats obtenus à l'aide de ces méthodes nous ont incités à étudier plus en détail l'effet de la résistance ohmique du film mince sur la réponse électrochimique.

#### III.1. Etude du mécanisme de dépôt de l'hydroxyde de nickel

##### III.1.1. Etude du dépôt par voltampérométrie cyclique

Le dépôt d'hydroxyde de nickel est réalisé par voie électrochimique dans une solution de nitrate de nickel. Deux mécanismes de formation du film sont proposés dans la littérature et dépendent des conditions de précipitation utilisées telles que la densité de courant, le pH de la solution, la concentration de la solution...

Le premier mécanisme consiste en une basification locale au niveau de l'interface électrode-électrolyte, due à l'électrolyse de l'eau, entraînant une précipitation d'hydroxyde de nickel sur l'électrode.

##### Basification



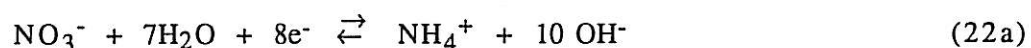
##### Précipitation chimique



Dans le cas de ce mécanisme, nous voyons qu'une mole d'électrons consommée pour produire une mole d'ions hydroxyle va provoquer la précipitation d'une demi-mole d'hydroxyde de nickel, avec l'hypothèse d'un rendement égal à 100%.

Le deuxième mécanisme consiste lui en une réduction des ions nitrate de l'électrolyte en ions hydroxyle au voisinage de l'électrode, puis de la même manière précipitation d'hydroxyde de nickel sur l'électrode.

#### Réduction des ions nitrate



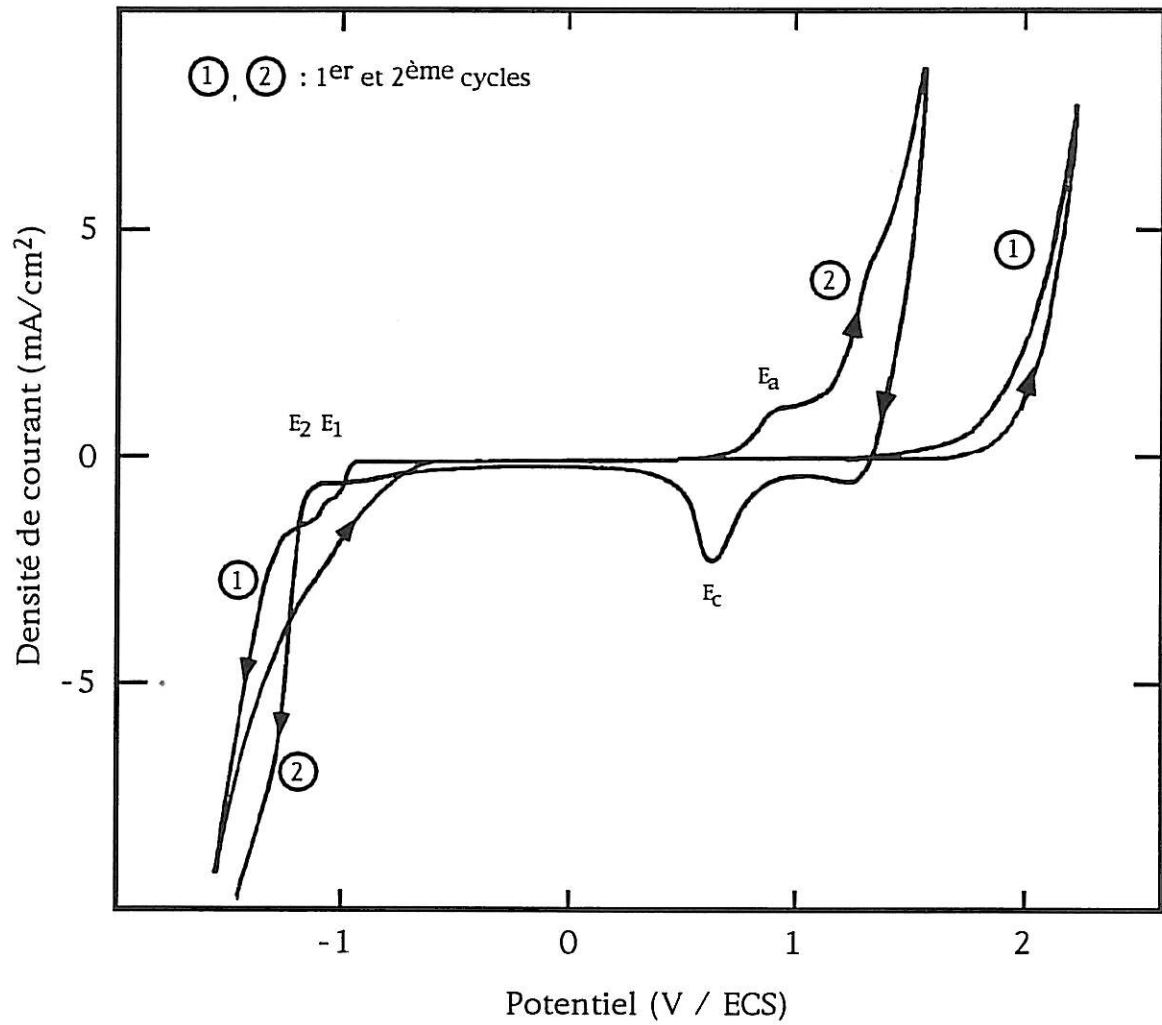
#### Précipitation chimique



Dans le cas de ce deuxième mécanisme, nous voyons qu'une mole d'électrons consommée pour réduire les ions nitrate en ions hydroxyle va provoquer la précipitation de 5/8 de mole d'hydroxyde de nickel, avec l'hypothèse d'un rendement égal à 100%.

Nos conditions expérimentales sont similaires à celles utilisées par de nombreux auteurs [12,86], aussi le mécanisme de formation du dépôt devrait consister en la réduction des ions nitrate. Pour vérifier ce postulat, nous avons essayé de réaliser un dépôt d'hydroxyde de nickel dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, mais en utilisant un autre sel de nickel NiSO<sub>4</sub>. L'anion sulfate n'est pas un anion réductible en ions hydroxyle, et aucun dépôt d'hydroxyde de nickel n'est observable dans ces conditions. Il se forme au contraire un dépôt de nickel métallique sur l'électrode. Pour rappel, cette solution est en effet comparable à celle utilisée industriellement pour réaliser des dépôts de nickel métallique (solution de Watts décrite dans l'annexe 2).

De plus, le calcul de la charge faradique intégrée à partir des voltampérogrammes comme nous le verrons plus loin (III.2.1), correspond à une valeur supérieure à une mole d'électrons consommée pour une demi-mole d'hydroxyde de nickel formée, ce qui permet d'accréditer et de confirmer l'hypothèse du dépôt réalisé selon le deuxième mécanisme.



**Figure 19 :** Voltampérogramme réalisé dans une solution de nitrate de nickel 0,1M sur substrat carbone vitreux,  $v = 100 \text{ mV/s}$ ,  $S = 0.2 \text{ cm}^2$

L'étude du dépôt a été réalisée par voltampérométrie cyclique dans une solution de nitrate de nickel 0,1M sur une électrode de carbone vitreux (CV) (Figure 19).

Seuls les deux premiers cycles de balayage sont représentés sur ce voltampérogramme pour en faciliter la compréhension. Le balayage débute à partir du potentiel 0V vers les potentiels anodiques et reste compris entre les valeurs -1,5V et 2,1V.

• Premier cycle : Lors du balayage  $0 \rightarrow +2,1V$ , aucun pic redox n'est observable sur le voltampérogramme jusqu'au mur d'oxydation de l'eau vers  $+2,0V/ECS$ .



Le balayage retour ( $+2,1V, -1,5V$ ) fait apparaître deux pics cathodiques successifs :  $E_1 = -1,02V$  ;  $E_2 = -1,18V$ . Ces deux pics correspondent à la transformation des ions nitrate en ions hydroxyle suivant la chaîne de réduction des ions nitrate [87] et sont situés sur le voltampérogramme juste avant le mur de réduction de l'eau vers  $-1,4V/ECS$ .



On peut noter la présence d'une hystérésis dans le domaine de réduction des ions nitrate, très probablement liée à la formation du dépôt d'hydroxyde de nickel sur l'électrode.

• Deuxième cycle : Lors du deuxième cycle, nous observons l'apparition d'un système redox aux potentiels de pics :  $E_a = 0,90V$  pour le tracé anodique et  $E_c = 0,68V$  pour le tracé cathodique.

Ce système redox correspond à la présence d'hydroxyde de nickel sur l'électrode déposé après la formation d'ions hydroxyle du côté cathodique.

On peut remarquer l'électrocatalyse de dégagement d'oxygène qui se produit désormais à un potentiel d'environ  $1,5V/ECS$  du fait du changement de nature du substrat. En effet, lors du premier cycle, l'électrode peut être considérée comme étant du type  $CV/Ni(NO_3)_2$  alors que dès la fin du balayage cathodique, l'électrode



est transformée en  $\text{CV/Ni(OH)}_2/\text{Ni(NO}_3)_2$ . Le deuxième cycle est aussi limité du côté anodique à  $+1,6\text{V/ECS}$  pour ne pas détruire la couche déposée lors du premier balayage.

Du côté des potentiels cathodiques, les pics de réduction des ions nitrate ne sont plus observables en deux étapes clairement marquées comme dans le cas du premier cycle. Il faut en effet remarquer que le mur de réduction de l'eau est déplacé d'environ  $150\text{mV}$  vers les potentiels anodiques, et que le substrat en contact avec la solution est désormais l'hydroxyde de nickel et non plus le carbone vitreux.

La formation du dépôt sur l'électrode est bien produite par le balayage dans le domaine des potentiels cathodiques. En effet, si le domaine de balayage de potentiel est réduit au domaine  $(-1,00\text{V}, 2,00\text{V})$ , aucune apparition de pic redox n'est observable sur l'électrode correspondant au système de l'hydroxyde de nickel.

L'évolution des charges intégrées sous les pics anodique et cathodique du voltampérogramme est représentée sur la Figure 20. Ces courbes font apparaître que le rapport des charges anodique et cathodique successive est égal à un, et que leur valeur absolue croît de manière discrète linéairement en fonction du nombre de cycles.

L'influence de la vitesse de balayage est représentée sur la Figure 21a. Il apparaît que la charge intégrée sous les pics anodique et cathodique est inversement proportionnelle à la vitesse de balayage du potentiel (Figure 21b). En effet, la quantité d'hydroxyde de nickel déposée à chaque cycle sur l'électrode est directement proportionnelle au temps durant lequel le potentiel imposé à l'électrode est inférieur à un potentiel critique correspondant au potentiel de réduction des ions nitrate.

Ce temps est égal à :

$$t = \frac{2|(E_c - E_f)|}{v} \quad (25)$$

où  $E_c$  : potentiel critique de dépôt

$E_f$  : potentiel de changement de sens du balayage

$v$  : vitesse de balayage

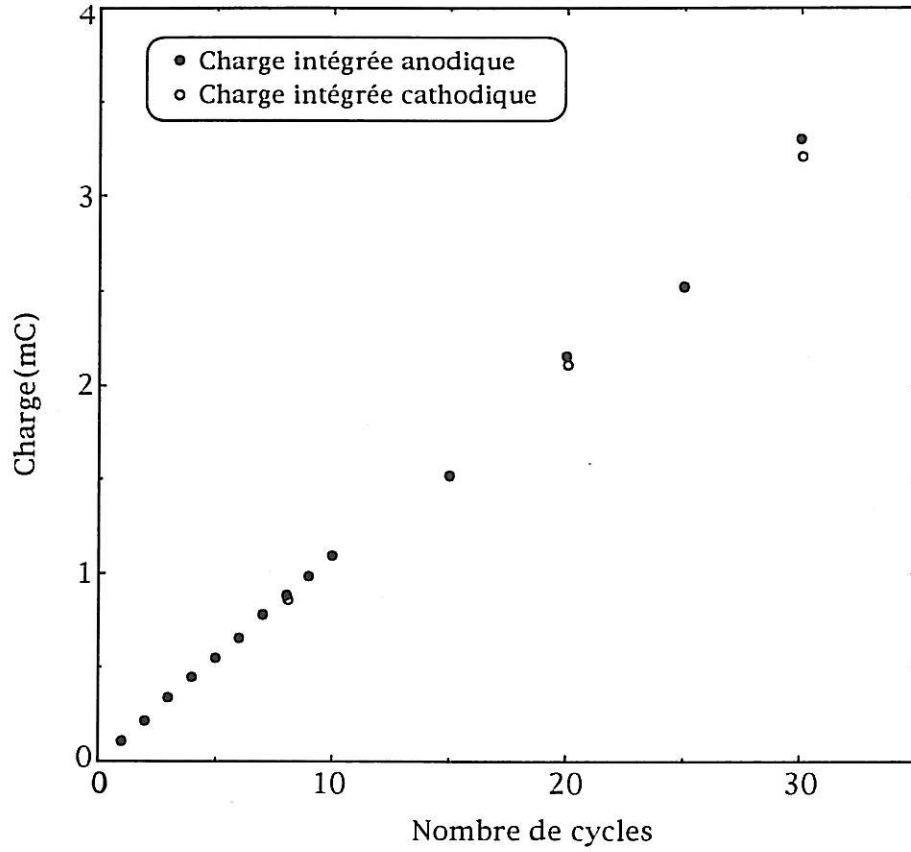


Figure 20 : Variation des charges intégrées sous les pics anodique et cathodique lors d'un dépôt d'hydroxyde de nickel,  $S = 0,2\text{cm}^2$ ,  $v = 100\text{mV/s}$

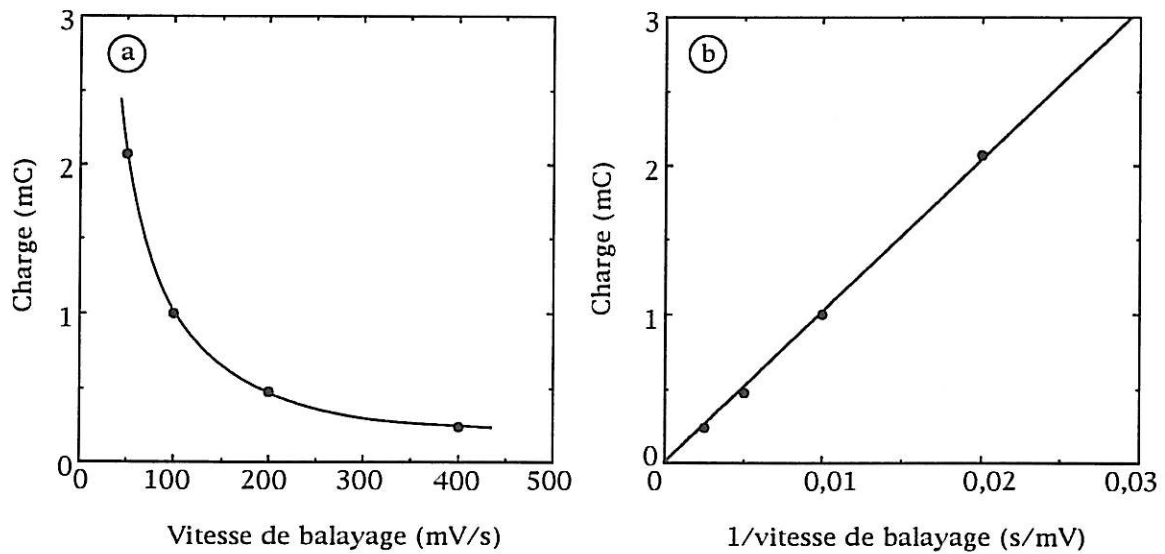


Figure 21 : Influence de la vitesse de balayage sur la quantité de  $\text{Ni(OH)}_2$  déposée. Variation de la charge intégrée au 5<sup>ème</sup> cycle en fonction de la vitesse de balayage (a) et de l'inverse de la vitesse de balayage (b),  $S = 0,2\text{cm}^2$

Cette méthode n'a toutefois pas été retenue pour réaliser les dépôts en couche mince. En effet, comme le montre le voltampérogramme sur la Figure 18, la réduction des ions nitrate se produit simultanément avec le dégagement d'hydrogène sur l'électrode, conduisant à un dépôt inhomogène. Nous avons donc utilisé la méthode décrite dans les conditions expérimentales et très répandue dans la littérature, consistant à réaliser le dépôt sous contrôle galvanostatique.

### III.1.2. Etude du processus de dépôt à l'aide de la microbalance à quartz

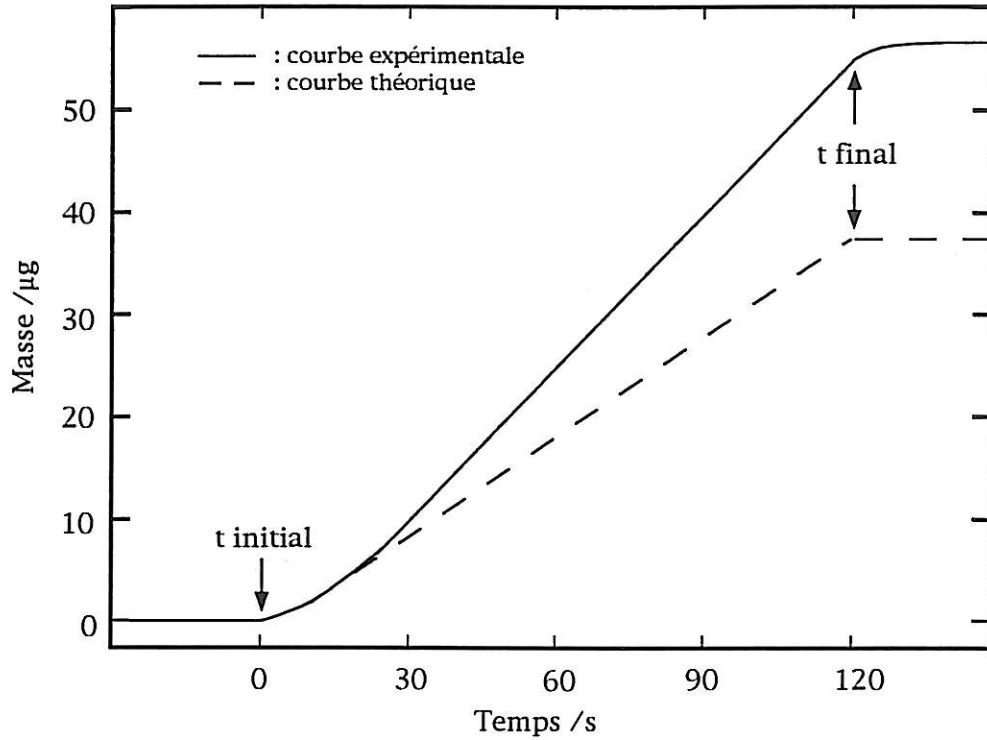
L'étude de la cinétique du dépôt d'hydroxyde de nickel a été réalisée à l'aide d'une microbalance à quartz en régime stationnaire. Les électrodes d'or du quartz sont recouvertes d'un dépôt de nickel métallique d'environ 1  $\mu\text{m}$  réalisé à l'aide d'une solution de Watts [88,89] décrite dans l'Annexe 2. L'électrode Au/Ni est alors dépolie au papier métallographique 1200 pour obtenir une meilleure adhésion du dépôt d'hydroxyde de nickel.

La variation de masse lors du dépôt électrochimique en fonction du temps est représentée sur la Figure 22. Il apparaît que le régime linéaire de croissance de dépôt n'est atteint qu'au bout de 30s, temps nécessaire pour obtenir une concentration stationnaire d'ions hydroxyle. De la même manière, à la fin du temps d'imposition du courant, le dépôt d'hydroxyde de nickel continue après l'ouverture du circuit, correspondant à l'épuisement de la couche d'ions  $\text{OH}^-$  formés au voisinage de l'électrode. En utilisant la loi de Faraday, il est possible de calculer, en accord avec le mécanisme 21, la masse théorique déposée.

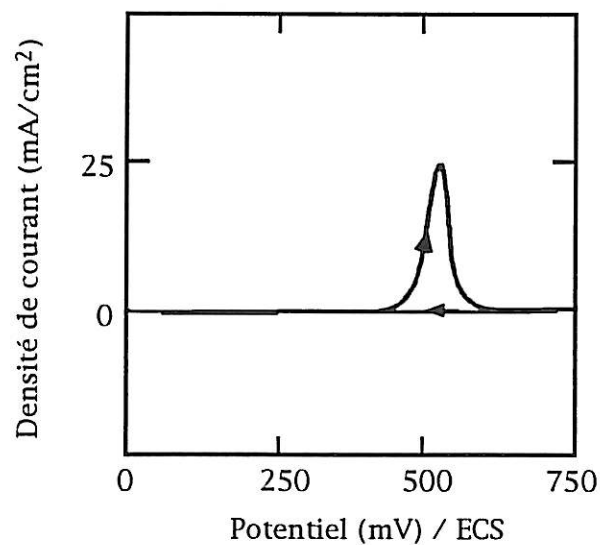
$$m = \frac{5}{8} \left( \frac{j t}{F} \right) M_{\text{Ni(OH)}_2} \quad (26)$$

- où
- m la masse théorique déposée par unité de surface ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )
  - j la densité du courant de dépôt ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
  - t le temps de formation du dépôt (s)
  - M la masse molaire de  $\text{Ni(OH)}_2$ , soit 92,7 g/mole

La masse moyenne déposée théorique par unité de temps est égale à 1,5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ . Expérimentalement, la masse moyenne déposée par unité de temps est de 2,36  $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ .



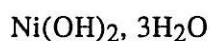
**Figure 22 :** Variation de masse lors d'un dépôt galvanostatique de  $\text{Ni(OH)}_2$  sur un quartz Au/Ni dans une solution de  $\text{Ni(NO}_3)_2$  0,1M,  $j = -2,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$



**Figure 23 :** Stabilité d'une couche d'hydroxyde de nickel sur substrat carbone vitreux. Voltampérogramme d'une couche déposée pendant 120 s à  $-2,5 \text{ mA/cm}^2$  dans  $\text{Ni(NO}_3)_2$  et cyclée dans  $\text{KOH } 5\text{M}$ ,  $v = 20 \text{ mV/s}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

En faisant l'hypothèse d'un rendement électrique de dépôt en  $\text{Ni(OH)}_2$  de 100%, le poids moléculaire du dépôt obtenu est de 146,1 g/mole, soit une masse supplémentaire de 53,4 g/mole par rapport à un dépôt de  $\text{Ni(OH)}_2$ .

Ce résultat est bien en accord avec le type de dépôt obtenu dans ces conditions expérimentales, c'est-à-dire l'hydroxyde de nickel  $\alpha$ . L'hydroxyde de nickel  $\alpha$  déposé électrochimiquement contient des molécules d'eau [90], et en faisant l'hypothèse que le poids moléculaire excédentaire provient uniquement de molécules d'eau insérées dans la structure, le dépôt réalisé dans ces conditions peut s'écrire :

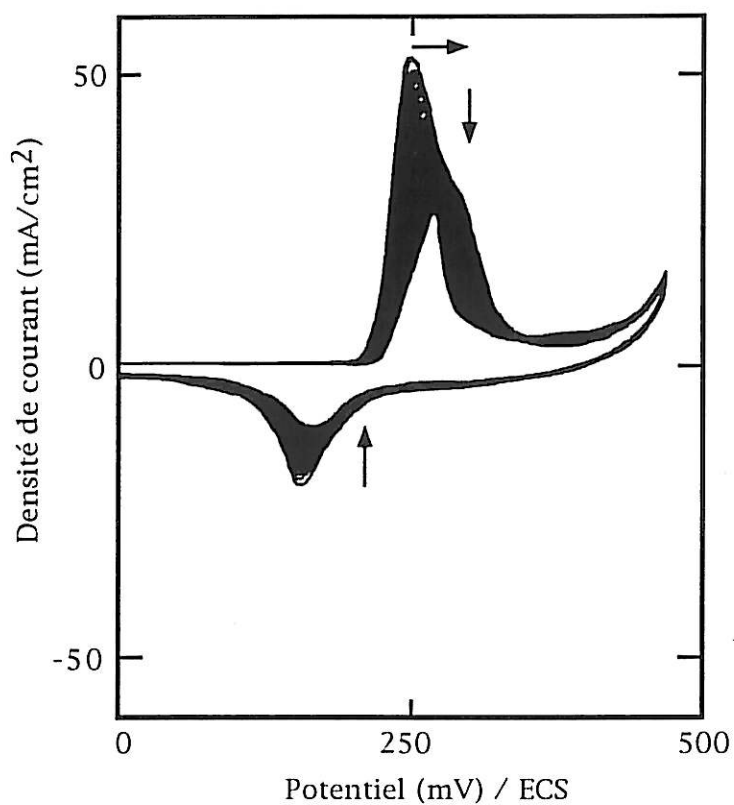


### III.1.3. Stabilité du dépôt d'hydroxyde de nickel

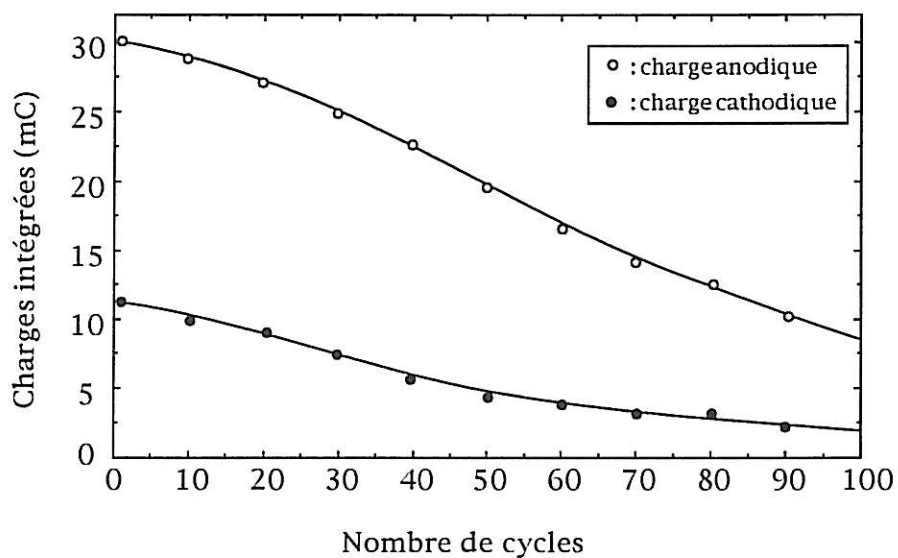
Les dépôts ont été réalisés sur trois substrats différents : sur substrat nickel, sur platine, sur carbone vitreux. Ces dépôts sont ensuite transférés dans une solution de potasse 5M puis cyclés pour étudier leur stabilité.

La Figure 23 illustre la stabilité d'une couche d'hydroxyde de nickel sur un substrat de carbone vitreux. Le voltampérogramme présente seulement un pic d'oxydation de l'hydroxyde de nickel et aucun pic de réduction. En effet, l'oxydation totale du film sur ce substrat entraîne une perte totale d'adhérence et sa rupture mécanique.

La Figure 24 illustre la stabilité d'une couche d'hydroxyde de nickel sur un substrat de platine. Le voltampérogramme fait apparaître pour le premier cycle un système redox aux potentiels de pics :  $E_a = 250$  mV,  $E_c = 155$  mV. Toutefois, ce voltampérogramme n'est pas stable et l'évolution des charges intégrées, anodique et cathodique, en fonction du nombre de cycles est représentée sur la Figure 25. Le rapport de la charge cathodique sur la charge anodique est égal à 0,4 pour le premier cycle de balayage et décroît au cours des cycles. De plus, le film subit des contraintes mécaniques au cours des balayages anodiques et cathodiques, et la quantité d'hydroxyde de nickel électroactif présent sur l'électrode décroît cycle après cycle.



**Figure 24 :** Stabilité d'une couche d'hydroxyde de nickel sur substrat platine. Voltampérométrie d'une couche déposée pendant 120 s à  $-2,5 \text{ mA/cm}^2$  dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et cyclée dans  $\text{KOH } 5\text{M}$ ,  $v = 20 \text{ mV/s}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$ . 50 premiers cycles



**Figure 25 :** Evolution des charges anodiques et cathodiques en fonction du nombre de cycles pour une électrode d'hydroxyde de nickel déposée sur substrat platine pendant 120 s à  $-2,5 \text{ mA/cm}^2$  dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et cyclée dans  $\text{KOH } 5\text{M}$   $v = 20 \text{ mV/s}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

Enfin, la Figure 26 illustre la stabilité d'une couche d'hydroxyde de nickel sur un substrat de nickel. Dans ces conditions expérimentales, les pics anodique et cathodique sont très bien définis et ne subissent pas de modifications dans l'intervalle du nombre de cycles étudié. Le rapport de la charge cathodique sur la charge anodique ne varie pas et est égal à 0,95.

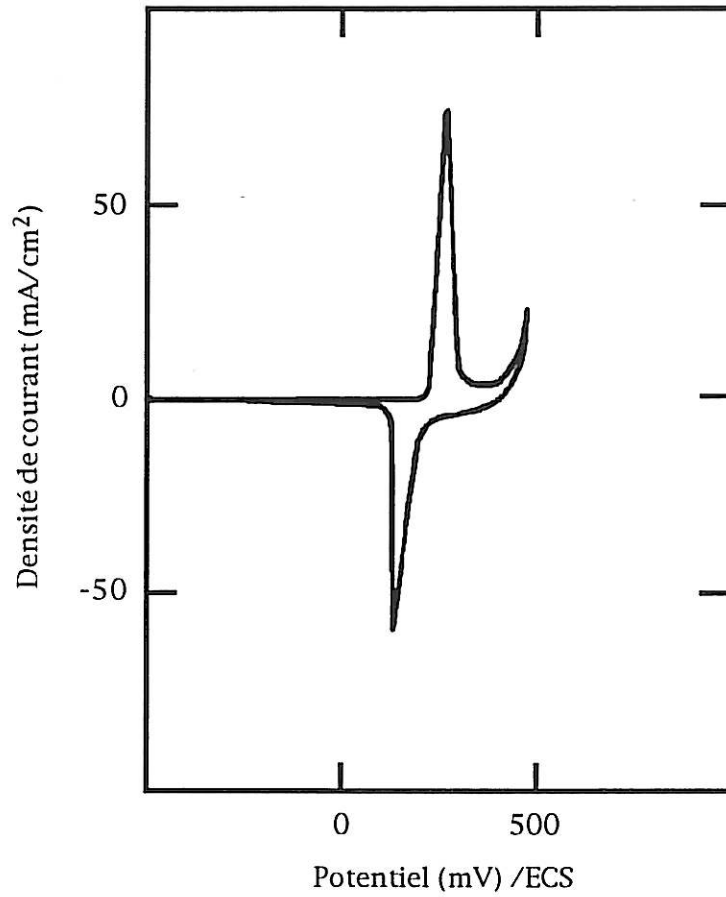
Nous avons donc choisi d'étudier l'hydroxyde de nickel sur substrat nickel qui permet d'obtenir un dépôt homogène et stable au cours des cycles et correspond en outre à la constitution des électrodes réelles. Il faut toutefois savoir qu'en milieu alcalin le nickel métallique s'oxyde anodiquement en NiO en surface, lequel par hydratation va devenir de l'hydroxyde de nickel, et pourra donc contribuer au rendement faradique de l'électrode.

### III.1.4 Caractérisations des couches minces d'hydroxyde de nickel

Nous avons cherché à étudier la structure des films obtenus après formation du dépôt et lors des cyclages en milieu alcalin. Nous avons étudié ces dépôts par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X.

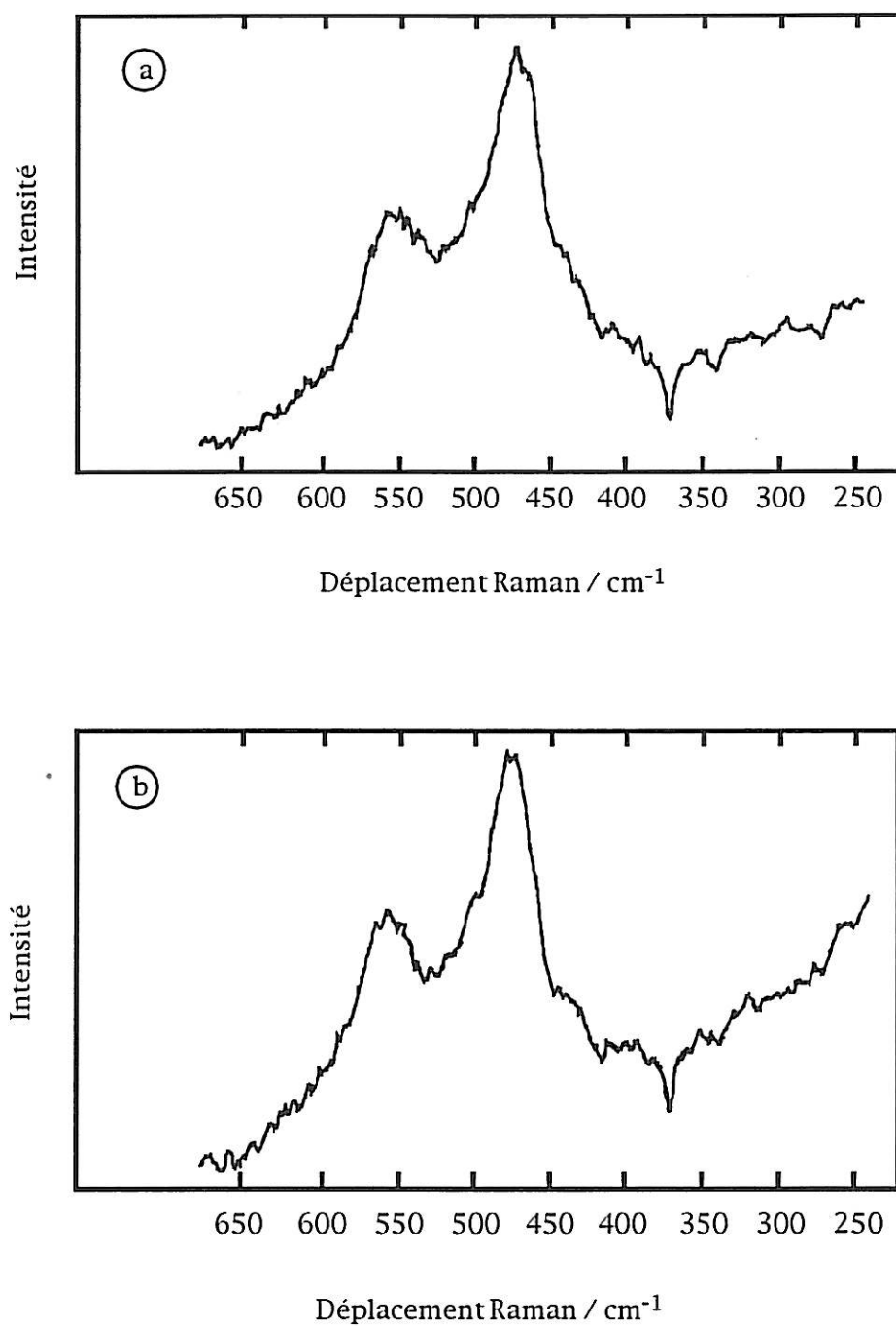
#### III.1.4.1 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre multicanaux Dilor OMARS 89, couplé à un laser à l'argon ( $\lambda=514,15$  nm). Du fait de la structure colloïdale de l'hydroxyde de nickel, il est difficile d'obtenir des spectres bien définis sur un substrat de platine ou de nickel. Pour pallier à ce problème, les films de Ni(OH)<sub>2</sub> sont déposés sur un substrat d'argent [91]. Les spectres ont été enregistrés in-situ dans le cas de couches minces d'hydroxyde de nickel à l'état chargé et déchargé en milieu KOH 5M (Figures 27a et 27b). Les spectres obtenus ne présentent pas de différences notoires entre l'état chargé et l'état déchargé. Ils sont comparables à ceux observés dans la littérature [16,91,92] dans le cas de l'oxyhydroxyde de nickel NiOOH qui présente deux bandes caractéristiques à 550 et 475 cm<sup>-1</sup>. Ces résultats sont en accord avec une simple observation visuelle de nos échantillons. Avant toute oxydation de la couche, le film est de couleur blanc-verdâtre, caractéristique de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub>. Après oxydation et réduction de la couche, le film conserve une couleur noire indiquant la présence d'oxyhydroxyde de nickel dans la couche même à l'état déchargé.



**Figure 26** : Stabilité d'une couche d'hydroxyde de nickel sur substrat nickel.  
Voltampérogramme d'une couche déposée pendant 120 s à  $j = -2,5 \text{ mA/cm}^2$  dans  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et cyclée dans  $\text{KOH } 5\text{M}$ ,  $v = 20 \text{ mV/s}$   
 $S = 0,2 \text{ cm}^2$ . Cycles 2 à 80





**Figure 27** : Spectres Raman d'une couche d'hydroxyde de nickel déposée sur substrat argent  
 $j = -2,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 400 \text{ s}$ . Etude en milieu KOH 5M  
a)  $E=50\text{mV/ECS}$ , état réduit  
b)  $E=250\text{mV/ECS}$ , état oxydé

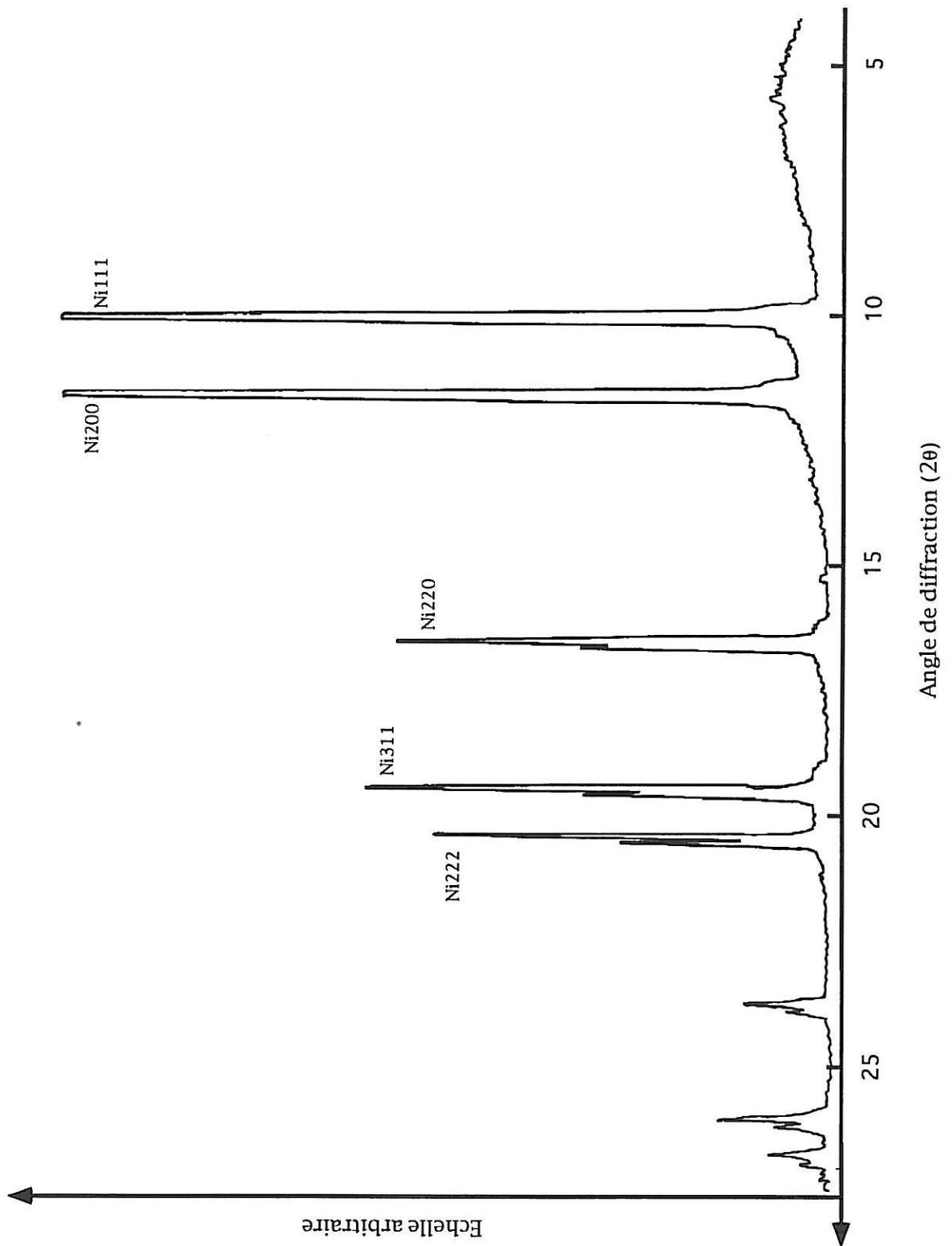


Figure 28 : Spectre de diffraction X d'une couche d'hydroxyde de nickel déposée sur substrat nickel,  $j = -2,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 120 \text{ s}$ , source  $\text{MoK}\alpha$

Pour de telles épaisseurs (de l'ordre du micromètre), les films ne possèdent plus de propriétés électrochromiques à la différence des couches minces étudiées dans la littérature d'épaisseurs dix fois moindre. Il s'en suit que les spectres Raman observés à l'état chargé et déchargé sont identiques.

#### III.1.4.2 Diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction X d'une couche d'hydroxyde de nickel déposée sur un substrat nickel avant cyclage est représenté sur la figure 28. Ce spectre ne comporte pas les raies caractéristiques de l'hydroxyde de nickel mais présente l'allure d'un spectre de matériau amorphe. De plus, ce spectre n'est pas modifié après cyclage en milieu alcalin, à l'état chargé ou à l'état déchargé. Ce résultat est en contradiction apparente avec toutes les propriétés électrochimiques et électrogravimétriques que nous allons observer dans le cas de l'hydroxyde de nickel, et qui sont plus en accord avec une structure cristalline du film. Pour résoudre cette contradiction, il suffit en fait de considérer le matériau comme macroscopiquement amorphe et comme possédant à moyenne distance une structure partiellement ordonnée. Le matériau apparaîtra donc comme amorphe sur les spectres de rayons X et possédera des propriétés caractéristiques d'un milieu cristallin. Cette hypothèse est en accord avec la texture très divisée du matériau, très inférieure à l'échelle du micromètre, observée sur les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 29).

L'équation (27) permet de relier la largeur à mi-intensité des raies à la taille apparente  $L$  des grains d'un matériau [93] :

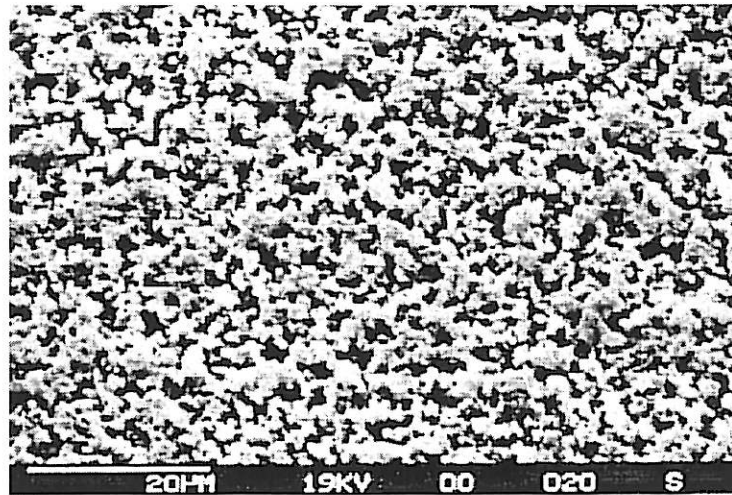
$$L = \frac{0,9 \lambda}{\cos \theta_0 \Delta'(2\theta)} \quad (27)$$

avec  $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident

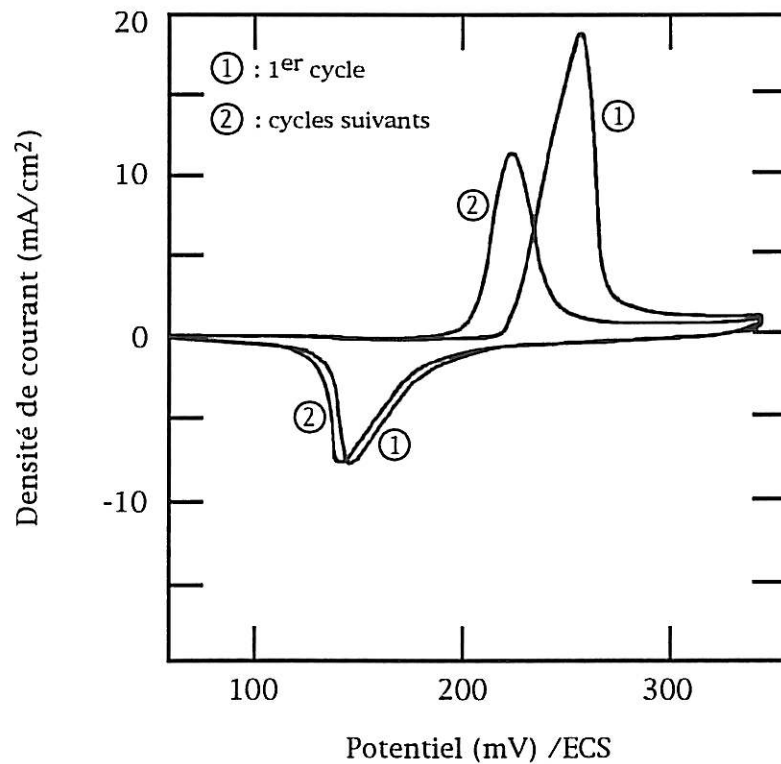
$\theta_0$  : angle de diffraction

$\Delta'(2\theta)$  : largeur du pic à mi-hauteur corrigée des effets géométriques

Dans le cas de nos échantillons, il est impossible d'évaluer la taille des grains des films à partir des spectres, du fait de l'étalement trop important des raies correspondant à l'hydroxyde de nickel. Il est toutefois possible d'estimer une taille des grains de la couche à partir de laquelle un spectre de raies bien défini n'est plus observé. Cette taille de grains est de l'ordre de 50 à 100Å, et peut être assimilée à la distance caractéristique moyenne d'ordre local du matériau.



**Figure 29 :** Observation au MEB d'une couche d'hydroxyde de nickel obtenue par dépôt électrochimique sur un substrat de nickel  $j = -2,5\text{mA/cm}^2$ ,  $t = 120\text{ s}$



**Figure 30 :** Voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M,  $S = 0,2\text{ cm}^2$ , épaisseur =  $0,44\text{ }\mu\text{m}$ ,  $v = 2\text{ mV/s}$

### III.1.4.3 Evaluation de l'épaisseur des couches minces

L'évaluation de l'épaisseur de nos couches a été réalisée à partir des données fournies par la micro-balance à quartz et par l'intégration des pics des voltampérogrammes. Il est alors possible à l'aide de la loi de Faraday et de la densité de l'hydroxyde de nickel ( $4,1 \text{ g/cm}^3$ ) de calculer une épaisseur théorique des couches minces. Il faut toutefois savoir que du fait de l'état de division de la matière (Figure 29), l'épaisseur réelle des couches est plus importante que l'épaisseur théorique.

## III.2. Comportement voltampérométrique de l'hydroxyde de nickel

Nous nous sommes intéressé en premier lieu à l'évolution des voltampérogrammes au cours des cyclages en milieu alcalin. Par la suite, nous avons étudié l'évolution des paramètres caractéristiques des voltampérogrammes tels que les courants de pics, les potentiels de pics et les charges intégrées en fonction de l'épaisseur du film et de la vitesse de balayage du potentiel.

### III.2.1. Voltampérométrie cyclique d'une couche de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Le voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M est représenté sur la Figure 30. Le premier cycle du voltampérogramme est dans tous les cas différent de tous les suivants : le potentiel du pic d'oxydation (Tableau 1) est d'environ 35 mV supérieur à ceux des cycles suivants, ainsi que le potentiel du pic de réduction supérieur d'environ 10 mV. La forme même du pic est différente : avant le courant de pic maximum, le courant augmente linéairement avec le potentiel et la chute du courant après le potentiel de pic est beaucoup plus brutale que dans le cas des cycles suivants. De plus, la charge faradique intégrée sous ce premier pic anodique est supérieure à la charge théorique calculée pour une couche de cette épaisseur pour un échange d'un électron :

$$Q_{\text{théo}} = 37,5 \text{ mC}$$

	Ea (mV)	Ec (mV)	Qa (mC)	Qc (mC)
1er Cycle	245	160	52	30,7
Cycles suivants	220	140	33	30,3

Tableau 1 : Données relatives à l'hydroxyde de nickel sur une électrode de nickel dans KOH 5M ;  $v = 2$  mV/s, épaisseur 0,44  $\mu\text{m}$ .

En considérant le rendement de dépôt de 100% et l'oxydation de la couche dans toute son épaisseur, le degré d'oxydation moyen atteint lors de cette première charge est de 3,4.

Tous ces résultats sont en accord avec le fait que, lors du premier cycle, l'hydroxyde de nickel  $\alpha$  s'oxyde en oxyhydroxyde de nickel  $\gamma$  à un degré d'oxydation supérieur à +3, preuve de la présence d'ions  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  dans la couche. Dès le 3<sup>ème</sup> cycle de balayage de potentiel, le système n'évolue plus et permet de réaliser des mesures reproductibles avec des charges intégrées légèrement inférieures à la valeur théorique.

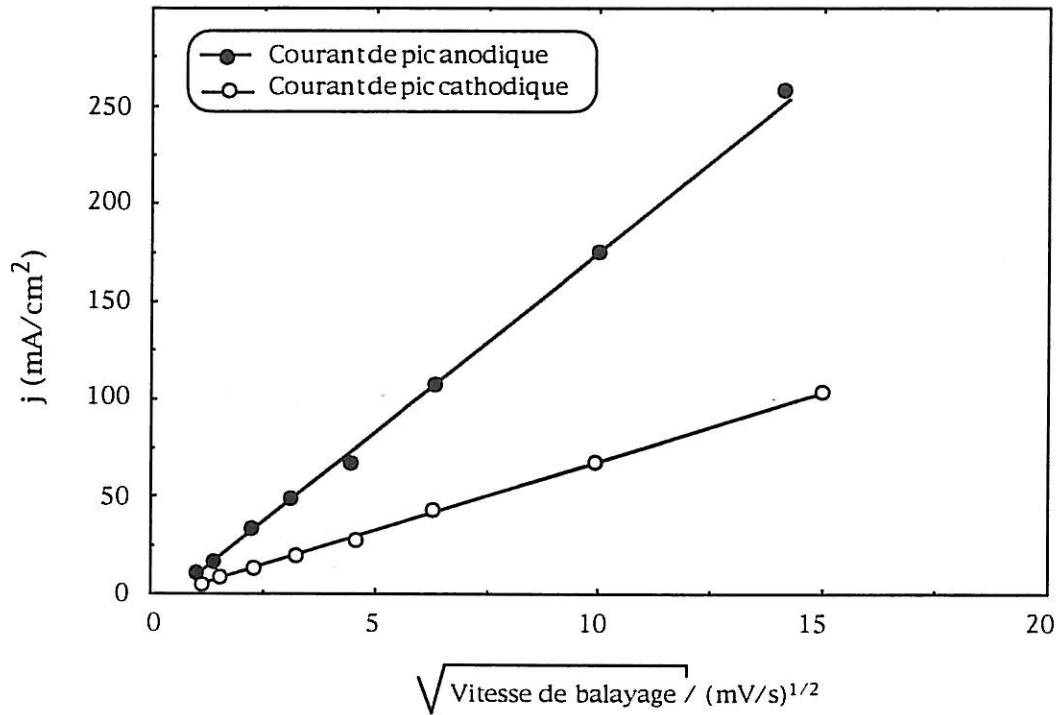
Les voltampérogrammes présentent une hystérésis très marquée jusqu'à de faibles vitesses de balayage de potentiel (1 mV/s) et les formes des pics anodique et cathodique diffèrent complètement.

### III.2.2. Variation du courant de pic et du potentiel de pic avec la vitesse de balayage

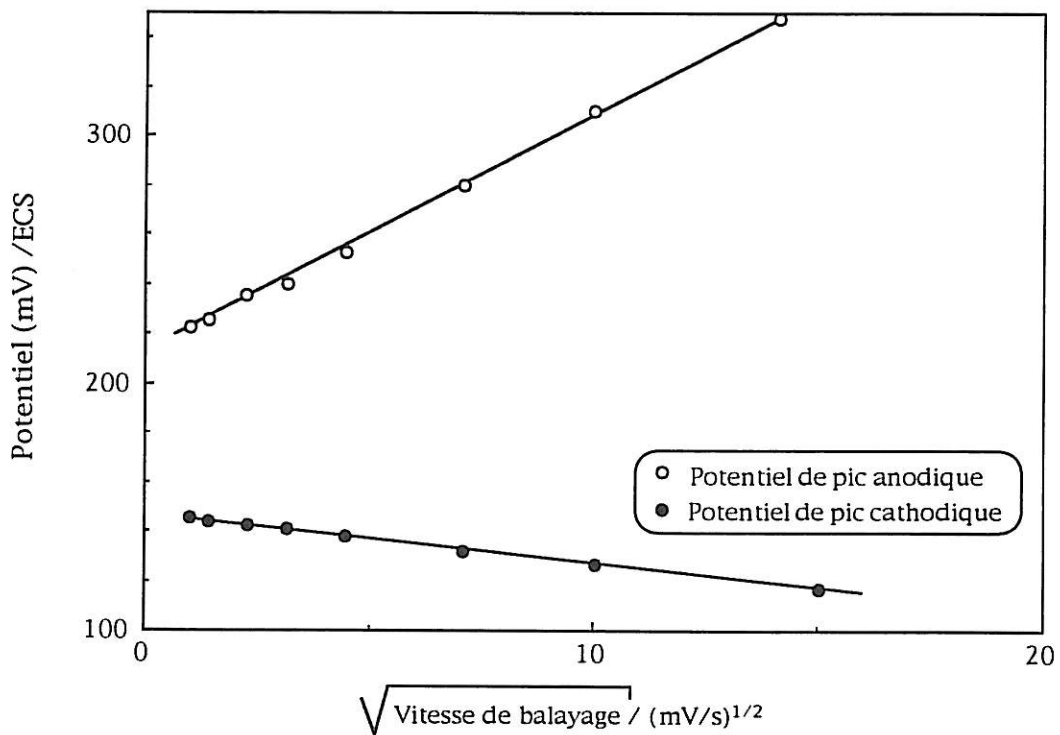
L'étude des variations des paramètres, courants de pics et potentiels de pics, peut nous apporter des renseignements sur la cinétique contrôlant l'oxydo-réduction d'une couche d'hydroxyde de nickel.

La variation du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est représentée sur la Figure 31. Il apparaît que dans le domaine de vitesses étudié (1 à 200mV/s) la variation des courants de pics anodiques et cathodiques suivent une loi du type :  $I_p = f(v^{1/2})$

La variation des potentiels de pics anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage est représentée sur la Figure 32. Les potentiels de pics anodique et cathodique suivent eux aussi une variation linéaire en fonction de la



**Figure 31 :** Variation des courants de pics anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage du potentiel,  $S=0,2\text{cm}^2$ , épaisseur  $0,44\mu\text{m}$



**Figure 32 :** Variation des potentiels de pics anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage du potentiel,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$ , épaisseur  $0,44\mu\text{m}$

racine carrée de la vitesse de balayage. Toutefois, les pentes de ces deux droites ne sont pas identiques, et l'écart entre les pics anodiques et cathodiques croît avec la vitesse de balayage. De plus, l'extrapolation de ces deux courbes à vitesse de balayage nulle fait apparaître que les potentiels de pic anodique et cathodique ne sont pas identiques.

Enfin, la largeur du pic anodique à mi-hauteur, qui est bien définie, est fonction de l'épaisseur de la couche et de la vitesse de balayage (Figure 33). La largeur du pic à mi-hauteur est d'autant plus grande que la vitesse de balayage du potentiel est grande. De plus, pour une vitesse de balayage donnée, la largeur du pic à mi-hauteur varie linéairement avec l'épaisseur de la couche. Les variations de ces paramètres expérimentaux se rapprochent en partie de celles prévues par les modèles diffusionnels développés dans le cadre des polymères conducteurs (Annexe 1). Toutefois, la grande hystérésis observée sur les voltampérogrammes ainsi que les formes très différentes des pics anodique et cathodique ne permettent pas de se prononcer de façon définitive sur la validité de ce modèle dans notre cas. Nous allons donc utiliser la mesure de l'impédance électrochimique de l'hydroxyde de nickel pour obtenir d'autres types d'informations.

### III.2.3. Etude de la charge faradique

Pour définir le domaine de validité des mesures des charges faradiques, nous avons été amenés à étudier la variation de la charge anodique ou cathodique intégrée sous les pics des voltampérogrammes en fonction de la vitesse de balayage et de l'épaisseur du film d'hydroxyde de nickel.

L'influence de la vitesse de balayage est représentée sur la Figure 34. Pour obtenir des résultats comparables, cette variation est réalisée sur le même film d'hydroxyde de nickel et en respectant toujours la même vitesse de balayage en réduction (2 mV/s) lors de l'étude de la charge anodique pour conserver la même quantité de nickel réduit dans le film et inversement pour l'étude de la charge cathodique.

Dans le domaine des faibles vitesses de balayage de potentiel, la charge intégrée sous les pics reste constante, puis diminue lorsque la vitesse augmente. En corrélant ce résultat avec celui de la microbalance à quartz, la valeur de la charge faradique rapportée à la masse de matière est égale à 255 mAh/g dans le



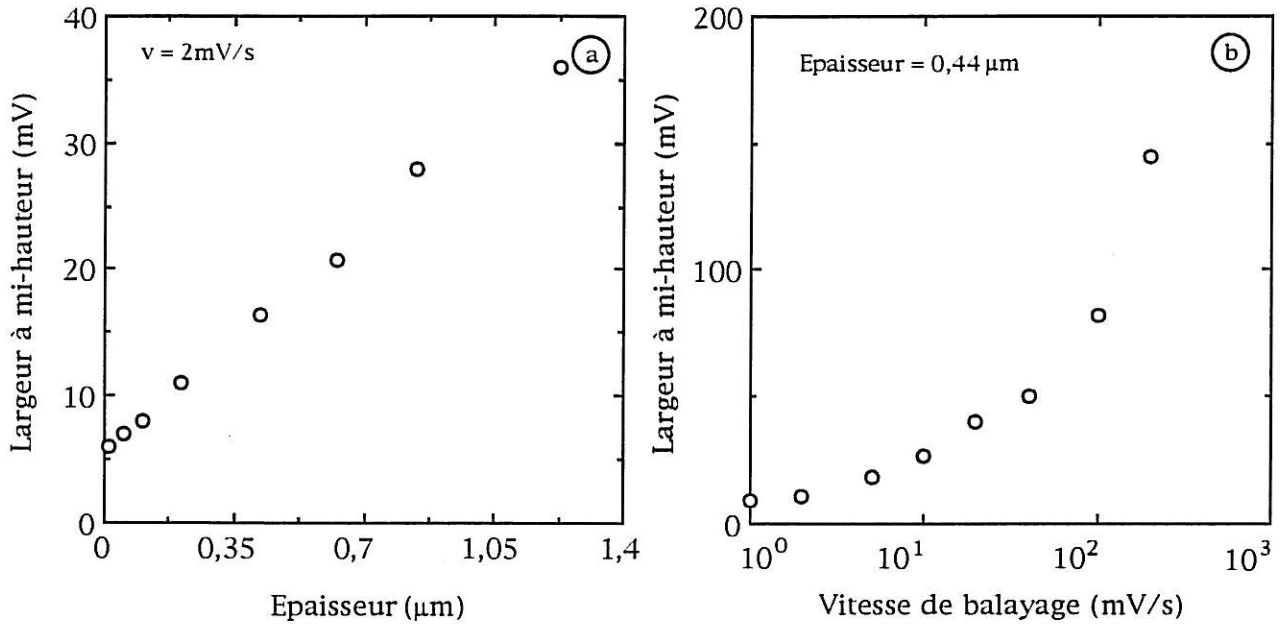


Figure 33 : Variation de la largeur à mi-hauteur du pic anodique en fonction de l'épaisseur (a) et de la vitesse de balayage (b),  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

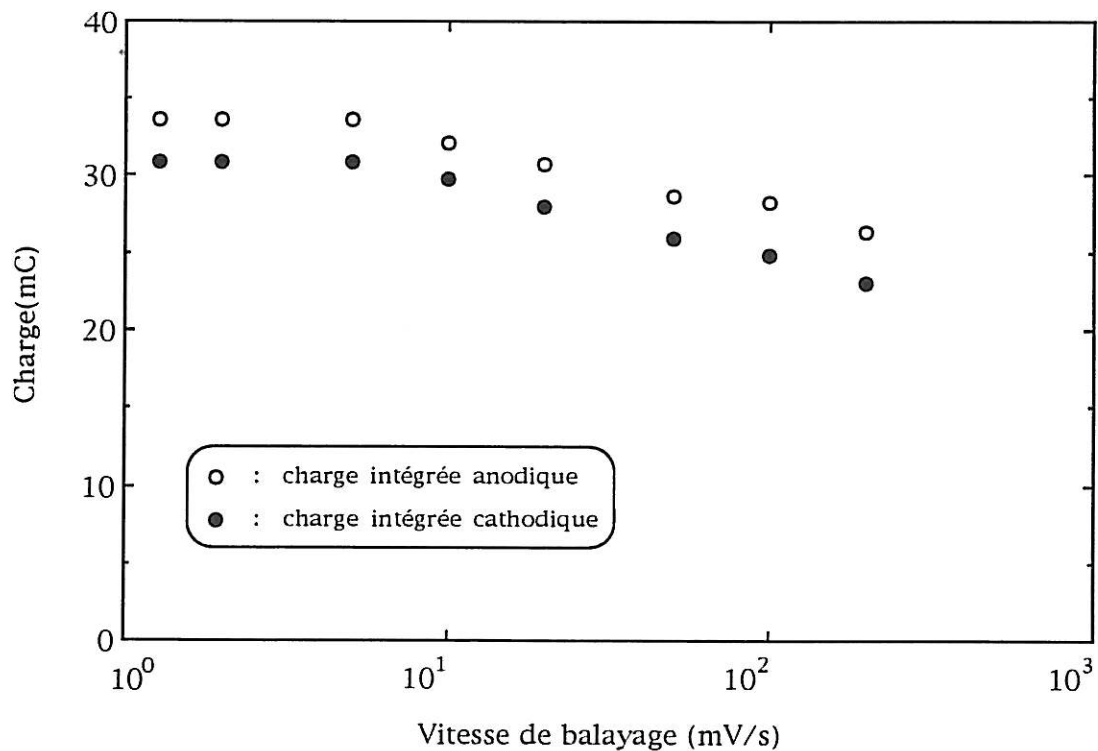


Figure 34 : Variation de la charge intégrée sous les pics anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage,  $S=0,2 \text{ cm}^2$ , épaisseur =  $0,44 \mu\text{m}$

domaine d'épaisseur étudié (0,056  $\mu\text{m}$  à 2,7  $\mu\text{m}$ ). Pour une épaisseur de film donnée, il existe donc une valeur de vitesse de balayage limite, au-delà de laquelle l'oxydation ou la réduction de la couche ne peut être effectuée dans l'ensemble de l'épaisseur de la couche.

La variation de la charge en fonction de l'épaisseur du film est représentée sur la Figure 35, pour une vitesse de balayage de 2 mV/s. La charge faradique croît linéairement en fonction de l'épaisseur, jusqu'à une épaisseur limite d'environ 1,1  $\mu\text{m}$  à partir de laquelle la charge intégrée tend vers une limite. Cela signifie que pour une certaine vitesse de balayage du potentiel, il est possible d'oxyder et de réduire l'ensemble du film si son épaisseur est suffisamment faible. Si l'épaisseur du film est trop importante, seule une certaine "peau" en contact avec l'électrolyte sera active, et il sera nécessaire de travailler à des vitesses de balayage plus lentes pour que les processus de charge et de décharge se déroulent dans la totalité de la couche. Ces résultats sont similaires aux notions introduites par le paramètre adimensionnel  $D\tau/e^2$  décrit dans l'annexe 1 dans le cadre des polymères conducteurs.

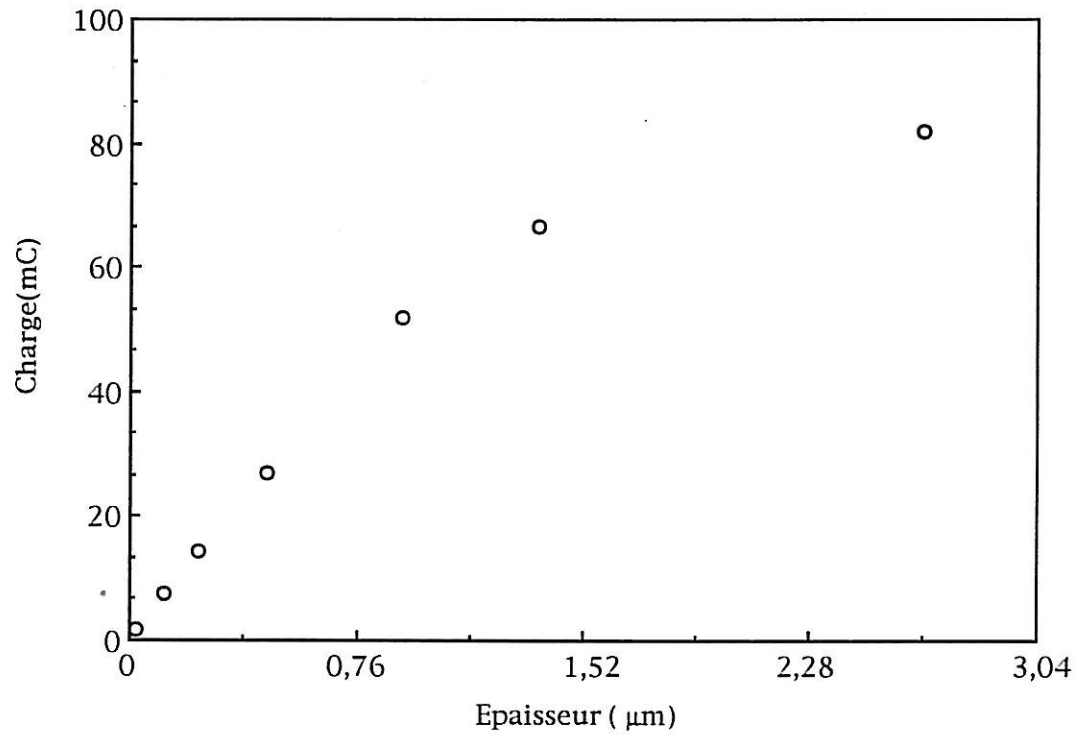
Il apparaît donc que même dans le cas des films minces que nous étudions, la troisième dimension de l'électrode, c'est-à-dire l'épaisseur du film est à prendre en compte.

### III.3. Etude des paramètres cinétiques d'oxydo-réduction de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par impédance

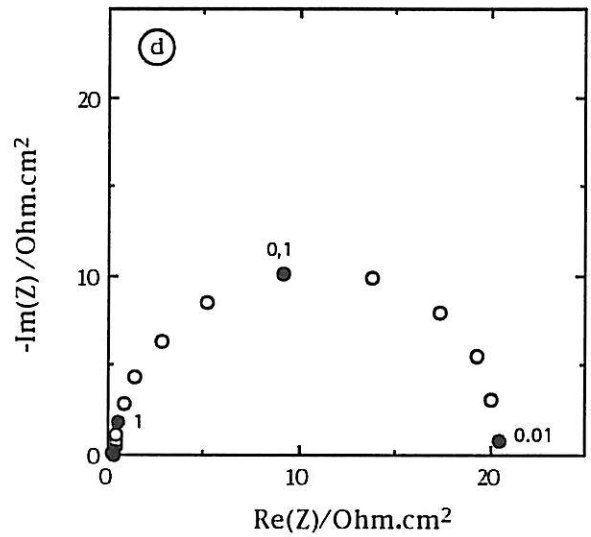
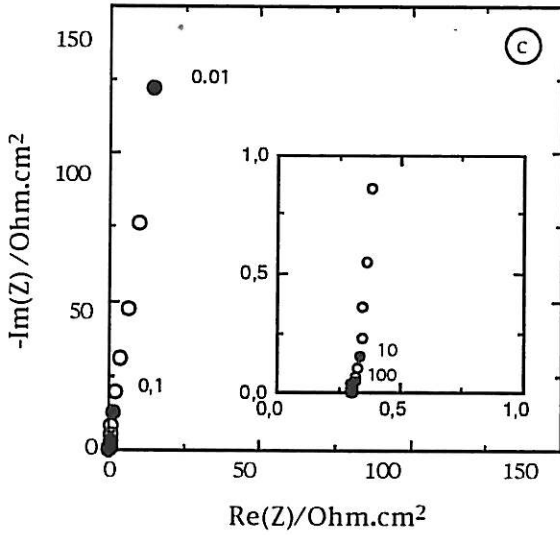
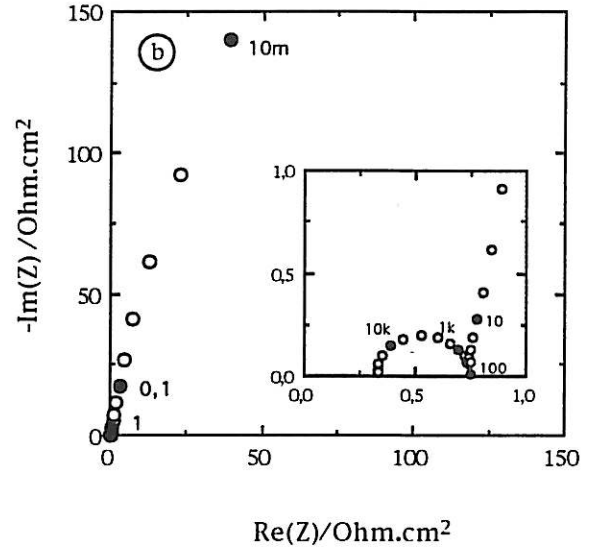
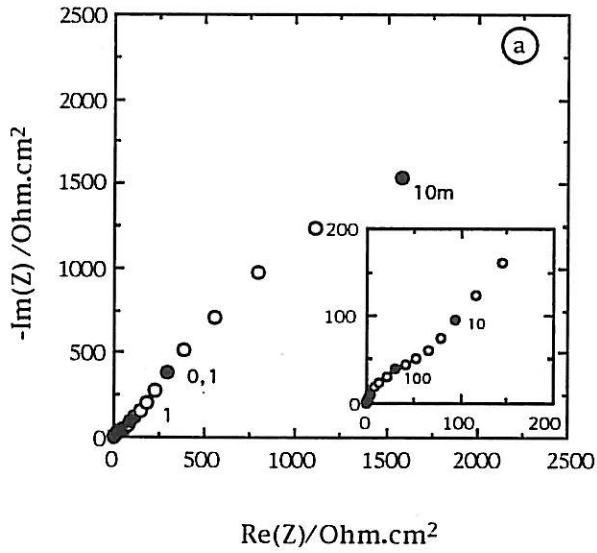
Dans un premier temps, nous avons effectué des mesures d'impédance à potentiel imposé, c'est-à-dire à courant nul correspondant à l'étude de l'électrode de nickel en circuit ouvert. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la mesure de l'impédance d'une couche de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sous courant, c'est-à-dire sous régime de charge ou de décharge.

#### III.3.1. Mesure d'impédance à potentiel imposé en milieu électrolytique

Pour l'ensemble des spectres d'impédance mesurés, nous avons observé dans le domaine des hautes fréquences un comportement inductif parasite dû aux différents câbles. Ce comportement a maintenant été décrit par plusieurs auteurs et nous ne reviendrons pas sur les tentatives d'interprétation électrochimiques



**Figure 35 :** Variation de la charge intégrée sous le pic anodique en fonction de l'épaisseur du film d'hydroxyde de nickel,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$ ,  $v = 2 \text{ mV/s}$



**Figure 36** : Impédance de  $\text{Ni(OH)}_2$  dans KOH 5M sous régulation potentiostatique  
 $S = 0,2 \text{ cm}^2$ , épaisseur  $0,44 \mu\text{m}$

présentées dans le passé. Pour éliminer cet artefact expérimental, nous avons réalisé un étalonnage sur une cellule électrique de même impédance que la couche d'hydroxyde de nickel étudiée, et corrigé l'ensemble des mesures d'impédance à l'aide de cet étalonnage.

Ces mesures font apparaître deux grands types de comportement correspondant à l'état déchargé et l'état chargé. Les limites de ces deux domaines sont donc liées à l'hystérésis observée sur les voltampérogrammes. En passant de l'état déchargé à l'état chargé, le pic d'oxydation correspond à la limite entre ces deux domaines, tandis que lors d'un balayage de potentiel de l'état chargé vers l'état déchargé, la limite se situe au niveau du pic de réduction.

A l'état déchargé ( $E < 220$  mV), lors d'un balayage anodique de potentiel

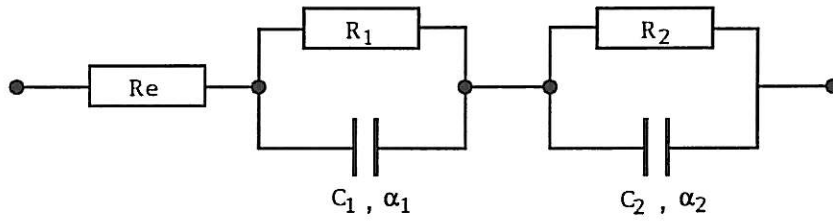
Les diagrammes d'impédance font apparaître deux domaines capacitifs, comme indiqué sur les Figures 36a et 36b. La boucle capacitive observée à haute fréquence dépend de l'état de charge, et disparaît à l'état chargé. Quant à la boucle capacitive basse fréquence, celle-ci est peu reproductible d'une mesure à l'autre pour des potentiels éloignés du pic d'oxydation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et sur des électrodes de nickel de grande surface ( $0,8 \text{ cm}^2$ ). Nous avons donc limité nos mesures à des potentiels supérieurs à  $50 \text{ mV/ECS}$  et à des électrodes de petit diamètre ( $d = 0,2 \text{ mm}$ ).

Pour séparer et quantifier les paramètres électriques de ces boucles, nous avons réalisé un ajustement à l'aide d'un programme développé au laboratoire basé sur un Simplex (Annexe 3). Les résultats expérimentaux  $Z(\omega)$  peuvent être représentés sur un schéma électrique équivalent défini sur la Figure 37. Il comprend deux circuits RC parallèles  $R_1C_1$ ,  $R_2C_2$ , en série avec une résistance représentant la résistance d'électrolyte. Nous avons introduit également deux paramètres  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  correspondant chacun à l'une des deux boucles qui décrivent la distribution des capacités, c'est-à-dire l'aplatissement des diagrammes expérimentaux dans le plan de Nyquist. La fonction de lissage s'écrit donc :

$$Z_{th} = R_e + \frac{R_1}{1 + (j\omega R_1 C_1)^{\alpha_1}} + \frac{R_2}{1 + (j\omega R_2 C_2)^{\alpha_2}} \quad (28)$$

D'autre part, la résistance d'électrolyte  $R_e$  peut être calculée (d'après [85]) :

$$R_e = \frac{\rho}{4R} \quad (29)$$



$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_1}{1 + (j\omega R_1 C_1)^{\alpha_1}} + \frac{R_2}{1 + (j\omega R_2 C_2)^{\alpha_2}}$$

$R_1, C_1, \alpha_1$  : boucle capacitive haute fréquence  
 $R_2, C_2, \alpha_2$  : boucle capacitive basse fréquence

Figure 37 : Circuit électrique équivalent utilisé pour le programme d'ajustement

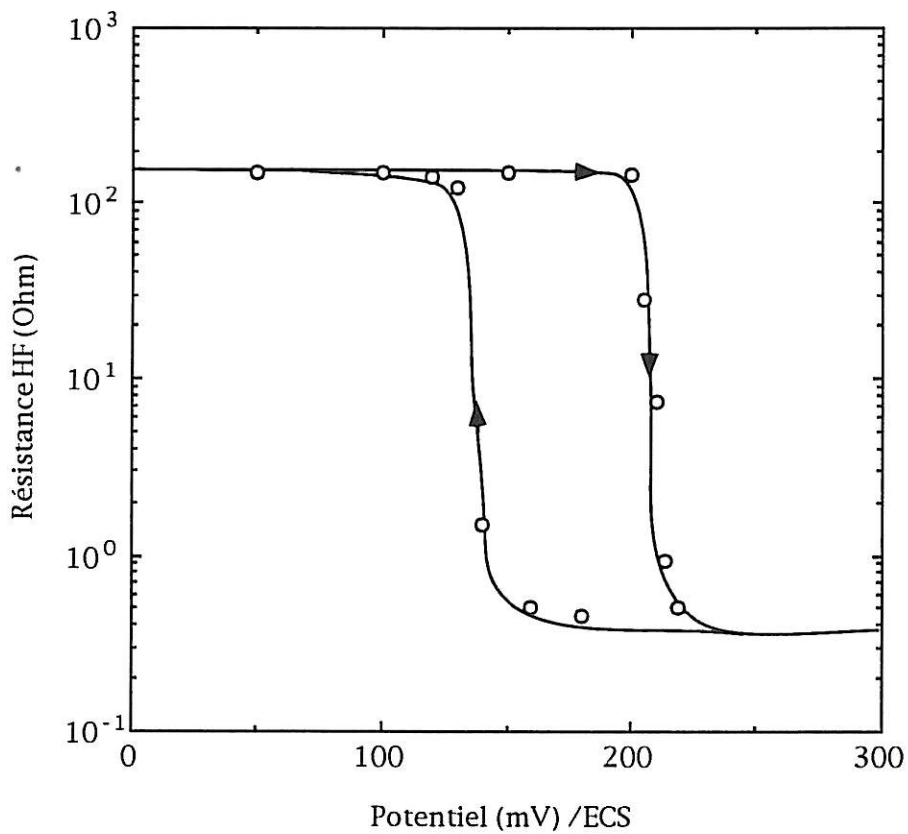


Figure 38 : Variation de la résistance  $R_1$  de la boucle capacitive haute fréquence en fonction du potentiel pour une couche d'hydroxyde de nickel, épaisseur  $0,44\mu\text{m}$

où  $R_e$  résistance d'électrolyte ( $\Omega$ )  
 $\rho$  résistivité de l'électrolyte ( $\Omega.cm$ )  
 $R$  rayon de l'électrode (cm)

Pour une solution de potasse 5M,  $\rho = 1,98 \Omega.cm$  (d'après [94]).

Pour une électrode de  $0,2 \text{ cm}^2$ , la résistance d'électrolyte théorique est donc égale d'après l'équation 29 à :  $R_e = 2\Omega$ .

Expérimentalement, nous obtenons  $R_e = 1,75\Omega \pm 0,1\Omega$

La valeur théorique calculée est supérieure à la valeur expérimentale mesurée, puisqu'une des hypothèses de ce calcul est que l'électrode de référence se trouve à une distance infinie de l'électrode de travail, ce qui n'est jamais le cas expérimentalement.

Les paramètres de dispersions  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  décrivant l'écrasement des deux boucles capacitives ne varient pas avec le potentiel, et sont tous les deux de l'ordre de 0,8.

Les variations des paramètres du circuit  $R_1C_1$ , correspondant à la boucle haute fréquence, avec le potentiel sont représentées sur les Figures 38 et 39. On peut remarquer tout d'abord l'hystérésis présente sur la Figure 38 correspondant parfaitement avec celle observée sur le voltampérogramme de l'hydroxyde de nickel. Entre l'état réduit et l'état oxydé, la résistance haute fréquence varie d'environ 3 décades. De plus cette résistance haute fréquence décroît quand l'épaisseur du film augmente. A l'état déchargé,  $R_1=35\Omega.cm^2$  pour une couche d'épaisseur  $0,44\mu m$  et  $R_1=17\Omega.cm^2$  pour un film d'épaisseur double. Pour un potentiel très proche du pic d'oxydation de  $Ni(OH)_2$ ,  $R_1=0,075\Omega.cm^2$  pour une couche d'épaisseur  $0,44\mu m$  et  $R_1=0,036\Omega.cm^2$  pour une couche d'épaisseur double.

Les variations de la résistance associée à cette boucle haute fréquence sont corrélées aux variations de résistivité de la matière active : en effet, l'hydroxyde de nickel à l'état déchargé possède un comportement isolant, alors qu'à l'état chargé le matériau devient conducteur [95]. Nous réaliserons par la suite des mesures de conductivité en absence d'électrolyte qui confirmeront cette corrélation.

En ce qui concerne la capacité de la boucle haute fréquence (Figure 39), elle ne dépend pas du potentiel jusqu'au pic d'oxydation, et est proportionnelle à l'épaisseur du film.

Cette loi de variation (augmentation de la capacité comme l'épaisseur de la couche), ainsi que les valeurs de la capacité de l'ordre de  $140 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour une épaisseur de  $0,87 \mu\text{m}$  nous permettent d'éliminer l'hypothèse d'une capacité de type diélectrique située dans le volume du matériau dont la valeur diminuerait en raison inverse de l'épaisseur du film et se situerait autour de  $2,1 \cdot 10^{-9} \text{ F}/\text{cm}^2$  pour une permittivité relative du matériau de 10. Nous reviendrons plus loin sur l'interprétation de la boucle haute fréquence.

#### A l'état chargé

La boucle capacitive haute fréquence a disparu, laissant place à un comportement de type électrode bloquante (Figure 36c). Toutefois, cette branche capacitive est légèrement inclinée dans le plan de Nyquist au lieu d'être parallèle à l'axe des imaginaires. Ce comportement peut être observé de manière presque quasi-général dans le cas des électrodes solides, il est appelé "Constant Phase Element". La résistance en parallèle avec cette capacité peut être interprétée comme provenant des courants de fuite dans le film.

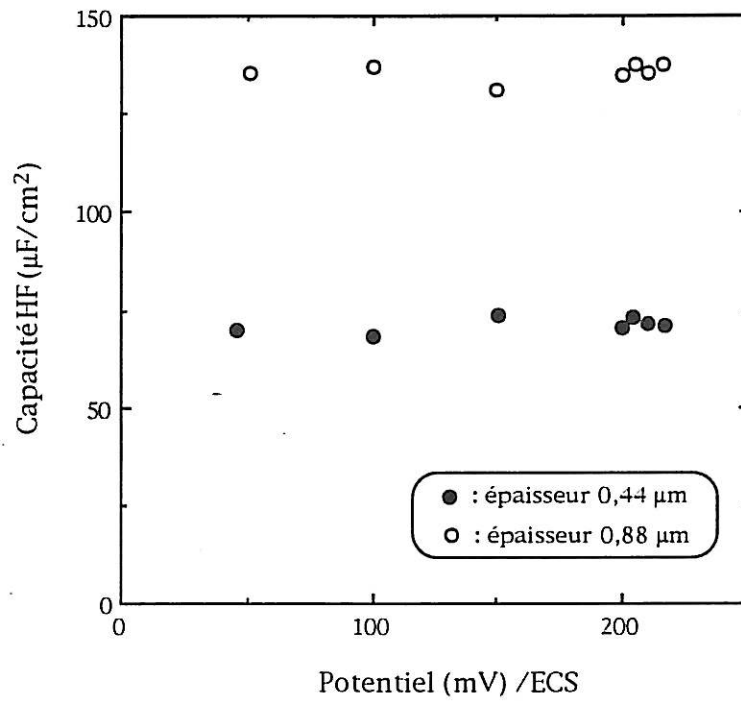
Dans tout le domaine de charge où ce comportement capacitif est observé, la capacité basse fréquence est constante et indépendante du potentiel, c'est-à-dire qu'elle reste constante dans le domaine  $[220,300\text{mV}]$  et lors du balayage retour jusqu'au potentiel de pic cathodique  $140 \text{ mV}$ . Pour calculer et caractériser plus précisément les variations de la capacité basse fréquence en fonction du potentiel ou de l'épaisseur, nous avons calculé la capacité complexe Cole-Cole de l'impédance (Figure 40) :

$$C_2^* = \frac{1}{j\omega (Z(\omega) - \text{Re})} \quad (30)$$

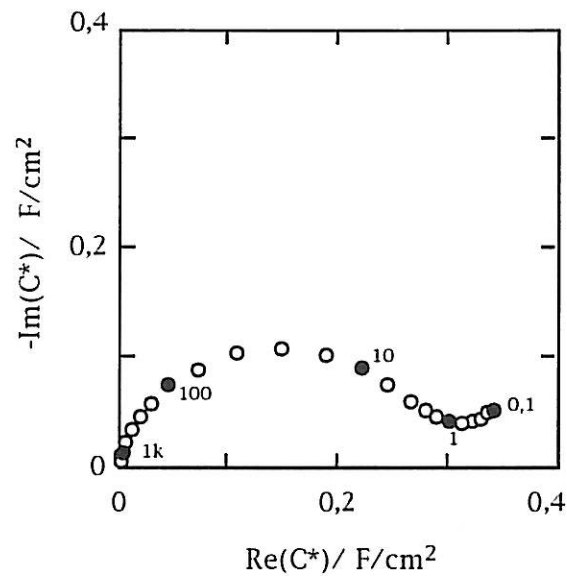
La valeur de la capacité basse fréquence correspond alors à la limite basse fréquence du demi-cercle observé en représentation de Nyquist.

La loi de variation de cette capacité avec l'épaisseur (Tableau 2) montre une dépendance linéaire dans le domaine d'épaisseur étudié.





**Figure 39** : Variation de la capacité  $C_1$  associée à la boucle haute fréquence en fonction du potentiel et de l'épaisseur



**Figure 40** : Capacité complexe  $C_2^*$  d'une couche d'hydroxyde de nickel à l'état chargé  
 $E = 250$  mV,  $S = 0,2$  cm<sup>2</sup>, épaisseur  $0,88\mu\text{m}$

Epaisseur théorique ( $\mu\text{m}$ )	0,22	0,44	0,88	1,32
Quantité de matière déposée sur l'électrode ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	140	283,5	570	850
$C_2$ ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	0,07	0,14	0,28	0,45

Tableau 2 : Variation de la capacité basse fréquence à l'état chargé en fonction de l'épaisseur.

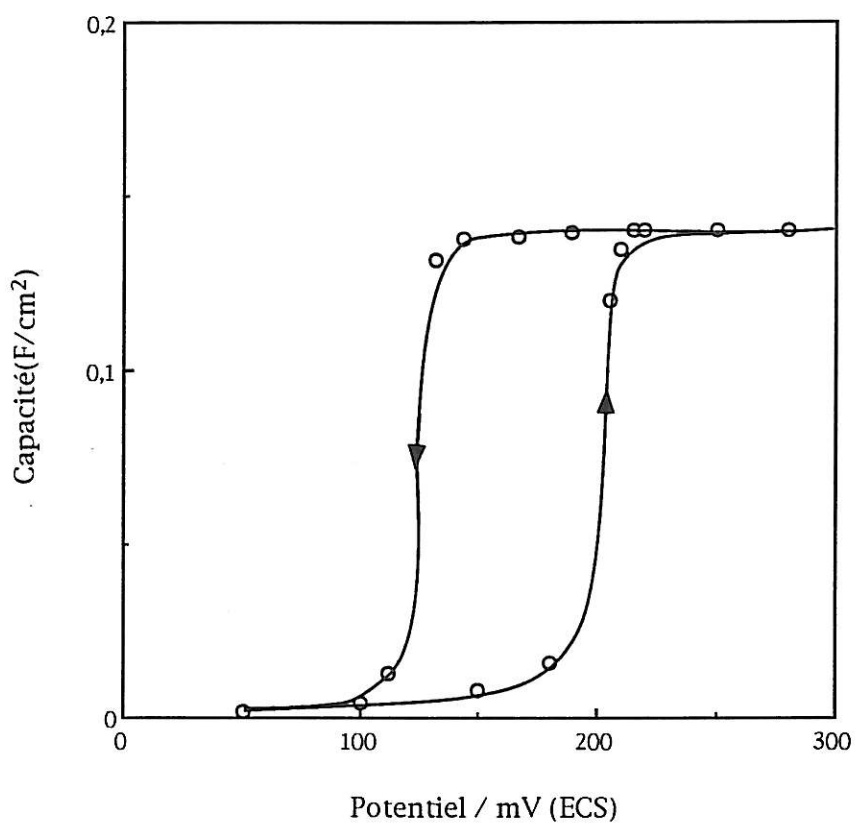
Cette impédance capacitive est attribuée dans la littérature [96] à la charge électrique stockée sous la forme  $\text{Ni}^{\text{III}}$  et  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ , à travers une réaction de transfert de charge.

En effet, cette capacité mesurée en basse fréquence peut être comparée à celle mise en jeu dans le stockage de charge intégrée sous un voltampérogramme réalisé à faible vitesse de balayage de potentiel. La capacité mesurée en basse fréquence  $C$  permet de calculer la charge  $Q$  sur le domaine de variation du potentiel du voltampérogramme :

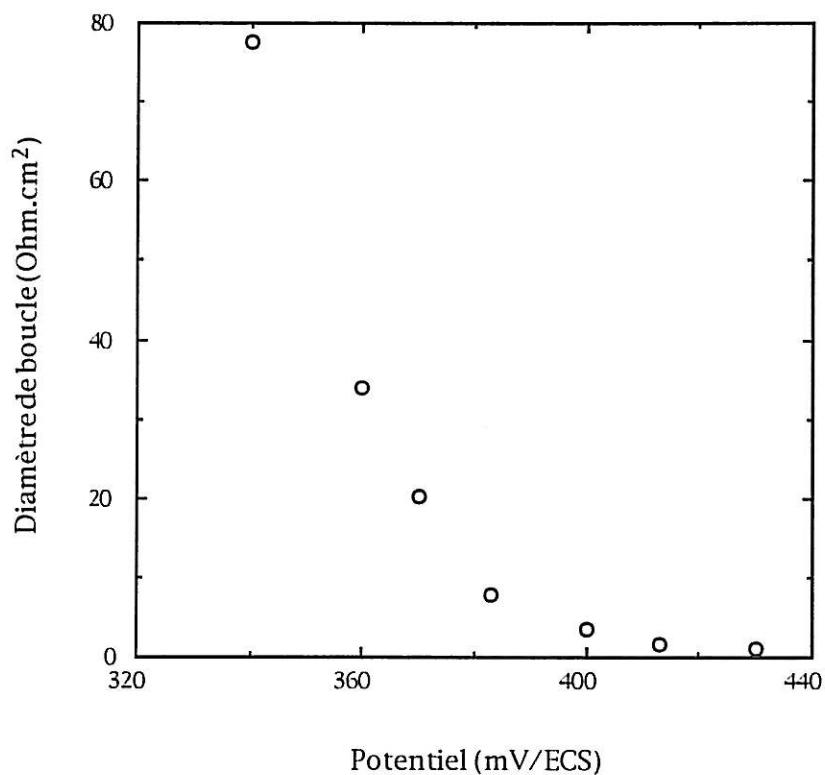
$$Q = \int_{V_1}^{V_2} C(V) dV \quad (31)$$

La variation de la capacité basse fréquence en fonction du potentiel est représentée sur la Figure 41. Cette courbe fait apparaître deux domaines distincts de valeur de capacité correspondant à l'état chargé et l'état déchargé. A l'état déchargé, la capacité basse fréquence est de l'ordre de quelques  $\text{mF}/\text{cm}^2$ , alors qu'à l'état oxydé cette capacité est constante et de l'ordre de  $0,14 \text{ F}/\text{cm}^2$ . La transition entre les deux domaines s'effectue au voisinage du pic d'oxydation lors d'un balayage anodique de potentiel et au voisinage du pic de réduction lors d'un balayage cathodique. Il est alors possible de réaliser l'intégration de cette capacité sur l'ensemble du domaine de potentiel.

Il apparaît alors que la charge différentielle obtenue à partir du comportement purement capacitif de l'impédance ne représente qu'environ 10% de la charge obtenue après intégration d'un voltampérogramme à faible vitesse de balayage.



**Figure 41** : Variation de la capacité  $C_2$  basse-fréquence en fonction du potentiel  
 $S = 0,2 \text{ cm}^2$ , épaisseur  $0,44 \mu\text{m}$



**Figure 42** : Variation du diamètre de la boucle capacitive observée dans le domaine de formation de l'oxygène sur une électrode  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$  en fonction du potentiel, épaisseur  $0,44 \mu\text{m}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

Un désaccord dans ce sens entre capacité intégrée et différentielle n'est pas particulier à l'hydroxyde de nickel et a déjà été observé dans le cas de systèmes électrochimiques possédant deux états distincts de conductivité selon leur degré d'oxydo-réduction tels que les polymères conducteurs (polyaniline [97], polypyrrole [98], poly(3-alkylthiophènes) [99]) ou dans le cas de l'oxyde anodique de nickel NiO [100].

Il est toutefois possible qu'à plus basse fréquence apparaisse une autre relaxation du système mettant alors en évidence une capacité de l'ordre de  $Q/V$ . Nous avons donc réalisé des mesures d'impédances jusqu'à une fréquence de  $10^{-4}$  Hz, et n'avons noté comme modification du diagramme d'impédance que le prolongement de la branche basse fréquence sans transition vers un autre comportement capacitif. En particulier, aucun comportement de type diffusif n'apparaît, même à très basse fréquence ou à une fréquence correspondant aux coefficients de diffusion calculés par certains auteurs.

Pour des potentiels supérieurs à 300 mV, on remarque la disparition du comportement du type électrode bloquante et l'apparition d'une boucle capacitive (Figure 36d). La taille de cette boucle est dépendante du potentiel et diminue vers les potentiels anodiques, comme représenté sur la Figure 42. L'apparition de bulles sur l'électrode nous permet d'associer l'impédance mesurée à la formation électrolytique d'oxygène.

### III.3.2. Mesure de résistivité ex-situ

La résistance  $R_1$  mesurée par impédance sous courant nul varie avec l'état de charge du matériau et apparaît donc comme étant reliée à la résistivité de la phase solide. Nous avons de ce fait décidé de réaliser des mesures de résistivité ex-situ du film pour déterminer la variation de conductivité du matériau avec son état d'oxydo-réduction. Ce type de mesure n'a jamais été réalisé à notre connaissance sur des films d'hydroxyde de nickel en couche mince. Certains auteurs ont mesuré la conductivité de poudres préparées chimiquement à l'état oxydé ou réduit, puis compressées [101,102], ou dans le cas d'un film d'oxyde anodique de nickel [95].

Les mesures de résistivité dans une structure métal-hydroxyde de nickel-métal ont tout d'abord été réalisées à l'aide d'une cellule à nappe de mercure (Figure 16a). Cette méthode est rapide à mettre en oeuvre et n'est pas destructrice, puisque la couche peut être réutilisée pour d'autres mesures. Toutefois, dans le cas de l'hydroxyde de nickel, le mercure interagit avec le nickel à l'état oxydé et réduit assez rapidement la couche à l'état +II. Les couches noires oxydées reviennent à

l'état blanc réduit en quelques minutes du fait de l'effet de pile locale créé par le mercure.

Nous avons donc utilisé dans certains cas où la mesure était délicate, un deuxième type de cellule (Figure 16b) où le contact électrique est réalisé par un ruban métallique conducteur et de la colle à l'argent pour assurer un bon contact. Dans cette configuration, la mesure est destructive et ne permet pas la réutilisation des couches. Les valeurs de résistivité obtenues par ces deux techniques sont en tout point identiques. Les mesures de résistivité ex-situ obtenues par cette méthode mettent elles aussi en évidence deux grands types de comportements :

A l'état déchargé : une boucle capacitive, correspondant au caractère diélectrique du matériau (Figure 43a).

Il est possible de calculer la permittivité relative du matériau à partir des valeurs expérimentales de la capacité ( $C = 1,25 \times 10^{-8}$  F/cm<sup>2</sup>) observée dans le plan de Nyquist et attribuée au caractère diélectrique du matériau :

$$\epsilon_r = \frac{C \times e}{\epsilon_0} \quad (32)$$

avec  $\epsilon_r$  permittivité relative  
 $\epsilon_0$  permittivité absolue  $8,85 \times 10^{-14}$  (F/cm)  
 $C$  capacité de diélectrique (F)  
 $e$  épaisseur de la couche (cm)

D'après l'équation 32 :

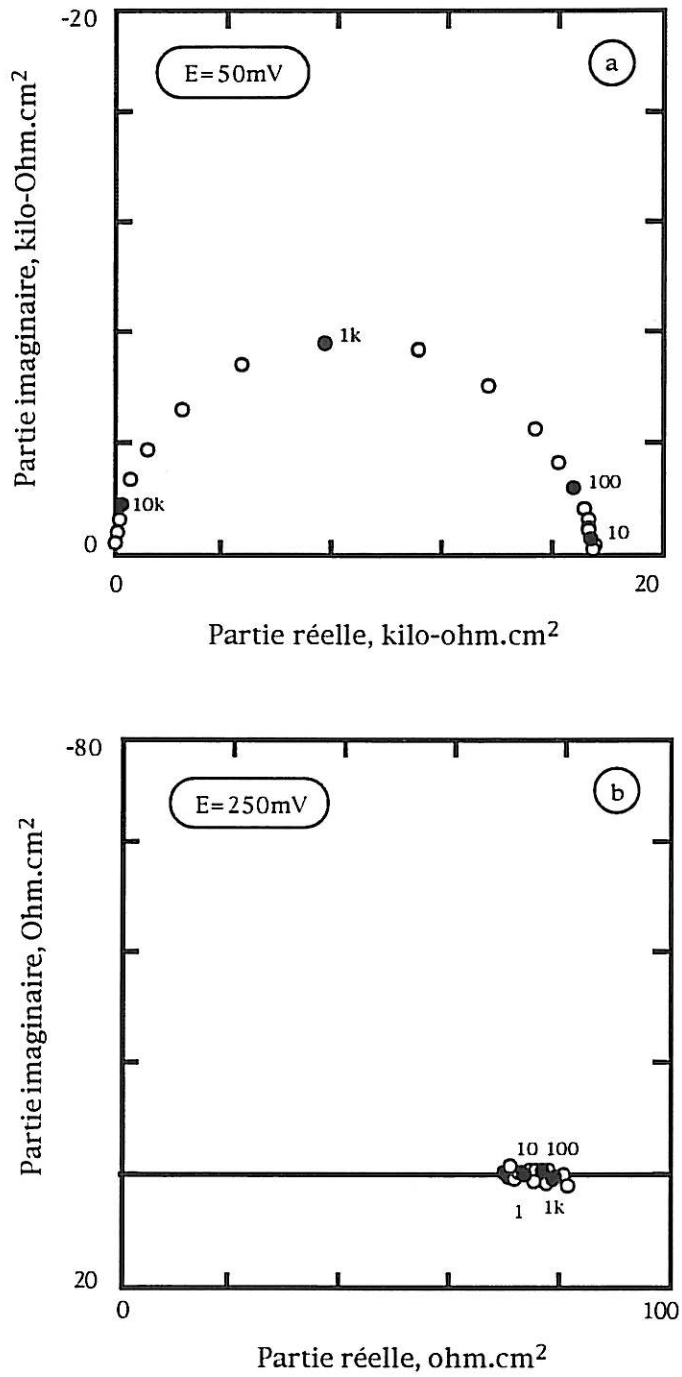
$$\epsilon_r = 8,5$$

Pour rappel, la permittivité de l'oxyde de nickel NiO est de 12.

La conductivité de la couche à l'état déchargé peut, elle aussi, être calculée :

$$\sigma = \frac{e}{R_c \cdot S} \quad (33)$$

avec  $\sigma$  conductivité électrique ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )  
 $R_c$  résistance de la couche ( $\Omega$ )  
 $S$  surface de la couche (cm<sup>2</sup>)  
 $e$  épaisseur de la couche (cm)



**Figure 43** : Mesures d'impédances d'une couche d'hydroxyde de nickel en absence de milieu électrolytique à l'état déchargé (a) et l'état chargé (b)  
 $S = 0,125 \text{ cm}^2$ , épaisseur  $1,32 \mu\text{m}$

A l'état déchargé :

$$\sigma = 2,8 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

A l'état chargé :

On observe un comportement purement résistif du matériau, correspondant alors au caractère conducteur de la couche oxydée (Figure 43b). La constante de temps du circuit RC est alors trop faible pour que le comportement capacitif se manifeste dans le domaine de fréquence considéré. La variation de cette résistance mesurée ex-situ en fonction du potentiel est représentée sur la Figure 44.

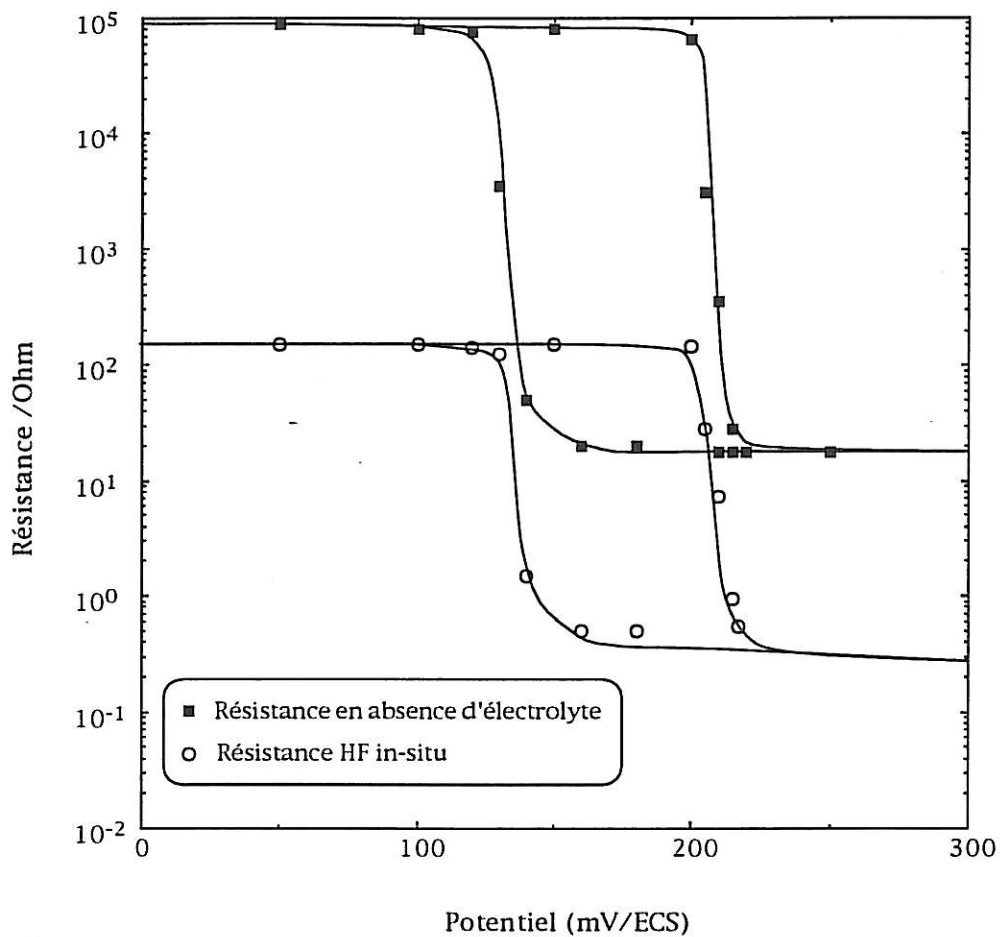
A l'état chargé :

$$\sigma = 1,4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

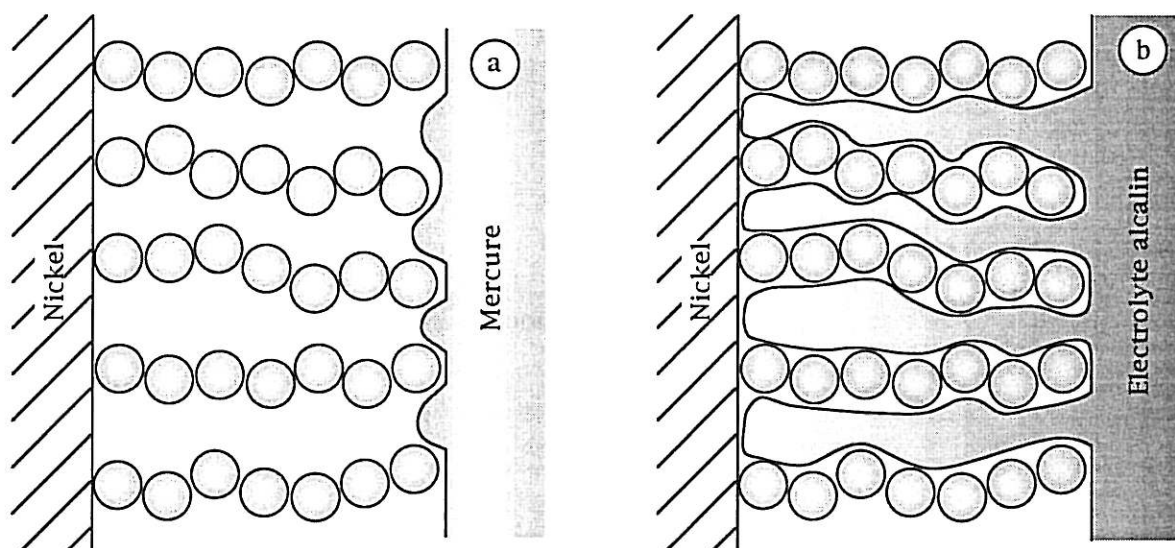
La variation de la résistance mesurée ex-situ est en tout point identique à celle observée dans le cas de la résistance haute fréquence des mesures d'impédances, et confirme l'interprétation de cette dernière comme étant reliée à la conductivité du matériau. Cette variation fait toujours apparaître l'hystérésis observée sur le voltampérogramme, bornée par les potentiels de pics anodique et cathodique. Entre l'état déchargé et l'état chargé, la résistivité varie sur une plage d'environ 4 décades, passant d'un état isolant ou très peu conducteur à un état permettant aux réactions électrochimiques de s'effectuer au coeur du matériau. Ce changement brutal de résistivité, puisqu'il s'effectue sur une plage très réduite de potentiel (environ 20 mV lors du balayage anodique de potentiel), va donc avoir des répercussions que nous analyserons plus loin sur le comportement électrochimique de l'hydroxyde de nickel, caractérisé en termes d'impédance, par voltampérométrie.

Cette variation de conductivité de la phase solide entre l'état chargé et l'état déchargé permet de comprendre les variations d'ordre de grandeur des impédances mesurées sous régulation potentiostatique avec le potentiel. A l'état déchargé, du fait que  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  est peu conducteur, l'impédance de l'électrode est importante (plusieurs milliers d' $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$  à basse fréquence). A l'état chargé, les impédances mesurées sont beaucoup plus faibles qu'à l'état déchargé du fait du changement de conductivité de la phase solide vers un état plus conducteur.

Le décalage d'environ un facteur 1000 entre la résistivité mesurée ex-situ et celle mesurée in-situ peut être expliqué par la nature poreuse du film, déjà remarquée sur les observations au MEB (Figure 29).



**Figure 44 :** Variation de la résistance d'une couche d'hydroxyde de nickel mesurée en absence d'électrolyte en fonction du potentiel, épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{cm}^2$



**Figure 45 :** Représentation schématique des mesures de résistivité en absence d'électrolyte (a) et en milieu alcalin (b) d'une couche d'hydroxyde de nickel



In-situ, l'électrolyte dont la conductibilité est très grande devant celle de la phase solide même à l'état oxydé, pénètre dans la structure poreuse et est en contact avec une très grande surface électroactive. La distance moyenne entre électrolyte et conducteur est donc plus faible et la surface équivalente plus grande ; la résistance mesurée est donc plus petite. Cette explication est corroborée par le fait que la résistance de la boucle haute fréquence mesurée par impédance décroît quand l'épaisseur du film augmente. Le rapport résistance ex-situ/résistance in-situ plus élevé à l'état déchargé (environ 3 décades) qu'à l'état chargé (environ 2 décades) va également dans ce sens. La partie externe du film plus profondément déchargé affecte davantage les mesures avec le mercure alors qu'elle se trouve court-circuitée par les chemins électrolytiques.

Ex-situ, le mercure n'est en contact qu'avec la surface extérieure de la couche de  $\text{Ni(OH)}_2$ , qui ne représente qu'une faible fraction de la surface, comme cela est schématisé sur la Figure 45. Les valeurs de conductivité obtenues sont tout à fait comparables à celles obtenues dans le cas de couche mince de  $\text{NiO}_x$  déposée par pulvérisation cathodique [95] :  $\sigma = 8,7 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à l'état déchargé et  $\sigma = 1,8 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à l'état chargé.

En effet, de telles couches cyclées dans la potasse 1M s'hydratent progressivement pour former des films  $\text{NiO}_x\text{H}_y$ , soit  $\text{Ni(OH)}_2$  à l'état réduit et  $\text{NiOOH}$  à l'état oxydé. En ce qui concerne les résultats obtenus sur des poudres comprimées, il apparaît que les valeurs de conductivité obtenues varient beaucoup en fonction de la pression, et du mode d'élaboration des matériaux. D'une manière générale, du fait de la compression des pastilles de matériau, les conductivités mesurées dans ces conditions sont plus grandes que celles mesurées pour des films minces. La conductivité de tels films divisés est en effet réduite sous l'influence des contacts intergranulaires et de la plus faible densité de la matière.

### III.3.3. Mesures d'impédance hors équilibre

La mesure de l'impédance de l'électrode de nickel à l'état non stationnaire ( $I \neq 0$ ), c'est-à-dire sous régulation de courant pour différents régimes de charge ou de décharge, permet, à la différence des mesures en régime stationnaire ( $I = 0$ ), d'obtenir une vision dynamique du processus électrochimique. Toutefois, l'imposition d'une perturbation de courant continu sur le système entraîne une

dérive du potentiel au cours du temps, et induit de ce fait une erreur sur la mesure, erreur que nous allons quantifier.

### III.3.3.1. Evaluation des erreurs dues à la non stationnarité du système

Lorsqu'une perturbation de courant continu est imposée au film d'hydroxyde de nickel, l'état d'oxydo-réduction de la matière active est continuellement modifié, et le potentiel de l'électrode dérive au cours du temps. Cette situation peut devenir gênante et même oblitérer complètement la mesure de l'impédance lorsque l'on cherche à explorer le domaine des basses fréquences.

En considérant que la durée de la mesure est relativement courte, par élimination du domaine des basses fréquences il est possible de considérer que l'impédance  $Z(\omega, t)$  du système ne varie pas au cours de la mesure.

$$\left\{ \begin{array}{l} Z(\omega, t) = Z(\omega) \\ \frac{\partial Z(\omega, t)}{\partial t} = 0 \end{array} \right. \quad (34)$$

Dans ces conditions seule la présence d'une dérive du potentiel d'électrode doit être prise en compte. De plus, nous pouvons supposer que cette dérive du potentiel au cours du temps est linéaire (ce qui est le cas durant plus de 80% d'une charge ou d'une décharge) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial E^n}{\partial t^n} = 0 \text{ pour } n \text{ entier et } n > 1 \\ \frac{\partial E}{\partial t} = A \text{ } A \text{ étant la dérive linéaire du système (V/s)} \end{array} \right. \quad (35)$$

Sous contrôle galvanostatique de courant continu  $I_0$ , lorsque le système est soumis à un signal sinusoïdal de faible amplitude superposé au courant de charge ou de décharge, l'expression du courant peut s'écrire :

$$I(\omega, t) = I_0 + \Delta I \sin \omega t$$

La réponse du système à la perturbation s'écrit :

$$E(\omega, t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t + \Psi) + At$$

où  $E_0$  est le potentiel de polarisation continu à  $t = 0$  et  $A$  est considéré comme constante pendant la durée de mesure d'une fréquence.

Le corrélateur de l'analyseur FRA va alors réaliser pour les signaux à analyser une corrélation avec deux signaux de références, un en phase et un en quadrature de phase avec le générateur [103].

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Re} = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} S(t) \sin \omega t dt \\ \text{Im} = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} S(t) \cos \omega t dt \end{array} \right. \quad (36)$$

où  $S(t)$  est la réponse du système à mesurer

L'instant de début d'intégration n'étant pas connu avec les analyseurs 1250-1254 Solartron Schlumberger, seul le module de l'erreur relative  $\varepsilon$  est connu.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Re}(\varepsilon) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \frac{1}{\Delta E} A t \sin \omega t dt \\ \text{Im}(\varepsilon) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \frac{1}{\Delta E} A t \cos \omega t dt \end{array} \right. \quad (37)$$

$$\Rightarrow |\varepsilon| = \frac{A}{\omega \Delta E} \quad (38)$$

De ce fait, l'erreur de mesure se reporte à la fois et en proportions inconnues sur la partie réelle et sur la partie imaginaire de l'impédance mesurée.

Il apparaît bien que pour une dérive donnée, l'erreur est inversement proportionnelle à la pulsation  $\omega$ , et qu'elle est donc d'autant plus importante que la fréquence de mesure est basse. De plus, l'équation (38) fait apparaître qu'il est possible de diminuer l'erreur de mesure en augmentant l'amplitude de la perturbation à condition de rester dans le domaine de linéarité.

Dans le cas de notre système électrochimique, l'erreur est petite à l'état déchargé où la réponse en potentiel est de grande amplitude puisque l'impédance du système est grande, et devient plus importante à l'état chargé où la réponse en potentiel est plus faible.

Du point de vue expérimental, nous n'avons conservé que les résultats obtenus avec une erreur inférieure à 10%. Nous avons pu effectuer ces mesures dans le domaine de fréquence de 10 kHz à 0,39 Hz et pour des régimes de charge ou de décharge inférieurs à 6C.

Pour rappel, une vitesse de décharge de 1C correspond à un courant tel que la capacité nominale de l'électrode soit déchargée (chargée) en 1 heure.

### III.3.3.2. Résultats expérimentaux

Les mesures réalisées lors de la charge ou de la décharge sont symétriques, c'est-à-dire que les valeurs expérimentales obtenues pour une charge de l'électrode de  $n\%$  sont égales à celles obtenues pour une décharge de l'électrode de  $100-n\%$ . Ces mesures font encore apparaître deux grands types de comportement (Figure 46) :

- Pour un pourcentage de charge compris entre 20 et 100, ou pour un pourcentage de décharge compris entre 0 et 80, l'impédance de l'électrode est essentiellement capacitive, en accord avec l'impédance d'une électrode chargée mesurée à courant nul. Cette capacité ne varie pas avec l'état de charge et varie linéairement avec l'épaisseur du film, de façon similaire à la capacité mesurée en basse fréquence à l'état chargé sous courant nul. De plus, elle est égale à la valeur obtenue avec le système à l'équilibre sous régulation de potentiel.
- En fin de décharge et en début de charge apparaît une boucle capacitive haute fréquence, conformément à l'impédance d'une électrode déchargée déterminée à potentiel imposé. La valeur de la résistance associée à cette boucle pour un état de charge donné ne dépend pas du régime de décharge utilisé, et apparaît donc liée uniquement à l'état de charge du système.

La variation de la résistance haute fréquence en fonction de l'état de charge est représentée sur la Figure 47 pour différentes épaisseurs de films d'hydroxyde de nickel. Cette résistance est inversement proportionnelle à l'épaisseur pour un

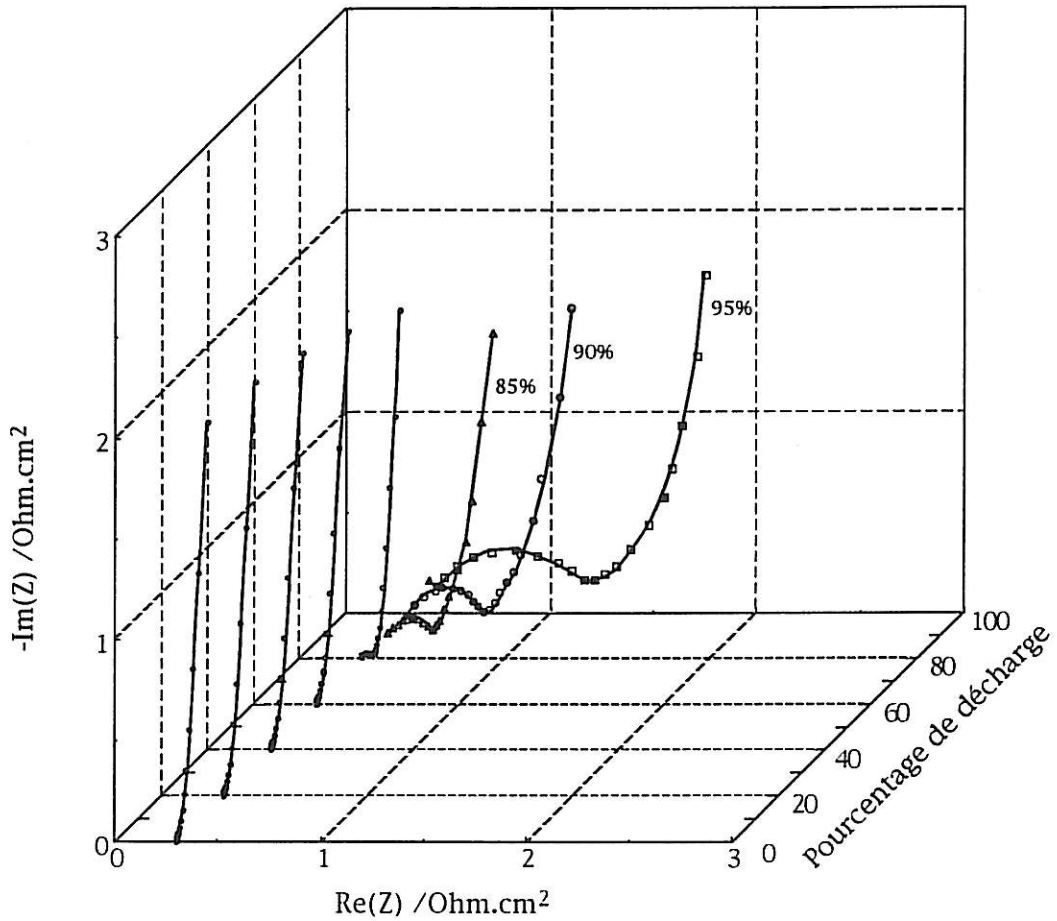


Figure 46 : Variation des spectres d'impédance au cours d'une décharge à un régime de 3C d'une électrode  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$  dans  $\text{KOH}$  5M,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$ , épaisseur  $0,44 \mu\text{m}$

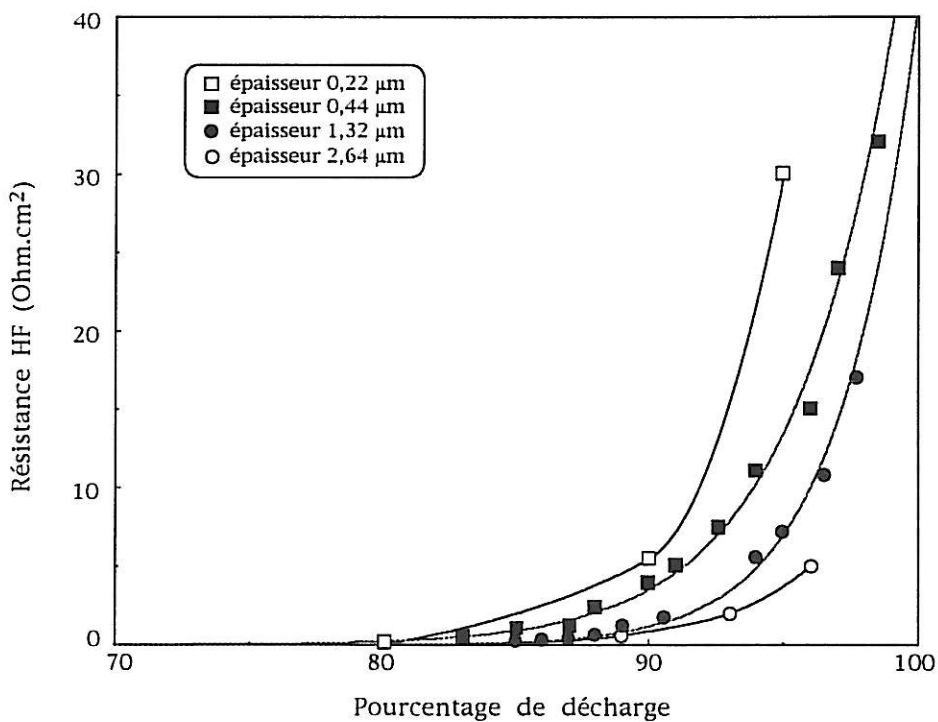


Figure 47 : Variation de la résistance haute fréquence en fonction du pourcentage de décharge et de l'épaisseur du film d'hydroxyde de nickel,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

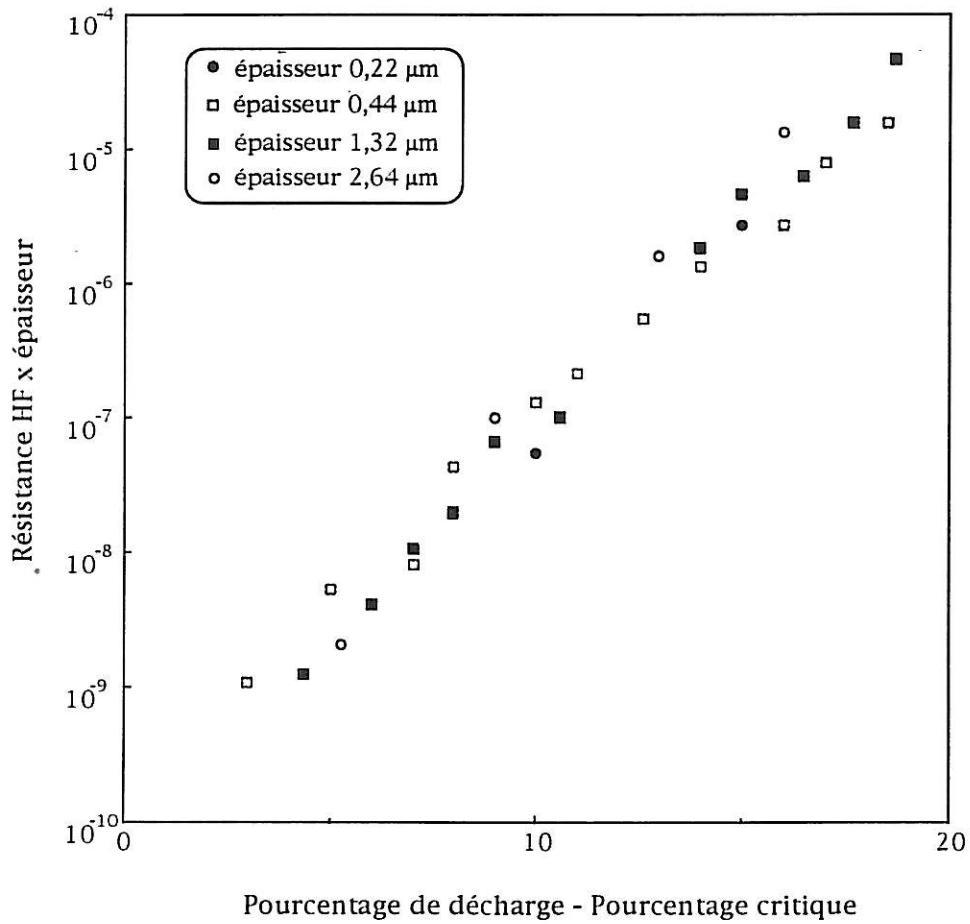
pourcentage de charge donné et la représentation du logarithme de la résistance multiplié par l'épaisseur de la couche en fonction de l'écart au pourcentage critique de décharge correspondant à l'apparition de cette boucle, fait apparaître une relation affine (Figure 48). Cette relation suggère l'existence d'un comportement critique. Toutefois les données disponibles dans la littérature portent sur le comportement au voisinage du seuil marquant une transition isolant-conducteur [104]. La transition observée ici concerne au contraire la perte de conductivité du milieu par invasion progressive d'une phase isolante. Les deux phénomènes ne suivent pas des lois similaires : la divergence de taille de l'amas de percolation de la phase conductrice se produit à une valeur critique de la concentration, alors que dans le cas contraire l'amas de phase isolante de même configuration n'entraîne pas de transition critique. De plus, les modèles utilisés dans la littérature sont appliqués dans le cas de milieux infinis à la différence des films en couches minces qui induisent des conditions limites additionnelles.

#### Effet de l'état de division de la matière active

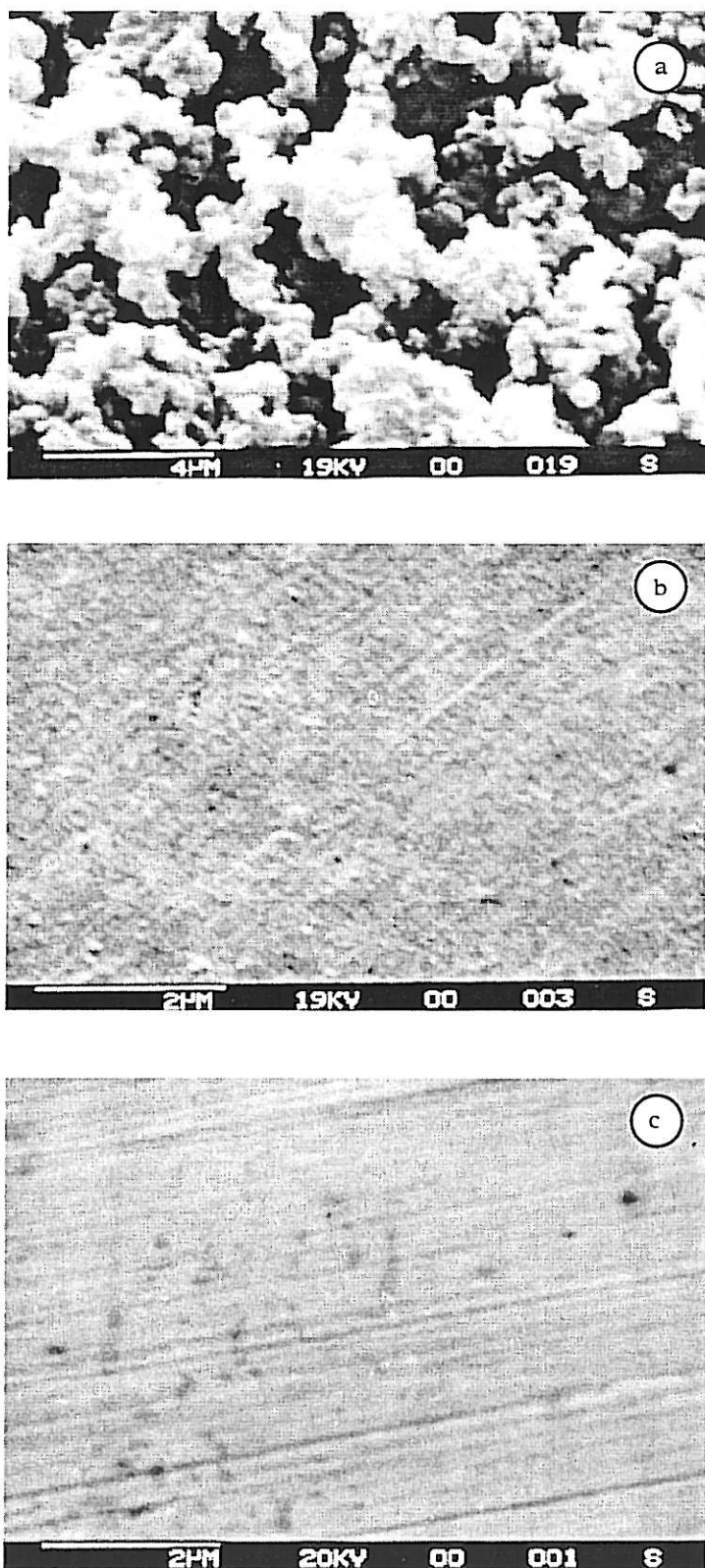
Nous nous sommes de plus intéressés à étudier l'effet de l'état de division de la matière active sur cette résistance. En effet la loi de variation de la résistance avec l'épaisseur de la couche suggère deux explications quant à sa nature. La résistance peut être liée à la quantité de matière du film ou à sa surface d'échange avec la solution. Nous avons donc réalisé des dépôts de même épaisseur à différentes densités de courant partant de l'idée généralement vérifiée en cristallogénèse selon laquelle la morphologie des cristallites dépend du degré de sursaturation et de la vitesse de croissance.

Il apparaît, comme nous le voyons sur les photographies réalisées au microscope électronique à balayage (Figure 49), que plus la densité de courant de dépôt est élevée et plus le dépôt est compact, c'est-à-dire plus sa surface développée est faible.

Les variations de la résistance en fonction de l'état de charge pour ces différents dépôts sont représentées sur la Figure 50. Nous constatons que la résistance haute fréquence est d'autant plus grande que la densité de courant utilisée lors de la formation de la couche d'hydroxyde de nickel est grande. Cette résistance ne dépendant pas du courant de charge ou de décharge pour un dépôt donné, on ne peut invoquer ici une variation de la densité de courant locale due à la variation de surface à courant global imposé. Cette résistance peut en première approximation être considérée comme inversement proportionnelle à la surface développée de l'électrode.



**Figure 48 :** Variation du logarithme de la résistance haute fréquence multipliée par l'épaisseur du film en fonction de l'écart au pourcentage critique pour un film d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$ , pourcentage critique = 80



**Figure 49** : Morphologie des dépôts d'hydroxyde de nickel pour différentes densités de courant  
a)  $j = -2,5 \text{ mA/cm}^2$  b)  $j = -5 \text{ mA/cm}^2$  c)  $j = -10 \text{ mA/cm}^2$



Avec cette hypothèse, nous pouvons écrire de façon empirique que la résistance haute fréquence suit une loi exponentielle du type :

$$R = \frac{k}{e \cdot s} \exp (\alpha(P - P_c)) + R_0 \quad (39)$$

où e épaisseur de la couche ( $\mu\text{m}$ )  
 s surface développée  
 P pourcentage de décharge  
 P<sub>c</sub> pourcentage critique correspondant au seuil d'apparition de la boucle capacitive, soit 80%  
 R<sub>0</sub> résistance résiduelle à l'état chargé  
 α constante : 0,3 pour l'hydroxyde de nickel

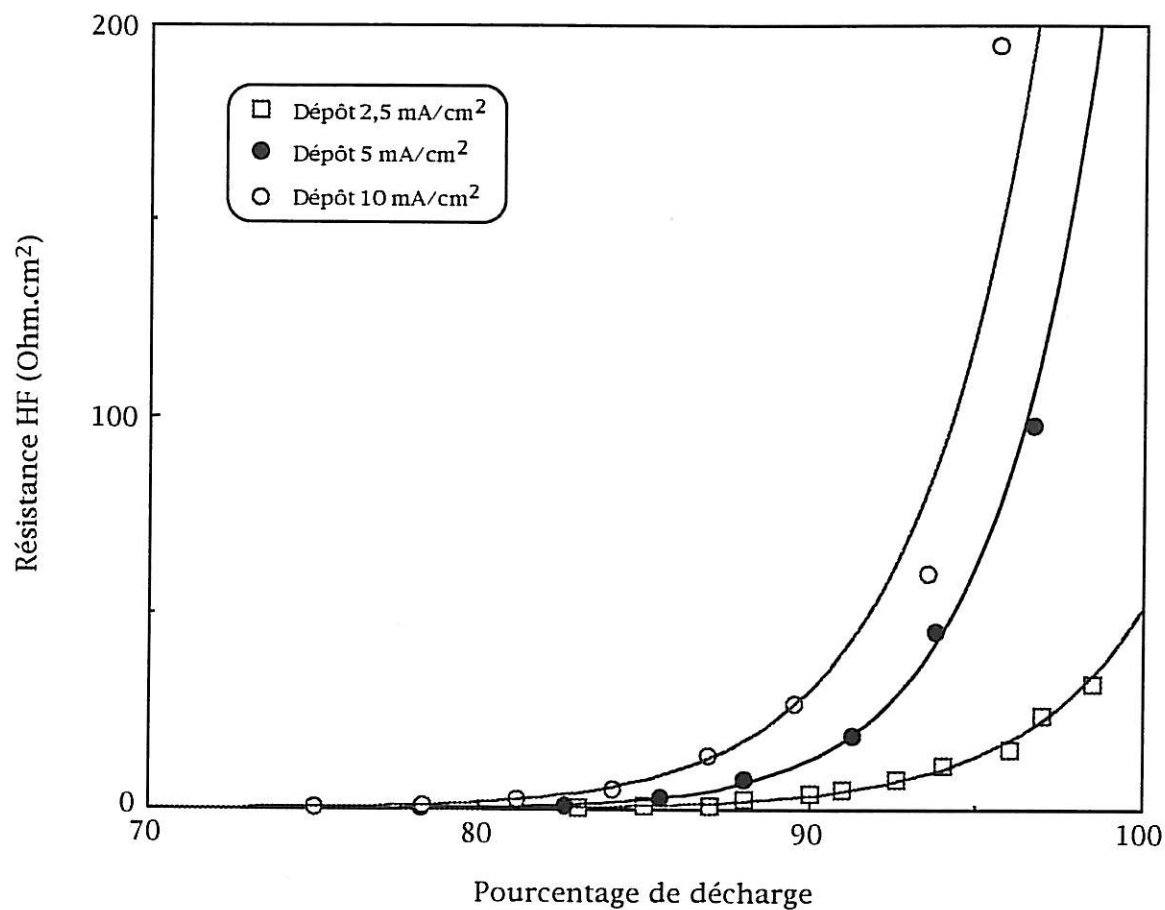
La résistance liée à l'état de charge de la matière active peut donc être considérée à l'échelle submicroscopique comme une résistance de surface dans les grains du matériau, échelle à laquelle interviendra un phénomène du type percolation donnant lieu au comportement macroscopique.

La variation de la capacité observée en fin de décharge sur la boucle capacitive haute fréquence en fonction du taux de décharge et de l'épaisseur du film est représentée sur la figure 51. Il apparaît que cette capacité diminue avec le degré de décharge et que cette variation s'effectue en sens inverse de celle de la résistance haute fréquence de la couche. De plus, cette capacité croît avec l'épaisseur du film. Enfin on peut remarquer que la loi de décroissance de la capacité est moins brusque que la loi de croissance de la résistance avec l'état de charge.

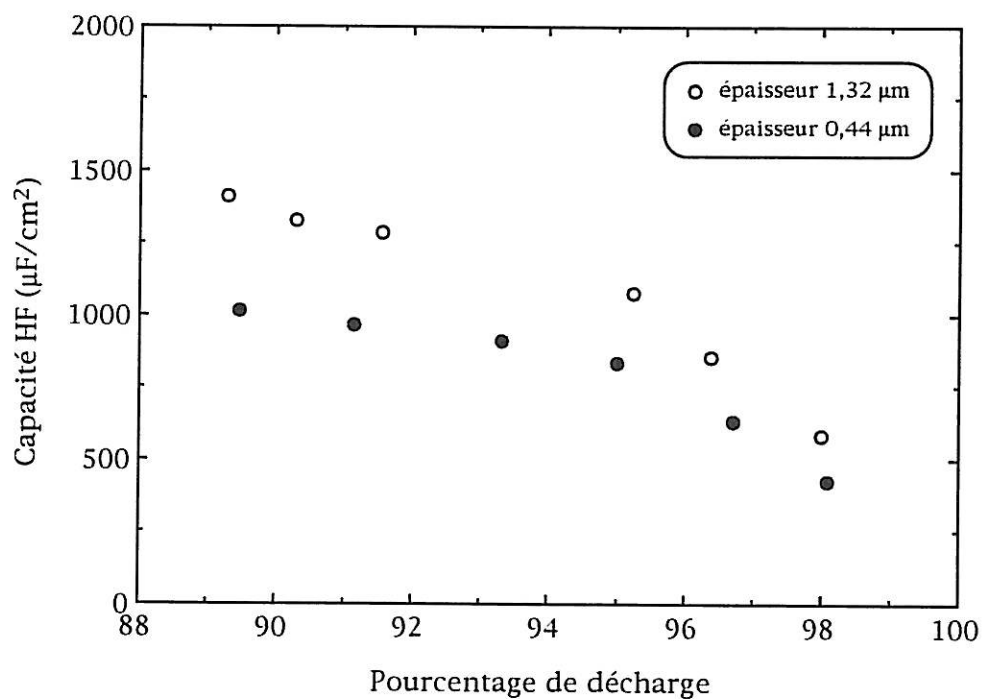
#### III.3.4. Mesure d'impédances en milieu carbonate de propylène

La possibilité de réaliser des mesures d'impédances dans un milieu organique conducteur quasiment inerte tel que le carbonate de propylène contenant le sel perchlorate de lithium permet de nous affranchir de la réponse faradique du système, et d'avoir accès simplement à des informations relatives à la texture du matériau, à son interface.

Du point de vue expérimental, les couches d'hydroxyde de nickel sont formées sur une électrode métallique de nickel dans les conditions habituelles, c'est-à-dire une solution de nitrate de nickel 0.1M, sous une densité de courant de



**Figure 50 :** Variation de la résistance haute fréquence en fonction du pourcentage de décharge d'un film d'hydroxyde de nickel obtenu sous différents courants de dépôt, épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$



**Figure 51 :** Variation de la capacité haute fréquence en fonction du pourcentage de décharge et de l'épaisseur pour un film d'hydroxyde de nickel  $S = 0,2\text{ cm}^2$

-2,5 mA/cm<sup>2</sup>. Les dépôts sont ensuite transférés et cyclés dans une solution de potasse 5M, et partiellement déchargés jusqu'à un état quantifié. Le dépôt est séché à l'air comprimé, abandonné à température ambiante pendant une heure, séché de nouveau, et transféré dans une solution de carbonate de propylène contenant du perchlorate de lithium 1M. Le film est alors polarisé à son potentiel de repos.

Il faut toutefois noter qu'il nous a été impossible d'obtenir des dépôts adhérents en milieu organique pour des épaisseurs supérieures à 0,75 µm, probablement du fait de contraintes mécaniques dans la couche. De même, il ne nous a été permis de polariser le dépôt qu'à son potentiel d'abandon, sous peine de destruction du film.

#### III.3.4.1. Mesure des capacités de double couche

Dans un premier temps, du fait du changement de milieu d'étude, et donc de la valeur de la capacité de double couche par unité de surface, nous avons mesuré cette capacité par mesure d'impédance sur une électrode métallique de nickel, en milieu potasse 5M et en milieu carbonate de propylène + perchlorate de lithium 1M.

Dans ces conditions, le rapport de capacité mesuré entre les deux milieux est :

$$C_{\text{KOHBF}} = 94 \times C_{\text{CP}} \quad (40)$$

#### III.3.4.2. Mesures d'impédances à différents états de charge

Nous avons mesuré la capacité de ces couches pour différents états de charge, et notamment à l'état totalement chargé et totalement déchargé (Tableau 3) :

Pourcentage de charge	0 (non cyclée)	0	100
Capacité (µF/cm <sup>2</sup> )	28	30	1,5 x 10 <sup>3</sup>

Tableau 3 : Capacités de double couche de films Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> en milieu PC + LiClO<sub>4</sub> à l'état chargé et déchargé.

Si l'on considère cette capacité comme assimilable à une capacité de double couche, il est possible de recalculer sa valeur en milieu potassique 5M en utilisant l'équation (40), en faisant l'hypothèse que le rapport de capacité de double couche entre ces deux milieux est le même pour le nickel métallique et pour l'hydroxyde de nickel.

Dans ces conditions, la valeur calculée ( $0,141 \text{ F/cm}^2$ ) est remarquablement comparable à celle mesurée expérimentalement ( $0,14 \text{ F/cm}^2$ ). Ce résultat confirme donc bien l'hypothèse faite sur la nature de la capacité basse fréquence  $C_2$  observée en milieu alcalin et dont la nature faradique avait été écartée.

La capacité dépend de l'état de charge de l'électrode, et nous avons utilisé le modèle développé par De Levie [105] dans le cadre de couches poreuses pour interpréter ces résultats. Ce modèle est décrit dans l'Annexe 5 et a été développé dans le cadre d'une électrode à pore cylindrique en considérant la conductibilité de la phase solide comme infinie, la phase la plus résistante étant la phase électrolytique.

Dans notre cas particulier, d'après les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (Figure 29), la couche d'hydroxyde de nickel possède effectivement à son échelle une microporosité que l'on peut considérer en tant que structure poreuse. Toutefois, et en accord avec les mesures d'impédances déjà réalisées, la phase la plus conductrice sera au contraire la phase électrolytique, alors que la phase la plus résistive sera la phase solide à l'état réduit. En effet la résistivité de la solution est de  $102 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , contre  $6.10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  pour le matériau à l'état déchargé en milieu électrolytique et  $715 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  à l'état chargé. Nous nous trouvons dans la situation inversée par rapport au modèle de l'Annexe 5 et dans ces conditions la partie réelle  $R_{\Omega}$  de l'impédance en basse fréquence devient égale au tiers de la résistance de la matière entre l'entrée et le fond des micropores.

Nous avons, pour compléter ces résultats, réalisé des mesures d'impédances sur des couches possédant des états de décharge compris entre 80 et 100% : c'est en effet dans cet intervalle que se produit la variation de résistivité de la couche. Nous observons (Figure 52) le type de comportement prévu d'après le modèle de ligne de transmission, c'est-à-dire une impédance à  $45^\circ$  dans le plan de Nyquist à haute fréquence, et une impédance de type électrode bloquante dans le domaine des basses fréquences.

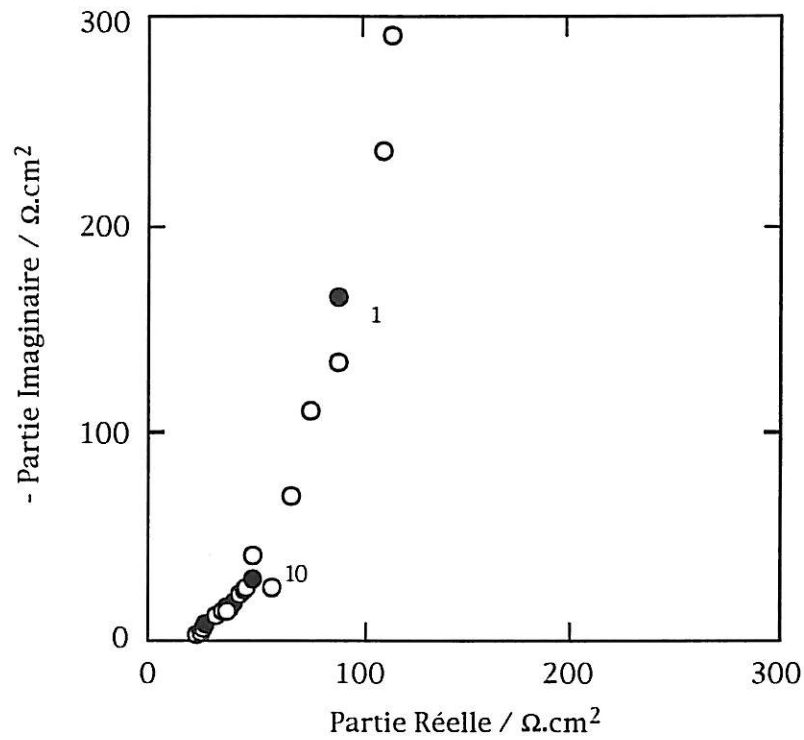


Figure 52 : Diagramme d'impédance d'une couche d'hydroxyde de nickel à 95% déchargée en milieu carbonate de propylène +  $\text{LiClO}_4$  1M épaisseur  $0,11 \mu\text{m}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

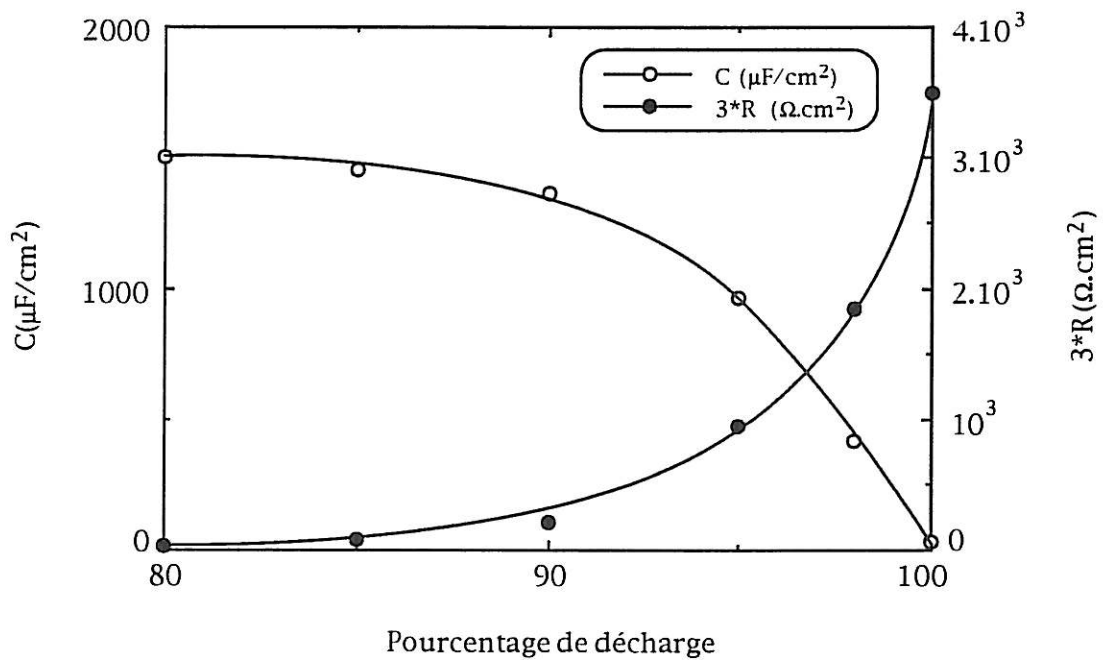


Figure 53 : Variation de la capacité et de la résistance basse fréquence d'une couche d'hydroxyde de nickel en milieu carbonate de propylène +  $\text{LiClO}_4$  1M épaisseur  $0,44 \mu\text{m}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

La Figure 53 représente les variations de  $R_{\Omega}$  et de la capacité basse fréquence en fonction de l'état de décharge du matériau. Nous retrouvons en ce qui concerne la capacité le type de variation observé précédemment, c'est-à-dire plus la couche devient isolante et plus l'accès à la mesure de la capacité est réduit.

La variation de la résistance  $R_{\Omega}$  est similaire à celle de la résistance haute fréquence mesurée dans la potasse : la résistance croît brusquement en fin de décharge. Les valeurs de cette résistance sont supérieures à celles obtenues dans KOH d'environ deux décades et sont presque comparables à celles mesurées à sec en absence d'électrolyte. Puisque cette mesure est réalisée en absence de toute réaction redox, la nature de la résistance mesurée dans ces conditions correspond vraisemblablement à la résistivité de la matière. Elle est en ce sens plus proche de la résistance mesurée en absence d'électrolyte que de la résistance mesurée lors d'une charge ou décharge de l'électrode à courant imposé.

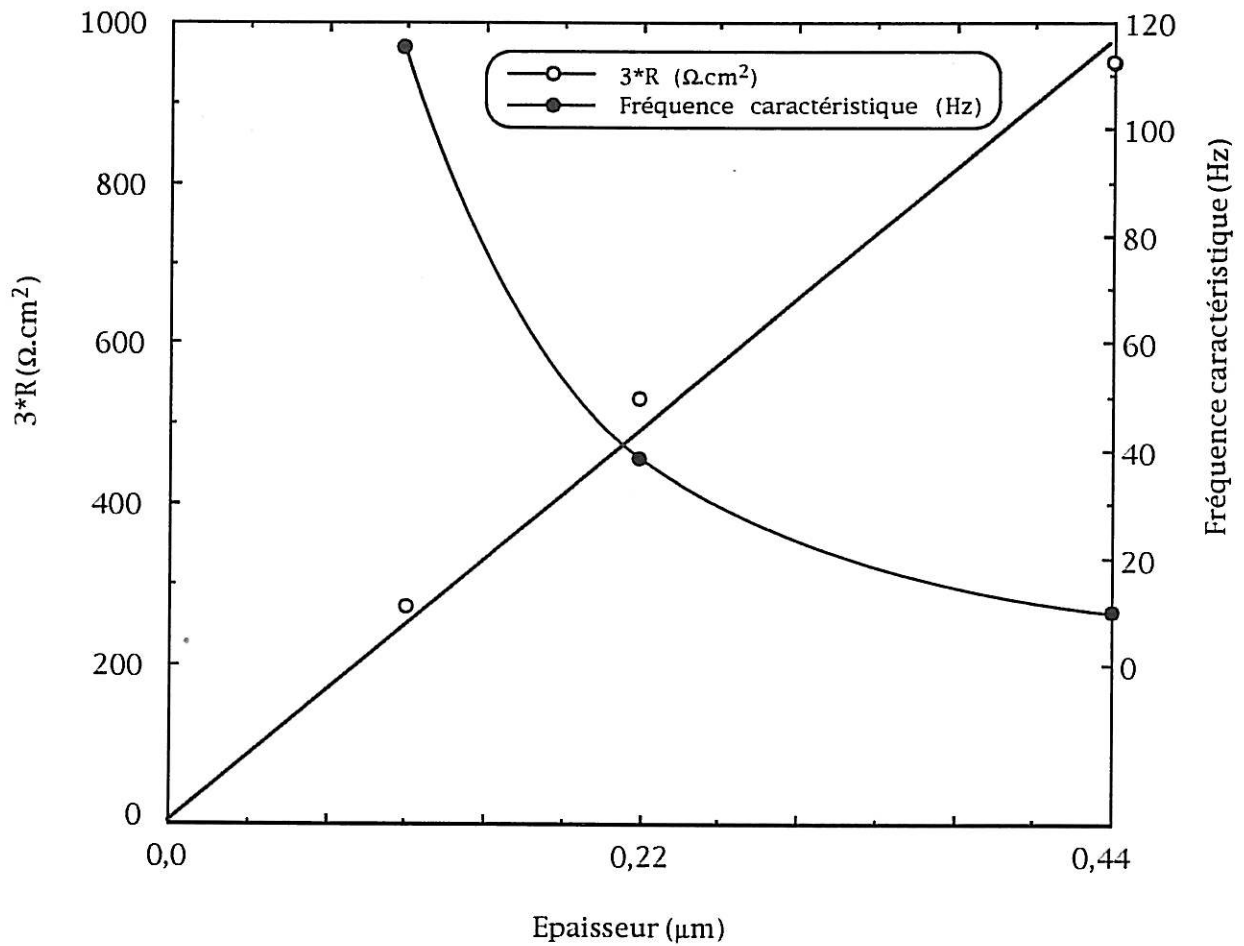
Il est alors intéressant de réaliser des mesures d'impédances pour un taux de décharge donné proche de l'état déchargé (90%) et pour différentes épaisseurs de film. Ces résultats sont regroupés sur la Figure 54 pour des épaisseurs de 0,11, 0,22 et 0,44  $\mu\text{m}$ .

La résistance  $R_{\Omega}$  croît proportionnellement avec l'épaisseur de la couche, ce qui confirme que sa nature est bien différente de celle mesurée lors d'une charge ou d'une décharge en milieu électrolytique.

La fréquence caractéristique de changement de pente sur le diagramme de Nyquist, correspondant à la transition entre le régime de pore semi-infini et fini, diminue quand l'épaisseur augmente, ce qui est bien cohérent avec le modèle : plus l'épaisseur du film est importante, plus la longueur des pores équivalents sera grande et donc plus il faudra atteindre une basse fréquence pour que le signal pénètre jusqu'au fond du pore.

D'après l'annexe 5 :

$$\lambda = \sqrt{\frac{Z_0}{R_0}} \quad (41)$$



**Figure 54** : Variation de la fréquence caractéristique et de la résistance basse fréquence en fonction de l'épaisseur d'une couche d'hydroxyde de nickel en milieu carbonate de propylène +  $\text{LiClO}_4$  1M, pourcentage de décharge = 90,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

où  $\lambda$  est la profondeur de pénétration  
 $Z_0$  est l'impédance de l'interface par unité de longueur  
 $R_0$  est la résistance de la matière active par unité de longueur

Pour la fréquence caractéristique  $f_c$ , la profondeur de pénétration  $\lambda$  est environ égale à un tiers de la longueur totale des micropores du matériau [106]. De plus, le comportement de l'électrode est un comportement capacitif qui permet de réécrire l'équation (41) comme :

$$l_{\text{pore}} \approx 3 \times \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot f_c \cdot R_0 \cdot C_0}} \quad (42)$$

D'après l'équation (42), l'inverse de la fréquence caractéristique doit varier comme le carré de la longueur des pores de la couche. Cette relation est bien vérifiée dans la limite des épaisseurs de couches étudiées puisque la fréquence caractéristique diminue d'un facteur quatre quand l'épaisseur est multipliée par deux.

Nous allons maintenant chercher à estimer la profondeur de pénétration du signal dans la couche d'hydroxyde de nickel.

En considérant la couche comme un réseau de  $N$  pores de longueur  $l$ , connectés en parallèle, l'équation 41 devient :

$$\lambda = \sqrt{\frac{1}{2\pi f \frac{R \cdot N}{l} \frac{C}{l \cdot N}}} \quad (43)$$

avec  $R$ : résistance macroscopique de la couche

$C$  : capacité macroscopique de la couche

D'où 
$$\frac{\lambda}{l} = \sqrt{\frac{1}{2\pi f R \cdot C}} \quad (44)$$

Il est donc possible de calculer le rapport  $\frac{\lambda}{l}$  pour la fréquence caractéristique de changement de pente et de le comparer à sa valeur théorique.



$$\text{D'après (44)} \quad \frac{\lambda}{l} = \sqrt{\frac{1}{2\pi \times 10 \times 23000 \times 0,2 \times 1,3 \cdot 10^{-3} \times 0,2}}$$

$$\text{D'où :} \quad \frac{\lambda}{l} = 0,12 \quad \text{pour la fréquence caractéristique } f_c$$

Ce rapport est inférieur au rapport théorique obtenu dans le cas de pores cylindriques qui est de  $\frac{1}{3}$ . Cette différence peut être interprétée en terme de géométrie des pores du film, comme l'ont montré Keiser et col [106] pour des pores plus ou moins occlus. Dans le cas de pores de forme conique de diamètre décroissant vers l'intérieur de la couche, la transition entre le régime de pore semi-infini et de pore fini est moins marquée que dans le cas d'un pore cylindrique et la fréquence caractéristique de changement de régime correspond à un rapport de  $\frac{\lambda}{l}$  compris entre  $\frac{1}{5}$  et  $\frac{1}{10}$ , en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

Il en résulte que l'on peut estimer que les micropores du matériau responsables de ces phénomènes sont bien présents dans toute l'épaisseur du film.

Les valeurs de capacité mesurées prouvent que l'électrolyte pénètre complètement à l'intérieur de ces porosités. L'ensemble de l'interface est bien en contact avec la phase liquide.

En conclusion, les mesures d'impédances réalisées en milieu organique carbonate de propylène contenant du perchlorate de lithium nous ont permis d'avoir accès à des informations concernant l'interface film-électrolyte et de préciser la nature de certains paramètres mesurés en présence d'électrolyte aqueux.

Il apparaît tout d'abord que la capacité basse fréquence mesurée en milieu aqueux revêt effectivement une nature de capacité interfaciale dont nous avons fait l'hypothèse. Cette interprétation de la nature de la capacité basse fréquence a été proposé récemment par Armstrong et col [107].

Les films minces d'hydroxyde de nickel possèdent à leur échelle une microporosité responsable de comportements électrochimiques très similaires à ceux que l'on pourrait observer à grande échelle, dans le cas d'une électrode

industrielle par exemple. Cette nouvelle échelle caractéristique du matériau devient très importante, puisque ces phénomènes de porosité y sont déjà prépondérants et permettent l'interprétation des comportements de type ligne de transmission, sans être obligé comme certains auteurs [57-60] de négliger cette dimension et d'interpréter les résultats à une échelle plus macroscopique. Enfin, cette microporosité se prolonge dans toute l'épaisseur du film, pour les épaisseurs que nous avons étudiées, et est bien baignée par la phase électrolytique.

Ce comportement de type ligne de transmission n'est pas observé dans le cas d'une solution de KOH 5M qui possède une résistivité de  $2 \Omega \cdot \text{cm}$ . La résistivité de la solution organique est d'environ cinquante fois supérieure à celle de l'électrolyte alcalin, et de l'ordre de grandeur de la résistivité du matériau à l'état chargé. On peut alors penser que la distribution des paramètres électriques aura lieu simultanément à l'intérieur de la phase solide et de la phase liquide.

### III.3.5. Conclusions

Les composants électriques de la boucle haute fréquence sont liés à la même échelle que celle du grain de matière et aux mêmes lois géométriques. Il apparaît donc que la résistance possède un comportement surfacique régi par la surface développée : elle diminue quand l'épaisseur de la couche augmente ou que l'état de division de la matière augmente. Elle ne peut donc s'interpréter comme une résistance série perpendiculaire à la couche. La capacité, de la même manière, possède un comportement surfacique : elle est proportionnelle à l'épaisseur, alors qu'une capacité volumique posséderait une loi de variation inverse. Elle n'est plus mesurable à l'état chargé du fait de la valeur trop faible de la résistance haute fréquence associée. La résistance et la capacité haute fréquence peuvent être localisées à la surface des grains de matières actives. Quant à la capacité basse fréquence observée dans tout le domaine de charge de l'électrode, sa signification physique n'a pu être clairement établie sur la base des seuls résultats obtenus par mesure d'impédance sous contrôle potentiostatique ou galvanostatique.

Cette capacité ne se comporte pas comme une capacité associée à la présence d'un système redox dans le film (capacité passant par un maximum en fonction du potentiel) : elle ne dépend en effet ni du potentiel, ni de l'état d'oxydo-réduction, mais croît bien linéairement avec l'épaisseur du matériau. De plus, la charge obtenue par intégration du comportement purement capacitif observé pour l'impédance à l'état chargé ne représente que 10% de celle correspondant à la charge obtenue après intégration d'un voltampérogramme à faible vitesse de balayage. De plus étant donné la complexité de la géométrie des films de  $\text{Ni(OH)}_2$

nous ne donnerons pas de localisation spatiale des différents paramètres électriques à l'intérieur de la couche.

Nous utiliserons d'autres techniques telles que la voltampérométrie super lente, ou l'étude des réponses à des sauts de potentiel pour tenter d'apporter une réponse au problème posé par le désaccord entre ces deux comportements capacitifs.

Enfin, aucun phénomène de type diffusionnel n'a pu être observé sur les spectres d'impédances jusqu'à des fréquences de  $10^{-4}$  Hz. Il apparaît donc que le phénomène limitant le processus électrochimique à l'électrode d'hydroxyde de nickel ne peut être attribué à la diffusion du proton dans le solide comme pouvait le laisser prévoir la réponse pseudo-diffusionnelle observée sur les voltampérogrammes.

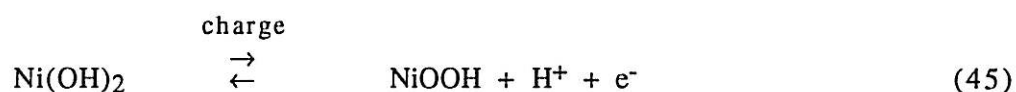
### III.4. Mesures gravimétriques

Nous nous intéresserons dans un premier temps à suivre les échanges massiques se déroulant lors d'un balayage de potentiel à l'électrode d'hydroxyde de nickel, ou lors d'un fonctionnement en charge ou en décharge.

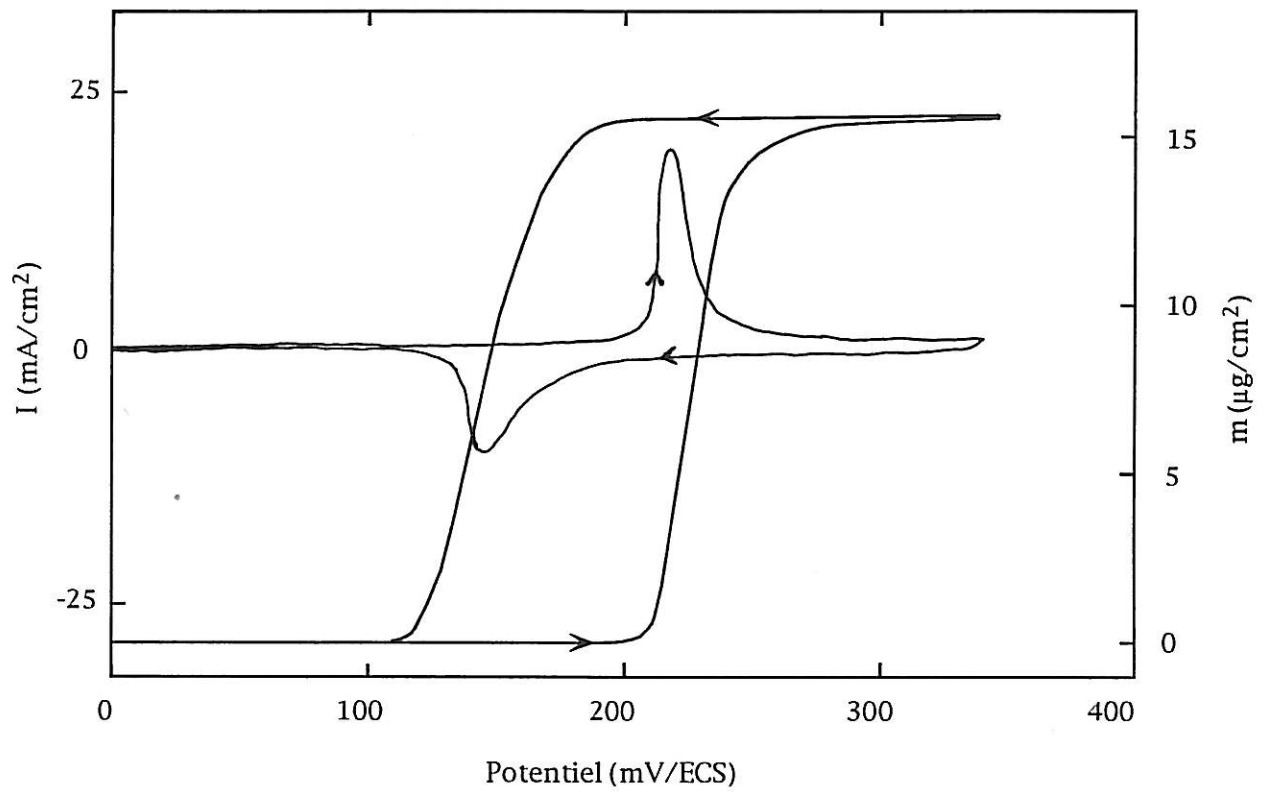
Dans un deuxième temps, nous essaierons de décomposer cette réponse globale en processus élémentaire selon leurs réponses dans le domaine des fréquences et nous quantifierons les flux massiques entrants et sortants à l'électrode.

#### III.4.1. Mesures gravimétriques lors d'un balayage de potentiel

Le voltampérogramme ( $E/i$ ) et le voltamassogramme ( $E/m$ ) mesurés simultanément sur l'électrode  $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  en milieu hydroxyde de potassium 5M sont représentés sur la Figure 55. Il apparaît que la charge de l'électrode s'accompagne d'un accroissement de masse et la décharge d'une diminution de masse. De plus, cette insertion de matière dans la couche est pratiquement réversible, c'est-à-dire qu'après un cyclage de potentiel, la variation de masse résiduelle entre l'état initial et l'état final est pratiquement nul. Cependant, la réaction (2) que l'on peut encore écrire comme simple réaction de déprotonation :



ne peut expliquer ni l'amplitude ni même le signe des variations de masse observées lors de l'oxydation ou de la réduction de la couche.



**Figure 55** : Voltampérogramme et voltamogramme d'une couche d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M,  $v = 2\text{mV/s}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$

En effet, en considérant la réaction (2) ou (45) pour une couche d'épaisseur 0,44  $\mu\text{m}$ , l'oxydation devrait s'accompagner d'une diminution de masse du fait de la déprotonation de 1,94  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Expérimentalement, nous avons observé une augmentation de masse de 15,8  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  lors de cette oxydation.

L'utilisation de la microbalance à quartz à l'étude des échanges massiques entre une électrode et un électrolyte est en mesure de détecter outre des phénomènes gravimétriques d'autres processus physiques agissant sur la fréquence de résonance du quartz (couplage visqueux avec la solution, rugosité de l'interface, contraintes exercées sur le quartz par les processus interfaciaux...). Dans le cas où l'électrode est recouverte d'un film solide, les contraintes de compression ou d'extension apparaissant dans le matériau constituent le principal effet secondaire à prendre en compte. En effet ces contraintes sont susceptibles d'être fortement modifiées par l'insertion d'espèces dans le réseau cristallin ou le changement de structure cristalline sous l'influence du potentiel appliqué, et donc d'être confondues avec la réponse purement gravimétrique. Ce problème a été analysé par Heusler et col [108] dans le cadre d'une étude gravimétrique des couches passives. Nous allons chercher à donner une évaluation chiffrée de l'effet de ces contraintes dans le cadre d'un film de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

La déformation induite dans le cristal de quartz stocke une énergie élastique  $W$  responsable de la modification de la fréquence de résonance  $f$ . Une théorie rigoureuse reliant  $W$  à  $f$  semblant hors de portée, Heusler et col résolvent le problème de manière semi-empirique :

- la variation de fréquence  $\Delta f$  est reliée à l'écart de pression hydrostatique  $\Delta p$  entre les deux faces du quartz par la loi expérimentale :

$$\Delta f = K (\Delta p)^2 \quad (46)$$

$$K = -5,6 \times 10^{-6} \text{ Hz/Pa}^2 \text{ pour un quartz AT de 20 mm de diamètre.}$$

- de plus, la relation entre la tension superficielle  $\gamma$  (N/m) et l'écart de pression hydrostatique  $\Delta p$  peut être établie à partir de l'équation :

$$\frac{\gamma}{\Delta p} = \left( \frac{R^3}{4 r_q d} \right) \sqrt{\frac{(7 + \nu)(1 - \nu)}{2}} \quad (47)$$

où R rayon du quartz  
 $r_q$  rayon de l'électrode  
 $\nu$  coefficient de Poisson du quartz  
 $d$  épaisseur de l'oscillateur

Ce rapport  $\gamma/\Delta p$  est estimé entre 0,14 et 0,18 m pour les quartz de 20 mm utilisés par Heusler et col, peu différents des nôtres. Il permet d'estimer pour une valeur de la tension superficielle  $\gamma$  la différence de pression hydrostatique  $\Delta p$  équivalente, créant la même déformation élastique et, à l'aide de l'équation (46), de remonter à la modification de fréquence de résonance du quartz.

Decker et col [109,110] ont évalué la tension superficielle dans des films de  $WO_3$  et  $NiO_x$  par mesure de la courbure de lames minces en mesurant la déflexion d'un faisceau laser.

Dans le cas de film de  $NiO_x$  préparé par pulvérisation cathodique, l'insertion de protons dans la couche crée une contrainte de compression proportionnelle à la quantité d'ions insérés et estimée à 11 MPa pour l'insertion de  $1 \text{ mC.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ , équivalent à une tension superficielle de

$$\gamma = 11 \text{ N.m}^{-1}/\text{mC.cm}^{-2}$$

D'après (47), l'équivalent en pression hydrostatique est :  $\Delta p = 61,1 \text{ Pa}$

En reportant cette valeur dans l'équation parabolique reliant  $\Delta f$  à  $\Delta p$  (46), on obtient :

$$\Delta f = -2,1 \times 10^{-2} \text{ Hz/mC.cm}^{-2}$$

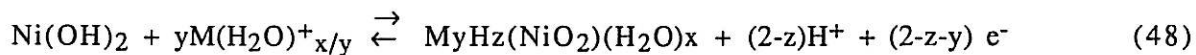
La constante de sensibilité établie dans le cas de nos quartz [78] est de :  $-5,2 \times 10^7 \text{ Hz/g.cm}^2$ .

Le gain de masse apparent dû aux contraintes serait donc :

$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = 4,02 \times 10^{-10} \text{ g/mC} \quad \text{soit} \quad \frac{\Delta m}{\Delta Q} = 3,88 \times 10^{-2} \text{ g/F}$
---

Dans le cas de nos couches, la charge insérée est de l'ordre de 35 mC, ce qui correspondrait en conservant la même valeur de tension superficielle à un

déplacement de la fréquence de résonance du quartz équivalent à 14 ng, ce qui représente moins de 0,5% de la variation de masse observée expérimentalement (-3,16  $\mu\text{g}$ ). Les variations de masses observées expérimentalement ne peuvent donc être attribuées à un artefact dû aux tensions internes dans les films. Il est donc nécessaire de faire intervenir l'insertion de cations dans la structure lors du processus électrochimique selon la réaction :



où est  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  le cation alcalin de l'électrolyte, à l'état hydraté.

Les deux processus, insertion de cations et déprotonation, aux effets gravimétriques opposés, ne sont pas séparables sur la base des seuls voltamogrammes puisqu'ils ont lieu simultanément au même potentiel. Pour vérifier la validité de ce mécanisme, nous avons utilisé des cations alcalins de différentes masses, et nous avons étudié les variations de masse se déroulant à l'électrode d'hydroxyde dans les électrolytes LiOH, NaOH, RbOH, CsOH.

#### Effet de la nature de l'électrolyte

Nous avons réalisé les mêmes mesures que précédemment dans LiOH, NaOH, RbOH, CsOH 5M. Les voltamogrammes obtenus présentent tous le même type de variations que celles obtenues dans le cas de l'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M : une augmentation de masse lors de l'oxydation de la couche, et une diminution de masse lors de la réduction. Les variations de masse entre l'état réduit et l'état oxydé sont inscrits dans le tableau 4.

Electrolyte	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Variations de masse ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	16	15,8	15,8	29	41,9

Tableau 4 : Variations de masse entre l'état réduit et l'état oxydé pour une couche d'hydroxyde de nickel dans différents électrolytes alcalins, épaisseur = 0,44  $\mu\text{m}$ .

Nous voyons alors que les variations de masse enregistrées dans le cas de LiOH, NaOH et KOH sont identiques, et les variations mesurées dans RbOH et CsOH sont nettement supérieures.

Comme ces différents cations possèdent des masses atomiques différentes ( $\text{Li}^+$  (7),  $\text{Na}^+$  (33),  $\text{K}^+$  (39,1),  $\text{Rb}^+$  (85,5),  $\text{Cs}^+$  (132,9)), il est impossible d'interpréter simplement ces résultats sur la base de l'entrée des cations dans la couche.

Ces variations indiquent donc que la pénétration des cations dans le film lors de l'oxydation s'effectue à l'état hydraté, les cations entrant dans le film avec un cortège de molécules d'eau,  $M(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . En effet, dans ce cas, les masses molaires des cations  $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ,  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^+$  et  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_{n+2}^+$  sont pratiquement identiques et expliquent ces variations de masses :

$$M_{\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n^+} = 39,1 + n \cdot 18$$

$$M_{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^+} = 41 + n \cdot 18$$

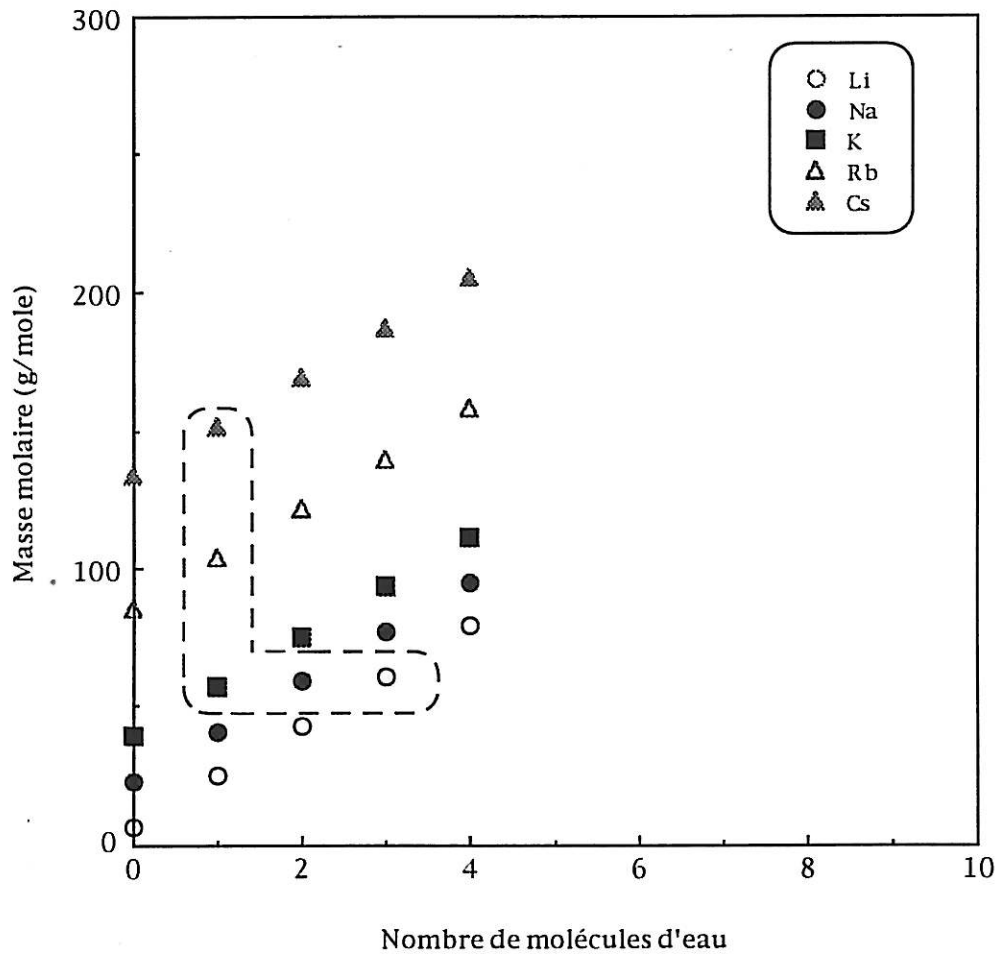
$$M_{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_{n+2}^+} = 43 + n \cdot 18$$

La Figure 56 représente les masses molaires des cinq cations alcalins entourés d'un nombre donné de molécules d'eau. Il est alors possible de calculer le nombre de molécules d'eau  $n$  lié à chaque cation alcalin dans la couche. En retirant la variation de masse théorique due au phénomène de protonation-déprotonation des valeurs expérimentales du tableau 4, nous pouvons calculer les rapports entre les variations de masse expérimentales des cinq cations alcalins. Il est alors possible de comparer ces rapports à ceux calculés à partir des masses molaires théoriques des cations hydratés  $n$  fois. Le calcul du nombre de molécules d'eau associé à un ion en solution est souvent réalisé d'après la loi de Stokes et les résultats concernant les cations alcalins étudiés ainsi que nos calculs sont rappelés dans le tableau 5.

Cation alcalin	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
Rayon cristallographique (Å)	0,7	1	1,33	1,49	1,7
Rayon de Stokes (Å) (d'après [111])	2,3	1,79	1,22	1,17	1,17
Nombre de molécules d'eau (loi de Stokes)	13	8,6	4,2	4	3,5
Nombre de molécules d'eau (d'après [112])	2	1	0	0	0
Nombre de molécules d'eau estimé à partir des mesures gravimétriques	3	2	1	1	1

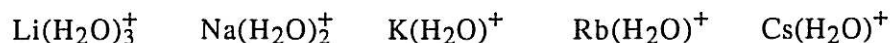
Tableau 5 : Données relatives au nombre d'hydratation des cations alcalins en solution.





**Figure 56** : Masses molaires de cations alcalins hydratés en fonction du nombre de molécules d'eau liées : lithium, sodium, potassium, rubidium, césium

Nous obtenons dans ces conditions que les cations alcalins hydratés pénétrant dans la couche d'hydroxyde de nickel sont :



En solution aqueuse, chaque ion en solution est entouré d'un certain nombre de molécules d'eau fixées par des forces électrostatiques. Le champ électrique créé par l'ion étant d'autant plus intense que le rayon est lui-même plus petit, par conséquent on comprend que les ions les plus petits sont les plus solvatés alors que les ions de grandes dimensions sont peu hydratés.

Le calcul des rayons des ions solvatés par la loi de Stokes est basé sur le principe du déplacement des ions sous l'action du champ électrique et d'une force visqueuse.

Si l'on considère l'ion comme une sphère, la loi de Stokes fournit la relation :

$$F = 6 \pi \eta r_i v_i \quad (49)$$

où  $\eta$  coefficient de viscosité du solvant  
 $r_i$  rayon de l'ion  
 $v_i$  vitesse de déplacement  
 $F$  force appliquée

En connaissant la valeur du champ électrique et des autres constantes, il est alors possible d'avoir accès au rayon de l'ion. En examinant le tableau 5, on constate que pour les ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , les rayons de Stokes sont inférieurs aux rayons cristallins. Cette anomalie est connue [113] et la loi de Stokes ne peut s'appliquer pour tous les diamètres ioniques.

Darmois [112] a pu calculer de manière plus correcte le degré d'hydratation des ions en combinant les données relatives à la densité des solutions aux résultats calculés à partir de la formule de Stokes. Ces résultats (Tableau 5) font apparaître des degrés d'hydratation des ions plus petits que ceux calculés par la loi de Stokes et très proches des résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Le nombre de molécules d'eau par cation calculé d'après nos résultats est supérieur d'une molécule d'eau pour chaque cation, mais il faut savoir que les résultats obtenus par

Darmois se rapporte à un état de dilution infinie alors que nos résultats ont été obtenus en milieu de concentration 5M. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Borthomieu [101] à partir de phases obtenues chimiquement dans le cas du cation  $\text{Na}^+$  et du cation  $\text{K}^+$ . Du point de vue quantité de matière, le nombre de moles de cations hydratés insérés dans le film représente 1/7 du nombre de moles d'hydroxyde de nickel et ne dépend pas de la nature du cation alcalin.

Afin de nous assurer de la présence de cations alcalins dans le film, nous avons effectué des mesures de RBS (Rutherford Back Scattering) sur une couche d'hydroxyde de nickel à l'état chargé et à l'état déchargé. Le principe de cette mesure consiste à envoyer sur l'échantillon des particules  $\alpha$  ( ${}^4_2\text{He}$ ) qui sont rétrodiffusés de manière élastique, et ce à une énergie dépendant des atomes présents en surface (profondeur de pénétration de l'ordre de 1000 Å).

Nous avons pu mesurer expérimentalement les concentrations en césium dans la couche de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , l'énergie du pic du rubidium étant trop proche de celle du nickel. Ces résultats ainsi que ceux obtenus en gravimétrie sont regroupés dans le tableau 6.

	Masse calculée par RBS ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Masse mesurée en microgravimétrie ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
Etat chargé	6,5	7
Etat déchargé	0,24	0,2

Tableau 6 : Quantité de césium inséré dans une couche d'hydroxyde de nickel ( $0,22 \mu\text{m}$ ) mesurée par microgravimétrie et RBS.

La masse calculée par RBS est fondée sur l'hypothèse de cations césium monohydratés. Les valeurs obtenues par ces deux techniques sont en bon accord et les variations de masse prises en compte par la technique de microgravimétrie correspondent bien aux espèces insérées dans le film.

#### Effet de la concentration

Nous nous sommes intéressés à l'effet de la concentration de l'électrolyte sur l'insertion des cations hydratés dans la couche. Les variations de masse enregistrées entre l'état réduit et l'état oxydé d'une couche d'hydroxyde de nickel en milieu potassique pour des concentrations comprises entre  $10^{-2}\text{M}$  et 5M sont représentées sur la Figure 57. On peut constater que le phénomène d'insertion de cations hydratés dans la couche déjà rencontré dans le cas de milieux très

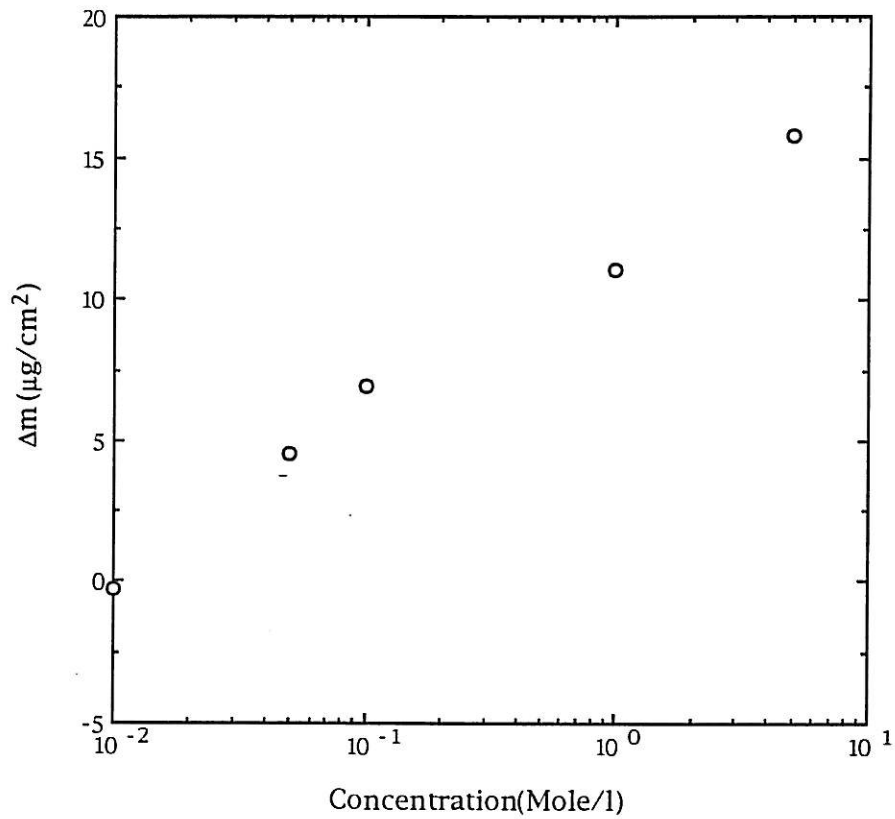


Figure 57 : Masse insérée dans un film d'hydroxyde de nickel au cours d'un balayage anodique de potentiel en fonction de la concentration de potasse en solution épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$

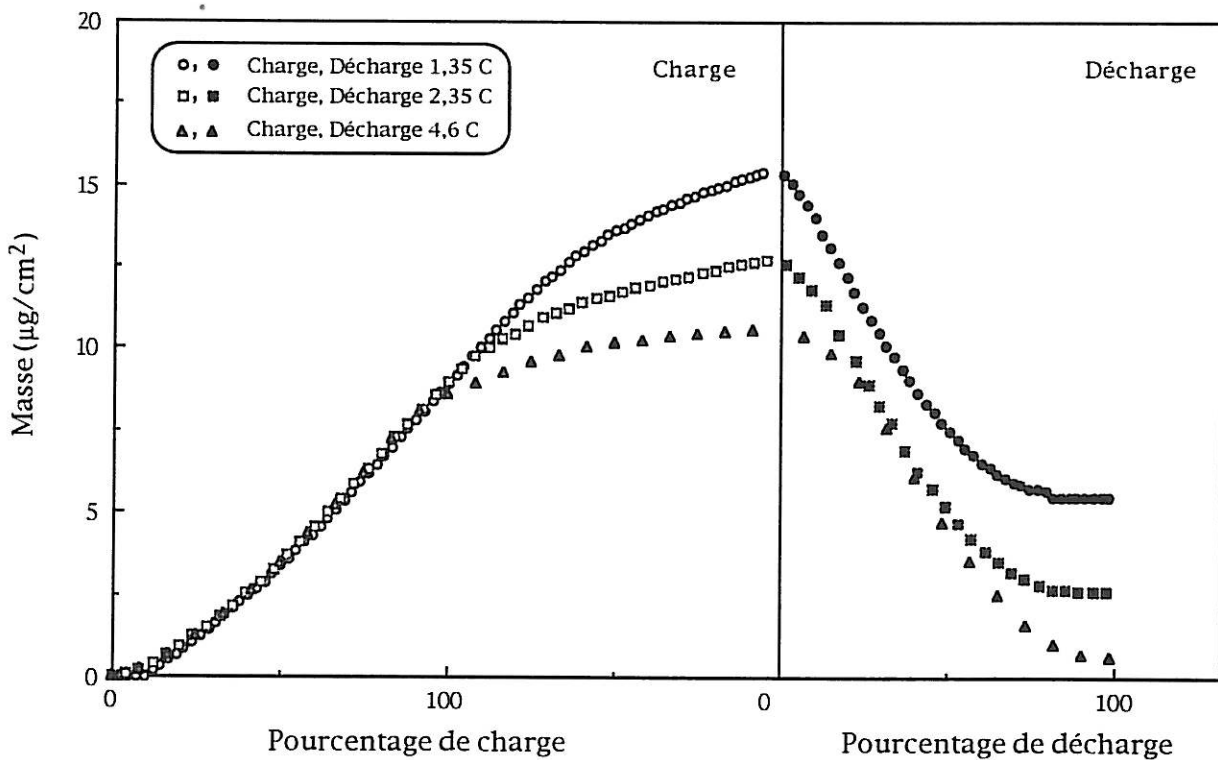


Figure 58 : Variation de masse insérée dans un film d'hydroxyde de nickel au cours d'une charge ou d'une décharge à courant constant en fonction du pourcentage de charge, épaisseur  $0,36\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$

concentrés persiste en milieu dilué. Lorsque la concentration de l'électrolyte diminue, la quantité de cations insérés dans la couche diminue, jusqu'à la concentration de  $10^{-2}M$ . Pour cette concentration, il apparaît un changement du sens des variations de masse observées lors de l'oxydo-réduction du film d'hydroxyde de nickel : l'oxydation du matériau est accompagnée d'une perte de masse de l'ordre de  $1,7 \mu g/cm^2$ , soit  $0,9 g/F$ , et la réduction du film entraîne un gain de masse de même amplitude. Ce phénomène et ces valeurs sont en accord avec le processus de protonation-déprotonation du film, selon la réaction  $Ni^{II}(OH)_2 \beta \rightleftharpoons Ni^{III} OOH \beta$  qui, pour une telle épaisseur, correspond à un changement de masse théorique de  $1,94 \mu g/cm^2$ , soit  $1 g/F$ .

Ce changement de comportement a déjà été observé [114] dans le cas de couches minces d'hydroxyde de nickel en milieu potassique. Il est en accord avec les connaissances relatives à la formation de la phase  $\gamma$  qui apparaît préférentiellement en milieu très concentré [22] du fait de l'insertion des cations potassium. Ainsi, plus la concentration en potasse diminue en solution, plus l'insertion de cations dans le matériau est réduite, et moins importante est la formation de la phase  $\gamma$ .

#### III.4.2. Mesures gravimétriques lors d'une charge ou décharge de l'électrode

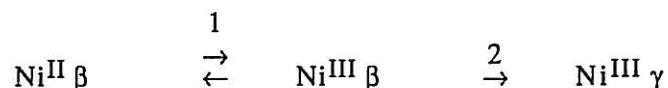
Nous avons étudié les changements de masse se déroulant sur une couche d'hydroxyde de nickel lors d'un processus de charge ou de décharge à courant constant en milieu potasse 5M pour différentes vitesses de charge ou de décharge (Figure 58).

Les courbes sont rapportées à un pourcentage de charge ou de décharge. Il apparaît que l'insertion de masse dans la couche lors d'une charge se déroule de manière continue tout au long du processus jusqu'à la charge complète de l'électrode, indépendamment du régime de charge. Lors de la surcharge de l'électrode, l'insertion de cations supplémentaires dans la couche est d'autant plus grande que le régime de charge est faible.

Lors de la décharge, la sortie des cations se déroule elle aussi de manière continue jusqu'à la décharge complète de la couche. De plus, quel que soit le régime de charge utilisé, c'est-à-dire quel que soit le taux d'insertion initial de

cations dans la couche, la perte de masse observée lors de la décharge est toujours la même.

Ces résultats permettent tout d'abord de préciser dans quelle phase de la réaction de charge se produit l'insertion des cations dans la couche. En effet, l'insertion peut intervenir aux deux étapes du processus :



Si l'insertion a lieu lors de l'étape 2, comme la phase  $\gamma$  n'apparaît qu'en fin de charge ou en surcharge, la variation de masse ne se produirait que vers la fin de la charge. La variation de masse observée sur la Figure 58 est presque une fonction affine du pourcentage de charge et correspond donc plutôt à une insertion au cours du stade 1.

On peut remarquer toutefois un retard de variation de la masse par rapport au taux de charge en début de charge, ainsi qu'en début de décharge. En effet comme le phénomène de déprotonation-protonation se déroule en parallèle avec le phénomène d'insertion-éjection des cations, pour des temps courts, l'insertion des cations est plus lente que le phénomène de perte de protons, et la résultante des deux phénomènes correspond à un retard d'insertion de matière.

Le retard à l'éjection est visible pour des faibles taux de décharge, où le taux de décharge augmente et la masse varie très peu. Par la suite, le régime linéaire est atteint d'autant plus rapidement que le régime de décharge est lent.

### III.4.3. Mesures de masse en régime alternatif

La mesure simultanée de l'impédance du système  $\frac{\Delta E}{\Delta I}$  et de la fonction de transfert électrogravimétrique  $\frac{\Delta m}{\Delta E}$  fournit de nouvelles informations sur la cinétique électrochimique et notamment peut permettre de séparer et de quantifier les réponses de plusieurs flux massiques.

De plus, à partir de ces deux informations expérimentales, il est possible d'avoir accès à la fonction de transfert  $\frac{\Delta m}{\Delta Q}$  d'après :

$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = \frac{\Delta m}{\Delta I} \times j\omega \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta m}{\Delta Q} = \frac{\Delta m}{\Delta E} \times \frac{\Delta E}{\Delta I} \times j\omega$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\Delta m}{\Delta Q} = \frac{\Delta m}{\Delta E} \times Z(\omega) \times j\omega} \quad (50)$$

Les mesures ont été réalisées pour un état chargé au-delà du pic anodique lors d'un balayage anodique de potentiel, et pour un état mi-déchargé lors d'un balayage cathodique de potentiel en-deçà du pic de réduction de l'oxyhydroxyde de nickel.

En ce qui concerne les mesures à l'état chargé (Figure 59), la fonction de transfert électrogravimétrique fait apparaître deux processus de relaxation distincts : le module de la fonction de transfert augmente et passe par un maximum pour une fréquence de 100 Hz et ensuite décroît. A basse fréquence,  $\frac{\Delta m}{\Delta E}$  tend vers zéro  $\mu\text{g}/\text{V}\cdot\text{cm}^2$  en accord avec la pente nulle du voltamassogramme pour ces potentiels.

Comme la couche est complètement oxydée, et du fait de l'irréversibilité du système, les seules espèces susceptibles de fournir une réponse gravimétrique sont les cations hydratés de la solution. Les deux boucles haute fréquence et basse fréquence peuvent donc être attribuées à l'insertion et à l'éjection des cations alcalins dans la couche. De plus, ce phénomène n'est pas symétrique du point de vue entrée et sortie dans la couche. Les cations sont susceptibles de pénétrer dans la couche pour des temps très courts, c'est-à-dire des fréquences élevées. En revanche, la sortie de ces mêmes cations ne se produit qu'à des temps plus longs, c'est-à-dire des fréquences plus basses. Il apparaît donc que les cations alcalins ne sont pas libres de se déplacer dans le film d'hydroxyde de nickel, mais qu'ils sont soumis à des interactions avec les feuillets d'hydroxyde de nickel et les molécules présentes à l'intérieur de ces feuillets, supérieures à celles existant en solution.

En ce qui concerne les mesures réalisées à l'état mi-déchargé, c'est-à-dire à l'issue d'un balayage anodique et cathodique de potentiel en-deçà du pic de réduction, la fonction de transfert électrogravimétrique met en évidence deux processus bien séparés (Figure 60). La limite à haute fréquence de la fonction de transfert tend vers zéro. Lorsque la fréquence décroît, la partie réelle de  $\Delta m/\Delta E$  diminue jusqu'à une fréquence de 10 Hz environ, puis redevient croissante à basse fréquence. La limite basse fréquence de la fonction électrogravimétrique est d'environ  $8,5 \mu\text{g}/\text{V}\cdot\text{cm}^2$  qui est en bon accord avec la pente du voltamassogramme égale à  $9 \mu\text{g}/\text{V}\cdot\text{cm}^2$  pour ce potentiel. Pour cet état mi-charge, il est possible d'obtenir une réponse gravimétrique de protonation et de déprotonation de la

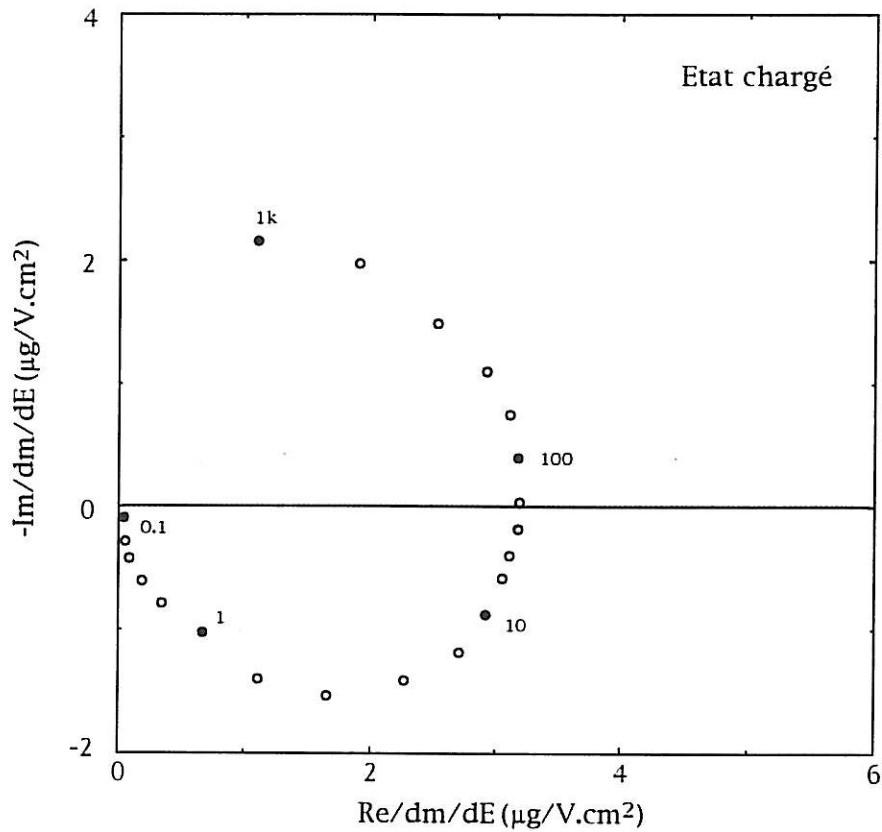


Figure 59 : Fonction de transfert électrogravimétrique  $dm/dE$  mesurée à l'issue d'un balayage anodique de potentiel,  $E = 240$  mV/ECS, épaisseur  $0,44\mu m$ ,  $S = 0,2$  cm<sup>2</sup>

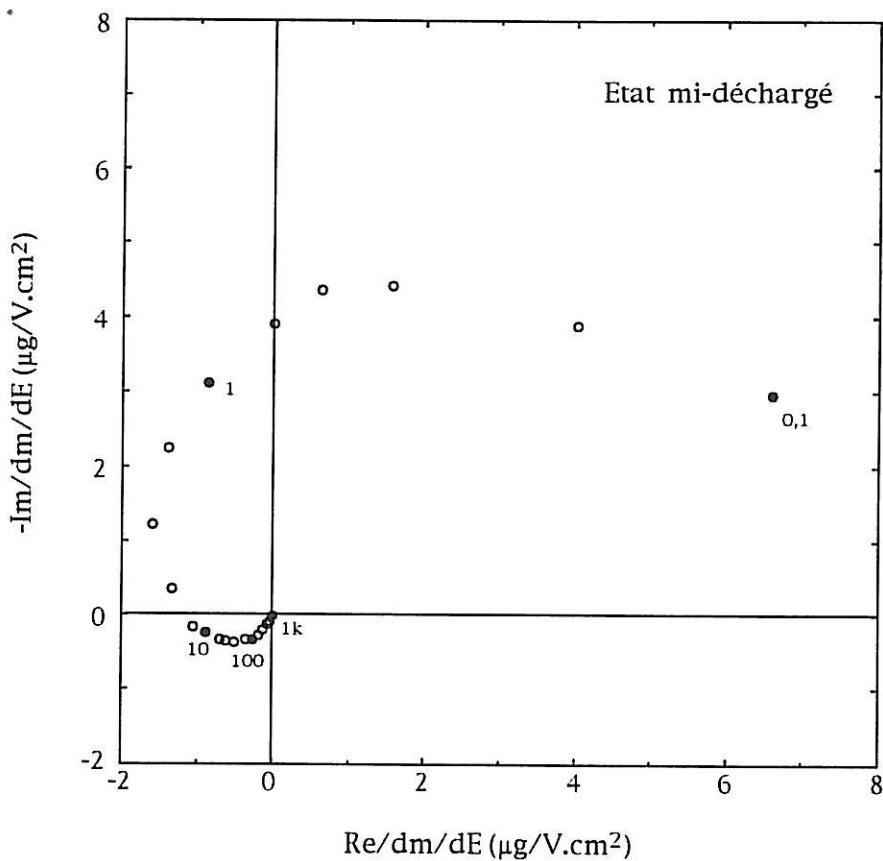


Figure 60 : Fonction de transfert électrogravimétrique  $dm/dE$  mesurée à l'issue d'un balayage cathodique de potentiel,  $E = 160$  mV/ECS, épaisseur  $0,44\mu m$ ,  $S = 0,2$  cm<sup>2</sup>



couche. Aussi en accord avec l'équation (48), la diminution de masse observée en haute fréquence peut être attribuée à la déprotonation de la couche de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et l'augmentation de masse à basse fréquence à l'entrée plus lente de cations alcalins  $\text{K}(\text{H}_2\text{O})^+$ .

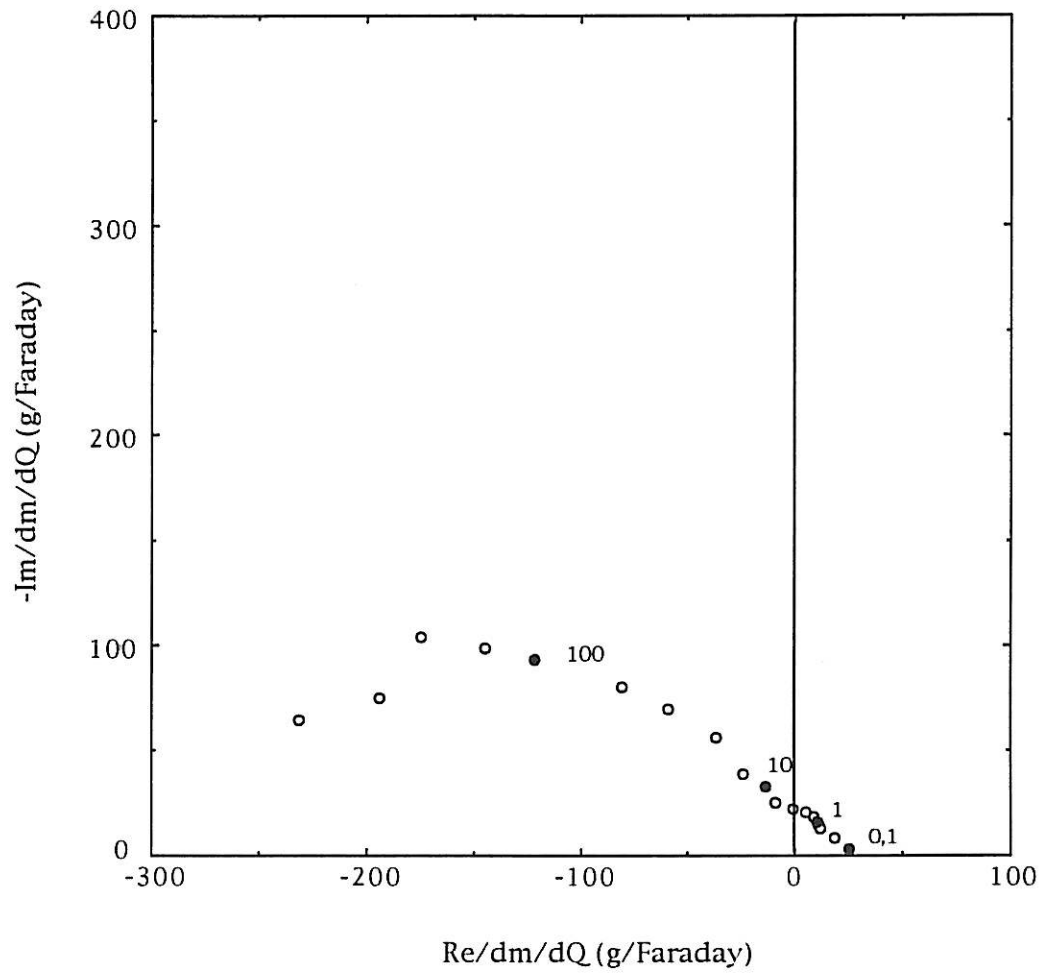
La fonction de transfert  $\frac{\Delta m}{\Delta Q}$  calculée à ce potentiel tend en basse fréquence vers une valeur de 35 g/Faraday (Figure 61) légèrement inférieure à la valeur correspondant au mécanisme envisagé, c'est-à-dire 57 g/Faraday.

Dans le domaine des hautes fréquences, la fonction de transfert  $\frac{\Delta m}{\Delta Q}$  ne tend pas vers une valeur de -19 g/Faraday mais devient plus grande :  $\frac{\Delta m}{\Delta Q} = -120$  g/Faraday pour une fréquence de 1Hz. Il apparaît donc que dans le domaine des hautes fréquences il existe un échange ionique entre le film et l'électrolyte sans transfert de charge. Ce résultat est en accord avec les fonctions de transfert obtenues à l'état chargé, mettant en lumière le phénomène d'échange des cations alcalins entre le film et l'électrolyte. Il existe donc un autre mode d'insertion de matière dans le film, la pénétration/éjection des cations alcalins, qui est indépendant du processus de protonation/déprotonation de la couche et donc de la charge redox insérée dans le matériau. Ce phénomène correspond plutôt à un état d'équilibre du film pour un potentiel électrochimique donné. Nous avons de même réalisé ces mesures électrogravimétriques en utilisant d'autres électrolytes : LiOH, CsOH, RbOH.

Les fonctions de transfert électrogravimétriques  $\frac{\Delta m}{\Delta E}$  obtenues à un état mi-chargé présentent le même type de comportement que celui observé dans la potasse, c'est-à-dire deux processus bien séparés.

A haute fréquence, la fonction de transfert tend vers zéro puis diminue jusqu'à une fréquence d'environ 10 Hz, puis redevient croissante à basse fréquence. Il est encore possible d'assimiler la diminution de masse observée en haute fréquence à la déprotonation de la couche et l'augmentation de masse en basse fréquence à l'entrée des cations dans le film.

Les fonctions de transfert  $\frac{\Delta m}{\Delta Q}$  calculées pour les différents électrolytes présentent des limites basses fréquences proches des valeurs théoriques attendues (Tableau 7).



**Figure 61 :** Fonction de transfert  $dm/dQ$  mesurée à l'issue d'un balayage cathodique de potentiel  $E = 160 \text{ mV/ECS}$ , épaisseur  $0,44 \mu\text{m}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

Electrolyte	LiOH	KOH	RbOH	CsOH
Cations	$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3^+$	$\text{K}(\text{H}_2\text{O})^+$	$\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})^+$	$\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})^+$
Masse molaire (g/mole)	61	57,1	103,5	150,9
Limite basse fréquence $\frac{\Delta m}{\Delta Q}$ (g/F)	43	35	100	150

Tableau 7 : Limite basse fréquence de la fonction de transfert  $\frac{\Delta m}{\Delta Q}$  pour les électrolytes LiOH, KOH, RbOH, CsOH.

Il est à noter que les écarts les plus significatifs sont obtenus pour les cations de faibles poids moléculaires et dont la réponse gravimétrique est la plus faible. Dans le cas du césium et du rubidium, les limites basses fréquences et les poids moléculaires sont très proches.

La mesure simultanée de l'impédance  $\frac{\Delta E}{\Delta I}$  et de la fonction électrogravimétrique  $\frac{\Delta m}{\Delta E}$  permet de calculer les rapports des flux des espèces entrantes et des espèces sortantes par rapport au potentiel. En effet, en prenant pour convention qu'une espèce sortant du film correspond à un flux négatif et qu'une espèce entrant dans le film à un flux positif, il est possible d'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta I}{\Delta E} = F (-n_e (\frac{\Delta \phi_e}{\Delta E}) - n_s (\frac{\Delta \phi_s}{\Delta E})) \\ \frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{1}{j\omega} (M_e (\frac{\Delta \phi_e}{\Delta E}) + M_s (\frac{\Delta \phi_s}{\Delta E})) \end{array} \right. \quad (51)$$

avec  $n_e, n_s$  les nombres algébriques de charge électrique  
 $M_e, M_s$  les masses molaires des espèces entrantes et sortantes  
 $\Delta \phi_e, \Delta \phi_s$  les flux des espèces entrantes et sortantes

Dans ces conditions, un flux de cations sortant du film ou d'anions entrants contribue à un courant positif, et un flux de cations entrant dans le film ou d'anions sortant contribue à un courant négatif.

Si les poids moléculaires des espèces entrantes et sortantes sont connus, alors le système d'équation (51) est un système de deux équations à deux inconnues, qui permet à partir de la fonction de transfert électrogravimétrique et

de l'admittance du système d'avoir accès, pour chaque fréquence, aux flux entrants et sortants.

Les flux des espèces entrantes et sortantes sont représentés sur la Figure 62 en prenant comme espèce entrante  $K(H_2O)^+$  et comme espèce sortante  $H_3O^+$ . Ces fonctions de transfert sont situées respectivement dans le 4<sup>ème</sup> et le 2<sup>ème</sup> quadrant de la représentation de Nyquist en accord avec les critères de stabilité de l'admittance électrochimique du système [115], de même dimension que les fonctions  $\frac{\Delta\phi}{\Delta E}$ .

Ces critères permettent précisément d'écarter l'hypothèse prenant en compte comme espèce entrante  $K(H_2O)^+$  et comme espèce sortante  $H^+$ . Dans ce cas en effet, le flux sortant du film se trouve situé dans le 1<sup>er</sup> cadran, ainsi que le flux entrant qui se trouve situé dans le 3<sup>ème</sup> cadran, en désaccord avec les conventions du système d'équation (51).

L'espèce sortant du film la plus probable dans ces conditions est donc l'ion hydronium  $H_3O^+$ .

Il est aussi possible de calculer une capacité d'échange ionique (CEI) qui décrit la capacité du film à incorporer des espèces ioniques, par similitude à la capacité électrique :

$$CEI = \lim_{f \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta\phi}{j\omega \Delta E} \right) \quad (52)$$

où  $\Delta\phi$  est le flux des espèces entrantes ou sortantes.

Nous avons pu calculer ces capacités ioniques d'échanges pour les espèces entrant et sortant du film en fonction du potentiel lors d'un balayage cathodique de potentiel en-deçà du pic de réduction (Figure 63). La CEI des cations alcalins hydratés diminue vers les potentiels cathodiques et ce en accord avec l'hypothèse formulée précédemment en ce qui concerne le phénomène de pénétration/éjection des cations. Ce flux semble lié à un phénomène de type électrostatique, semblable au comportement d'un électromètre à lames.

En effet, le matériau à l'état chargé possède des couches anioniques  $NiO_2$  fortement chargées, séparées par un espace interfeuillet où viennent se loger les cations alcalins. Cette insertion permet d'une part de créer un effet d'écran et d'autre part d'assurer la cohésion de l'empilement.

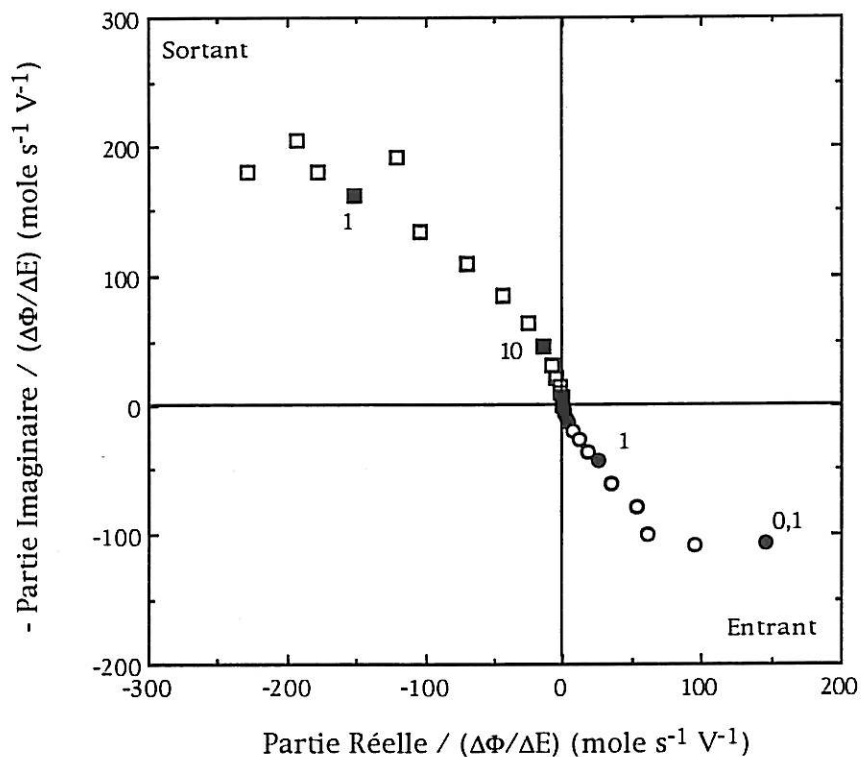


Figure 62 : Flux des espèces entrantes et sortantes d'un film d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M,  $E = 170\text{mV/ECS}$ , épaisseur  $0,44\mu\text{m}$

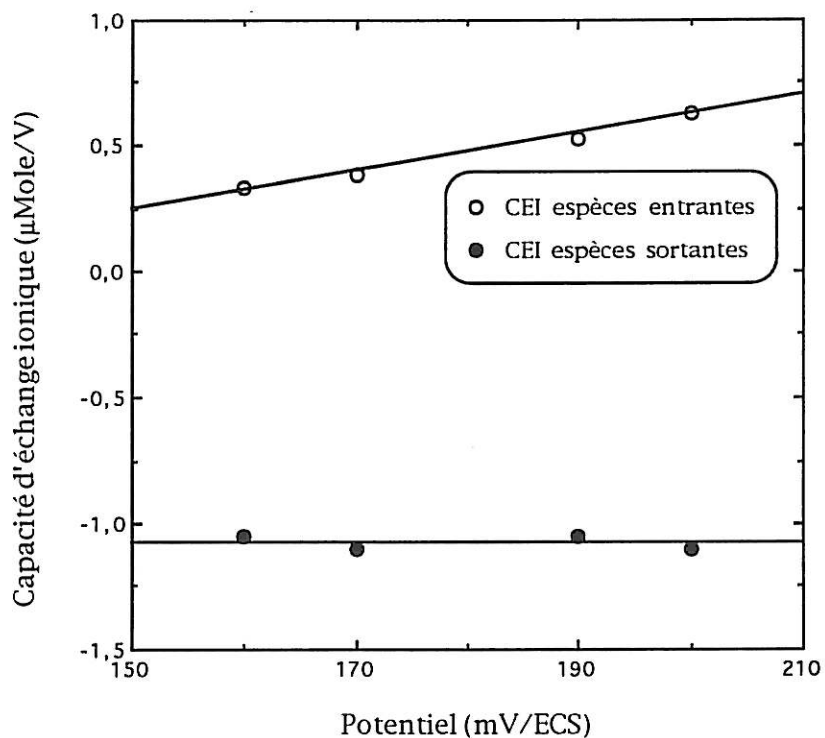


Figure 63 : Variation des capacités ioniques d'échanges pour les espèces entrantes et sortantes dans un film d'hydroxyde de nickel en fonction du potentiel épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

En s'écartant du pic de réduction, la charge électrostatique contenue dans les plans augmente et doit être compensée par une insertion de cations alcalins dans le matériau. Cette insertion correspond en fait à l'état d'équilibre électrostatique des feuillets du film.

La capacité d'insertion des ions hydronium, elle, ne varie pas avec le potentiel comme l'on peut s'y attendre et sous-entend que la capacité de la couche à accepter les protons ne se modifie pas au cours de la décharge jusqu'au pic de réduction.

Cette propriété est encore vérifiée en électrolyte RbOH 5M, où pour un potentiel de 260 mV la capacité d'insertion de  $\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})^+$  est de  $0,95 \mu\text{Mole/V}$ , qui satisfait à la relation affine de la Figure 63. La capacité d'insertion des ions hydronium n'est pas modifiée.

Il nous a donc été possible à l'aide de cette technique d'obtenir de nouveaux renseignements quant aux mécanismes accompagnant la charge/décharge de l'hydroxyde de nickel. Notamment l'équation (48) ne fait apparaître qu'un bilan global de l'oxydation ou de la réduction du matériau, sans tenir compte des différences cinétiques concernant les flux massiques.

Les flux de protons et de cations ne sont pas directement reliés par une relation de cause à effet. Il nous a ainsi été permis de proposer une interprétation de l'insertion de cations dans le film lors d'un balayage anodique de potentiel.

### **III.5. Effet de la résistance ohmique sur la réponse électrochimique de l'hydroxyde de nickel**

Nous allons ici proposer une interprétation du désaccord entre les deux déterminations de la capacité de l'électrode, celle mesurée en voltampérométrie et celle mesurée par impédance, sur la base de nouveaux résultats expérimentaux.

Nous utiliserons tout d'abord un certain nombre de techniques qui nous donneront des renseignements plus précis sur la nature de cette capacité et nous proposerons un modèle permettant l'interprétation de cette capacité, modèle faisant intervenir la variation de résistivité de la matière active avec le potentiel.

### III.5.1. Voltampérométrie super lente

L'étude de la couche d'hydroxyde de nickel dans un état proche de l'équilibre a été réalisée à une vitesse de  $10^{-2}$  mV/s. Il est alors possible de bien maîtriser le degré d'oxydation du matériau et de séparer les différentes étapes d'un processus électrochimique s'il y a lieu. Le voltampérogramme, représenté sur la Figure 64, ne fait apparaître qu'un seul pic anodique au potentiel de pic de 215 mV/ECS et qu'un seul pic cathodique au potentiel de pic de 135 mV.

La succession de pics observée au-dessus de l'enveloppe du voltampérogramme est générée par la rampe numérique utilisée pour le balayage de potentiel qui est en réalité constituée de 4096 mini-échelons successifs. On peut remarquer que ces pics ne sont visibles qu'après le pic anodique, et qu'ils disparaissent après le pic cathodique. Ces pics ne sont donc observables qu'à l'état chargé, où la partie réelle de l'impédance de l'électrode est petite. A l'état déchargé, la partie réelle de l'impédance devient plus importante du fait du changement de la résistivité du film vers un état plus résistif, ne permettant plus l'observation de ces pics.

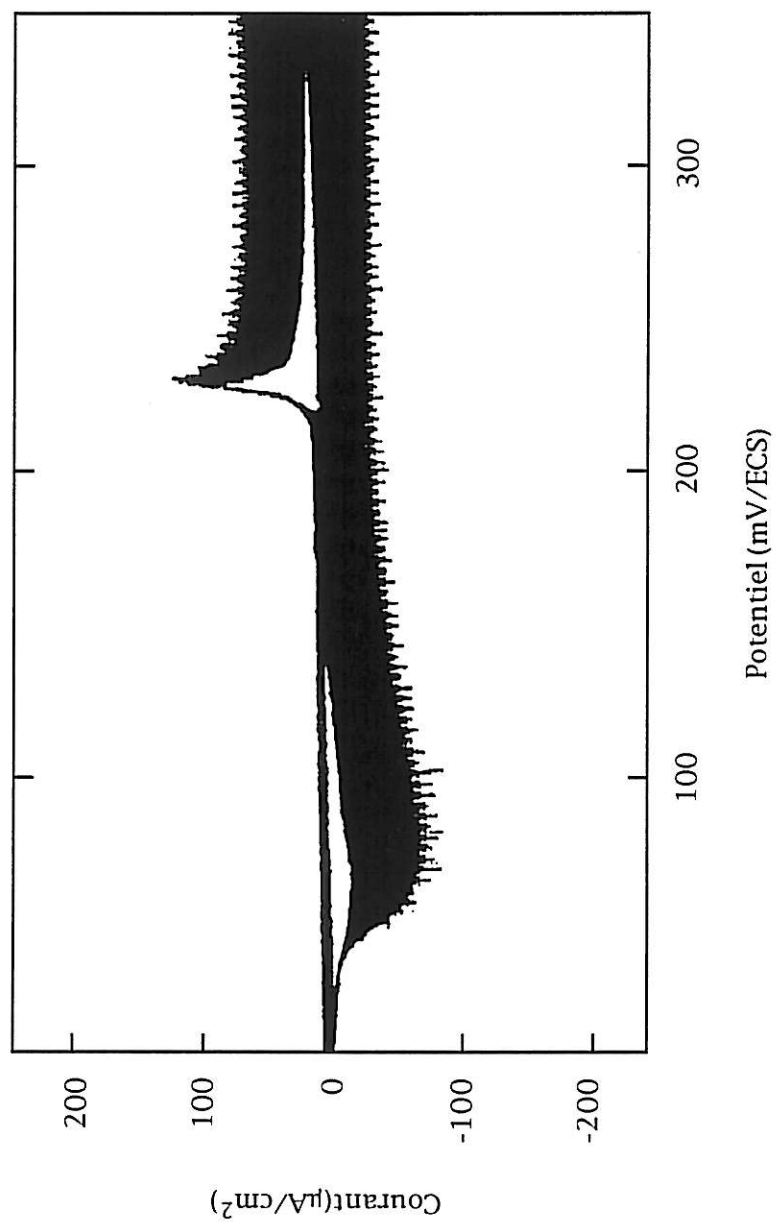
L'intégration des charges sous les pics donne :

$$Q_{\text{anodique}} = 29 \text{ mC}$$

$$Q_{\text{cathodique}} = 28,5 \text{ mC}$$

Ces valeurs de charges faradiques sont en accord avec celles obtenues lors d'une charge ou d'une décharge de l'électrode à courant imposé ou intégrées sous les pics d'un voltampérogramme, mais ne correspondent toujours pas à celles calculées à l'aide de la capacité basse fréquence obtenue par impédance.

Enfin, on peut remarquer que l'hystérésis du voltampérogramme ne disparaît pas même à de telles vitesses de balayage. La forme des pics anodique et cathodique est toujours très différente : le pic anodique est encore très étroit, tandis que le pic cathodique s'étale sur quelques dizaines de millivolts.



**Figure 64** : Voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M  
vitesse de balayage  $10^{-2}$  mV/s, épaisseur 0,44 μm,  $S = 0,2$  cm<sup>2</sup>



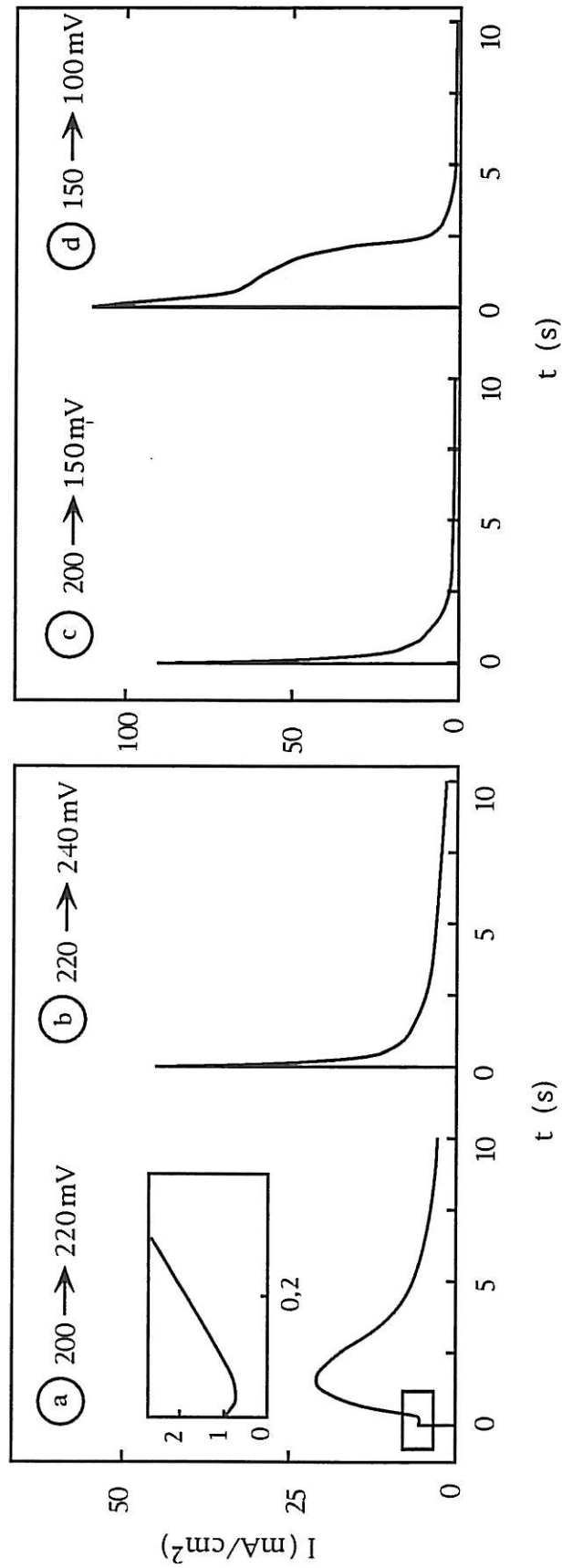
### III.5.2. Réponses chronoampérométriques à une suite d'échelons de potentiel

La suite d'échelons de potentiel de petite amplitude permet de faire le lien entre les mesures d'impédance et de voltampérométrie : d'une part cette séquence de sauts discrets peut être considérée à la limite comme un balayage continu de potentiel et d'autre part la réponse à chaque échelon peut être comparée à l'impédance du système déterminé par analyse de sa fonction de transfert au même potentiel. Pour rappel, les mesures d'impédance à l'état stationnaire ont montrées qu'à l'état chargé l'impédance d'une électrode d'hydroxyde de nickel peut se représenter sous la forme d'un circuit  $R_s$ ,  $C_s$  série.

Lors du balayage anodique, le premier saut de potentiel correspondant au franchissement du potentiel d'oxydation de  $Ni(OH)_2$  fait apparaître une non-linéarité de la réponse chronoampérométrique qui ne correspond plus à la réponse d'un circuit  $R_s$ ,  $C_s$  série (Figure 65a).

De la même manière, lors du balayage cathodique, la dernière réponse proche du potentiel de réduction du système présente une forme qui ne correspond pas à la décharge d'un circuit  $R_s$ ,  $C_s$  série, mais se manifeste par un palier de courant (Figure 65d). Un tel comportement a déjà été observé dans le cas d'un système possédant également deux états distincts de conductivité, le polypyrrole [116]. Cependant l'interprétation donnée par Aoki et col est différente. Selon les auteurs, ces réponses chronoampérométriques seraient dues à la forme du front de propagation entre états réduit et oxydé du matériau. En dehors de ces domaines de potentiel, la réponse peut être convenablement représentée par un circuit  $R_s$ ,  $C_s$  série et permet d'avoir accès aux différents paramètres. L'ajustement des réponses expérimentales à l'aide d'un circuit  $R_s$ ,  $C_s$  série a été réalisé à l'aide d'une méthode à moindre carré non linéaire [117] qui donne de très bons résultats lorsque le nombre de paramètres à ajuster est petit. Vis à vis des mesures d'impédances réalisées précédemment à l'état stationnaire, la résistance  $R_s$  représente la mise en série de la résistance d'électrolyte et de la résistance interne du film, et la capacité  $C_s$  correspond à la capacité basse fréquence.

La représentation de la résistance série  $R_s$  en fonction du potentiel (Figure 66a) présente une variation brutale de l'ordre de trois décades et une hystérésis semblable à celles observées précédemment dans le cas de la résistivité ex-situ du matériau ou de la résistance  $R_1$  en impédance. En dehors du domaine de



**Figure 65 :** Chronoampérogrammes d'une électrode Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> en milieu KOH 5M  
 Sauts anodiques succesifs de 20 mV (a) 200 → 220 mV et (b) 220 → 240 mV  
 Sauts cathodiques succesifs de 50 mV (c) 200 → 150 mV et (d) 150 → 100 mV  
 épaisseur 0,44 μm, S = 0,2 cm<sup>2</sup>

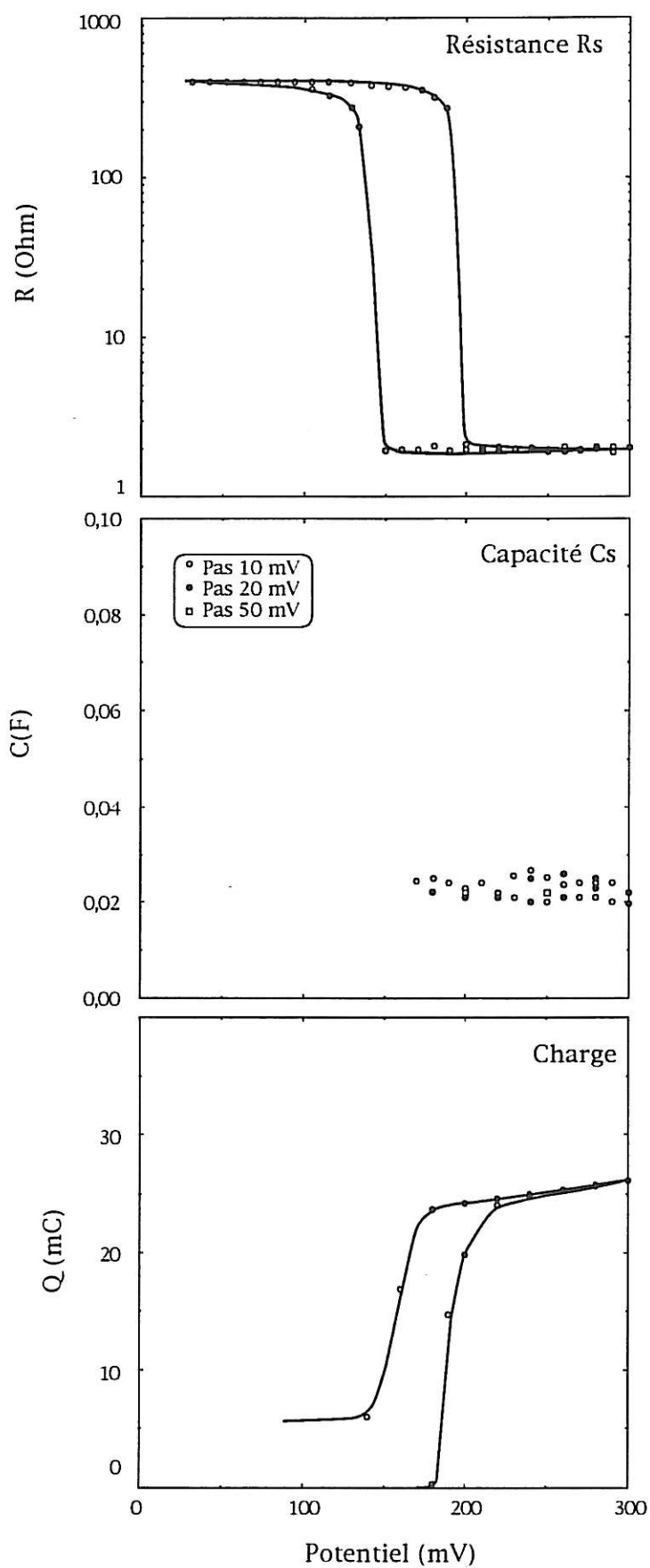
potentiel faisant apparaître les non-linéarités, la capacité  $C_s$  est constante (Figure 66b). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors des mesures d'impédance à potentiel imposé, en particulier les valeurs des capacités sont similaires.

Il est à noter que la valeur de la résistance  $R_s$  à l'état chargé est plus grande que la valeur de la résistance d'électrolyte mesurée par impédance, et que la capacité  $C_s$  est légèrement inférieure à la capacité basse fréquence mesurée par impédance, du fait de la fréquence de coupure de 100 Hz utilisée lors du traitement numérique de l'enregistrement.

Enfin, la variation de la charge intégrée à l'aide d'un coulomètre pour chaque échelon en fonction du potentiel (Figure 66c) fait apparaître que la charge faradique se trouve concentrée dans les trois premiers sauts anodiques et trois derniers sauts cathodiques, correspondant au domaine de chute brutale de résistivité et aux réponses non-linéaires du système.

Nous avons pu montrer précédemment que la capacité déterminée par mesure d'impédance sur la branche basse fréquence ne se comporte pas comme une capacité associée à la présence d'un système redox dans le film : elle ne dépend en effet ni du potentiel ni de l'état de charge. De plus, la variation brutale de résistivité du matériau à l'approche des potentiels d'oxydation et de réduction entraîne une non-linéarité des réponses. A l'état réduit, la résistance ohmique dans le film est très grande et dépend du potentiel appliqué. Lors de l'oxydation de  $\text{Ni(OH)}_2$ , la résistivité du matériau chute brusquement, rendant rapidement la chute ohmique dans le film négligeable. Il en résulte une variation brusque du potentiel "vrai" appliqué à la couche mince dans le sens anodique. Ce phénomène entraîne une irréversibilité du système qui permet la coexistence à un même potentiel (dans la plage 150 mV - 200 mV) de deux états distincts du film. Ce basculement irréversible du système de l'état réduit à l'état oxydé dans une plage très réduite de potentiel peut être associé à la forme du voltampérogramme et empêcher la mesure d'une capacité de type faradique dont la valeur correspondrait à la charge intégrée sous les pics. On passe alors de manière discontinue d'un état complètement réduit à un état complètement oxydé.

Nous avons essayé de retrouver ce type de comportement non-linéaire dans le cas de systèmes possédant eux aussi deux états distincts de conductivité de la phase solide, comme c'est le cas de la polyaniline, et l'oxyde de nickel anodique



**Figure 66** : Variation de la résistance série  $R_s$ , de la capacité  $C_s$ , et de la charge intégrée en fonction du potentiel. Sauts de 10, 20 et 50 mV pour une électrode Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> épaisseur 0,44 $\mu$ m,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

(Annexe 4). Les résultats expérimentaux font apparaître là-aussi des différences entre la capacité faradique et la capacité mesurée en impédance, toutefois moins marquées que dans le cas de l'hydroxyde de nickel. De plus, aucun comportement non-linéaire n'a pu être observé sur les réponses chronoampérométriques même en mettant en oeuvre des sauts de potentiels de grande amplitude (100 mV).

Des lois de variation de résistivité avec le potentiel qui sont beaucoup plus progressives que dans le cas de  $\text{Ni(OH)}_2$  expliquent probablement le fait que nous n'observons pas avec ces autres matériaux des effets aussi spectaculaires.

### III.5.3. Voltampérométrie cyclique avec arrêt de potentiel

Un autre effet de ce changement brutal de résistivité peut être observé sur un voltampérogramme et le voltamassogramme associés lors d'un balayage de potentiel entrecoupé de maintiens de potentiel (Figure 67).

On a établi précédemment que l'oxydation de  $\text{Ni(OH)}_2$  s'accompagne d'une augmentation de masse due à l'insertion des cations alcalins. Il est ainsi possible de suivre facilement l'état de charge du matériau. Si le balayage de potentiel est arrêté sur le pic d'oxydation de l'hydroxyde de nickel dans le domaine correspondant à la chute de résistivité, le courant continue d'augmenter avant de chuter à zéro, et l'insertion de masse correspond pratiquement à la masse que l'on aurait obtenue en poursuivant le balayage. Ce phénomène peut être interprété en prenant en compte la chute ohmique dans le film, qui rend l'oxydation du film auto-catalytique. En effet, dès que le film est oxydé, la résistivité du matériau décroît et le potentiel "vrai" appliqué à la couche devient plus anodique, accélérant le processus d'oxydation. Il s'en suit une remontée brutale du courant jusqu'à l'épuisement des sites oxydables du film. Si l'on continue le balayage de potentiel, on s'aperçoit bien que le système a basculé dans l'état chargé de manière irréversible : la charge résiduelle absorbée par l'électrode est très faible, ainsi que l'augmentation de masse.

Lors du balayage retour, cette variation brusque de l'état d'oxydation n'est plus observable puisque le matériau chargé se trouve à l'état conducteur et passe progressivement à l'état isolant. Aussi, lors de l'arrêt du balayage cathodique, le courant chute rapidement à zéro et la perte de masse additionnelle de l'électrode est faible. Si l'on continue le balayage de potentiel, la charge résiduelle de l'électrode est bien restituée, et la variation de masse observée en

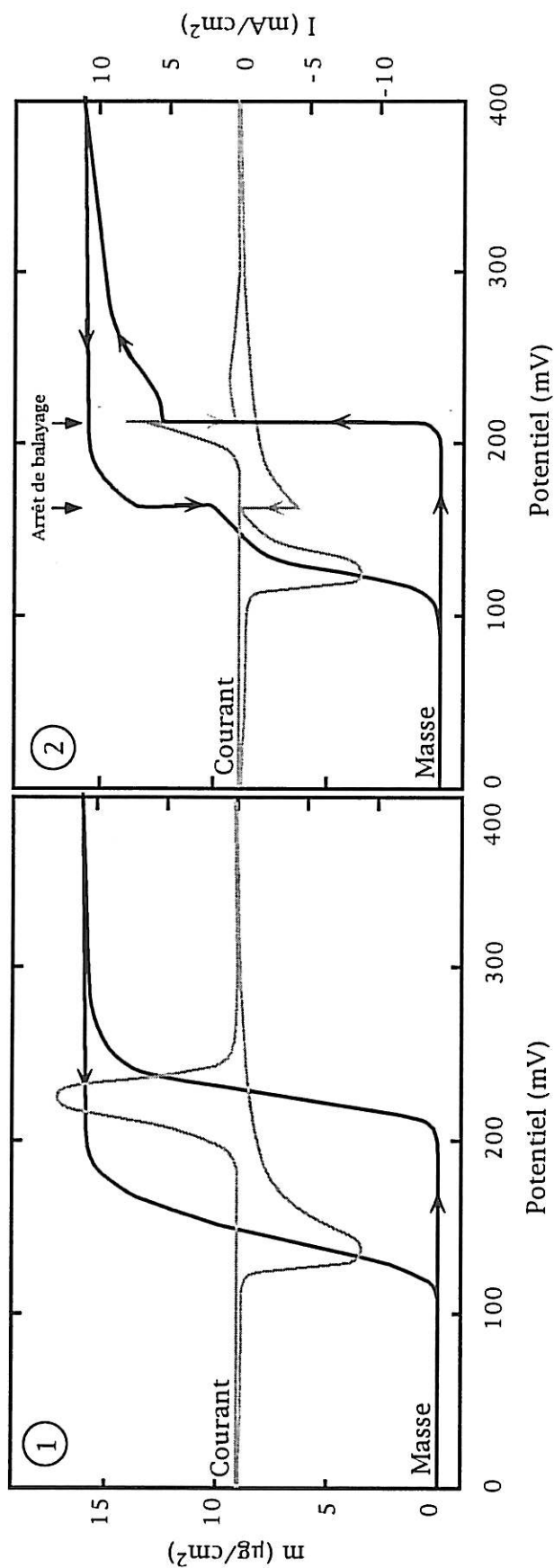


Figure 67 : Voltampérogrammes et voltamogrammes d'une couche d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M,  $v = 2\text{mV/s}$ , épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$ , (1) sans arrêts de balayage de potentiel, (2) avec arrêts de balayage de potentiel sur les pics anodique et cathodique et reprise du balayage après stabilisation du courant

microgravimétrie corrobore ce fait. L'intégration de la charge obtenue jusqu'au maintien de potentiel, ajoutée à la charge intégrée après reprise du balayage, correspond bien à la charge totale intégrée sans arrêt du balayage.

#### III.5.4. Chronovoltampérogramme après coupure d'une rampe de potentiel

Une autre expérience permettant de mettre en évidence le phénomène de chute de résistivité dans le film consiste à appliquer une rampe de potentiel à la couche, d'ouvrir le circuit pour un potentiel ou un courant donné, et de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps.

Nous avons utilisé cette technique lors d'un balayage anodique de potentiel, et les résultats obtenus font apparaître deux domaines de potentiels schématisés sur la Figure 68.

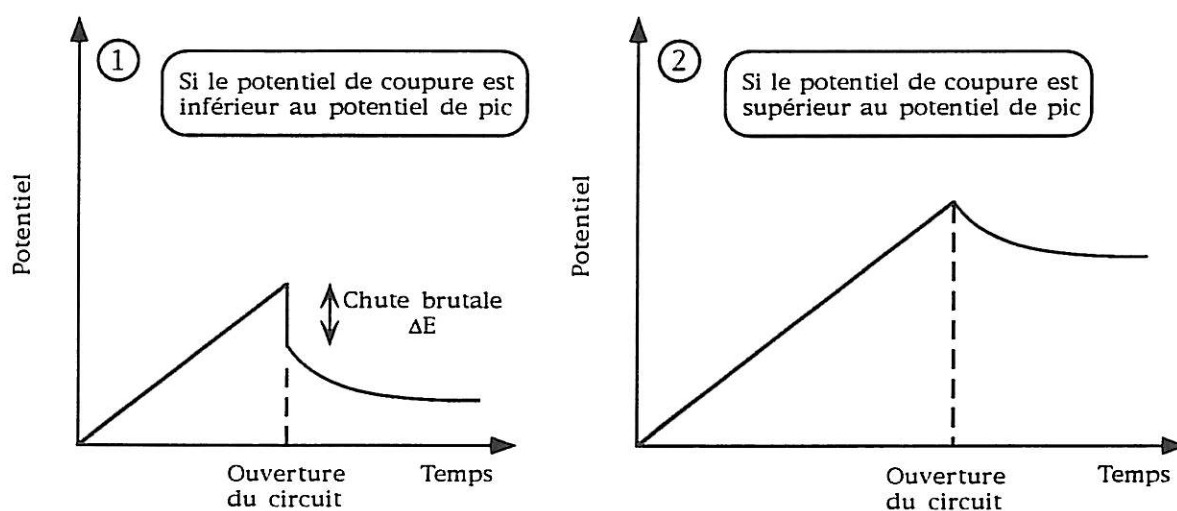
Si l'ouverture du circuit est réalisé avant le pic d'oxydation de l'hydroxyde de nickel, le potentiel du système chute brutalement puis tend à se stabiliser selon une loi exponentielle décroissante.

Si l'ouverture du circuit se produit dans ou après le domaine du pic d'oxydation de l'hydroxyde de nickel, le potentiel ne chute plus brutalement, et se stabilise en suivant le même type de variation.

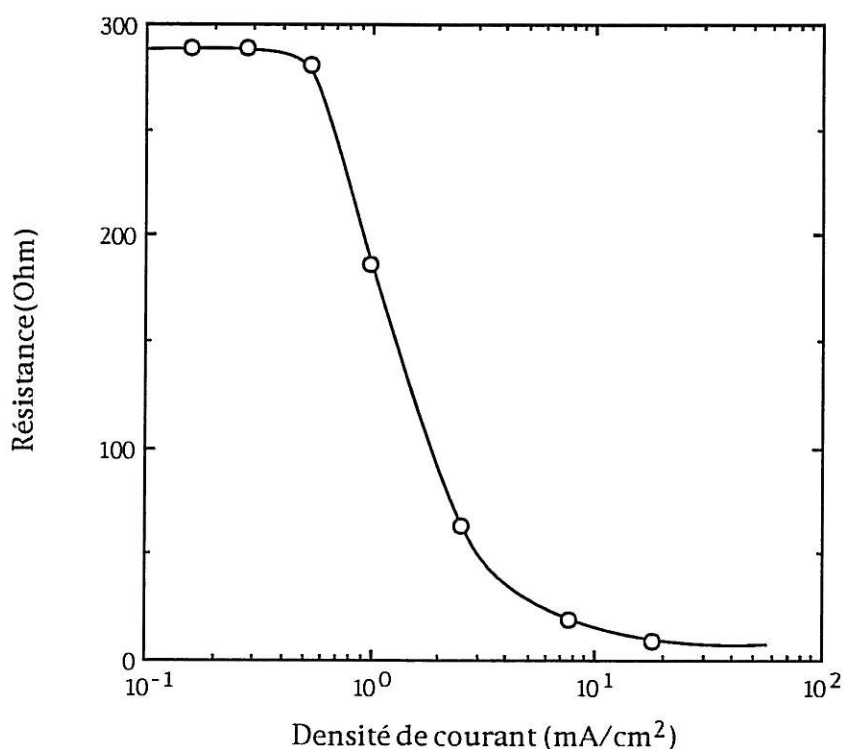
Ce comportement peut être là aussi interprété en terme de chute ohmique dans le film. Avant le pic anodique, le potentiel "vrai" appliqué au système est inférieur au potentiel imposé par le potentiostat du fait de l'état isolant du film. L'ouverture du circuit fait donc chuter brutalement le potentiel de l'électrode. Dans le domaine de variation brutale de résistivité du film ou à l'état chargé, ces deux potentiels deviennent alors pratiquement identiques et la relaxation de potentiel due à la chute ohmique n'est plus observée.

Il est possible dans ces conditions d'évaluer la variation de la résistance de la couche en fonction du courant observé juste avant l'ouverture du circuit (Figure 69) en utilisant la loi d'Ohm.

Nous observons une chute brutale de résistivité de la couche correspondant à l'oxydation de l'hydroxyde de nickel, et les valeurs calculées à petit et à fort



**Figure 68** : Schéma de variation du potentiel d'une couche d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M après ouverture du circuit lors d'un balayage de potentiel, (1) pour un potentiel inférieur au potentiel de pic anodique, (2) pour un potentiel supérieur au potentiel de pic anodique



**Figure 69** : Variation de la résistance d'une couche d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M calculée lors de l'ouverture du circuit en fonction du courant enregistré à l'ouverture épaisseur 0,44 $\mu$ m, S = 0,2 cm<sup>2</sup>



courants correspondent aux valeurs mesurées par impédance en milieu électrolytique.

### III.5.5. Réponses gravimétriques à une suite d'échelons de potentiel

De manière identique au paragraphe III.5.2., nous avons pu enregistrer simultanément les réponses gravimétriques et les réponses chronoampérométriques à une suite successive d'échelons de potentiel.

Comme nous connaissons désormais la variation de la capacité non faradique de ces films, il nous est possible de calculer la réponse faradique du système pour chaque échelon de potentiel et de la comparer à la réponse gravimétrique du film.

En effet, la réponse temporelle du courant capacitif est du type :

$$I_c = I_0 e^{(-t/RC)} \quad (53)$$

avec R résistance du film au potentiel de saut

C<sub>2</sub> capacité du film (C<sub>2</sub> = 0,14 F/cm<sup>2</sup> pour le film étudié)

De plus,

$$R = \frac{\Delta E}{I_0} \quad (54)$$

où ΔE amplitude de l'échelon de potentiel

I<sub>0</sub> courant à t = 0 pour chaque échelon

Le courant mesuré est la somme de ce courant capacitif et du courant faradique :

$$I_{exp} = I_c + I_F \quad (55)$$

$$\text{d'où } I_F = I_{exp} - I_0 e^{(-t/RC)} \quad (56)$$

En intégrant la valeur du courant faradique à chaque instant t, il est possible d'avoir accès à la réponse temporelle de la charge faradique pour chaque échelon :

$$Q_F(t) = \int_0^t I_F(t) dt \quad (57)$$

Nous disposons d'un autre côté de la réponse temporelle gravimétrique. En prenant comme facteur multiplicateur la variation de masse totale lors d'une charge du film divisée par la quantité d'électricité emmagasinée, il devient possible de transformer la réponse gravimétrique de la couche en réponse coulométrique  $Q' = m \times K$  et de la comparer à la réponse de la charge faradique. La constante de conversion est égale à :

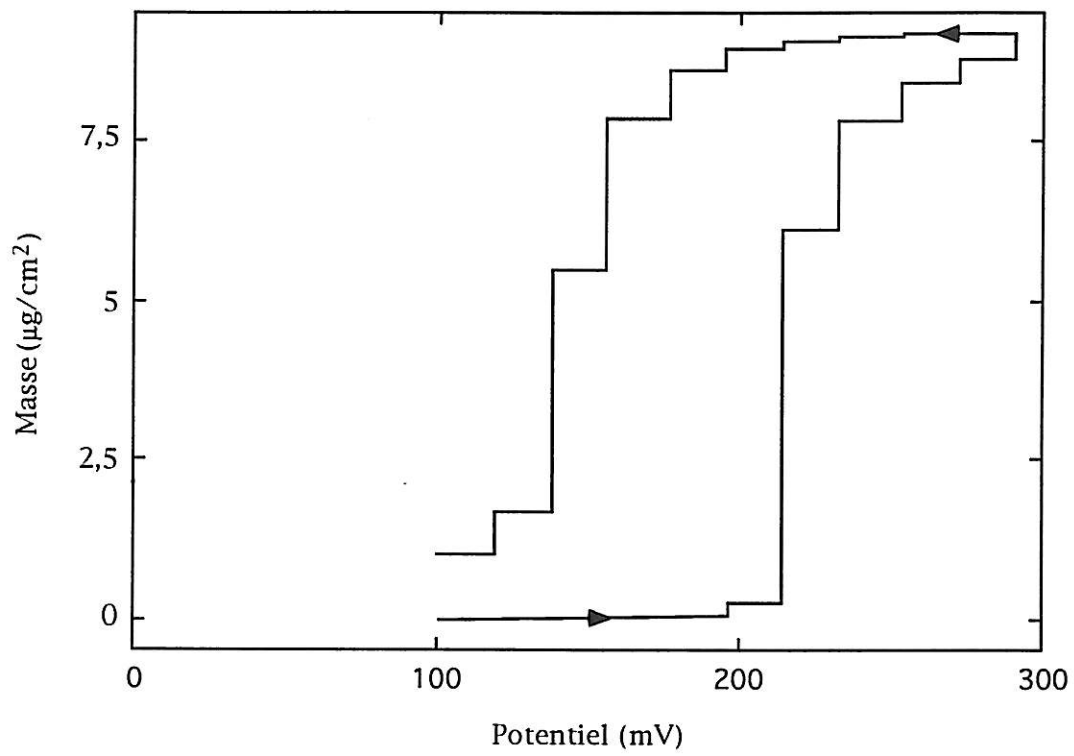
$$K = 1,01 \times 10^9 \text{ Faraday/g}$$

Les variations de masse enregistrées lors des sauts successifs de potentiel sont représentées sur la Figure 70. Ces variations sont corrélées à celles de la charge intégrée à chaque échelon en fonction du potentiel. Là-aussi, la variation de masse est concentrée dans les deux à trois premiers sauts anodiques de potentiel et trois derniers sauts cathodiques, correspondant au domaine de chute brutale de résistivité.

Les réponses gravimétriques et faradiques sont représentées sur la Figure 71. L'intégration du courant faradique a été réalisée dans ce cas numériquement. Les valeurs de charges obtenues par les deux méthodes pour chaque échelon sont tout à fait comparables, qu'il s'agisse d'un balayage cathodique ou anodique de potentiel, et que la réponse du système soit linéaire ou non. Dans le domaine temporel, les réponses en masse et la réponse faradique sont identiques en tout point, sauf dans le cas du premier saut anodique de potentiel. Dans ce cas, la réponse gravimétrique est retardée par rapport à la réponse faradique d'environ 1 s. Ce retard a déjà été observé pour les mesures gravimétriques sous courant imposé, et semble lié à la transformation structurale de l'hydroxyde de nickel en oxyhydroxyde.

### III.5.6. Modèle de films à résistivité variable

Les résultats présentés dans les paragraphes précédents semblent indiquer que la chute ohmique à travers le film joue un rôle déterminant dans le comportement électrochimique de l'hydroxyde de nickel. Aussi, nous avons élaboré un modèle prenant simplement en compte la résistivité du film, pour



**Figure 70** : Variation de masse d'une électrode d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M lors de sauts succesifs de potentiel, épaisseur  $0,33\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$ , sauts d'amplitude 20mV

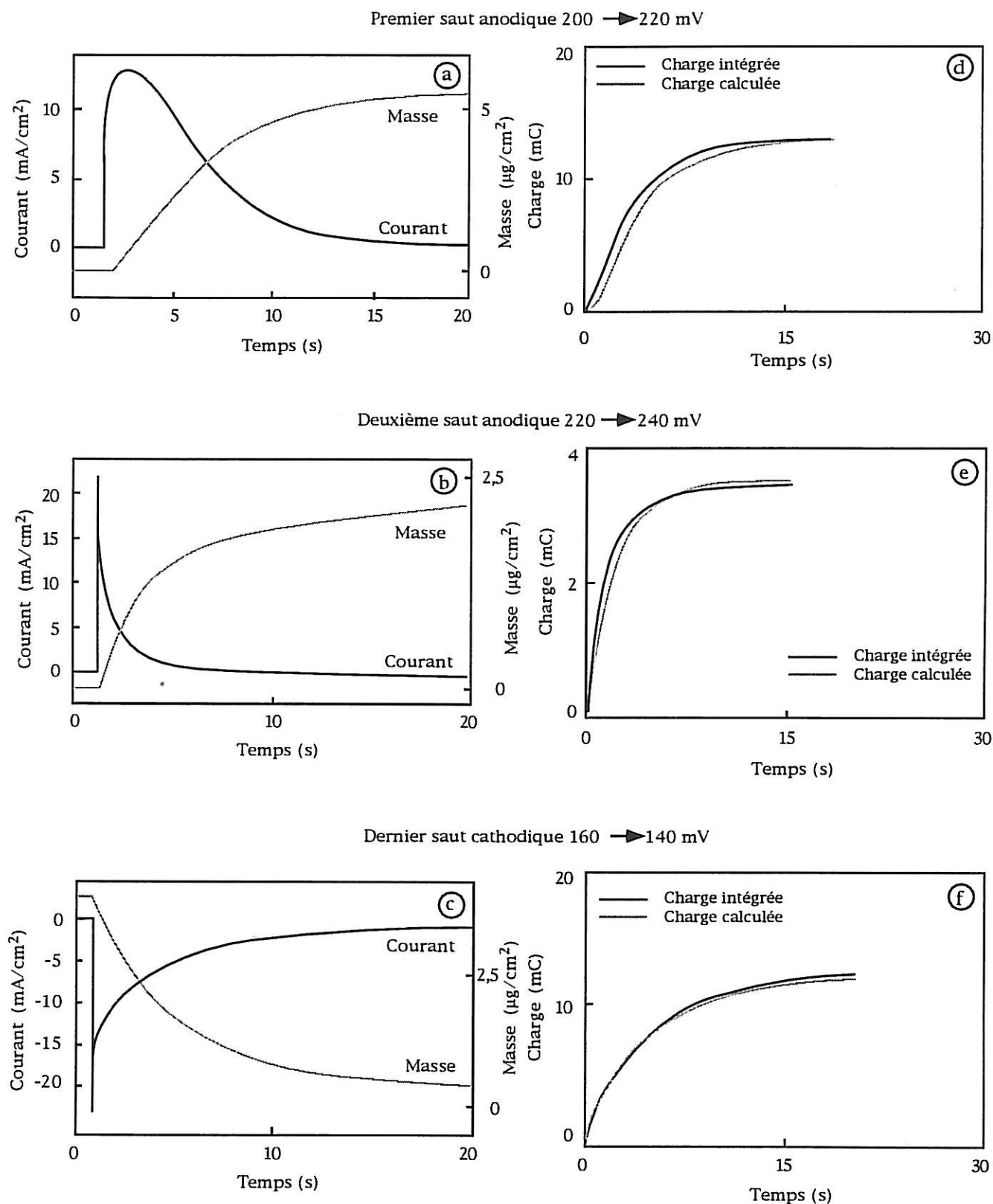


Figure 71 : (a), (b), (c) Réponses temporelles du courant et de la masse d'une couche d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M à un échelon de potentiel  
 (d), (e), (f) Variation de la charge intégrée à partir du courant et de la charge calculée à partir de la réponse gravimétrique en fonction du temps  
 épaisseur  $0,33\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$

vérifier la validité de cette hypothèse. Nous utiliserons ce modèle pour simuler le comportement voltampérométrique et les réponses chronoampérométriques à des sauts de potentiel d'un film de Ni(OH)<sub>2</sub>.

### III.5.6.1. Modèle voltampérométrique

En première approximation, nous avons considéré un système nernstien et négligé toute distribution volumique dans le film, c'est-à-dire un modèle similaire à un système en monocouche.



avec  $\theta$  le taux d'avancement de la réaction ( $0 < \theta < 1$ ). On peut considérer également  $\theta$  comme étant l'état de charge.

$$\frac{dN_{\text{Ox}}}{dt} = -\frac{dN_{\text{red}}}{dt} = \frac{d\theta}{dt} = \frac{I}{Q} \quad (59)$$

avec  $Q$  la charge faradique du film

$N_{\text{Ox}}, N_{\text{red}}$  les concentrations superficielles réduites des espèces redox

L'excitation du système est créée par une rampe de balayage de potentiel :

$$V = \alpha t + V_0 \quad (60)$$

avec  $\alpha$  vitesse de balayage du potentiel

$V$  potentiel appliqué au système

$V_0$  potentiel initial de balayage

La chute ohmique dans le film peut s'écrire sous la forme :

$$V = E + R \times I \quad (61)$$

où  $R$  résistance du film

$E$  potentiel "vrai" du film

Par ailleurs, en admettant que  $E$  soit déterminé par la loi de Nernst, on a :

$$E = E_0 + 0,06 \text{ Log} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (62)$$

Enfin, nous utiliserons la variation de la résistance du film en fonction de son état de charge, déterminée par les mesures d'impédances (Equation 39) :

$$R = K (e^{(0,2-\theta)})^{0,3} + R_0$$

où  $R_0$  est la résistance du matériau à l'état chargé.

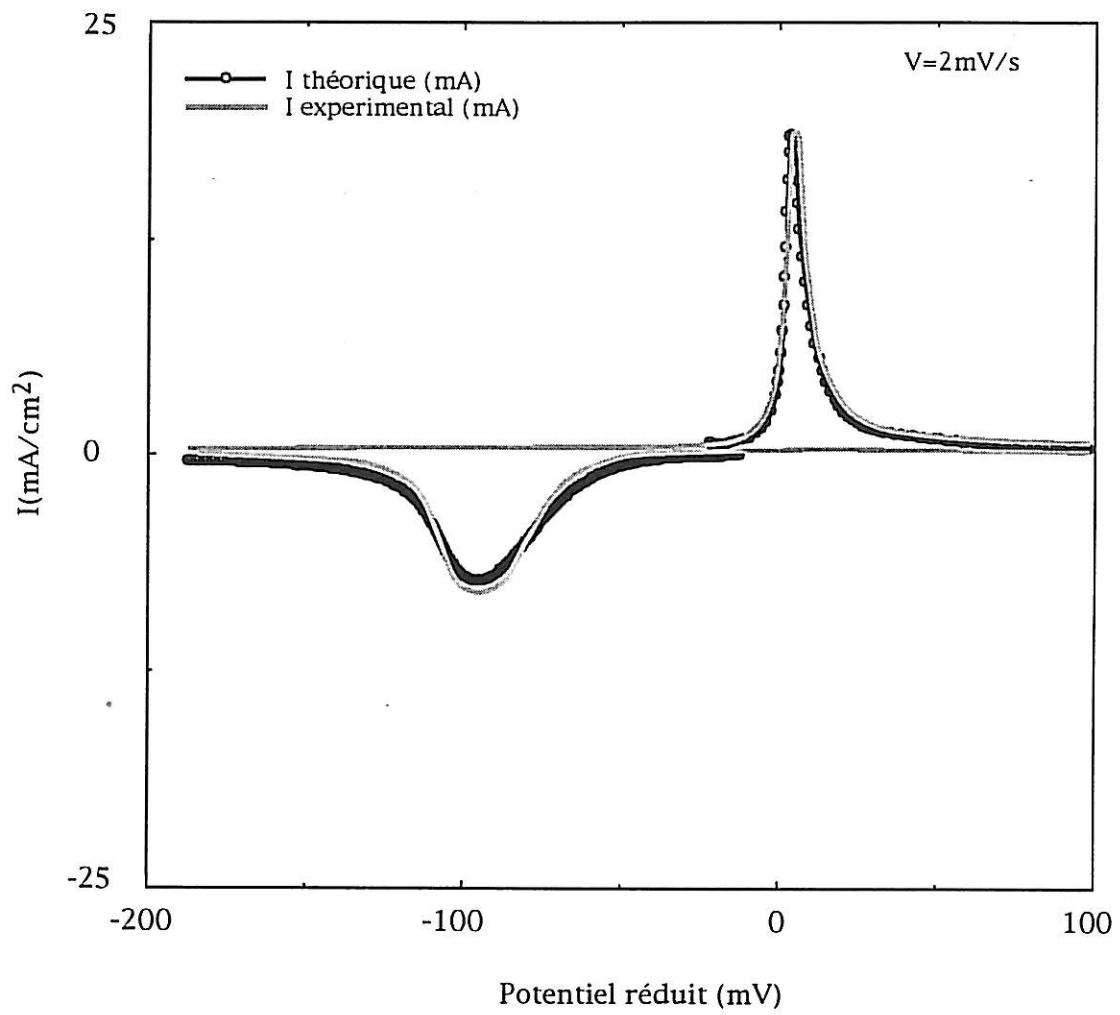
D'après les équations (59), (60), (61), (62) et (39)

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\alpha t + V_0 - (E_0 + 0,06 \text{ Log} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right))}{Q (K (e^{(0,2-\theta)})^{0,3} + R_0)} \quad (63)$$

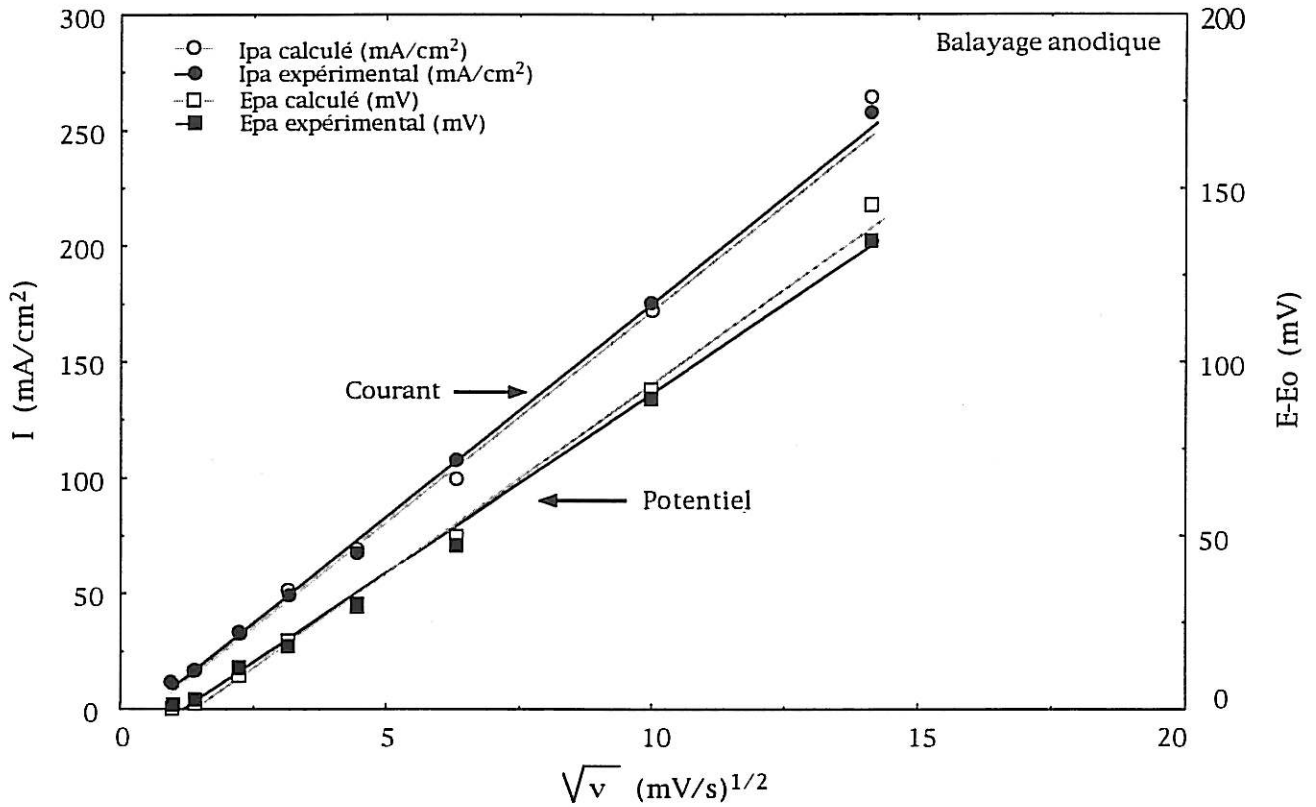
La résolution de cette équation différentielle explicite a été effectuée numériquement par une méthode de Runge-Kutta au 4<sup>ème</sup> ordre à pas variable [117] (Annexe 3).

Il est possible de calculer ces voltampérogrammes pour différentes vitesses de balayage et de comparer les caractéristiques des pics avec ceux obtenus expérimentalement. Pour des raisons de convergence, la plus petite vitesse de balayage que nous ayons calculée a été de 1 mV/s.

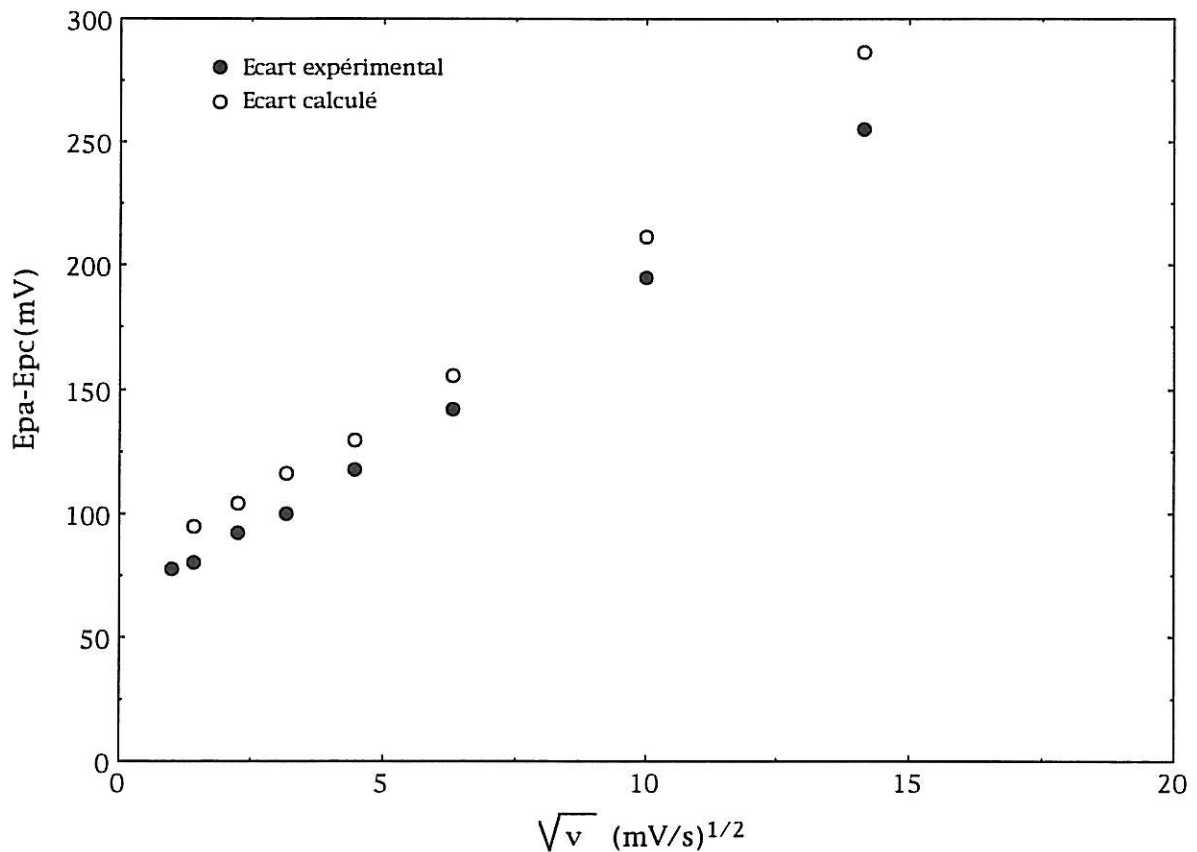
Le voltampérogramme calculé pour une vitesse de balayage de 2mV/s est représenté sur la Figure 72, et montre un bon accord en ce qui concerne les courants et les potentiels de pic, ainsi que la forme des pics anodiques et cathodiques avec les voltampérogrammes expérimentaux. Pour des vitesses de balayage plus élevées, en ce qui concerne le pic anodique, les potentiels, les courants de pics et la forme générale du pic sont en bon accord avec les résultats expérimentaux jusqu'à des vitesses de balayage de l'ordre de 100 mV/s (Figure 73). Quant au pic cathodique, l'écart entre le voltampérogramme calculé et le voltampérogramme expérimental est plus important : même si les potentiels de pics sont en bon accord avec ceux observés expérimentalement, les courants de pics ont tendance à être trop petits correspondant à la forme du pic plus aplatie que celle observée expérimentalement. Les courants et les potentiels de pics anodique et cathodique varient linéairement avec la racine carrée de la vitesse de



**Figure 72 :** Voltampérogrammes expérimental et calculé pour une couche d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M, épaisseur  $0,44 \mu\text{m}$ ,  $v = 2\text{mV}/\text{s}$



**Figure 73 :** Variation des courants et des potentiels de pics expérimentaux et calculés lors d'un balayage anodique de potentiel pour un film d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M, épaisseur 0,44 $\mu$ m, S = 0,2 cm<sup>2</sup>



**Figure 74 :** Ecart entre les pics anodique et cathodique expérimental et calculé pour une couche d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M épaisseur 0,44 $\mu$ m, S = 0,2 cm<sup>2</sup>



balayage du potentiel en accord avec les résultats expérimentaux. Il est intéressant de noter que ce type de variation ne signifie pas nécessairement une limitation de la cinétique du système par un processus diffusionnel. Ici, la résistivité qui gouverne la cinétique conduit à une apparence de contrôle diffusionnel. Une conclusion analogue a déjà été signalée pour une intervention d'une chute ohmique variable sur la forme d'un voltampérogramme [118].

L'écart entre les potentiels de pic anodique et potentiels de pic cathodique est représenté sur la Figure 74 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Cet écart calculé est en bon accord avec l'écart observé expérimentalement, et il apparaît qu'un tel phénomène de variation de résistivité dans le film peut conduire à une hystérésis telle que celle observée expérimentalement.

### III.5.6.2. Modèle de sauts de potentiel

Il est possible d'utiliser le même modèle pour calculer les réponses chronoampérométriques à un échelon de potentiel. Nous avons considéré un système nernstien et négligé toute distribution volumique dans le film. L'excitation du système est créée par un échelon de potentiel. Dans ce cas :

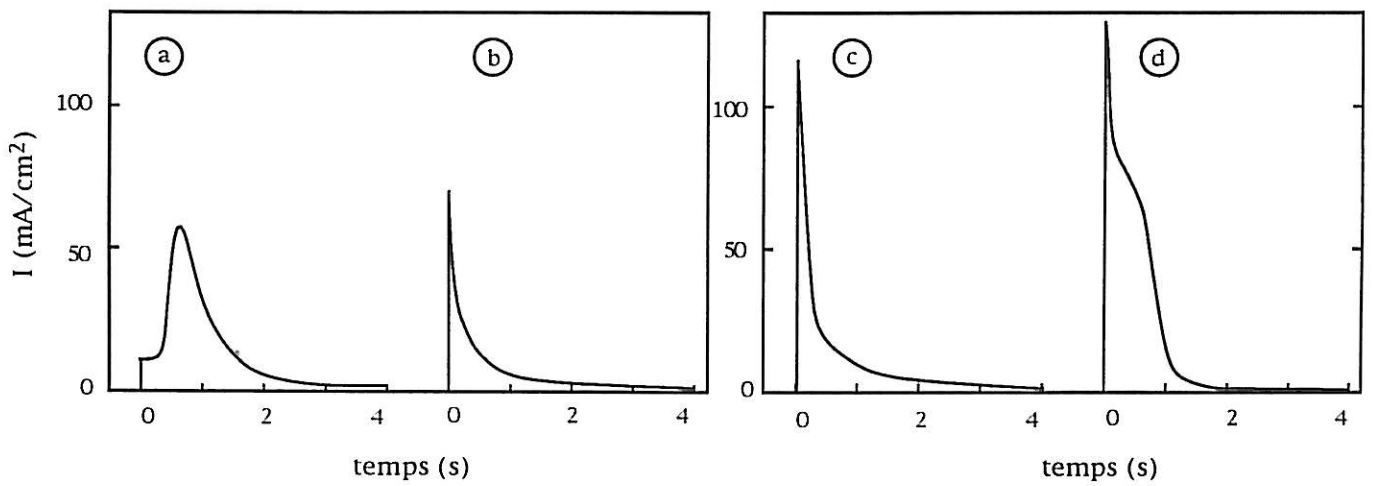
$$V = N \cdot t \quad \text{avec } N \text{ entier } 0, 1, 2 \quad (64)$$

D'après les équations (59), (61), (62), (64) et (39)

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{N \cdot t - (E_0 + 0,06 \text{ Log } (\frac{\theta}{1-\theta}))}{Q (K (e^{(0,2-\theta)})^{0,3} + R_0)} \quad (65)$$

La résolution de cette équation différentielle explicite a été également effectuée par une méthode de Runge-Kutta au 4<sup>ème</sup> ordre à pas adaptif.

Les sauts anodiques (Figure 75) calculés présentent deux types de comportement. Pour le premier d'entre eux, on observe une réponse non-linéaire du courant due à la chute brutale de résistivité et pour les sauts ultérieurs une réponse de type circuit R C en série.



**Figure 75** : Simulation des chronoampérommes d'une électrode d'hydroxyde de nickel en milieu KOH 5M, (a), (b) premier et deuxième sauts anodiques d'amplitude 20 mV après le pic d'oxydation et (c), (d) avant-dernier et dernier sauts cathodiques d'amplitude 50mV avant le pic de réduction, épaisseur 0,44 $\mu$ m

En ce qui concerne les sauts cathodiques, et si l'amplitude du saut de potentiel est suffisamment importante (50 mV), on retrouve aussi une réponse non linéaire à proximité du pic de réduction.

Dans les deux cas, les formes des réponses obtenues correspondent parfaitement aux résultats expérimentaux (Figure 65). On peut toutefois signaler que les valeurs des courants sont plus grandes et les temps de réponses plus courts dans le cas des réponses non linéaires calculées par rapport à celles obtenues expérimentalement. Cet écart s'explique par le fait que le modèle suppose de manière implicite que la vitesse du processus redox est infiniment rapide. Dans le cas des simulations voltampérométriques, si cette hypothèse est relativement vérifiée lors du balayage anodique de potentiel, il n'en est pas de même pour le balayage cathodique. Il est probable qu'il faille faire également intervenir dans les modèles une dimension normale à la surface de l'électrode permettant de rendre compte de phénomènes de distribution dans le film. Il est tout de même remarquable qu'en dépit de leur simplicité, ces modèles aient pu rendre compte de façon satisfaisante du comportement dynamique de l'oxydo-réduction de l'hydroxyde de nickel en couche mince.

## CHAPITRE IV

ETUDE DES EFFETS DE CERTAINS ADDITIFS SUR LE  
COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE  
L'HYDROXYDE DE NICKEL

## IV. ETUDE DES EFFETS DE CERTAINS ADDITIFS SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'HYDROXYDE DE NICKEL

Nous avons cherché dans ce chapitre à étudier l'effet de certains additifs ajoutés au coeur ou en surface du matériau par les techniques déjà citées dans le cas de l'hydroxyde de nickel. Nous nous sommes d'une part intéressé à l'hydroxyde de cobalt en ajout syncristallisé ou post-rapporté, et d'autre part à l'addition d'hydroxyde de cadmium, de zinc ou de magnésium au sein du film.

### IV.1. Ajout d'hydroxyde de cobalt

Deux modes d'additions de l'hydroxyde de cobalt sont utilisés du point de vue industriel : ajout au sein de la couche d'hydroxyde de nickel conduisant à la formation d'un dépôt syncristallisé, et ajout superficiel sur une couche d'hydroxyde de nickel appelé couramment dépôt post-rapporté.

Nous étudierons dans un premier temps le comportement d'une couche d'hydroxyde de cobalt, puis l'effet de l'ajout de ce composé sur le comportement électrochimique et sur les différents paramètres caractéristiques d'une couche mince d'hydroxyde de nickel. Nous proposerons enfin un modèle permettant de mieux comprendre et de décrire le rôle de l'hydroxyde de cobalt ajouté dans le film.

#### IV.1.1. Etude de l'hydroxyde de cobalt

Les dépôts d'hydroxyde de cobalt sont réalisés comme dans le cas de l'hydroxyde de nickel sous régulation galvanostatique : le chronopotentiogramme observé est tout à fait identique à celui observé dans le cas de l'hydroxyde de nickel (Figure 17). Le potentiel de dépôt est similaire à celui observé précédemment :

$$E_{\text{dépôt}} = -680 \text{ mV/ECS}$$

On obtient dans ces conditions un dépôt d'hydroxyde de cobalt bleu sur l'électrode de nickel. Le dépôt est séché, puis transféré dans une solution de potasse 5M pour y être étudié. Dans cette solution, l'hydroxyde de cobalt se transforme très rapidement en un composé de couleur marron. Le voltampérogramme de ce film dans la solution d'hydroxyde de potassium 5M est

représenté sur la Figure 76. Le pic anodique observé est étalé sur un large domaine de potentiel et ne représente qu'une faible fraction de la charge attendue pour le film. Lors du balayage retour, aucun pic cathodique n'est observé, et le film n'est plus adhérent sur le substrat.

Le composé marron synthétisé est connu pour être  $\text{CoHO}_2$  [119,120] et est obtenu en milieu alcalin par l'oxydation de  $\text{Co(OH)}_2$  par l'oxygène. Toutefois, le voltampérogramme de la Figure 76 a été réalisé en milieu désaéré par un barbotage d'argon. Cette transformation n'apparaît donc pas comme directement reliée à la présence d'oxygène dissout en solution.

Afin d'étudier cette transformation de manière plus quantitative, nous avons réalisé un dosage conductimétrique d'une solution de nitrate de nickel par de la soude, ainsi que celui d'une solution de nitrate de cobalt.

La conductivité d'une solution est égale à :

$$G = k\chi \quad (66)$$

avec  $k$  constante de la cellule de mesure  
 $\chi$  conductivité de la solution

Cette constante a été étalonnée par la mesure de la conductivité d'une solution de  $\text{KCl}$  1M à 25°C :

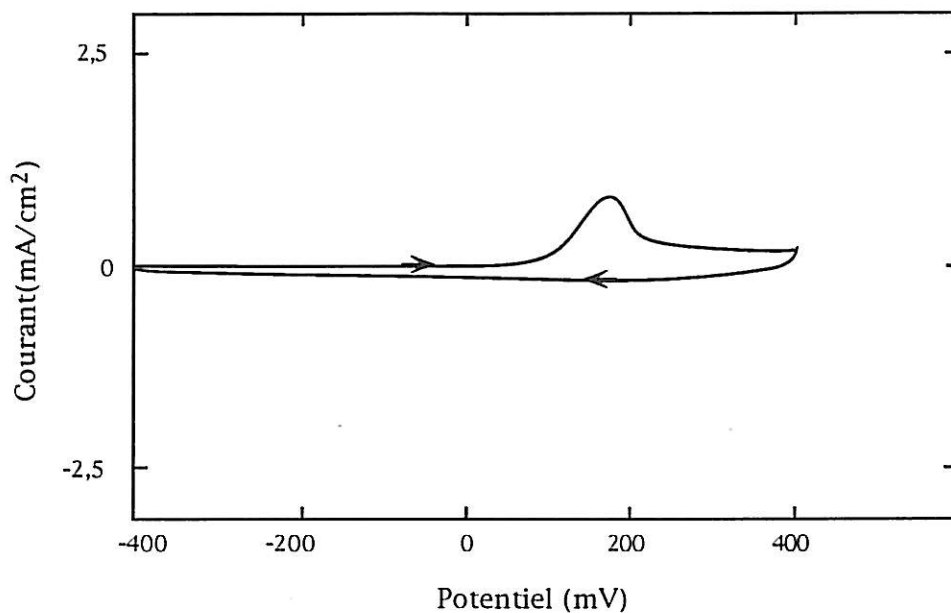
$$k = 0,53$$

$$\chi = \sum_i \lambda_i |Z_i| C_i \quad (67)$$

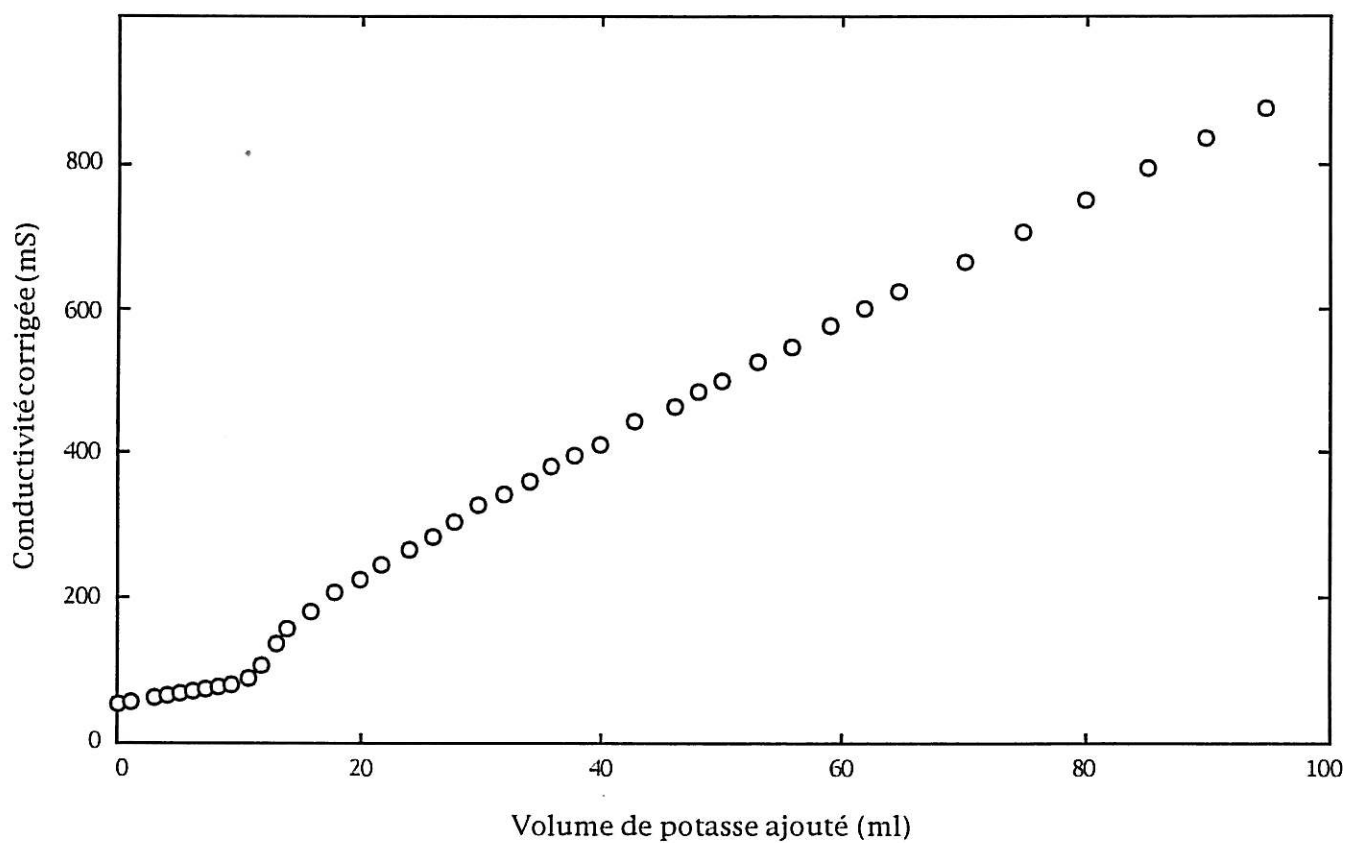
avec  $\lambda_i$  conductivité équivalente ( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )  
 $Z_i$  charge des différentes espèces  
 $C_i$  concentrations des espèces chargées en solutions ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

Pour nous affranchir de l'effet de dilution, nous calculerons la conductivité de la solution corrigée de l'effet de dilution  $G'$  :

$$G' = G \cdot \frac{V + V_0}{V_0} \quad (68)$$



**Figure 76** : Voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de cobalt en milieu KOH 5M épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ , vitesse de balayage  $2\text{mV/s}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$

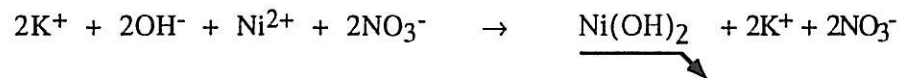


**Figure 77** : Dosage conductimétrique d'une solution de nitrate de nickel 1M (50ml) par une solution de potasse 10M

avec  $V_0$  volume initial de la solution à doser (ml)  
 $V$  volume de potasse ajouté (ml)  
 $G$  conductivité mesurée (S)

La Figure 77 représente le dosage du volume de 50 ml d'une solution de nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  1M par de la potasse 10M. Deux domaines clairement définis apparaissent sur cette courbe.

Pour un volume de KOH versé inférieur au volume équivalent (soit 10 ml), la courbe expérimentale fait apparaître une très faible augmentation linéaire de conductivité correspondant à la réaction de précipitation de tous les ions nickel présents en solution par les ions hydroxyle.



La conductivité de la solution est alors égale à la conductivité des ions nitrate et potassium présents en solution.

$$\chi = 2 \lambda_{\text{NO}_3^-} \frac{V_0 C_0}{V + V_0} + 2 \lambda_{\text{K}^+} \frac{V C}{V + V_0}$$

avec  $C_0$  : concentration initiale de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$   
 $C$  : concentration initiale de KOH

$$\Rightarrow \boxed{G' = k \left( 2 \lambda_{\text{NO}_3^-} C_0 + 2 \lambda_{\text{K}^+} \frac{V}{V_0} C \right)} \quad (69)$$

A 25°C :

$$\lambda_{\text{K}^+} = 74,5 \times 10^{-4} \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\lambda_{\text{NO}_3^-} = 70,6 \times 10^{-4} \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\lambda_{\text{OH}^-} = 192 \times 10^{-4} \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \quad \text{d'après [121]}$$

La faible augmentation de la conductivité est due à l'ajout d'ions potassium dans la solution.

Après le volume équivalent, l'ensemble des ions nickel se trouve sous forme hydroxyde, et la conductivité augmente du fait de l'ajout d'ions hydroxyle et potassium.



$$\chi = 2 \lambda_{\text{NO}_3^-} \frac{V_0 C_0}{V + V_0} + 2 \lambda_{\text{K}^+} \frac{V C}{V + V_0} + \lambda_{\text{OH}^-} \frac{(V - V_{\text{eq}}) C}{V + V_0}$$

Le volume équivalent est défini par :  $V_{\text{eq}} C = 2 V_0 C_0$

n

$$\Rightarrow V_{\text{eq}} = \frac{2 V_0 C_0}{C} \quad \text{ici } V_{\text{eq}} = 10 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow \boxed{G' = k \left( 2 \lambda_{\text{NO}_3^-} C_0 + 2 \lambda_{\text{K}^+} \frac{V}{V_0} C + \lambda_{\text{OH}^-} \left( \frac{V}{V_0} C - C_0 \right) \right)} \quad (70)$$

Le terme correspondant aux ions hydroxyle fait croître la pente de la variation de la conductivité  $G'$  avec le volume de solution versé, ce qui est bien observé expérimentalement sur la Figure 77. De plus, on n'aperçoit aucune modification de cette variation, donc aucune apparition de nouvelles espèces ioniques jusqu'à une concentration de 6,7M de potasse en solution.

Nous avons réalisé dans des conditions expérimentales similaires le dosage d'un volume de 30 ml d'une solution de nitrate de cobalt 0,2M par de la potasse 2,5 M (Figure 78).

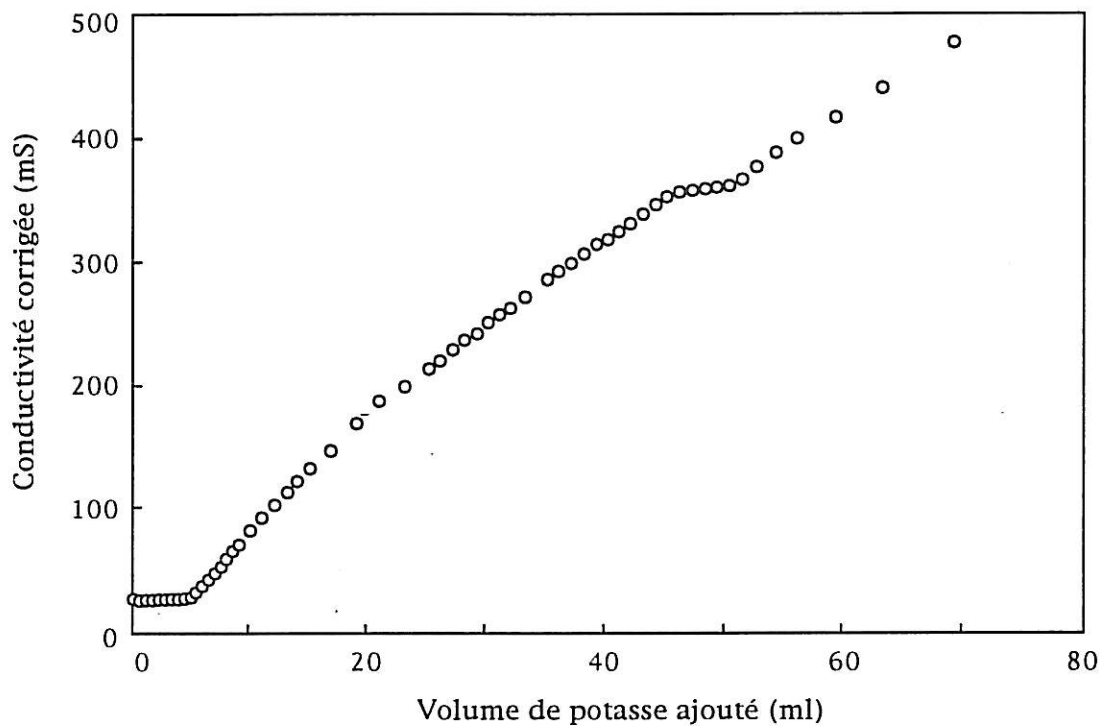
Quand le volume de potasse versé est inférieur au volume équivalent ( $V_{\text{eq}} = 4,8 \text{ ml}$ ), la courbe expérimentale fait apparaître une très faible augmentation de la conductivité correspondant comme précédemment à la réaction de précipitation des ions cobalt par les ions hydroxyle suivant la réaction :



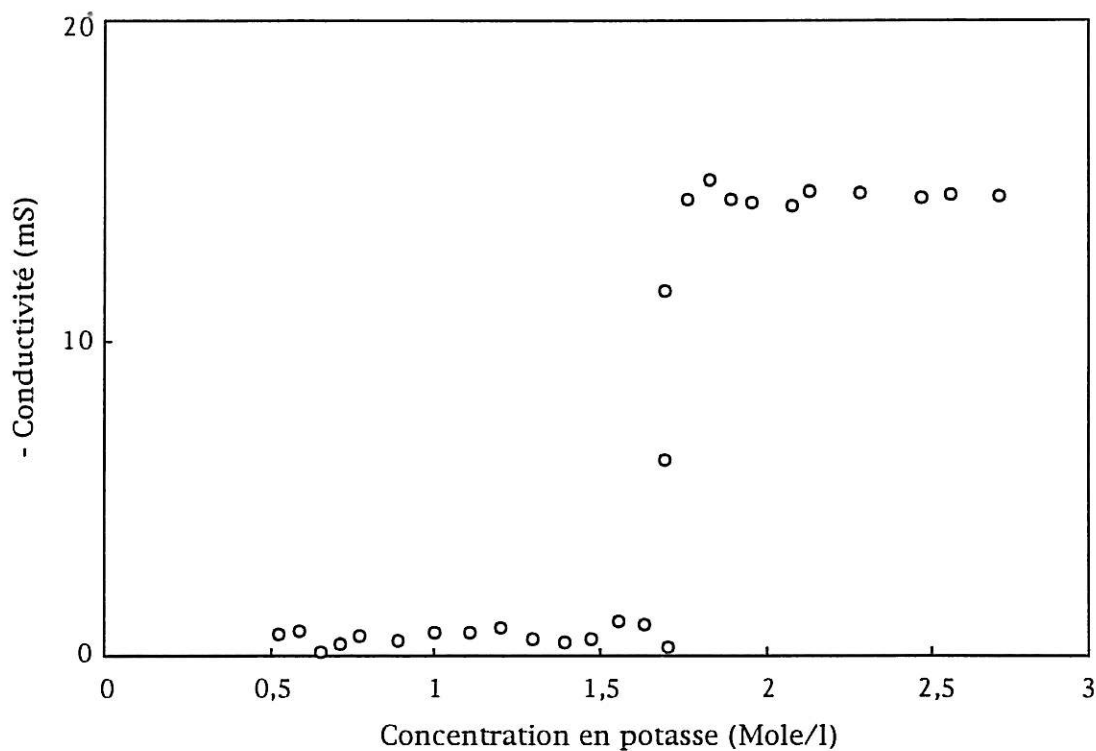
La conductivité de la solution peut être décrite par la même expression que l'équation (69).

Quand le volume de potasse versé est supérieur au volume équivalent, les ions cobalt se trouvent sous la forme d'hydroxyde et la conductivité augmente du fait de l'ajout d'ions hydroxyle et potassium dans la solution.

Pourtant, il apparaît par la suite, et uniquement dans le cas du cobalt, un deuxième plateau de conductivité, correspondant à un volume donné, à une stagnation du nombre d'espèces chargées présentes en solution. La longueur de ce

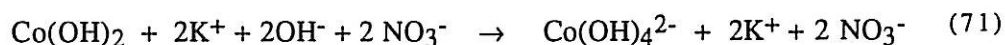


**Figure 78 :** Dosage conductimétrique d'une solution de nitrate de cobalt 0,2M (30ml) par une solution de potasse 2,5M



**Figure 79 :** Variation de la conductivité corrigée de l'effet de dilution et de la conductivité des ions  $K^+$ ,  $OH^-$  et  $NO_3^-$  en fonction de la concentration de potasse en solution

plateau nous permet de constater que le processus implique la mise en jeu d'une mole d'ions cobalt pour deux moles d'ions hydroxyle. En nous reportant à la littérature [122], l'hydroxyde de cobalt est amphotère en milieu basique très concentré et peut donner lieu à la réaction :



Après cette transformation, la variation de la conductivité redevient similaire à celle observée dans le cas du dosage du nitrate de nickel par exemple.

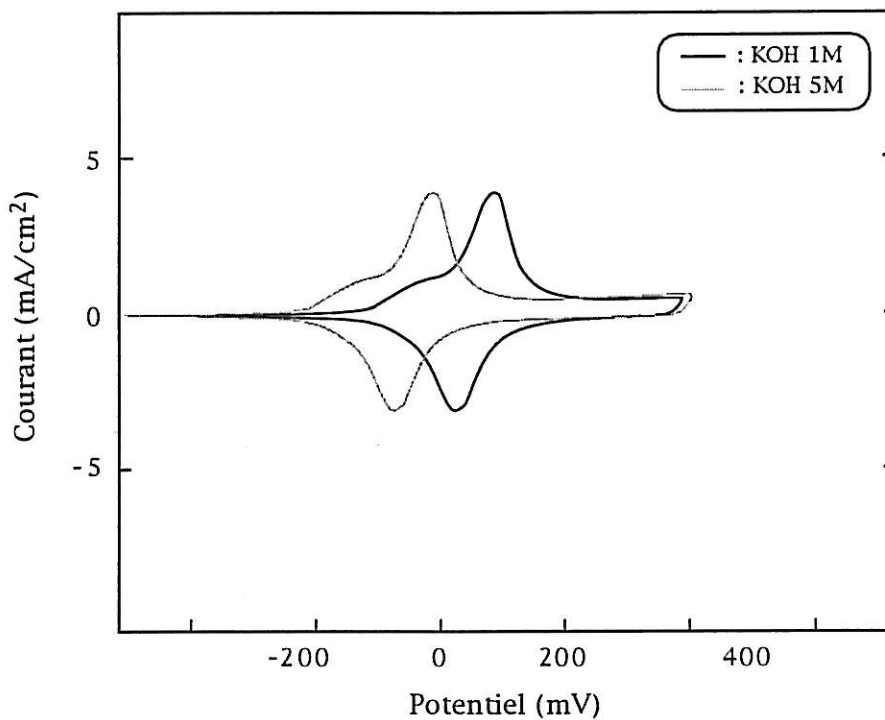
Pour déterminer la concentration de potasse nécessaire pour que cette transformation ait lieu, nous avons soustrait de la conductivité mesurée dans le cas du dosage de nitrate de cobalt, la conductivité d'une solution de potasse ajoutée à de l'eau permutée, ainsi que la conductivité due à la présence d'ions nitrate. Cette courbe (Figure 79), représentée en fonction de la concentration de potasse en solution, montre clairement l'apparition d'une transformation du cobalt présent en solution à température ambiante pour une concentration de potasse :

$$C = 1,7 \text{ M}$$

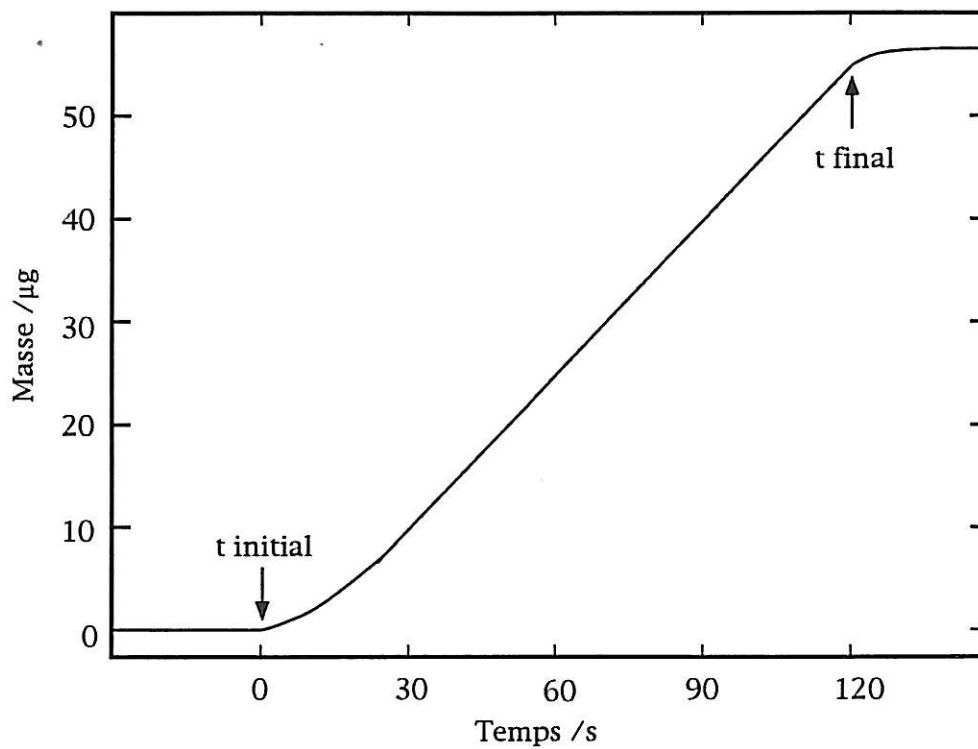
Cette transformation a effectivement lieu en milieu KOH 5M, et pour nous affranchir de ce problème, nous avons réalisé le cyclage de l'hydroxyde de cobalt en milieu potassique 1M. Le voltampérogramme obtenu est représenté sur la Figure 80. Il apparaît bien un pic anodique et un pic cathodique correspondant à l'oxydation du  $\text{Co}^{\text{II}}$  à l'état +III ainsi que la réduction du  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Une fois le cyclage entre l'état réduit et l'état oxydé réalisé, la couche peut alors être transférée dans une solution de potasse 5M sans problème apparent : les charges intégrées sous les pics sont équivalentes et les potentiels de pics sont déplacés dans le sens cathodique d'environ 50mV par rapport à la solution de potasse normale, du fait de l'augmentation du pH de la solution.

$$\text{Les potentiels de pics observés sont :} \quad \left\{ \begin{array}{l} E_a = 66 \text{ mV/ECS} \\ E_c = 10 \text{ mV/ECS} \end{array} \right.$$

De ce fait, dans une couche d'hydroxyde de nickel contenant de l'hydroxyde de cobalt syncristallisé, dans la gamme de potentiel utilisée lors des voltampérogrammes, le cobalt présent dans la couche se trouvera toujours à l'état



**Figure 80 :** Voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de cobalt en milieu KOH 1M et 5M épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$



**Figure 81 :** Variation de masse lors d'un dépôt galvanostatique de  $\text{Ni(OH)}_2 + \text{Co(OH)}_2$  sur un quartz Au/Ni dans une solution de  $\text{Ni(NO}_3)_2$  0,1M + 5%  $\text{Co(NO}_3)_2$  0,1M,  $j = -2,5\text{mA/cm}^2$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$

d'oxydation +III, puisque les pics d'oxydation et de réduction du cobalt sont à des potentiels plus cathodiques que ceux du nickel.

#### IV.1.2. Etude d'un dépôt syncristallisé $\text{Ni(OH)}_2 + \text{Co(OH)}_2$

La formation d'une couche syncristallisée se déroule dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le chapitre II, mais à partir d'une solution contenant du nitrate de nickel et du nitrate de cobalt. Le potentiel de dépôt est similaire à ceux observés précédemment :

$$E = -680 \text{ mV/ECS.}$$

Nous allons étudier les effets apportés par la présence d'hydroxyde de cobalt sur le comportement électrochimique du film et notamment sur les modifications de la variation de la résistivité du matériau entre l'état réduit et l'état oxydé.

Nous étudierons dans un premier temps le processus de formation d'un film d'hydroxyde de nickel et de cobalt syncristallisés lors d'un dépôt cathodique. Par la suite nous analyserons le comportement de ces couches à l'aide des mêmes techniques que celles utilisées dans le cas de l'hydroxyde de nickel : voltampérométrie cyclique, mesure d'impédance à l'état stationnaire, mesure de résistivité en absence d'électrolyte et mesures gravimétriques. Enfin, nous vérifierons la validité du modèle basé sur les variations de résistivité dans le film développé dans le paragraphe III.5.6.1, pour prendre en compte les modifications apportées par cet additif.

##### IV.1.2.1. Etude du processus de dépôt à l'aide de la microbalance à quartz

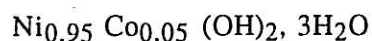
L'étude de la cinétique de formation d'un dépôt syncristallisé, ainsi que l'étude des variations de masse résultantes d'une charge ou d'une décharge de l'électrode, ont été réalisées à l'aide d'une microbalance à quartz en régime quasi-stationnaire.

La variation de masse enregistrée lors du dépôt électrochimique réalisé dans une solution  $\text{Ni(NO}_3)_2 + 5\% \text{Co(NO}_3)_2$  en fonction du temps est représentée sur la Figure 81.

Les variations de masse en fonction du temps sont tout à fait similaires à celles enregistrées dans le cas de l'hydroxyde de nickel. Il apparaît que le régime linéaire de dépôt n'est atteint qu'au bout d'environ 30s, temps nécessaire pour

obtenir une concentration stationnaire d'ions hydroxyle à l'électrode. En fin de dépôt, la couche continue de croître même après l'ouverture du circuit. La masse moyenne déposée par unité de temps est de  $2,36 \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{s}$ , identique à celle mesurée pour l'hydroxyde de nickel.

En faisant l'hypothèse que le poids moléculaire résiduel provient uniquement de molécules d'eau insérées dans la structure, le dépôt réalisé dans ces conditions peut s'écrire :



#### IV.1.2.2. Etude voltampérométrique

Des dépôts contenant jusqu'à 20% de Co ont été réalisés à partir de solutions contenant des nitrates de nickel et de cobalt. Des mesures réalisées à l'aide d'une sonde ionique (Explorer Tracor Northern) montée sur un MEB (Cambridge Stereoscan 250) ont montrées que dans le domaine d'ajout étudié le pourcentage de cobalt présent dans le film était identique à celui présent en solution dans le bain de dépôt.

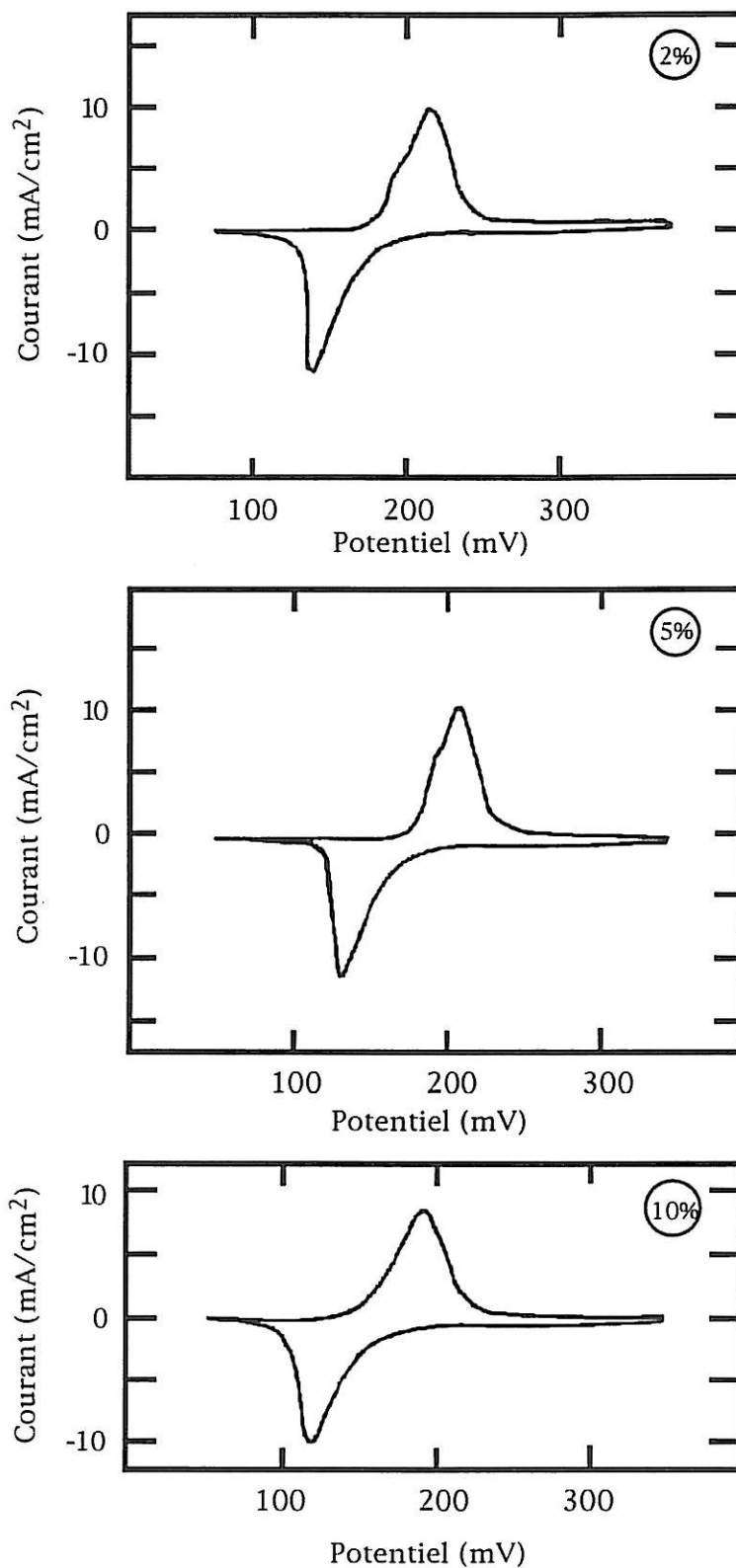
Les voltampérogrammes obtenus dans la potasse 5M sont représentés sur la Figure 82. Ils montrent principalement une modification de la forme du pic anodique et des paramètres des pics.

Pour de faibles ajouts de cobalt (moins de 7%), on peut noter la présence d'un pré-pic se situant sur le pic d'oxydation du film, que certains auteurs [122] ont attribué à l'oxydation du composé  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Toutefois, ce pré-pic disparaissant avec l'augmentation de la teneur en cobalt dans le matériau, cette explication semble peu satisfaisante. Nous fournirons une interprétation de ce phénomène sur la base des résultats obtenus à l'aide du modèle de changement de résistivité à l'état solide.

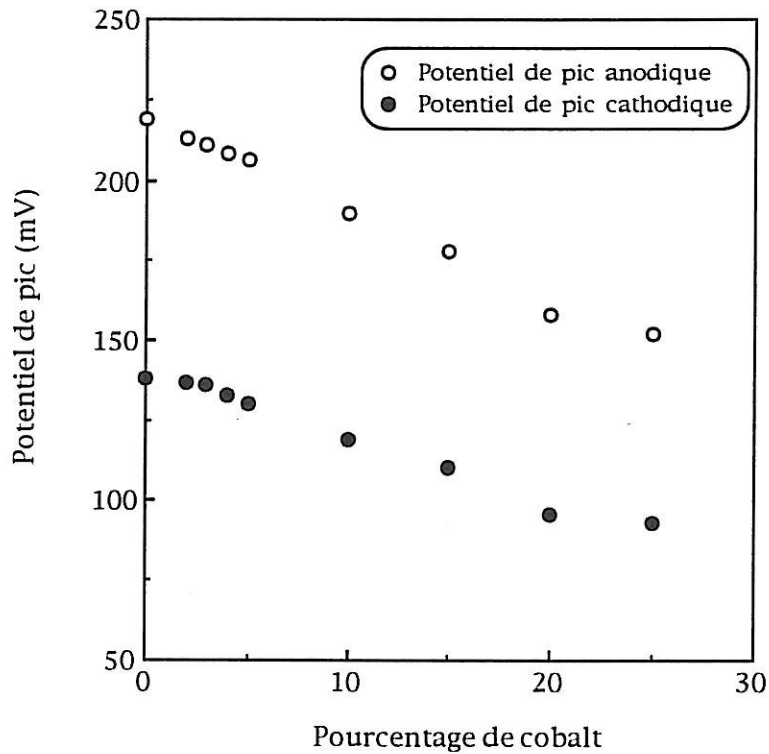
Les potentiels de pics anodique et cathodique varient linéairement avec l'ajout de cobalt (figure 83), comme une combinaison linéaire des potentiels du nickel et du cobalt, du fait de la formation d'une solution solide entre les hydroxydes des deux éléments [101,123].

Les variations observées sont :

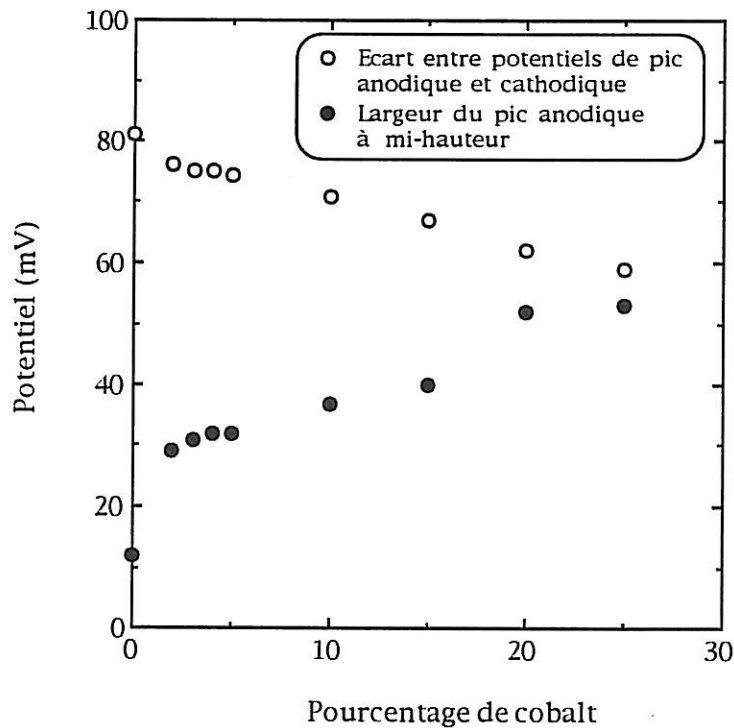
- une diminution de 2,8 mV par pourcent de cobalt ajouté dans le cas du pic anodique



**Figure 82 :** Voltampérogrammes de couches d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt coprécipités en milieu KOH 5M pour différents pourcentages de cobalt (2, 5, 10%) épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$



**Figure 83 :** Variation des potentiels de pics anodique et cathodique d'une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt syncristallisés en milieu KOH 5M en fonction du pourcentage de cobalt, épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{cm}^2$



**Figure 84 :** Variation de l'écart entre les potentiels de pic anodique et cathodique et de la largeur à mi-hauteur du pic anodique d'une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt syncristallisés en milieu KOH 5M en fonction du pourcentage de cobalt, épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{cm}^2$



- une diminution de 1,7 mV par pourcent de cobalt ajouté dans le cas du pic cathodique

La Figure 84 reflète cette différence de variation entre le pic anodique et le pic cathodique. L'écart entre les deux pics décroît avec l'ajout de cobalt jusqu'à une valeur de 60 mV pour un ajout de 25% de cobalt : la réversibilité du système en est d'autant augmentée. On peut remarquer également que la largeur du pic anodique augmente linéairement avec l'ajout de cobalt, marquant une discontinuité pour une couche sans cobalt. De son côté, le pic cathodique n'est pas sensiblement modifié dans sa forme, ni dans ses caractéristiques par l'addition de cobalt. Ce résultat n'est pas surprenant puisque s'il y a modification de la loi de variation de résistivité de la couche, celle-ci n'affectera que très peu le pic cathodique, qui rend compte du passage d'un état conducteur à un état isolant.

L'électrocatalyse de la formation d'oxygène n'est pas modifiée par rapport à celle observée dans le cas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , ce qui signifie donc une meilleure chargeabilité de l'électrode.

Enfin, nous avons pu observer que les couches formées dans ces conditions possèdent une meilleure tenue mécanique qu'une couche d'hydroxyde de nickel sans ajout de cobalt. Cet effet a déjà été remarqué et étudié dans la littérature [124,125].

#### IV.1.2.3. Mesure de résistivité ex-situ

Les mesures de résistivité dans une structure métal-matériau-métal ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, à l'aide d'un ruban conducteur.

On observe un comportement purement résistif quel que soit le potentiel de mesure utilisé. La variation de cette résistance mesurée ex-situ dans le cas d'un ajout d'hydroxyde de cobalt de 5% en fonction du potentiel est représentée sur la Figure 85. On peut noter la présence de l'hystérésis observée sur le voltampérogramme, bornée par les potentiels de pics anodiques et cathodiques.

Entre l'état déchargé et l'état chargé, la résistivité ne varie plus cette fois-ci que d'environ 2 décades. De plus, c'est sur l'état réduit que porte la plus grande modification de résistivité : la résistivité à l'état déchargé est diminuée d'un

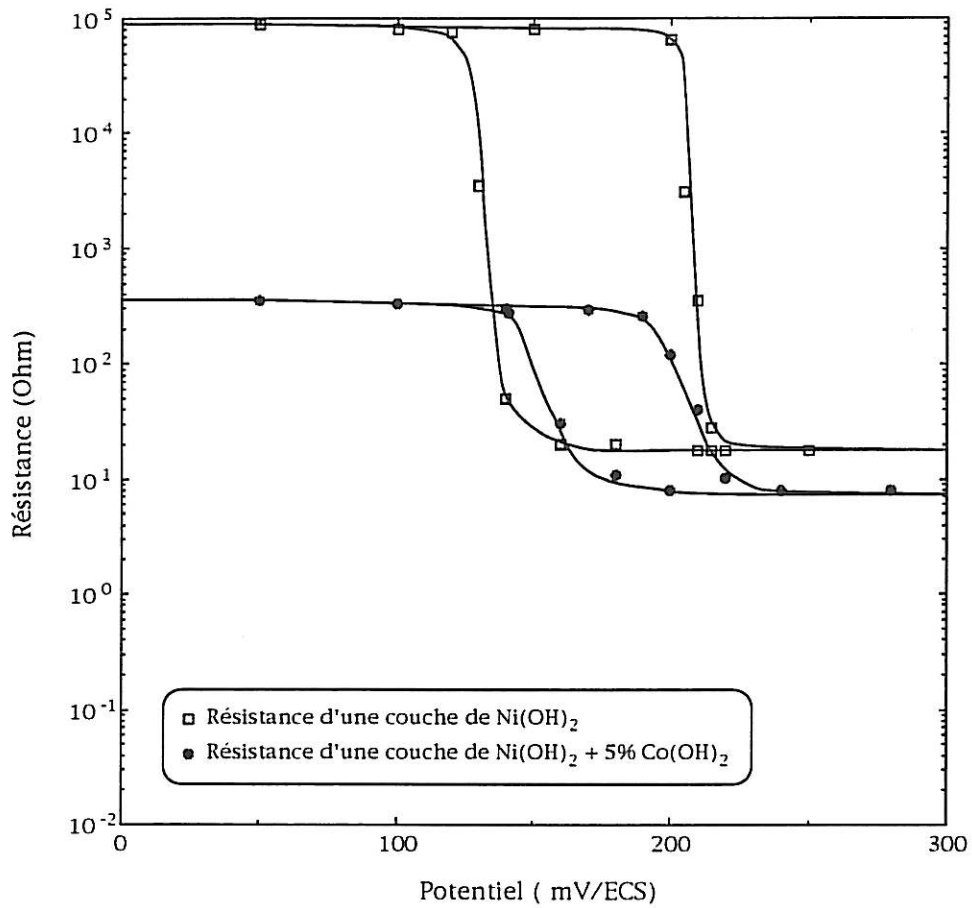


Figure 85 : Variation de la résistance d'une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt syncristallisés mesurée en absence d'électrolyte en fonction du potentiel, épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$

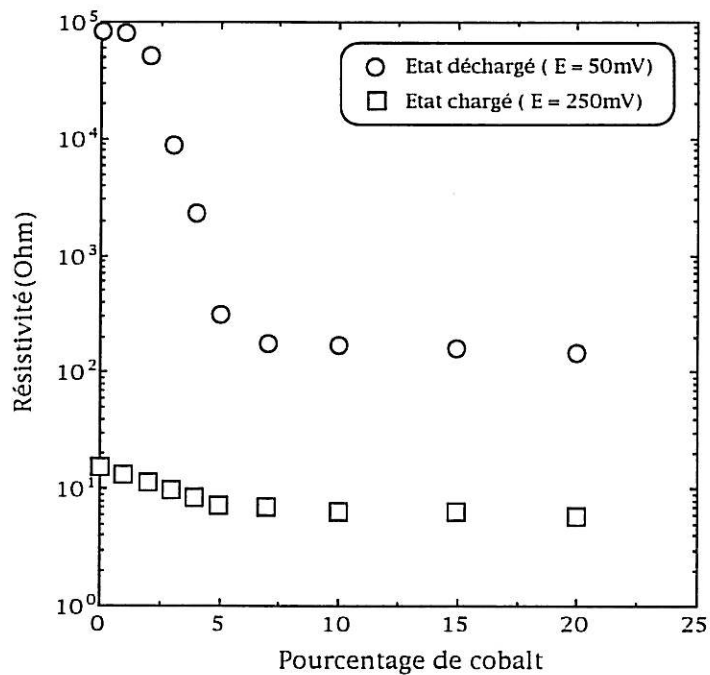


Figure 86 : Variation de la résistance d'une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt à l'état chargé et déchargé en fonction du pourcentage de cobalt, épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$

facteur 250. Enfin, ce changement de résistivité entre l'état réduit et l'état oxydé s'étale cette fois-ci sur une plage plus importante de potentiel que dans le cas de l'hydroxyde de nickel : 40 mV environ.

La conductivité de la couche à l'état déchargé et à l'état chargé peut être calculée à l'aide de l'équation (33) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma \text{ déchargé} : 7 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ \sigma \text{ chargé} : 3,06 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{array} \right.$$

Comme ces couches ne possèdent que deux états distincts de conductivité, nous avons réalisé une mesure de la conductivité de la couche à l'état déchargé à un potentiel de 50 mV, et une mesure à l'état chargé au potentiel de 300 mV, et ce pour différents teneurs en cobalt (Figure 86). La transition entre la conductivité de  $\text{Ni(OH)}_2$  et celles des couches syncristallisées s'effectue pour de faibles teneurs en cobalt de 1 à 5% et pour les mêmes taux de cobalt à l'état chargé et déchargé. Ainsi, la conductivité maximale de la couche est atteinte pour un ajout proche de 5% et n'est plus modifiée par la suite pour des taux croissants de cobalt. Son effet ne peut donc être celui de l'ajout d'un matériau conducteur dispersé dans une matrice isolante qui est connu pour obéir à des lois de percolation.

Au contraire, la présence du cobalt augmenterait plutôt directement la conductivité de  $\text{Ni(OH)}_2$  en modifiant ses propriétés électroniques. En effet, l'oxyhydroxyde de cobalt  $\text{CoOOH}^{\text{III}}$  possède une grande conductivité électronique, 50 fois supérieure à celle de  $\text{NiOOH}$  [119].

Nous allons étudier par la suite, comme dans le cas de l'hydroxyde de nickel, les effets de ce changement de résistivité sur le comportement électrochimique du matériau.

#### IV.1.2.4. Mesures d'impédance sous régime potentiostatique

Les mesures ont été réalisées à potentiel imposé, sur une couche comportant un ajout de 5% d'hydroxyde de cobalt, c'est-à-dire dont la résistivité a été largement modifiée. Elles font apparaître comme précédemment deux types de comportement, limités par les pics anodiques et cathodiques (Figure 87).

### *A l'état déchargé*

Du fait que le matériau est peu conducteur à l'état déchargé, les impédances mesurées sont importantes. La boucle haute fréquence observée dans le cas de l'hydroxyde de nickel et corrélée à l'état de charge, n'est plus observable quel que soit le potentiel de mesure jusqu'au pic anodique. Nous n'observons plus que la boucle capacitive basse fréquence.

### *A l'état chargé*

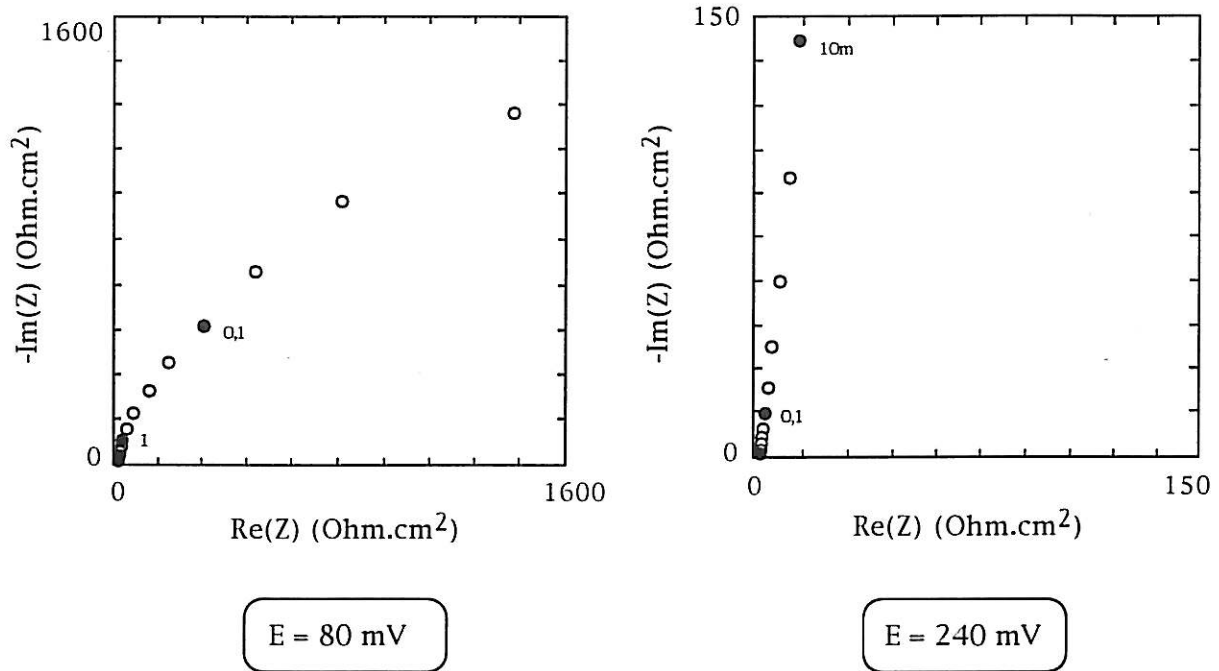
Dans cet état, les impédances mesurées sont plus faibles qu'à l'état déchargé du fait du changement de conductivité de la phase solide vers un état plus conducteur. Nous observons un comportement de type électrode bloquante, similaire à celui observé dans le cas d'un film de Ni(OH)<sub>2</sub> à l'état chargé.

Ce comportement capacitif est observé dans tout le domaine de charge, et la capacité basse fréquence mesurée à l'aide de la représentation de la capacité complexe (Cole-Cole), est constante et ne dépend pas du potentiel jusqu'au pic cathodique. Sa valeur (0,14 F/cm<sup>2</sup> pour une épaisseur de 0,44 μm) est identique à celle mesurée dans le cas de l'hydroxyde de nickel.

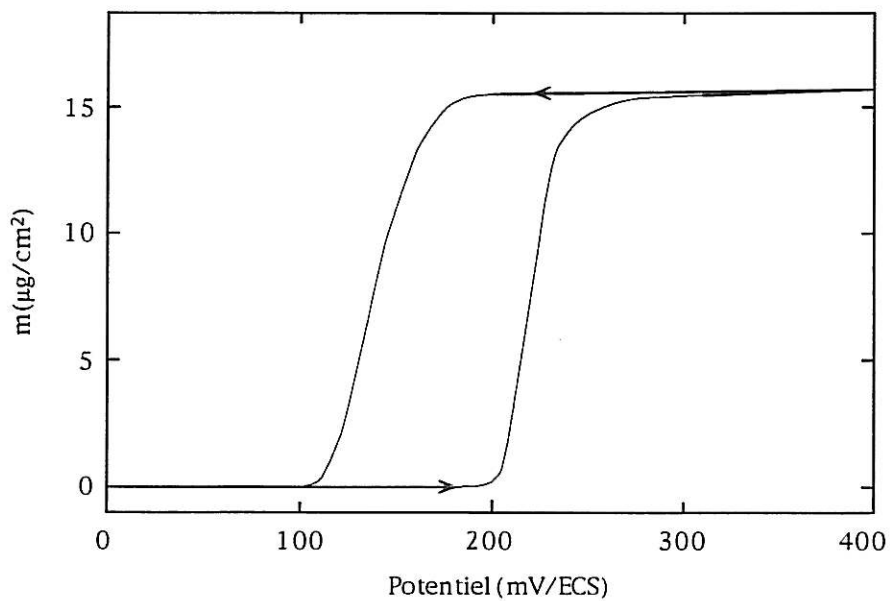
L'ajout de cobalt syncristallisé dans la couche ne semble donc pas modifier la structure locale du matériau par rapport à un film d'hydroxyde de nickel, tout au moins à l'état chargé, et nous utiliserons les résultats de microbalance à quartz pour confirmer cette hypothèse.

De plus, la charge différentielle obtenue à partir de la valeur de la capacité mesurée en basse fréquence en impédance représente toujours le même et faible pourcentage de la charge obtenue après intégration d'un voltampérogramme, c'est-à-dire environ 10%. Cette capacité apparaît donc bien comme ayant la même signification que dans le cas de l'hydroxyde de nickel.

Pour des potentiels supérieurs à 300 mV, on constate la disparition du comportement du type électrode bloquante et l'apparition d'une nouvelle boucle capacitive, comme précédemment dans le cas de l'hydroxyde de nickel. Le diamètre de cette boucle diminue vers les potentiels anodiques, et il s'agit là aussi du processus de formation d'oxygène sur l'électrode.



**Figure 87 :** Impédance d'un film  $\text{Ni(OH)}_2 + 5\% \text{Co(OH)}_2$  dans KOH 5M sous régulation potentiostatique,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$ , épaisseur  $0,44\mu\text{m}$



**Figure 88 :** Voltamogramme d'une couche de  $\text{Ni(OH)}_2 + 5\% \text{Co(OH)}_2$  en milieu KOH 5M,  $v = 2\text{mV/s}$ , épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

Le fait que la boucle capacitive haute fréquence que nous avons reliée à la conductivité de la matière ne soit plus observable, peut être attribuée à la plus grande conductivité du matériau. En effet, les mesures d'impédances réalisées ex-situ en l'absence d'électrolyte ont montré une diminution de la résistivité d'un facteur 250. De plus, les mesures réalisées en absence et en présence d'électrolyte dans le cas de l'hydroxyde de nickel ont pu montrer un décalage d'environ 3 décades.

Si la texture de la couche n'est pas sensiblement modifiée par l'ajout de cobalt (en accord avec les valeurs de capacité basse fréquence et les résultats gravimétriques), ce décalage appliqué à une couche syncristallisée montre en effet que la résistance du film devient petite devant la résistance d'électrolyte et n'est donc plus mesurable.

Les mesures d'impédances réalisées sous courant continu ne nous apportent aucune nouvelle information, puisqu'aucune boucle capacitive n'est observable en haute fréquence, quel que soit le degré de charge de l'électrode, et que la valeur de la capacité mesurée dans le domaine des basses fréquences correspond à celle obtenue à l'état stationnaire.

#### IV.1.2.5. Mesures gravimétriques

Nous nous sommes aussi intéressés à suivre les échanges massiques se déroulant lors d'un balayage anodique ou cathodique de potentiel. Le voltamassogramme d'une couche syncristallisée contenant 5% de cobalt dans une solution de potasse 5M est représenté sur la Figure 88.

Il apparaît comme dans le cas de l'hydroxyde de nickel que la charge de l'électrode s'accompagne d'un accroissement de masse et la décharge d'une diminution de masse. De plus, la variation de masse de l'électrode entre l'état déchargé et l'état chargé est de  $16 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  pour un film d'épaisseur  $0,44 \mu\text{m}$ , identique à celle observée sans additif.

Il apparaît donc que l'ajout de cobalt syncristallisé dans une couche d'hydroxyde de nickel ne modifie ni sa texture poreuse, ni ses échanges massiques avec l'électrolyte lors d'une charge ou d'une décharge de l'électrode. Ce résultat est en accord avec les mesures structurales réalisées sur de telles couches [101], qui

ont montrées que la distance interlamellaire de tels composés n'est pas modifiée pour de faibles ajouts de cobalt.

#### IV.1.2.6. Modèle voltampérométrique

Nous avons réutilisé le modèle de films à résistivité variable décrit dans le paragraphe III.5.6.1. pour l'hydroxyde de nickel dans le cas d'une couche syncristallisée contenant du cobalt.

Comme les mesures d'impédances réalisées sous courant continu de charge et de décharge ne nous ont pas permis d'accéder directement à la loi de variation de la résistivité du matériau en fonction de l'état de charge, nous n'utiliserons ce modèle que de manière qualitative en nous basant sur deux hypothèses.

- L'ajout de cobalt dans le matériau modifie uniquement les valeurs de la résistivité à l'état chargé et à l'état déchargé. Comme cet additif se dépose dans les plans lamellaires, on peut considérer qu'il ne modifie pas la loi de variation de la résistivité en fonction de l'état de charge. La résistivité est donc toujours régie par une loi du type :

$$R = \frac{k}{e \cdot s} \exp \alpha(P - P_c) + R_0$$

- L'écart observé entre les mesures réalisées sur un film en présence et en absence d'électrolyte ne provient que de la géométrie du film comme nous l'avons décrit dans le paragraphe III.3.2. Comme la structure lamellaire des couches syncristallisées est identique à celle de l'hydroxyde de nickel, et en faisant l'hypothèse que le dépôt réalisé dans les mêmes conditions de formation possède la même texture qu'en absence d'additif, il est possible d'obtenir les valeurs de résistivité de la couche en présence d'électrolyte à partir de la courbe 85. Nous avons de ce fait conservé les mêmes valeurs de  $P_c$  et  $\alpha$  dans la loi de résistivité que celle d'un film mince d'hydroxyde de nickel.

En calculant les nouvelles valeurs de  $R_0$  et de  $k$  pour chaque pourcentage, il est alors possible de résoudre l'équation (63) par une méthode de Runge-Kutta au 4<sup>ème</sup> ordre à pas adaptatif. Les voltampérogrammes calculés pour des pourcentages de cobalt de 2,5 à 10% sont représentés sur la Figure 89.

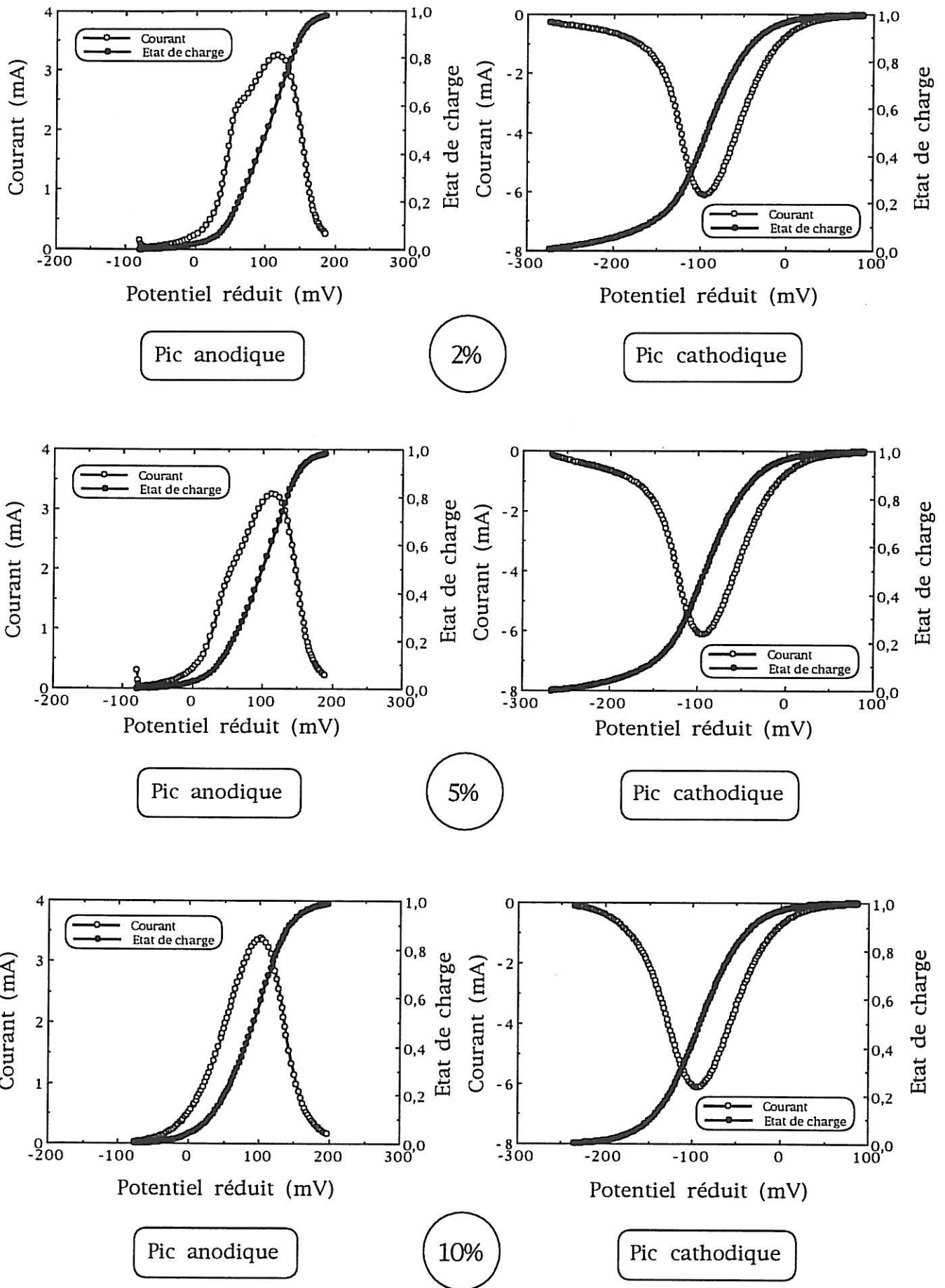


Figure 89 : Voltampérogrammes calculés pour une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt syncristallisé en milieu KOH 5M,  $v = 2 \text{ mV/s}$



En comparant ces courbes calculées à celles obtenues expérimentalement pour les mêmes pourcentages d'additifs (Figure 82), il apparaît que le pré-pic apparaissant sur le flan du pic anodique est présent pour les mêmes valeurs de cobalt et disparaît comme dans le cas expérimental pour des ajouts plus importants, c'est-à-dire lorsque la différence de résistivité entre l'état réduit et l'état oxydé est plus faible.

En ce qui concerne le pic cathodique, le changement de loi de variation de la résistivité ne modifie que très peu sa forme, ce qui est bien observé expérimentalement. En effet, lors d'un balayage cathodique de potentiel de l'état oxydé vers l'état réduit, le matériau passe progressivement d'un état conducteur à un état isolant, ce qui signifie que le potentiel "vrai" appliqué au film ne subit pas de brusques variations comme dans le cas d'un balayage anodique.

Il apparaît en tout cas que le pré-pic observé lors d'un balayage anodique et attribué parfois à la formation du composé  $\text{Co}_3\text{O}_4$  peut être attribué simplement à la variation de la résistivité interne de la couche avec l'état de charge.

Toutefois nous avons constaté que les paramètres des pics obtenus par le calcul de simulation ne sont pas en bon accord avec les données expérimentales, principalement en ce qui concerne le pic anodique. L'origine de cet écart peut être attribuée à l'extrême simplicité du modèle employé, qui nous a malgré tout permis de dégager clairement l'influence de la conductivité du film sur le processus électrochimique.

#### IV.1.2.7. Conclusion

L'ajout d'hydroxyde de cobalt syncristallisé au sein d'une couche d'hydroxyde de nickel permet de réduire dans de grandes proportions la résistivité interne du matériau, et modifie très probablement la structure électronique de l'hydroxyde. Cet additif n'engendre pas de modifications significatives concernant la masse des espèces insérées dans le film lors du dépôt, ou lors des échanges massiques se déroulant pendant l'oxydation ou la réduction de la couche mince. Les mesures d'impédances à l'état stationnaire font apparaître un comportement identique à celui de l'hydroxyde de nickel, en particulier aucune limitation d'ordre diffusionnel n'a pu être observée. Enfin, les variations moins importantes de la résistivité en fonction de l'état de charge entraînent dans certains cas l'apparition

d'un épaulement sur le flan du pic anodique lors d'un balayage anodique de potentiel, indépendamment de la formation d'un composé intermédiaire.

#### IV.1.3. Etude d'un dépôt post-rapporté de $\text{Co}(\text{OH})_2$ à un film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

L'ajout de cobalt post-rapporté est utilisé industriellement du fait des gains observés lors du fonctionnement de l'électrode positive des accumulateurs Ni/Cd pour de faibles taux d'ajouts : un ajout de l'ordre de 2% d'hydroxyde de cobalt post-rapporté amène un gain de capacité de l'ordre de 8 à 12%. Le mécanisme d'action est dans l'état de la bibliographie, peu clair et inexplicé : l'addition d'une couche conductrice en surface ne permet pas à elle seule d'expliquer les gains de capacité observés.

La formation d'une couche post-rapportée se déroule dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le chapitre II à partir d'une solution de nitrate de nickel, puis d'une solution de nitrate de cobalt.

Un dépôt d'hydroxyde de nickel est réalisé tout d'abord selon le protocole décrit dans le chapitre II. Le film est ensuite placé, directement sans rinçage ni séchage, dans une solution de nitrate de cobalt, et le dépôt d'hydroxyde de cobalt est réalisé à courant imposé comme précédemment. Le potentiel de dépôt observé ne varie pas par rapport à celui observé dans le cas d'un dépôt de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  :

$$E = -680 \text{ mV/ECS}$$

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre II consacré aux descriptions des conditions expérimentales, du fait de l'absence de rinçage entre les deux bains, ce protocole entraîne probablement la formation d'une couche intermédiaire entre l'hydroxyde de nickel et l'hydroxyde de cobalt, contenant les deux éléments syncristallisés. Toutefois, il n'y a que dans ces conditions que nous sommes arrivés à obtenir un dépôt adhérent et stable sur un substrat de nickel. On peut penser que cette phase syncristallisée intermédiaire assure la cohésion mécanique entre les deux types de couches. Les pourcentages de cobalt ajouté selon ces conditions sont de l'ordre de 2 à 3%.

Nous allons étudier les effets apportés par ce type d'addition sur le comportement électrochimique du matériau, et notamment sur la loi de variation de la résistivité. Nous utiliserons comme précédemment les techniques de

voltampérométrie cyclique, et de mesure d'impédance à l'état stationnaire et sous courant. Nous développerons pour interpréter les variations de résistivité du film un modèle basé sur les travaux d'Aoki et col [116,126-129].

#### IV.1.3.1. Mesure d'impédance sous régime potentiostatique et galvanostatique

Le voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de nickel contenant 2% d'hydroxyde de cobalt post-rapporté est représenté sur la Figure 90.

Il apparaît tout d'abord que les potentiels de pics anodiques et cathodiques sont déplacés de quelques millivolts vers les potentiels cathodiques par rapport à ceux d'une couche d'hydroxyde de nickel sans additifs. De plus, les formes des pics anodiques et cathodiques sont modifiées par rapport à celles observées dans le cas de l'hydroxyde de nickel, ou même vis-à-vis de celles observées pour une couche contenant de l'hydroxyde de nickel et de l'hydroxyde de cobalt coprécipités dans des proportions équivalentes. Les pics présentent des formes plus proches d'un système réversible et ce, pour des ajouts très inférieurs à ceux utilisés pour obtenir des couches coprécipitées. Par contre, l'électrocatalyse de la réaction de formation d'oxygène n'apparaît comme fortement modifiée par rapport à celle observée dans le cas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , ou de  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Co}(\text{OH})_2$  syncristallisés.

#### *Mesures d'impédance sous régime potentiostatique*

Les mesures ont été réalisées à potentiel imposé, sur une couche comportant un ajout de 2% de cobalt. Les mesures d'impédance font apparaître comme précédemment deux grands types de comportement, limités par les pics anodique et cathodique (Figure 91).

#### A l'état déchargé :

Les impédances mesurées sont importantes, et l'on retrouve le comportement déjà observé dans le cas de l'hydroxyde de nickel. La boucle capacitive haute fréquence dépend toujours du potentiel, et la variation de la résistance associée à cette boucle haute fréquence en fonction du potentiel est représentée sur la Figure 92. Les résistances mesurées sont proches de celles observées dans le cas de l'hydroxyde de nickel quelsoit leur état de charge. On peut toujours remarquer la présence de l'hystérésis de la résistance correspondant

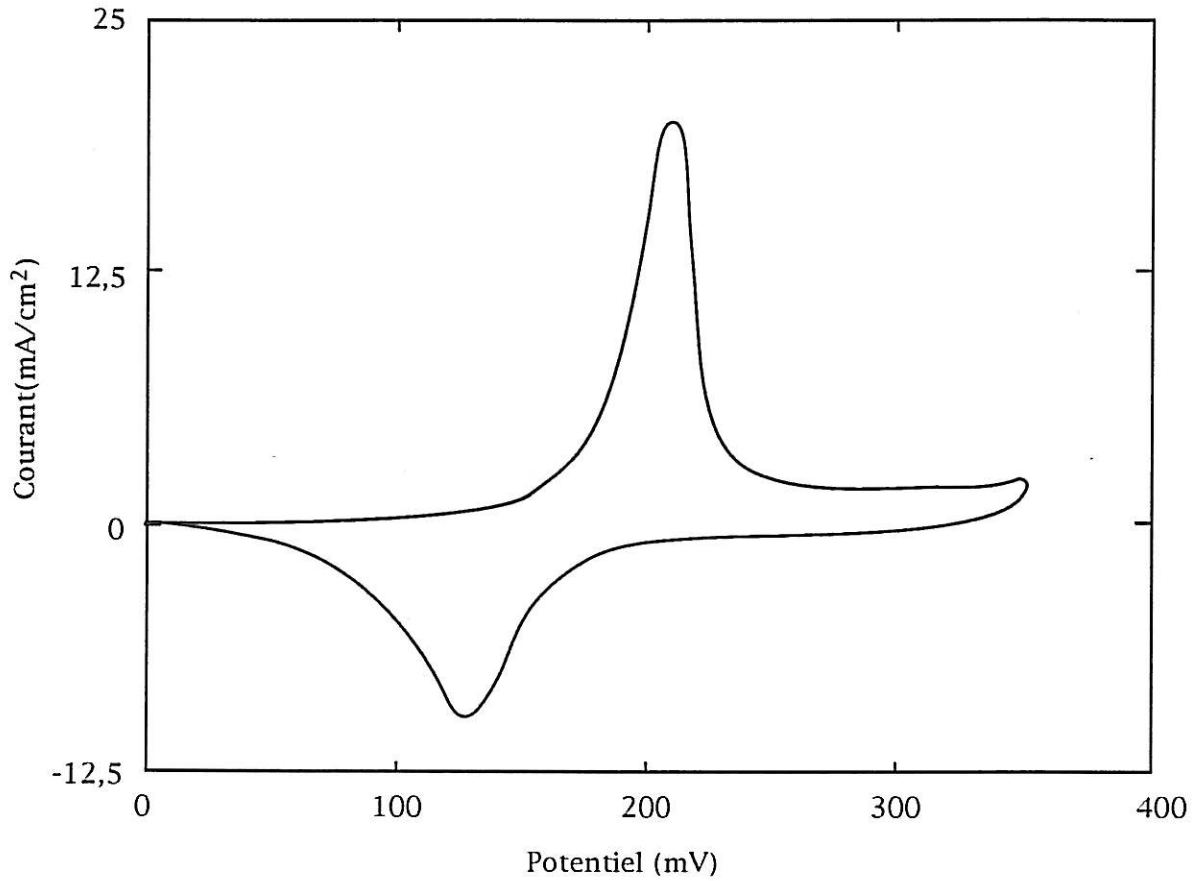


Figure 90 : Voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt post-rapporté (2%) en milieu KOH 5M, épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $v = 5 \text{ mV/s}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

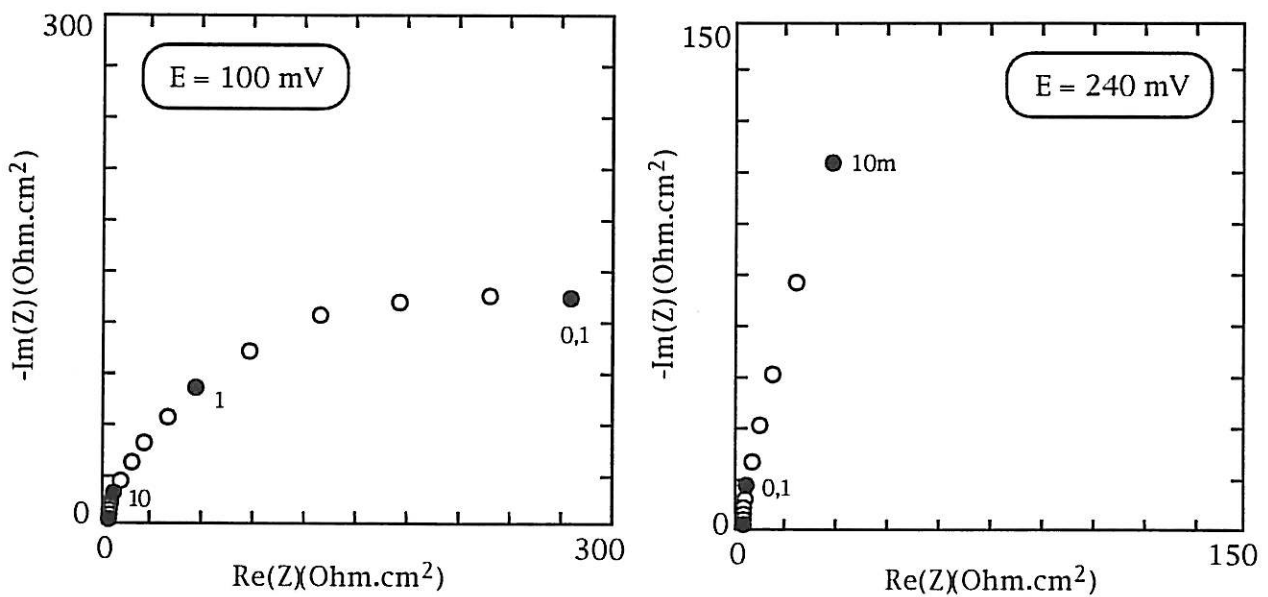
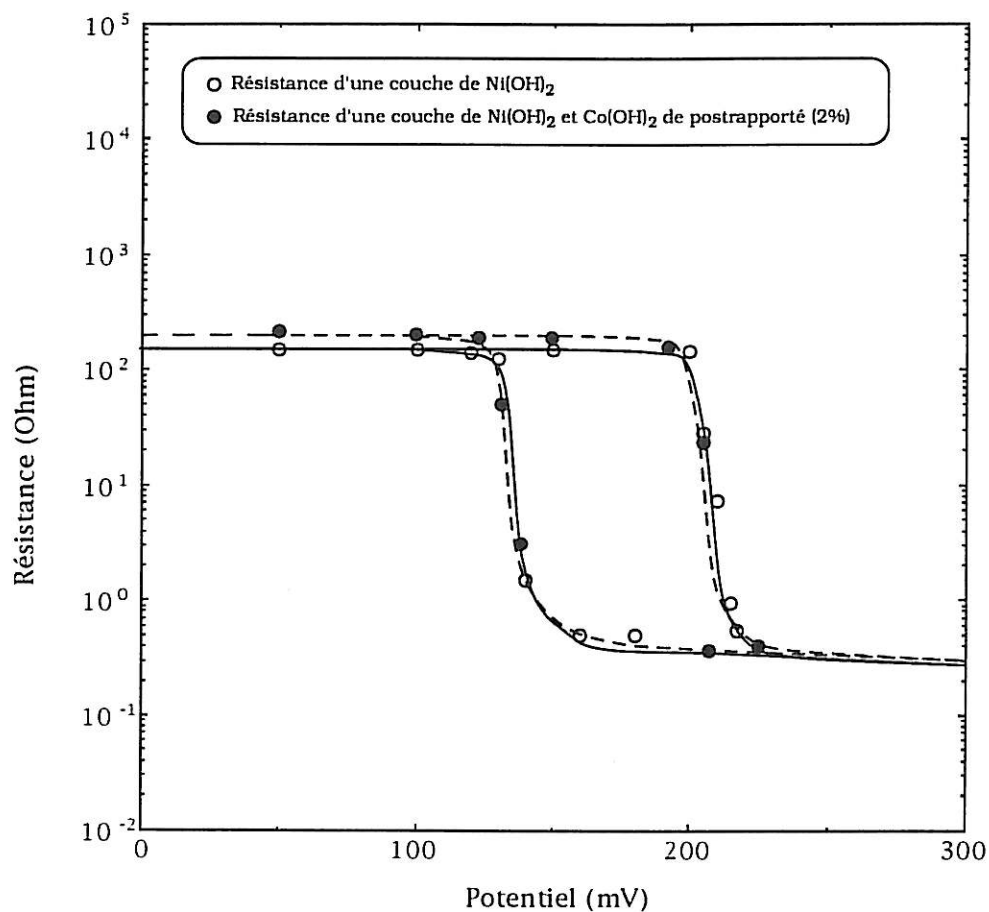
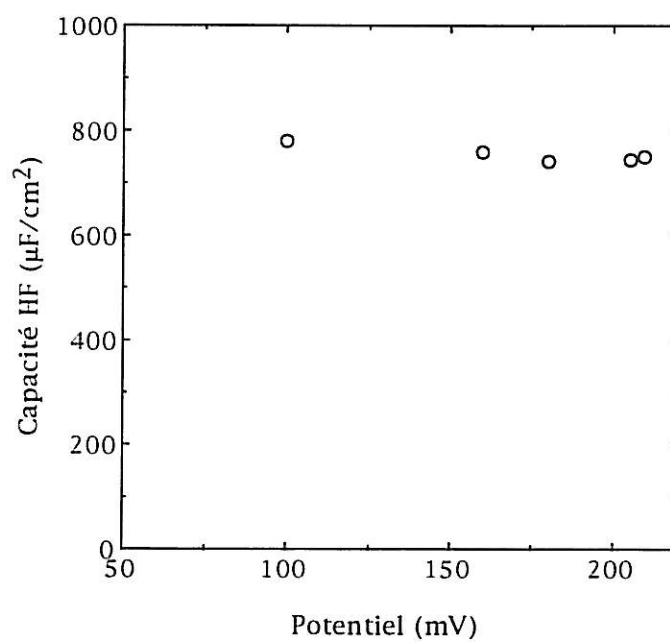


Figure 91 : Impédance d'un film d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt post-rapporté (2%) dans KOH 5M sous régulation potentiostatique,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$ , épaisseur  $0,44\mu\text{m}$



**Figure 92 :** Variation de la résistance  $R_1$  de la boucle capacitive haute fréquence en fonction du potentiel pour une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt post-rapporté (2%) en milieu KOH 5M, épaisseur 0,44 $\mu\text{m}$



**Figure 93 :** Variation de la capacité  $C_1$  associée à la boucle haute fréquence en fonction du potentiel épaisseur 0,44 $\mu\text{m}$

à celle observée sur les voltampérogrammes. Cette résistance varie toujours d'environ 3 décades entre l'état oxydé et l'état réduit.

Ce résultat peut être surprenant étant donné la forme et les caractéristiques des pics du voltampérogramme d'une couche post-rapportée. Il confirme en fait que les mesures d'impédances réalisées à l'état stationnaire ne permettent pas d'accéder aux mêmes informations que lors d'une charge ou d'une décharge.

En effet, le résultat d'une mesure sous courant sera bien fonction de la cinétique d'oxydation ou de réduction du matériau, et notamment de la situation et de la forme du front d'avancement de la réaction. Au contraire, lors d'une mesure à l'état stationnaire, on peut penser que par des mécanismes d'échange locaux les concentrations d'espèces oxydées et réduites tendent à s'homogénéiser au sein de la couche, et le résultat ne rendra plus compte complètement de la cinétique et de la configuration de la couche. La variation de la capacité associée à la boucle haute fréquence en fonction du potentiel est représentée sur la Figure 93. Comme dans le cas de l'hydroxyde de nickel, cette capacité ne varie pas avec le potentiel, et sa valeur est environ dix fois plus importante que celle de l'hydroxyde de nickel :  $750 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour un film d'épaisseur  $0,44 \mu\text{m}$ .

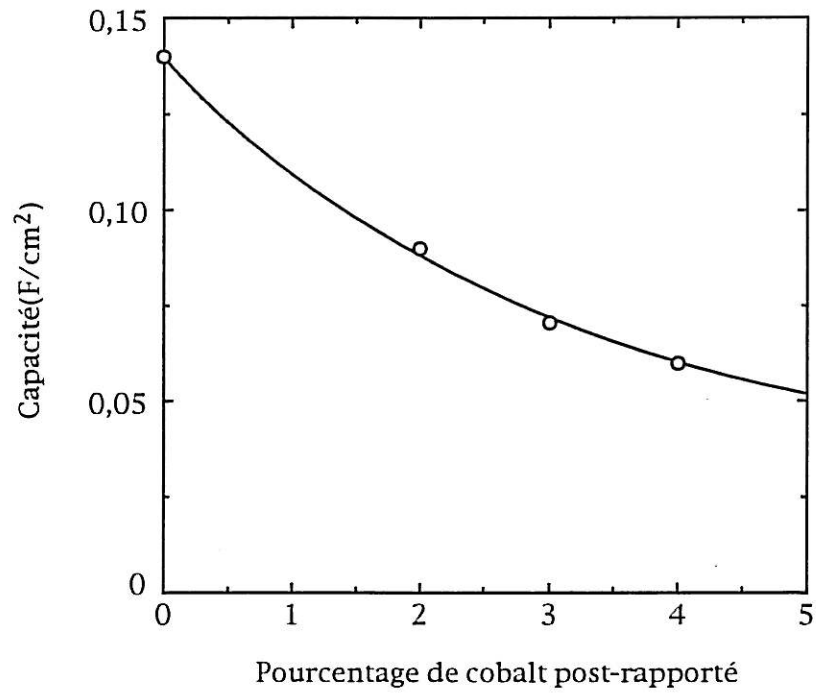
#### A l'état chargé :

Nous observons de nouveau un comportement identique à celui de l'hydroxyde de nickel. La boucle capacitive hautes fréquences a disparu, laissant place à un comportement de type électrode bloquante.

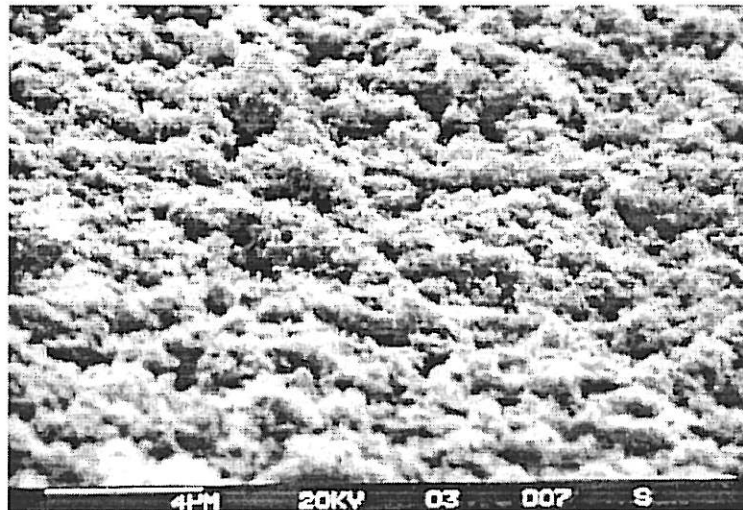
Dans tout le domaine de charge où ce comportement capacitif est observé, la capacité basse fréquence est constante et indépendante du potentiel. Le calcul de cette valeur en utilisant la représentation de la capacité complexe fait apparaître un résultat inférieur à ceux obtenus dans le cas de l'hydroxyde de nickel :

$$C_2 = 0,095 \text{ F}/\text{cm}^2$$

Nous avons voulu étudier l'influence de l'ajout d'hydroxyde de cobalt post-rapporté sur cette capacité, en réalisant différentes couches de même épaisseur, mais comportant un taux croissant de cobalt. Cette variation est représentée sur la Figure 94, et fait apparaître une nette diminution de la capacité basse fréquence quand la quantité de cobalt ajouté augmente. Cette capacité étant reliée à la surface développée



**Figure 94** : Variation de la capacité basse fréquence d'une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt post-rapporté en milieu KOH 5M en fonction du pourcentage de cobalt post-rapporté, épaisseur 0,44 $\mu$ m



**Figure 95** : Micrographie d'une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt post-rapporté (2%)

interfaciale du matériau en contact avec l'électrolyte, deux interprétations sont envisageables pour expliquer cette diminution : soit la valeur de capacité par unité de surface est modifiée dans le cas de l'addition d'hydroxyde de cobalt, soit la surface de contact est elle-même modifiée. Comme nous n'avons observé aucune modification de la valeur de la capacité basse fréquence mesurée dans le cas d'une couche syncristallisée d'hydroxyde de nickel et de cobalt, il semble donc plus probable que la surface interfaciale soit modifiée. L'ajout de cobalt post-rapporté engloberait les grains d'hydroxyde de nickel comme cela est visible sur la micrographie réalisée au MEB (Figure 95) et diminuerait sensiblement la surface développée du matériau.

Il semble donc que, d'une part, dans ce type d'ajout l'hydroxyde de cobalt se dépose sélectivement dans le matériau à la différence d'un dépôt syncristallisé et que, d'autre part, la loi de variation de la résistivité en fonction de l'état de charge soit modifiée directement, et non pas seulement les valeurs de résistivité à l'état oxydé et à l'état réduit.

Comme les mesures d'impédance à l'état stationnaire ne nous ont pas permis d'observer de modifications notables des valeurs de la résistivité de la couche, nous avons cherché à déterminer comme dans le cas de  $\text{Ni(OH)}_2$  la variation de la résistivité dynamique en fonction de l'état de charge.

#### *Mesures d'impédance sous régime galvanostatique*

Ces mesures font apparaître deux grands types de comportement :

- Pour de faibles pourcentages de décharge (< 50%), l'impédance de l'électrode est capacitive, en accord avec l'impédance d'une électrode chargée. Cette capacité ne varie pas avec l'état de charge et correspond à la valeur obtenue sous régulation de potentiel.
- En fin de décharge, une boucle capacitive hautes fréquences apparaît conformément à l'impédance d'une électrode déchargée. La variation de la résistance associée à cette boucle avec l'état de charge ne dépend pas du régime de décharge utilisée, et apparaît donc uniquement liée à l'état de charge du matériau. Cette variation ne suit plus comme dans le cas de  $\text{Ni(OH)}_2$  une loi de type exponentielle, mais une loi beaucoup moins brusque, et le seuil de mesure de cette résistance est beaucoup plus précoce : il est d'environ 50% de taux de décharge.



Nous avons réalisé une mesure de cette résistance pour deux films d'épaisseurs différentes (Figure 96). Il apparaît que pour ce type de dépôt la résistance mesurée dans le domaine des hautes fréquences est directement proportionnelle à l'épaisseur du film. Alors que la résistance mesurée dans le cas de  $\text{Ni(OH)}_2$  est inversement proportionnelle à l'épaisseur et peut être associée à la nature interfaciale du film, par contre celle mesurée pour ce type de dépôt apparaît plutôt comme une résistance de conduction ohmique du matériau.

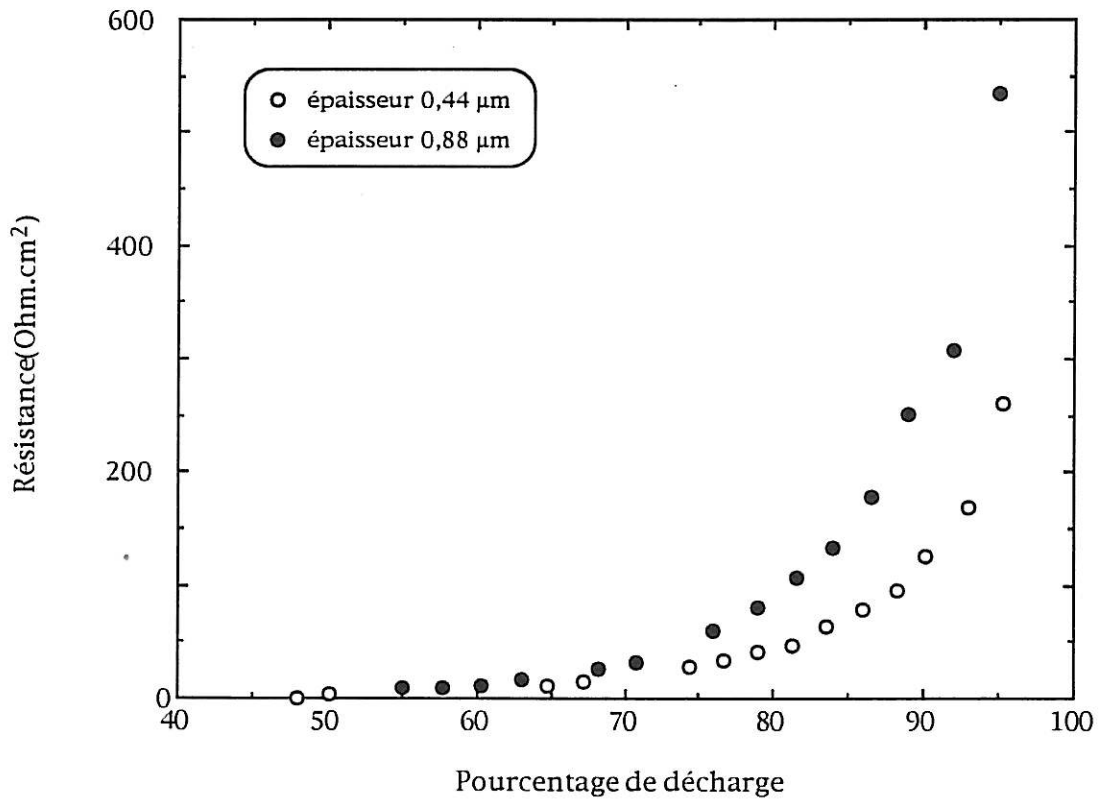
En effet, comme l'hydroxyde de cobalt constitue une phase conductrice électronique dispersée sur la surface des grains d'hydroxyde de nickel assurant la conduction jusqu'au niveau de chaque grain, la distance moyenne entre le collecteur de courant et la surface libre de l'hydroxyde de nickel devient à peu près constante et de l'ordre de la taille des grains de matière active. On peut aussi considérer que la dimension caractéristique de la cinétique devient de l'ordre de la taille des grains.

Nous avons voulu vérifier ces hypothèses en développant un modèle basé sur la propagation d'un front redox dans un film mince, basé sur les travaux d'Aoki et col [116,126-129].

#### IV.1.3.2. Modèle de variation de la résistivité selon l'état de charge

Ce modèle est inspiré d'une série de publications récentes du groupe d'Aoki [116,126-129] consacrées au comportement électrochimique de polymères conducteurs en couches minces et plus spécialement du polypyrrole. K. Aoki s'intéresse au processus redox (doping/undoping) accompagnant le passage de l'état isolant à l'état conducteur et réciproquement. Contrairement aux cas abondamment traités dans la littérature où ces cinétiques sont considérées comme régies par des processus de transport (diffusion moléculaire, saut d'électron, migration...), la propagation du front de conversion est ici uniquement définie par la vitesse de la réaction de transfert sur la ligne de contact des deux phases. On admet en particulier que la phase conductrice (en général oxydée) assure une continuité électronique parfaite entre le substrat métallique et le site réactionnel.

La réponse électrochimique chronoampérométrique ou voltampérométrique dépend en premier lieu de la vitesse de propagation du front depuis l'interface métal-film jusqu'à l'interface film-électrolyte mais également du profil de concentration à l'intérieur du front. Aoki propose une solution analytique à ce



**Figure 96 :** Variation de la résistance haute fréquence en fonction du pourcentage de décharge et de l'épaisseur d'un film d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt post-rapporté (2%),  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

problème de propagation dans une description de type continuum où les concentrations sont des fonctions continues de la distance à toutes les échelles [116,126]. Il aboutit ainsi sur la base d'un bilan local calqué sur l'équation de Fick à une équation aux dérivées partielles particulièrement simple du premier ordre à coefficients constants :

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = -\Lambda \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (72)$$

où  $\Lambda$  est la vitesse électrochimique de conversion de l'état Red à l'état Ox.

L'intégration de l'équation (72) permet à Aoki d'interpréter les caractéristiques essentielles des réponses chronoampérométriques et voltampérométriques de l'oxydation de films de polypyrrole [116]. Toutefois, un examen attentif de la démarche conduisant à l'équation (72) montre qu'elle ne peut représenter que de façon très approximative la propagation d'un front de conversion dans un solide.

La définition discrétisée de la concentration à l'échelle microscopique (sous-jacente dans la démonstration) impose une résolution de type stochastique sur un réseau bi-dimensionnel par une technique de Monte-Carlo. Il s'agit donc d'un problème de percolation d'invasion. Cette approche a été effectivement adoptée par Aoki dans ses publications les plus récentes où l'accent est mis sur la variance introduite dans la réponse électrochimique par le caractère stochastique du phénomène. La moyenne d'un grand nombre de simulations s'écarte peu des prévisions déterministes de l'équation (72) montrant que la contribution de conversions entre sites sur une rangée de même abscisse peut être négligée dans la dynamique du front. Par conséquent, le problème de percolation à deux dimensions peut être ramené à la propagation d'un ensemble de piles parallèles unidimensionnelles. Les avantages de ce modèle sur l'intégration analytique de l'équation (72) [127] résident dans les aspects suivants :

- exploration des effets de taille et de texture du système par l'influence du nombre de piles, de leurs modalités de germination, de la distribution de leurs vitesses de progression.
- possibilités de calculer d'autres caractéristiques tenants au phénomène de percolation.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au comportement de la conductivité d'un film lors d'une conversion correspondant à une transition entre deux états de conductivités très différentes. Notre modèle est constitué par la mise en parallèle de canaux de largeur identique. A chacun de ces canaux est affectée une vitesse de déplacement définissant l'incrément de longueur à chaque activation. L'activation des différents canaux est faite au hasard par tirage au sort à l'aide d'un générateur de nombre aléatoire. Le calcul analytique de la loi de variation de résistivité est regroupé dans l'annexe 6. Nous avons choisis une loi de distribution des vitesses d'avancée des barres uniformément répartie entre deux limites  $V_{\min}$  et  $V_{\max}$  [130].

Nous avons représenté sur la figure 97 la forme analytique de la variation de résistivité en fonction de l'état de charge pour différentes valeurs de  $mxb$ ,  $mxb$  étant le nombre total de barres du modèle. Il apparaît que plus  $mxb$  est grand et plus la variation de résistivité est brutale en fin de décharge. Nous avons comparé ces courbes à celle obtenue expérimentalement (Figure 96) en rapportant la résistance mesurée à la résistance maximale. L'ajustement est le meilleur pour une valeur de  $mxb$  d'environ  $10^6$ . Cette valeur est plus à considérer en terme de distribution des vitesses de réactions que de nombre de particules si l'on prend en compte les effets de variation de la résistivité expérimentale avec l'épaisseur.

Nous avons de plus calculé pour ce type de distribution de vitesse la variation de la capacité des différents canaux mis en parallèles (Figure 98). Cette courbe fait bien apparaître comme dans les mesures expérimentales que la variation de la capacité de la couche est moins rapide que la variation de la résistance du matériau.

Enfin, nous nous sommes intéressé à introduire des lois de distribution des vitesses non uniformes dans ce modèle. En effet si la loi de distribution des vitesses est plus complexe, la simulation numérique permet d'obtenir une réponse rapide et fiable de la variation de la résistivité de la couche avec l'état de charge. Pour une loi du type:

$$d = \frac{1}{v\beta} \quad (73)$$

où  $d$  est la densité de probabilité relative  
 $v$  la vitesse d'avancée d'une barre  
 $\beta = 1,8$

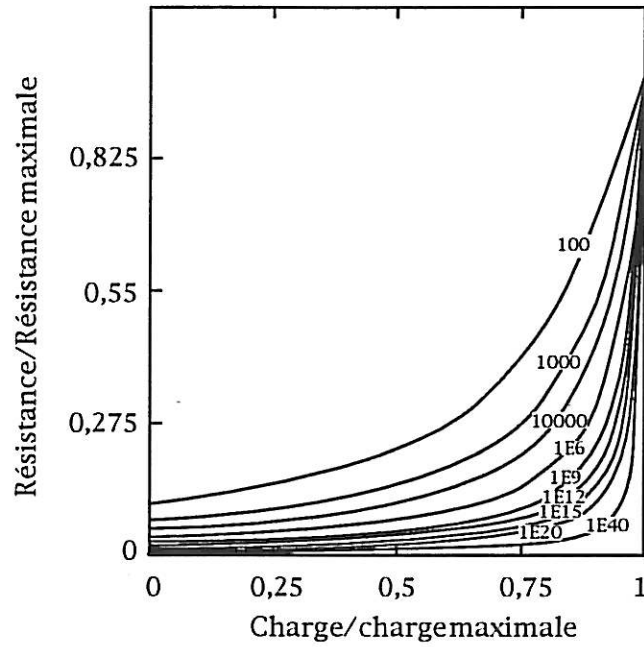


Figure 97 : Variation analytique du rapport résistance/résistance maximale en fonction de l'état de charge pour différentes valeurs du nombre total de barres

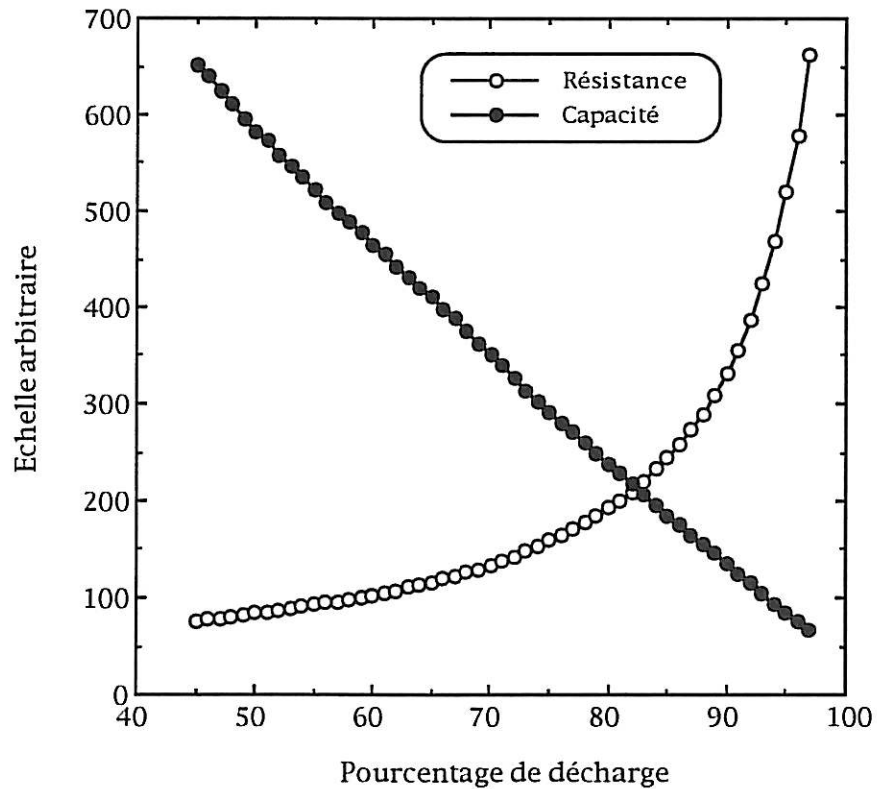


Figure 98 : Variation de la résistance et de la capacité des différents canaux mis en parallèles pour une distribution de vitesse équi-répartie, nombre de barres 2300

il est possible de distinguer deux types de populations des vitesses d'avancées des canaux : une majorité de canaux à vitesses très lentes proches de  $V_{\min}$  et une très faible population de canaux à vitesses plus rapides proches de  $V_{\max}$  (Figure 99a). Dans ce cas, le type de variation observé (Figure 99b) se rapproche beaucoup plus de celle mesurée expérimentalement pour une couche d'hydroxyde de nickel. La variation de résistivité est beaucoup plus brutale : les canaux à vitesse d'avancée élevée vont rapidement atteindre leur longueur maximale sans modifier de façon nette la valeur de la résistivité de la couche du fait de la population de canaux à vitesse d'avancée lente qui assurera une conduction proche de celle de l'état chargé jusqu'à des pourcentages de décharge très élevés. Ce n'est qu'en fin de décharge que la résistivité du matériau commencera à augmenter.

En conclusion, il apparaît que la loi de variation de résistivité en fonction de l'état de charge peut être décrite par ce type de modélisation. La vitesse de réaction peut être considérée comme linéairement répartie dans le cas de l'hydroxyde de nickel comprenant de l'hydroxyde de cobalt post-rapporté et comme distribuée selon une loi du type de l'équation 73 dans le cas d'une couche d'hydroxyde de nickel.

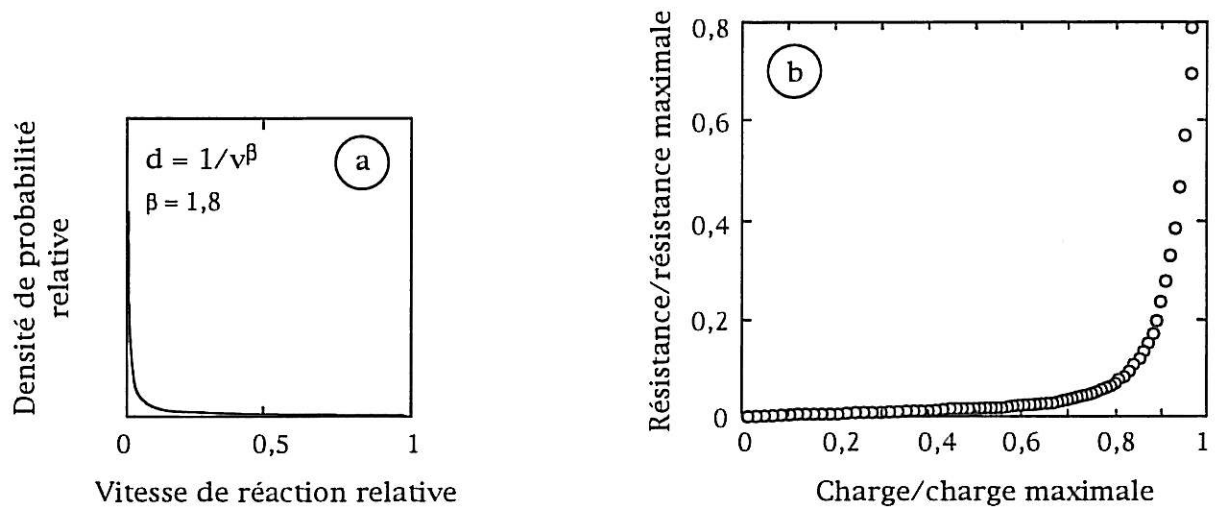
La dispersion des vitesses de décharges de grain à grain tient alors à leur disposition dans le film mince et en particulier à l'accès des espèces de l'électrolyte. Si l'on considère le schéma 100, on peut admettre que les vitesses sont également réparties entre les grains situés à l'extérieur de la structure et présentent une vitesse d'oxydo-réduction supérieure à celle des grains internes moins accessibles aux espèces.

Il en résulte alors que la distance caractéristique du matériau est bien de l'ordre de la taille des grains, et que la résistance mesurée correspond à la résistivité dans le volume des grains.

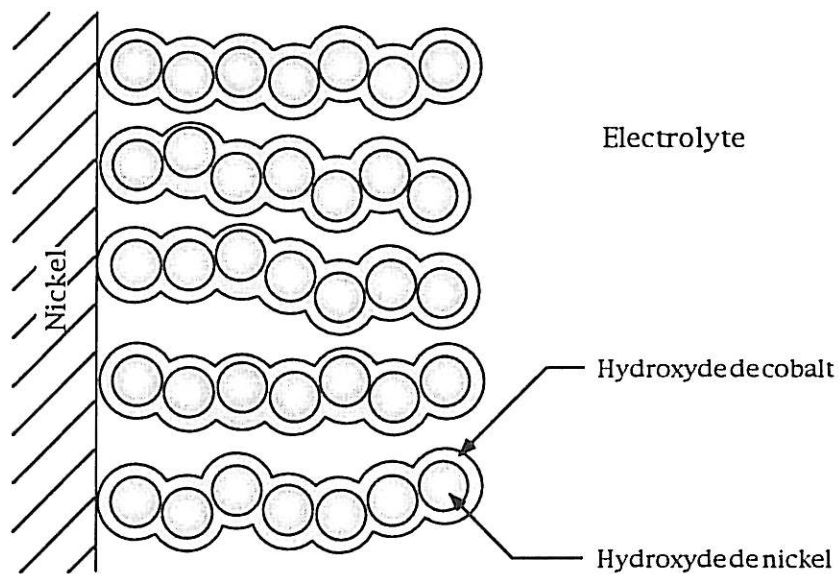
Au contraire, dans le cas d'une couche d'hydroxyde de nickel, ce macro-réseau conducteur électronique n'existe pas, et le phénomène prédominant alors est le mécanisme de percolation de grain à grain.

#### IV.2. Addition de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , $\text{Mg}(\text{OH})_2$

L'ajout d'hydroxyde de cadmium syncristallisé est utilisé du point de vue industriel pour limiter les effets dus au vieillissement et particulièrement le



**Figure 99 :** (a) Loi de distribution des vitesses d'avancées des canaux  $d = 1/v^\beta$   
 (b) Variation du rapport résistance/résistance maximale en fonction de l'état de charge pour une distribution du type  $d = 1/v^\beta$



**Figure 100 :** Représentation schématique d'une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cobalt post-rapporté

phénomène de gonflement des plaques. Son mécanisme d'action n'est pas très bien connu, ainsi que l'effet des hydroxydes de zinc et de magnésium que nous allons étudier [31,33,131,132].

Ces trois additifs peuvent être substitués aux atomes de nickel au sein des plans interlamellaires, et possèdent une valence fixe, l'état d'oxydation +II [133]. Leurs effets consisteraient alors à réduire le degré d'oxydation moyen des films à l'état chargé en empêchant ainsi la formation de nickel aux états d'oxydation supérieurs.

Nous utiliserons les techniques expérimentales décrites précédemment, notamment la voltampérométrie, la microgravimétrie et les mesures d'impédances électrochimiques à l'état stationnaire ou sous courant, pour tenter d'explicitier les effets de ces additifs .

La formation des couches coprécipitées se déroule dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le chapitre II, à partir de solutions contenant du nitrate de nickel et du nitrate de cadmium, de zinc ou de magnésium. Dans tous les cas, le potentiel de dépôt est similaire à ceux observés précédemment :

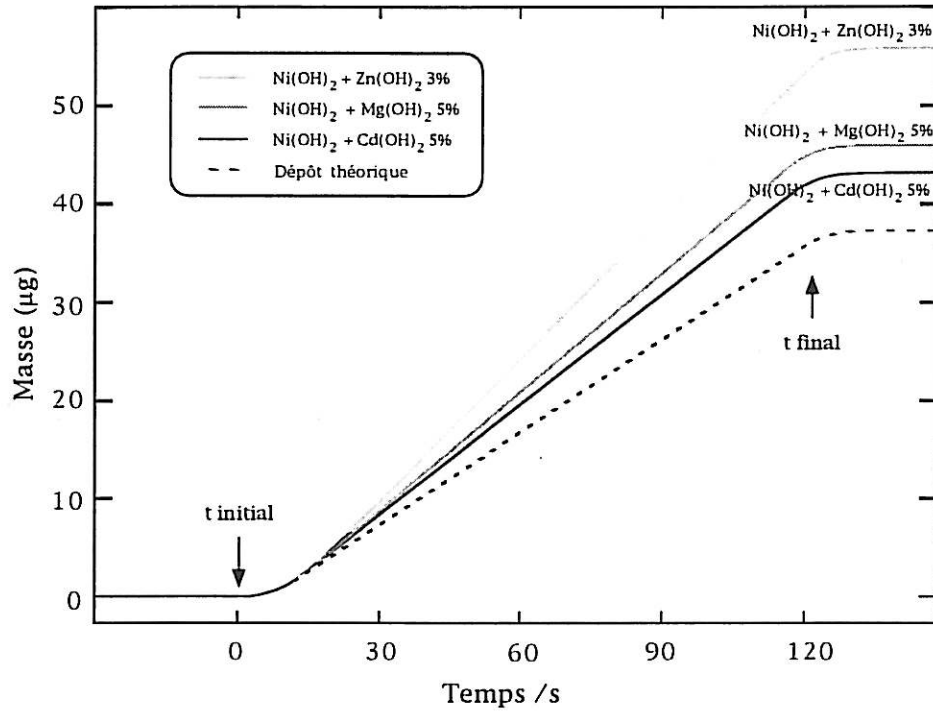
$$E = -680 \text{ mV/ECS}$$

#### IV.2.1 Etude du processus de dépôt à l'aide d'une microbalance à quartz

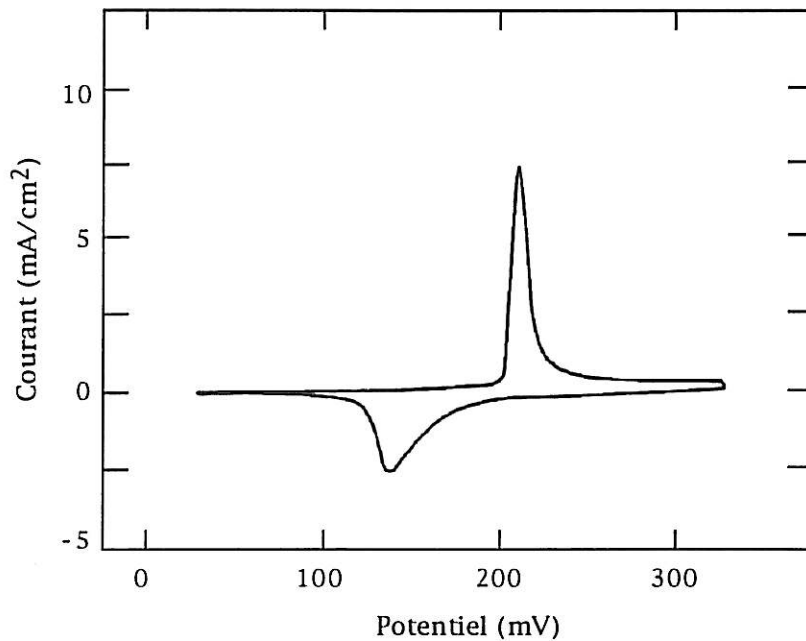
Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à suivre les variations de masse lors de la formation des couches minces. Lors de la précipitation électrochimique (Figure 101), nous observons le même type de variation de masse que dans le cas de l'hydroxyde de nickel. Le régime linéaire de dépôt n'est atteint qu'au bout d'environ 15 s, temps nécessaire pour obtenir une concentration stationnaire d'ion hydroxyle. De la même manière, à la fin du dépôt, la précipitation continue après l'ouverture du circuit : il s'agit de l'épuisement de la couche d'ions  $\text{OH}^-$  formés au voisinage de l'électrode.

Il est de même possible de calculer, en utilisant la loi de Faraday, en accord avec le mécanisme 22, la masse théorique déposée sur l'électrode (équation 26) et de la comparer avec la masse expérimentale obtenue dans le cas des 3 additifs.





**Figure 101 :** Variation de masse lors d'un dépôt galvanostatique d'hydroxyde de nickel et de certains additifs syncristallisés sur un quartz Au/Ni,  $j = -2,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$



**Figure 102 :** Voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de cadmium (5%) syncristallisé en milieu KOH 5M, épaisseur  $0,44 \mu\text{m}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$ ,  $v = 1 \text{ mV/s}$

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau suivant :

Additifs	Cd(OH) <sub>2</sub> 5%	Zn(OH) <sub>2</sub> 3%	Mg(OH) <sub>2</sub> 5%	Sans
Vitesse moyenne de précipitation (μg/cm <sup>2</sup> s)	1.78	2,363	1,93	2,363
Poids moléculaire résiduel (μg/cm <sup>2</sup> )	17,6	53.4	27	53.4

Tableau 8 : Vitesses de précipitation mesurées lors de dépôt coprécipités d'hydroxyde de nickel et de cadmium, de zinc ou de magnésium sur une électrode de nickel déposée sur quartz (S = 0,2 cm<sup>2</sup>)

Ces résultats montrent que dans le cas des couches obtenues avec ce type d'additifs coprécipités, les quantités d'espèces telles que les molécules d'eau ou les ions nitrates inclus dans les couches lors de la précipitation sont inférieures à la quantité obtenue pour une couche de Ni(OH)<sub>2</sub> sans additif.

Cet effet est plus marqué dans le cas de l'hydroxyde de cadmium où le poids moléculaire résiduel est réduit d'un facteur trois pour un ajout de 5% par rapport à celui mesuré pour l'hydroxyde de nickel sans additifs. Pour un ajout de 10% de cadmium, la vitesse moyenne de précipitation est alors de 1,52 μg/cm<sup>2</sup> s correspond à un poids moléculaire résiduel de 1,4 g/mole, soit pratiquement la valeur théorique d'une couche non hydratée.

#### IV.2.2. Etudes voltampérométriques

Le voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de nickel contenant 5% d'hydroxyde de cadmium coprécipité, cyclée dans KOH 5M, est représenté sur la Figure 102. Les potentiels de pics anodiques et cathodiques sont légèrement inférieurs à ceux observés dans le cas de l'hydroxyde de nickel :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_a = 210 \text{ mV/ECS} \\ E_c = 134 \text{ mV/ECS} \end{array} \right.$$

On n'observe pas de modification notable de la forme des pics par rapport à ceux de l'hydroxyde de nickel. Toutefois, on peut remarquer que les courants de

pics anodiques sont toujours plus faibles que ceux observés dans le cas de l'hydroxyde de nickel seul.

Le voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de nickel contenant 2% d'hydroxyde de zinc coprécipité, cyclée dans KOH 5M, est représenté sur la Figure 103. Ce voltampérogramme n'est pas stable, et se modifie dès le premier cycle de par la forme des pics anodique et cathodique et leurs potentiels qui évoluent vers des valeurs plus cathodiques. La charge intégrée sous les pics augmente régulièrement pour se stabiliser vers le 20<sup>ème</sup> cycle, de même que la forme des pics du voltampérogramme. Cette évolution est observable dans tout le domaine de pourcentages de zinc étudiés (inférieurs à 10%) et les potentiels de pics du couple électrochimique sont là encore inférieurs à ceux observés dans le cas de l'hydroxyde de nickel :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_a = 192 \text{ mV/ECS} \\ E_c = 119 \text{ mV/ECS} \end{array} \right.$$

Enfin, le voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de nickel contenant 5% d'hydroxyde de magnésium coprécipité, cyclée dans KOH 5M, est représenté sur la Figure 104.

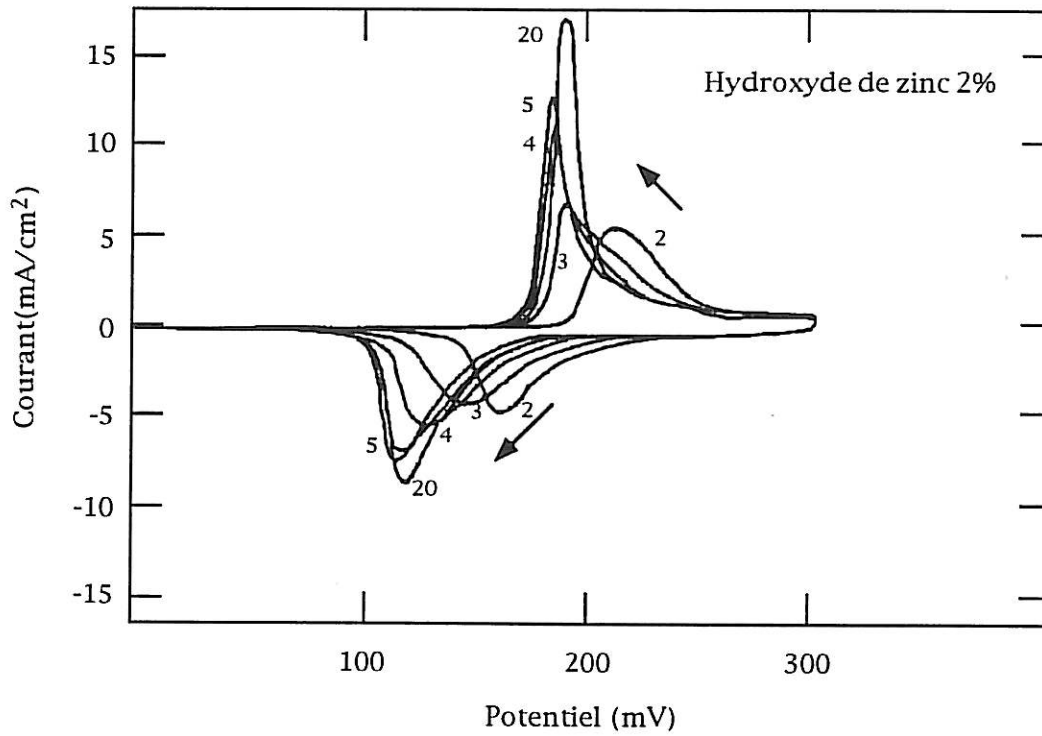
Nous n'observons aucune modification majeure de la forme du voltampérogramme. Cependant, les potentiels des pics anodiques et cathodiques sont encore légèrement inférieurs à ceux observés dans le cas de l'hydroxyde de nickel :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_a = 194 \text{ mV/ECS} \\ E_c = 125 \text{ mV/ECS} \end{array} \right.$$

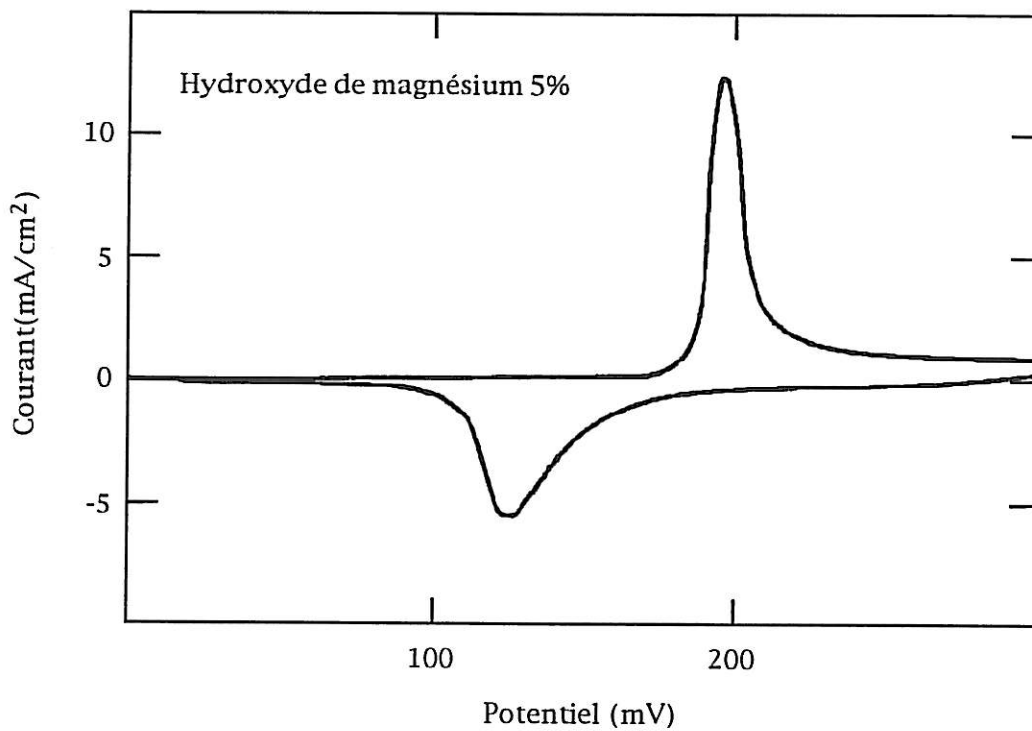
Là encore, les courants du pic anodique sont légèrement inférieurs à ceux observés dans le cas de l'hydroxyde de nickel.

#### IV.2.3. Mesures d'impédances à l'état stationnaire et sous courant

Les mesures d'impédances réalisées à l'état stationnaire sur les couches contenant un des trois additifs font apparaître le même comportement, en tout point similaire à celui de l'hydroxyde de nickel.



**Figure 103 :** Voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de zinc (2%) syncristallisé en milieu KOH 5M ,  $v = 2\text{mV/s}$ , épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$



**Figure 104 :** Voltampérogramme d'une couche d'hydroxyde de nickel et d'hydroxyde de magnésium (5%) syncristallisé en milieu KOH 5M ,  $v = 2\text{mV/s}$ , épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2\text{ cm}^2$

### *A l'état déchargé*

On observe deux boucles capacitives pour des potentiels inférieurs au potentiel de pic d'oxydation des films. La boucle capacitive haute fréquence est liée au potentiel et n'est plus observable une fois passé le pic d'oxydation lors d'un balayage anodique du potentiel.

### *A l'état chargé*

Nous observons un comportement de type électrode bloquante semblable à celui de  $\text{Ni(OH)}_2$ . Ce comportement est présent dans tout le domaine de potentiel situé au-delà du pic d'oxydation lors d'un balayage anodique de potentiel, et jusqu'au pic cathodique lors du balayage retour cathodique.

Nous nous sommes donc intéressés aux variations de la résistance  $R_1$  associée à la boucle haute fréquence en fonction du potentiel (Figure 105), ainsi qu'à l'étude de la variation de la capacité basse fréquence  $C_2$  en fonction de la nature de l'ajout et de sa quantité présente dans la couche (Figure 106).

Les variations de la résistance haute fréquence présentent le même type d'hystérésis quel que soit l'additif utilisé.

A l'état chargé, les valeurs de résistivité sont sensiblement les mêmes quels que soient les additifs utilisés, et très proches de la valeur obtenue dans le cas de l'hydroxyde de nickel. A l'état déchargé, les valeurs de résistivité des différentes couches sont dans tous les cas supérieures à celle observée pour  $\text{Ni(OH)}_2$ , l'ajout de magnésium contribuant le plus à l'accroissement de la résistance. Dans tous les cas, l'hydroxyde de zinc est l'additif qui modifie le moins les propriétés de résistivité de la couche d'hydroxyde de nickel, ce à l'état chargé ou déchargé.

Toutefois, il ne faut accorder qu'une certaine attention à ces valeurs de résistivités mesurées à l'état stationnaire qui ne rendent pas compte de la cinétique d'oxydo-réduction de la couche, et qui sont obtenues après rééquilibrage des concentrations des espèces oxydées et réduites à l'intérieur de la couche.

Les variations de la capacité basse fréquence en fonction de la nature de l'ajout et de leur quantité montre que la capacité décroît avec le pourcentage

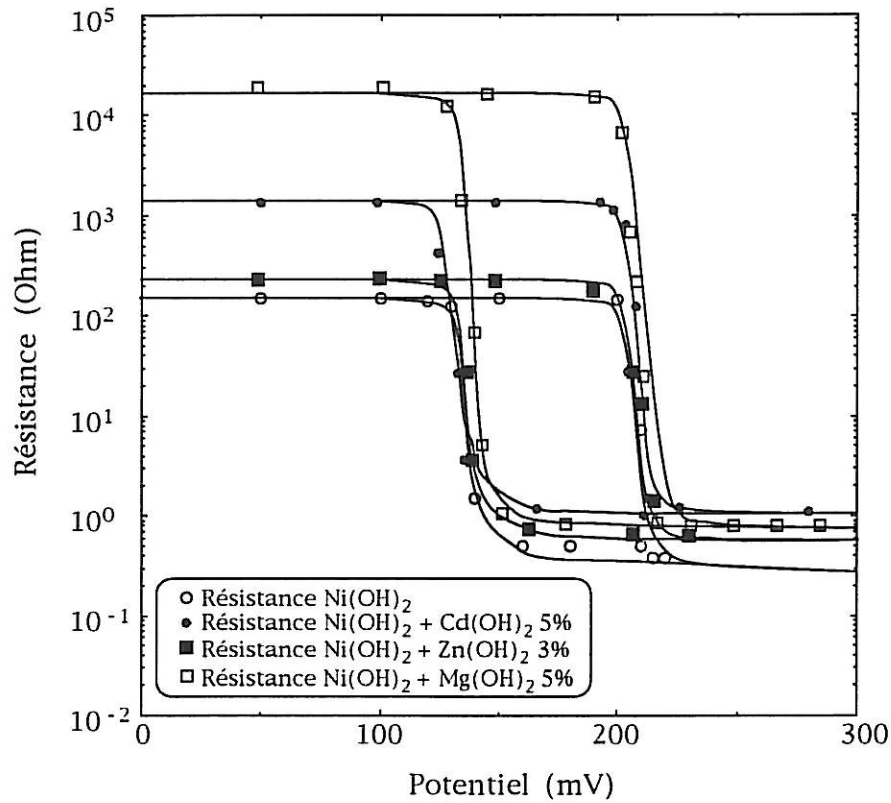


Figure 105 : Variation de la résistance de la boucle capacitive haute fréquence d'une couche d'hydroxyde de nickel et de certains additifs syncristallisés en milieu KOH 5M en fonction du potentiel, épaisseur 0,44 $\mu$ m, S = 0,2 cm<sup>2</sup>

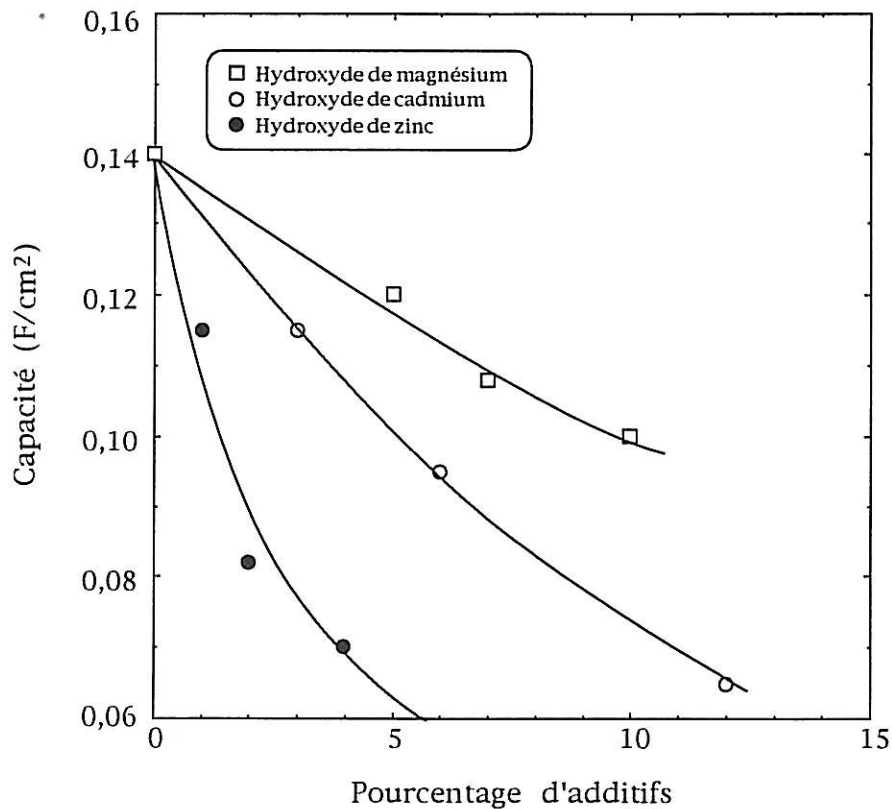


Figure 106 : Variation de la capacité basse fréquence d'une couche d'hydroxyde de nickel et de certains additifs syncristallisés en milieu KOH 5M en fonction du pourcentage d'additifs, épaisseur 0,44 $\mu$ m, S = 0,2cm<sup>2</sup>

Pour l'ensemble de ces additifs, cette diminution de la capacité basse fréquence à l'état chargé rend compte d'une diminution de la surface développée en contact avec l'électrolyte.

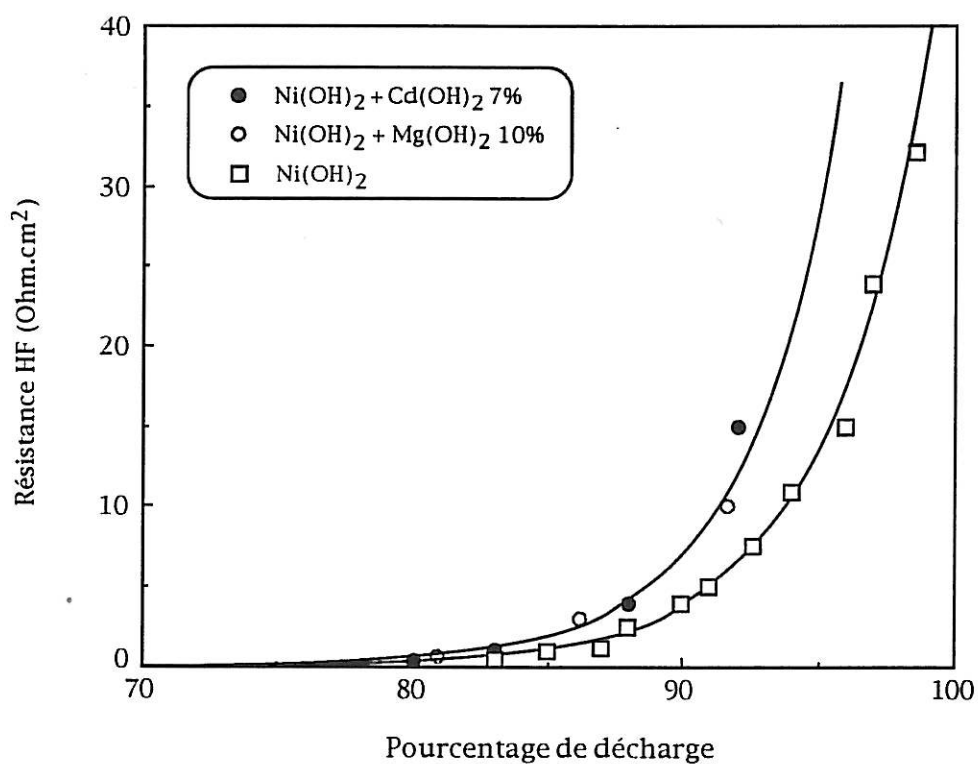
Enfin, nous avons pu étudier le comportement de ces couches en réalisant des mesures d'impédance sous courant, lors d'une charge ou d'une décharge dans le cas d'un ajout d'hydroxyde de cadmium et d'hydroxyde de magnésium. Les mesures réalisées lors de charge ou de décharge sont symétriques, comme dans le cas de l'hydroxyde de nickel, et ne dépendent pas du régime de charge ou de décharge utilisé.

Ces mesures font apparaître deux types de comportement :

- Pour un pourcentage de décharge compris entre 0 et 80, l'impédance de l'électrode est du type électrode bloquante, en accord avec l'impédance d'une électrode chargée. Cette capacité ne varie pas avec l'état de charge et correspond à la valeur obtenue sous régulation de potentiel. Le seuil d'apparition de la boucle capacitive haute fréquence n'est pas modifié, et est toujours égal à 80% environ.
- En fin de décharge ou en début de charge apparaît une boucle capacitive haute fréquence, en accord avec l'impédance d'une électrode déchargée. La variation de la résistance associée à cette boucle avec l'état de charge est représentée sur la Figure 107, et ne dépend pas du régime de charge-décharge utilisé. Comme dans le cas de  $\text{Ni(OH)}_2$ , elle n'est liée qu'à l'état de charge du matériau. Les variations observées dans le cas d'un ajout de  $\text{Mg(OH)}_2$  et de  $\text{Cd(OH)}_2$  font apparaître que quel que soit l'état de charge du système et pour une couche de même épaisseur, cette résistance haute fréquence est plus importante que celle mesurée en absence d'additif pour l'hydroxyde de nickel.

En nous reportant aux résultats du paragraphe III.3.3.2., à épaisseur constante, la résistance haute fréquence est d'autant plus grande que sa surface développée en contact avec l'électrolyte est petite.

Ces variations rejoignent donc les résultats fournis par les mesures d'impédance sous régulation potentiostatique à l'état chargé, et tendent à montrer que l'interface film-électrolyte est réduite, de par l'ajout d'hydroxyde de cadmium, de zinc ou de magnésium.



**Figure 107 :** Variation de la résistance haute fréquence en fonction du pourcentage de décharge pour un film d'hydroxyde de nickel et de certains additifs syncristallisés, épaisseur  $0,44\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$



La variation de cette résistance en fonction de l'état de charge suit le type de variations observées dans le cas de l'hydroxyde de nickel, c'est-à-dire une loi du type :

$$R = K e (\alpha(P - P_c)) + R_0$$

Dans le cas de l'ajout d'hydroxyde de magnésium ou de cadmium :  $\alpha = 0,24$

Le coefficient  $\alpha$  est donc plus petit en présence d'un additif de ce type que dans le cas d'une couche d'hydroxyde de nickel où il est égal à 0,3.

#### IV.2.4. Mesures gravimétriques

Nous avons transféré les couches d'hydroxydes syncristallisées dans une solution de potasse 5M, et nous avons étudié l'insertion des cations alcalins lors des cyclages triangulaires de potentiel.

Comme dans le cas de l'hydroxyde de nickel, la charge de l'électrode s'accompagne d'un accroissement de masse, et la décharge d'une diminution de masse, attribuée à l'entrée et la sortie de cations hydratés dans la couche. L'insertion d'espèces est pratiquement réversible, puisqu'après cyclage de potentiel, la variation de masse entre l'état initial et l'état final est pratiquement nulle.

Les variations de masse observées sont regroupées dans le tableau 9.

Additifs	Cd(OH) <sub>2</sub> 5%	Zn(OH) <sub>2</sub> 3%	Mg(OH) <sub>2</sub> 5%	Sans
Insertion de masse ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	9,2	10,5	8,65	15,8

Tableau 9 : Variations de masse mesurées entre l'état oxydé et l'état réduit en milieu KOH 5M pour des couches copécipitées d'hydroxyde de nickel et de cadmium, de zinc ou de magnésium.

L'insertion de cations potassium est donc diminuée par la présence de ces ions dans le matériau et l'effet le plus important est celui de l'hydroxyde de magnésium qui réduit l'insertion de cations de 45% par rapport à l'hydroxyde de nickel.

Nous avons aussi pu réaliser des mesures de masse en régime alternatif pour une couche d'hydroxyde de nickel contenant 5% d'hydroxyde de cadmium.

La fonction de transfert électrogravimétrique  $\frac{\Delta m}{\Delta E}$  obtenue pendant le cycle de décharge à un état mi-chargé est tout à fait semblable à celles déjà observées dans le cas de l'hydroxyde de nickel. On peut ainsi observer deux processus distincts, à haute fréquence le module de la fonction de transfert tend vers zéro puis diminue jusqu'à une fréquence de 10 Hz, et redevient croissante à basse fréquence. La limite basse fréquence de la fonction électrogravimétrique est en accord avec la pente du voltamogramme à ce potentiel. Cette diminution de masse peut toujours être assimilée à la déprotonation du film en haute fréquence et l'augmentation de masse observée en basse fréquence peut être reliée à l'entrée des cations dans la couche.

Les capacités d'échanges ioniques ont été calculées pour les espèces entrant et sortant du film pour un potentiel de 220 mV et sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CEI } \text{K}(\text{H}_2\text{O})^+ = 0,36 \mu\text{Mole/V} \\ \text{CEI } \text{H}_3\text{O}^+ = 0,99 \mu\text{Mole/V} \end{array} \right.$$

La capacité d'échange des ions hydronium n'est pas modifiée par rapport à celle mesurée dans le cas de l'hydroxyde de nickel sans additifs (III.4.3).

La capacité d'échange des cations alcalins est par contre deux fois inférieure à celle mesurée pour  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  pour le même potentiel, et corrobore bien les mesures gravimétriques réalisées en régime stationnaire. L'insertion des cations alcalins dans ce type de couche est réduite, probablement par le fait que les interactions interfeuillettes sont diminuées par la présence d'ions additifs au degré d'oxydation +II à l'état chargé.

#### IV.2.5. Conclusion

Les additifs cadmium, zinc et magnésium produisent un effet similaire sur une couche d'hydroxyde de nickel coprécipitée.

Ils sont équivalents du point de vue de :

- l'insertion et l'éjection de masse lors des cyclages

- l'insertion d'espèces lors de la précipitation des films minces
- la variation de capacité basse fréquence en fonction de la teneur d'additif
- la variation de la résistance haute fréquence mesurée lors d'une charge ou décharge à courant constant.

Tous ces résultats vont dans le sens d'une diminution de la surface développée des couches et d'une insertion réduite de cations dans le matériau. Du fait de cette insertion diminuée presque de moitié dans certains cas et d'une structure contenant moins d'espèces insérées lors de la précipitation du film, on peut effectivement comprendre le meilleur vieillissement de ces couches et le gonflement réduit constaté pour ces ajouts.

Tous les additifs étudiés dans ce chapitre appartiennent au groupe II de la classification périodique des éléments, et possèdent une valence fixe au sein des films minces, égale à +II. Dès lors, les répulsions électrostatiques interplans deviennent plus faibles du fait de la présence d'ions divalents même à l'état chargé et conduisent probablement à une pénétration réduite d'espèces dans le film.

## CHAPITRE V

CONCLUSION

## CONCLUSION

Nous nous sommes proposés de réaliser l'étude la plus complète possible de la cinétique d'une électrode d'hydroxyde de nickel lors d'une charge ou d'une décharge en milieu alcalin. Les électrodes industrielles possèdent une macro-texture complexe qui ne permet pas de séparer facilement les contributions géométriques et électrochimiques au processus de charge/décharge. Nous nous sommes donc volontairement limités à l'étude de l'hydroxyde de nickel en couche mince par des méthodes électrochimiques et électrogravimétriques.

Nous avons pu montrer l'intérêt de la méthode d'impédance électrochimique par rapport à d'autres techniques non-linéaires plus classiques. La mesure de l'impédance électrochimique permet en effet, d'une part par utilisation d'une perturbation sinusoïdale de potentiel de faible amplitude de linéariser le système électrochimique et d'autre part de pouvoir étudier le comportement du matériau à différents états électrochimiques. Cette dernière particularité nous a permis de caractériser le système à différents états de charge et sous différents régimes de courant continu.

Les mesures d'impédances réalisées à l'état quasi-stationnaire nous ont permis de mettre en évidence le comportement de l'hydroxyde de nickel en couche mince à l'état chargé et déchargé.

A l'état déchargé, les diagrammes d'impédances présentent une boucle capacitive haute fréquence qui disparaît totalement quand le film est oxydé. En comparant ces résultats avec ceux obtenus lors de la mesure de la résistivité de la couche à l'aide d'un contact au mercure, il nous a été permis de conclure quant à la signification de cette boucle. Elle provient en effet des propriétés ohmiques et diélectriques de la phase réduite,  $\text{Ni(OH)}_2 \beta$ .

La mesure de l'impédance de ces films minces sous courant continu, a permis de mettre en évidence que la capacité ainsi que la résistance haute fréquence dépendent de l'état de charge dans le domaine compris entre quatre vingt et cent pour-cents de décharge. Ce comportement critique apparenté à un phénomène de percolation a pu être décrit à l'aide d'un modèle de propagation d'un front de conversion séparant l'état oxydé de l'état réduit dans l'épaisseur de la couche, modèle proposé précédemment dans le cadre des polymères conducteurs. Cette variation importante de la résistivité du matériau avec l'état de charge

entraîne des modifications importantes du comportement voltampérométrique et chronoampérométrique du système que nous avons pu modéliser. Les calculs réalisés à l'aide d'un modèle extrêmement simplifié sont toutefois en bon accord avec les résultats expérimentaux. En particulier, les déformations subies par les voltampérogrammes d'un système nerstien peuvent conduire à une interprétation erronée en terme de contrôle diffusionnel.

La résistivité mesurée ex-situ en absence d'électrolyte est environ trois ordres de grandeur supérieure à celle mesurée en milieu électrolytique, révélant de ce fait une grande microporosité du matériau. Les mesures d'impédances électrochimiques nous ont amenés aux mêmes conclusions. En effet l'impédance de ces couches minces est inversement proportionnelle à l'épaisseur ou la masse du matériau, résultat interprétable par un contact volumique entre l'électrolyte et la phase supportée. De la même manière, des mesures d'impédance réalisées en milieu organique conducteur quasi-inerte nous ont permis d'avoir accès aux propriétés microporeuses du matériau. Bien que possédant un comportement électrochimique plus simple que celui d'électrodes présentant de manière générale une macrotecture, l'hydroxyde de nickel en couche mince est toutefois dépendant de facteurs microgéométriques qui s'expriment à l'échelle micronique. Ce matériau déposé en couche mince ne saurait donc être considéré comme une couche compacte, et possède une interface volumique prépondérante dans les comportements électrochimiques.

La capacité basse fréquence peut être reliée au processus redox de charge-décharge mettant en jeu une capacité de stockage de l'électrode. En réalité, la variation de cette capacité avec l'état de charge et le potentiel montre que le comportement est plus compliqué que celui attendu lors d'une transformation réversible d'une espèce réduite en espèce oxydée. En effet, l'intégration de la capacité entre les potentiels limites d'oxydation et de réduction du système ne représente qu'environ dix pour-cent de la charge intégrée sous les pics d'un voltampérogramme ou calculée lors d'une charge ou décharge de l'électrode.

L'analyse des réponses chronoampérométriques à une suite d'échelons de potentiel de faible amplitude nous a permis de montrer que cette différence peut être interprétée par la transition brutale entre l'état isolant et l'état conducteur du matériau. Cette transition induit des non-linéarités des réponses telles que la variation de charge accompagnant le processus redox peut échapper presque totalement à la mesure de l'impédance de l'électrode.

Les mesures gravimétriques obtenues à l'aide d'une microbalance à quartz nous ont permis de préciser la nature et la quantité d'espèces échangées avec l'électrolyte. Ainsi le processus d'oxydo-réduction de l'hydroxyde de nickel ne se limite pas simplement à l'échange d'un proton avec la solution mais fait intervenir les cations alcalins hydratés de l'électrolyte. Ce flux d'espèces est observé essentiellement en milieu alcalin concentré (5M), alors qu'en milieu dilué ( $10^{-2}$  M), seul le phénomène de protonation/déprotonation, tel que le prévoit le modèle réactionnel le plus simple, est observable.

De plus, nous avons étendu la mesure d'impédance classique d'un système électrochimique, à la mesure de réponses du système autre que le courant, notamment la variation de masse. Ce principe se situe dans le cadre de l'analyse de fonctions de transfert multiples, développé au laboratoire depuis quelques années et utilisé avec succès sur de nombreux systèmes. Ces mesures électrogravimétriques en régime alternatif combinées aux données de l'impédance électrochimique nous ont permis de séparer et de quantifier les différents flux massiques échangés entre l'électrode et l'électrolyte au cours d'un processus de charge/décharge. Ces résultats ont montré que les cations alcalins sont soumis à l'intérieur des feuillets d'hydroxyde de nickel à des interactions supérieures à celles existant au sein de l'électrolyte. Les phénomènes de protonation/déprotonation et de pénétration/éjection des cations alcalins possèdent des comportements dynamiques différents et indépendants les uns des autres.

La cohérence des résultats obtenus à l'aide de ces différentes techniques nous a ensuite encouragés à aborder sous le même angle les modifications apportées au processus électrochimique de charge/décharge de l'hydroxyde de nickel par certains additifs utilisés industriellement.

L'ajout d'hydroxyde de cobalt co-précipité améliore les propriétés de charge et de décharge de l'hydroxyde de nickel. Du point de vue de la charge, l'ajout de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  déplace le pic d'oxydation vers les potentiels cathodiques proportionnellement à la quantité de cobalt présente dans le film, sans modifier le potentiel de formation de l'oxygène. Du point de vue de la décharge, des mesures d'impédances électrochimiques en présence et en absence d'électrolyte ont permis d'établir que l'ajout de 5% d'hydroxyde de cobalt diminue d'un facteur 250 la résistivité de la phase réduite. De plus, les mesures gravimétriques ont montré que

l'insertion d'espèces lors du dépôt du film et lors des échanges massiques au cours des cyclages de charge/décharge restait inchangée.

L'ajout d'hydroxyde de cobalt post-rapporté améliore la capacité des électrodes pour de très faibles teneurs. Des mesures d'impédances électrochimiques sous contrôle potentiostatique et galvanostatique nous ont permis de constater que la loi de variation de résistivité avec l'état de charge était beaucoup moins brusque que celle observée dans le cas de l'hydroxyde de nickel. De plus des mesures de capacités et des observations au MEB ont montré que la surface développée de ces couches est diminuée. L'hydroxyde de cobalt post-rapporté semble donc créer un macro-réseau interparticulaires distribuant la conduction électronique jusqu'au niveau de chaque grain d'hydroxyde. La distance moyenne entre le collecteur de courant et la surface libre de l'électrode deviendrait de ce fait de l'ordre de la taille des grains de matière active.

Nous avons alors modélisé le comportement résistif du film lors d'une conversion correspondant à une transition entre l'état conducteur et l'état isolant. Ce modèle a permis de décrire correctement les lois de variation de résistivité en fonction de l'état de charge. On peut en conclure que la loi de distribution des vitesses de réactions aurait une densité de probabilité constante (distribution plate) dans le cas de l'hydroxyde de nickel modifié par de l'hydroxyde de cobalt post-rapporté. Au contraire, en absence de cobalt, cette loi serait très asymétrique, correspondant à une importante distribution des réactivités des grains de matière au sein de la couche.

L'addition d'hydroxyde de cadmium, d'hydroxyde de zinc et d'hydroxyde de magnésium permet de limiter les effets dus au gonflement des couches. En effet les mesures gravimétriques mettent bien en évidence que d'une part les couches incluant ces additifs étaient moins hydratées lors du processus de précipitation et d'autre part que l'insertion/éjection de cations alcalins lors des cycles de charge/décharge était réduite par rapport à l'hydroxyde de nickel. Les mesures d'impédance électrochimique à l'état quasi-stationnaire ou sous régime vont dans le sens d'une diminution de la surface développée des couches. On peut comprendre dans ces conditions le meilleur vieillissement de ce type de couche et le gonflement réduit constaté pour ces ajouts.



## ANNEXES

## ANNEXE 1

**Modèles de conduction par "saut d'électrons"  
dans les polymères conducteurs redox**

Les théories classiques de réponse voltampérométriques traitent de cinétiques hétérogènes réversibles ou irréversibles sous contrôle diffusionnel éventuellement combinées à des réactions chimiques homogènes. Cependant l'infléchissement des recherches vers des systèmes électrode-film-électrolyte a amené l'extension des traitements théoriques à de nouvelles situations.

Dans le cas de systèmes en couches minces, les principaux modèles développés l'ont été dans le cadre des polymères conducteurs [134-138] ou de monocouches adsorbées [139].

En ce qui concerne les polymères conducteurs, Laviron [134], Murray [139], Savéant [137], ont développé des modèles dits "multicouches" permettant de décrire de façon qualitative le comportement électrochimique de films polymères électroactifs à l'intérieur desquels les porteurs de charge se déplacent de proche en proche par saut successifs.

Les hypothèses de départ sont les suivantes dans le cas du modèle "multicouche" [134] :

- 1) Le film est homogène, et les centres électroactifs  $y$  sont également répartis dans l'épaisseur. Il peut être divisé en  $p$  sous-couches de même épaisseur ( $\epsilon$ ) dans lesquelles la concentration des sites électroactifs,  $C_s$ , est constante (Figure 108).
- 2) La diffusion des différentes espèces dans le film est plus rapide que le transfert électronique à travers le film.
- 3) Il n'existe pas d'interactions entre les sites électroactifs.
- 4) Le processus électrochimique peut être décomposé en deux types de transfert électronique : un processus hétérogène à l'interface, et un processus homogène à l'intérieur du film ( $k$  = constante de vitesse de transfert).

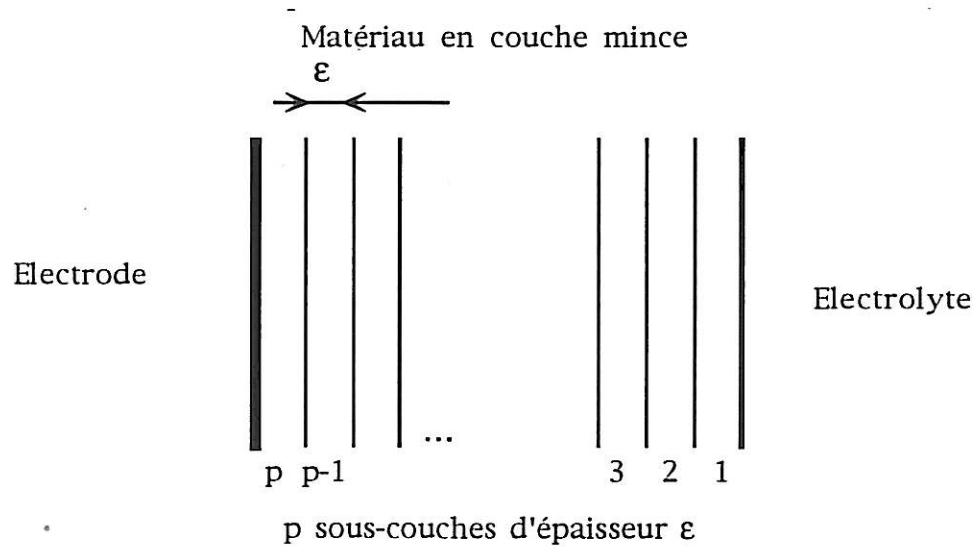


Figure 108 : Modèle "Multicouche" d'après Savéant et col [134]

Dans ces conditions, on montre que le processus est assimilable à un phénomène diffusionnel, caractérisé par un coefficient de "diffusion" des porteurs de charge :

$$D = \epsilon^2 k C_s \quad (74)$$

Murray et coll. [139] ont montré que le profil des concentrations des espèces redox dans le polymère dépend du paramètre  $D\tau/e^2$  où  $\tau$  représente la durée de balayage du potentiel correspondant à un pic du voltampérogramme et  $e$  l'épaisseur du film.

- si  $D\tau/e^2 \gg 1$ , l'équilibre thermodynamique est réalisé dans toute l'épaisseur du film pour un système rapide. Le comportement de ce film est alors identique à celui d'une monocouche : le courant de pic est proportionnel à la vitesse de balayage et l'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique est nul.

- si  $D\tau/e^2 \ll 1$ , le courant de pic est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage, et ce cas est similaire à la diffusion semi-infinie d'espèces en solution vers l'électrode. L'expression du courant de pic  $i_p$  peut s'écrire [140] :

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} S D^{1/2} v^{1/2} C \quad (75)$$

avec :  $i_p$  : courant de pic (A)

$n$  : nombre d'électrons échangés

$S$  : surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )

$D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$v$  : vitesse de balayage (V/s)

$C$  : concentration des espèces redox dans le film ( $\text{moles}/\text{cm}^3$ )

L'équation (75) correspond à l'expression de Randles-Sevick, utilisée en voltampérométrie cyclique pour des espèces en solution.

- si  $D\tau/e^2$  prend des valeurs intermédiaires, le comportement du film se situe entre le cas monocouche et le cas diffusionnel. Dans ce cas, les mesures d'impédances électrochimiques permettent de mieux analyser le comportement du film [70].

Le comportement dit "monocouche" d'un film polymère a été décrit par Brown et coll [138], dans le cas où le processus de transfert électronique est rapide

ou quasi-rapide. Dans ce cas, les propriétés caractéristiques du processus redox sont :

- le courant de pic est proportionnel à la vitesse de balayage.
- l'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique est non nul et indépendant de la vitesse de balayage.
- la largeur des pics à mi-hauteur est comprise entre  $100/n$  et  $150/n$  mV où  $n$  est le nombre d'électrons échangés.
- le taux de recouvrement  $\Gamma = Q/nFS$  est indépendant de la vitesse de balayage.  $F$  est le nombre de Faraday (96500C) et  $Q$  la charge de l'électrode.

Si l'on considère que la seule réaction intervenant dans le système électrochimique de l'hydroxyde de nickel s'écrit sous la forme :



alors il apparaît que ce type de modèle peut être utilisé dans le cas de  $\text{Ni(OH)}_2$  en utilisant les hypothèses suivantes :

- 1) Le film d'hydroxyde de nickel est homogène, et les centres redox sont répartis de façon homogène dans l'épaisseur de la couche. Il est alors possible de diviser la couche en  $p$  sous-couches de même épaisseur comme indiqué sur la figure 108.
- 2) La diffusion des électrons et des molécules de solvant dans la couche est plus rapide que le transfert protonique.

A ces deux hypothèses viennent se rajouter les conditions 3) et 4) décrites dans le cas du modèle multicouche.

McArthur [19], ainsi que Briggs et col. [141], en considérant que la cinétique était régie par la diffusion du proton, ont pu calculer des valeurs expérimentales des coefficients de diffusion principalement pour les phases  $\text{Ni(OH)}_2 \alpha$  et  $\text{Ni(OH)}_2 \beta$ ,  $D = 4,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ , en interprétant les résultats de mesures chronoampérométriques. Zhang et col [142] en étudiant les couches d'hydroxyde de nickel par voltampérométrie cyclique et par chronoampérométrie, sont parvenus eux aussi à calculer des valeurs des coefficients de diffusion pour la phase  $\text{Ni(OH)}_2 \beta$ ,  $D = 5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Il est donc possible d'utiliser ces modèles développés dans le cadre de polymères conducteurs, tout en sachant qu'ils ne sont valables que dans le cas où le processus électrochimique est limité par la diffusion des porteurs de charge

dans la phase solide, et en négligeant les autres facteurs pouvant limiter la cinétique du processus réactionnel.



## ANNEXE 2

### Mise en oeuvre du dépôt cataphorétique

Le bain de liant cataphorétique utilisé est d'origine PPG industries.

Sa composition en poids est :

- 46,8% d'eau bipermutée
- 0,2% d'acide acétique à 25%
- 42% de liant cationique (EW 2258)
- 11% de liant noir (EW 2269)

#### Préparation du bain cataphorétique

Le liant cationique est ajouté à l'eau acidifiée sous agitation, et maintenu sous agitation pendant 30 minutes. Le liant noir est ensuite ajouté et le bain de cataphorèse ainsi obtenu est maintenu sous agitation permanente.

#### Dépôt de peinture cataphorétique

Le dépôt d'environ 15  $\mu\text{m}$  est réalisé par imposition d'une tension de 180 V pendant 2 minutes entre l'électrode de travail (cathode) et une anode inerte de graphite. Après lavage avec de l'eau permutée, le dépôt est chauffé à 180°C dans un four pendant 1 heure.

### Mise en oeuvre de la solution de Watts

La solution de Watts utilisée pour réaliser des dépôts de nickel métallique est composée de sulfate de nickel, de chlorure de nickel et d'acide borique.

La composition de la solution est :

- $\text{NiSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$  : 300 g/l
- $\text{NiCl}_2,6\text{H}_2\text{O}$  : 35 g/l
- $\text{H}_3\text{BO}_3$  : 40 g/l



La solution est maintenue à la température de 50°C, et son pH est ajusté à 4,5 par ajout d'ammoniaque.

Le dépôt de nickel métallique est réalisé en imposant un potentiel de -1V/ECS, et l'épaisseur de la couche est calculée par intégration du courant passant dans la cellule (de l'ordre de -50 mA/cm<sup>2</sup>), en considérant le rendement faradique égal à 100%.

## ANNEXE 3

## Ajustement de paramètres par le programme Simplex

Le but du programme Simplex développé au laboratoire est de réaliser l'ajustement d'un jeu de paramètres d'un circuit électrique équivalent choisi et de l'impédance mesurée expérimentalement. Le schéma électrique équivalent est constitué en général de résistances (R), de capacités (C) et d'inductances (L). Pour décrire l'écrasement des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist, il est parfois nécessaire d'introduire une distribution des capacités par un nouveau paramètre  $\alpha$ .

Dans le cas d'un schéma électrique comme celui de la Figure 109,

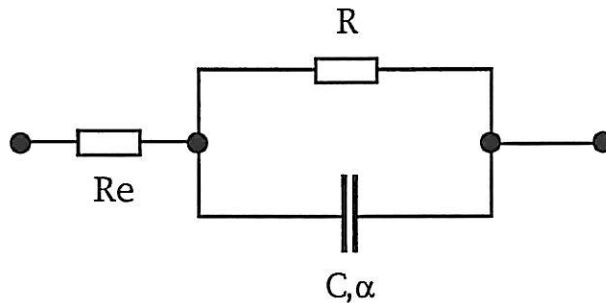


Figure 109 : Schéma électrique équivalent.

il est possible d'écrire une expression mathématique de la fonction d'ajustement :

$$Z_{th}(\omega) = Re + \frac{R}{1 + (j\omega R C)^\alpha} \quad (76)$$

Cette fonction d'ajustement peut être décrite dans le cas général par :

$Z_{th}(\omega) = f_{th}(\omega, p_1, p_2 \dots p_n)$  où  $p_i$  représente un paramètre d'ajustement (R, L, C,  $\alpha$ ). Le programme cherche alors à minimiser l'écart quadratique moyen entre la fonction d'ajustement et l'impédance expérimentale pour l'ensemble des  $nf$  points expérimentaux.

Comme l'impédance est un nombre complexe et peut être écrit sous la forme :  $Z_i = y_{2i-1} - j y_{2i}$ , l'écart quadratique entre l'impédance mesurée et la fonction d'ajustement peut s'écrire :

$$\langle R \rangle = \sum_{i=1}^{2nf} (y_{th}(\omega_{2i}, P_1, P_2, \dots, P_n) - y_{exp}(\omega_{2i}))^2 \quad (77)$$

Cette équation considère implicitement que la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance sont indépendantes du point de vue de leur écart vis-à-vis de la fonction d'ajustement.

La stratégie de recherche du minimum de l'écart quadratique est basée sur celle développée par Nedler et Mead [117,143].

Le jeu de paramètres est considéré comme un vecteur  $\vec{P}$  dans un espace à  $n$  dimensions, et le programme calcule à chaque itération l'azimut de la direction du minimum. A chaque itération, le programme ajuste également la norme du vecteur  $\vec{P}$  en la multipliant ou en la réduisant d'un facteur  $Z$  en fonction du résultat précédent. Le nombre d'itérations est fixé par défaut à 200, et si toutefois la variation de l'écart quadratique devient inférieure à  $10^{-14}$ , le calcul se terminera sans atteindre le nombre total d'itérations. Pour éviter que le programme n'arrête sa recherche dans un minimum local, et ne trouve pas le minimum global, il est nécessaire de réaliser d'une part une initialisation réaliste des différents paramètres et de borner d'autre part leur domaine de variation.

Si l'ajustement des paramètres ne converge pas vers les valeurs expérimentales, il est possible de rendre constant un ou plusieurs paramètres connus et de déterminer les autres.

Le programme, réalisé en Fortran, est utilisé sur un micro-ordinateur IBM ou compatible sous environnement MS DOS. Le temps de calcul pour un ajustement de 7 paramètres est de l'ordre de 2 minutes.

## Résolution d'une équation différentielle simple par une méthode de type Runge-Kutta au 4<sup>ème</sup> ordre à pas variable

Le problème consiste à résoudre et à trouver une solution approchée avec la meilleure précision possible le problème de Cauchy : on se donne une équation différentielle du premier ordre :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d y(x)}{dx} = y(x, y(x)) \\ y(a) = c \end{array} \right. \quad (78)$$

et l'on cherche la fonction  $y(x)$  répondant à ces conditions sur un intervalle donné  $[a, b]$ .

La méthode de Runge-Kutta est une méthode robuste basée sur le principe de la méthode d'Euler, c'est-à-dire des accroissements finis. L'intervalle d'étude est divisé en  $n$  sous-intervalles de longueur  $h$ , permettant la discrétisation des solutions à calculer. C'est une méthode à pas multiples, c'est-à-dire que le calcul d'une solution  $y_n$  pour un  $x_n$  donné fait intervenir les informations calculées aux pas  $n-1, n-2, \dots, n-p$ .

La formule des accroissements finis permet d'écrire sur chaque intervalle  $[x_n, x_{n+1}]$ ,  $x_{n+1} \equiv x_n + h$

$$y_{n+1} = y_n + h f(x_n, y_n) + O(h^2)$$

Cette méthode n'est pas utilisée directement en pratique, car elle n'utilise comme information que la valeur de la dérivée au début de l'intervalle et devient de ce fait peu précise. La méthode de Runge-Kutta au 4<sup>ème</sup> ordre consiste à réaliser quatre évaluations de la dérivée par intervalle de longueur  $h$  : une fois au début de l'intervalle, deux fois au centre et une fois en fin d'intervalle.

Dans ces conditions, le terme d'erreur est d'ordre 5, et l'on peut écrire :

$$y_{n+1} = y_n + \frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6} + O(h^5) \quad (79)$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} k_1 = h f'(x_n, y_n) \\ k_2 = h f'(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}) \\ k_3 = h f'(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_2}{2}) \\ k_4 = h f'(x_n + h, y_n + k_3) \end{array} \right.$$

Nous avons utilisé dans notre cas une méthode de Runge-Kutta à pas adaptif [117]. La technique consiste à étudier à chaque itération un intervalle de longueur double  $2h$ , et de réaliser un calcul de Runge-Kutta au 4<sup>ème</sup> ordre en considérant un seul intervalle de longueur  $2h$ , ou deux demi-intervalles chacun de longueur  $h$ .

Ce double calcul revient à calculer seulement 11 points pour une itération, et suivant l'écart entre l'erreur imposée et l'erreur calculée, le programme choisit de considérer un intervalle de longueur  $2h$  ou 2 intervalles de longueur  $h$ . De plus, on peut montrer que cette méthode conduit à avoir un terme d'erreur d'ordre 6, c'est-à-dire qu'il s'agit d'une méthode au 5<sup>ème</sup> ordre.

Le programme a été écrit en langage QuickBasic et fonctionne sur un ordinateur IBM PS/2 ou compatible. Pour un processeur Intel 486, le temps de calcul pour un balayage aller ou retour est d'environ 20 s.

## ANNEXE 4

**Réponses chronoampérométriques à une suite d'échelons de potentiel pour des matériaux à résistivité variable : polyaniline et oxyde anodique de nickel**

Nous avons cherché à retrouver des comportements non-linéaires similaires à ceux observés dans le cas de l'hydroxyde de nickel pour d'autres matériaux, organique et inorganique : la polyaniline et l'oxyde anodique de nickel  $\text{NiO}_x$ . Les deux matériaux possèdent eux aussi deux états distincts de conductivité entre l'état réduit et l'état oxydé, et sont donc susceptibles de donner lieu à des réponses non-linéaires. Pour ces films, comme dans le cas de l'hydroxyde de nickel, le matériau est isolant à l'état réduit et conducteur à l'état oxydé.

**Conditions expérimentales**

L'oxyde de nickel anodique est obtenu à partir d'une électrode de nickel métallique (pureté 99,99%) plongée dans une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  7N, et polarisée au potentiel de 0,3V/ESS pendant un temps contrôlé. Dans notre cas, pour obtenir une épaisseur de film proche de celle de l'hydroxyde de nickel (de l'ordre du micromètre), le temps de polarisation était d'environ 10 minutes. L'oxyde de nickel anodique est alors placé dans une solution de potasse 5M, où le film est cyclé entre l'état réduit et l'état oxydé.

En ce qui concerne la polyaniline, plusieurs méthodes de polymérisation peuvent être envisagées. Dans notre cas, la couche de polyaniline est déposée sur une électrode de platine à partir d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 1M et d'aniline à la concentration 0,15M. L'aniline a été obtenue après distillation sous pression réduite d'aniline de provenance Prolabo. Le dépôt est réalisé par l'imposition de balayages triangulaires de potentiel entre -0,2 V et + 0,7V/ECS à la vitesse de 50 mV/s. L'épaisseur de la couche peut être estimée par la hauteur du pic d'oxydation, après calibration, et nous nous sommes intéressés à réaliser des couches d'épaisseur proche de celle de l'hydroxyde de nickel. L'électrode est ensuite transférée dans une solution d'acide chlorhydrique 1M pour y être étudiée.

## Voltampérométrie cyclique et mesure d'impédance à l'état stationnaire

Comme dans le cas de l'hydroxyde de nickel, nous allons comparer les charges obtenues d'une part à partir de l'intégration des pics anodique et cathodique d'un voltampérogramme, et d'autre part en convertissant la capacité mesurée en impédance à basse fréquence en charge stockée sous forme de matière active en utilisant l'équation (31).

Le voltampérogramme d'un film de  $\text{NiO}_x$  cyclé dans la potasse 5M est représenté sur la Figure 110, et fait apparaître un pic anodique et cathodique proches de ceux de l'hydroxyde de nickel.

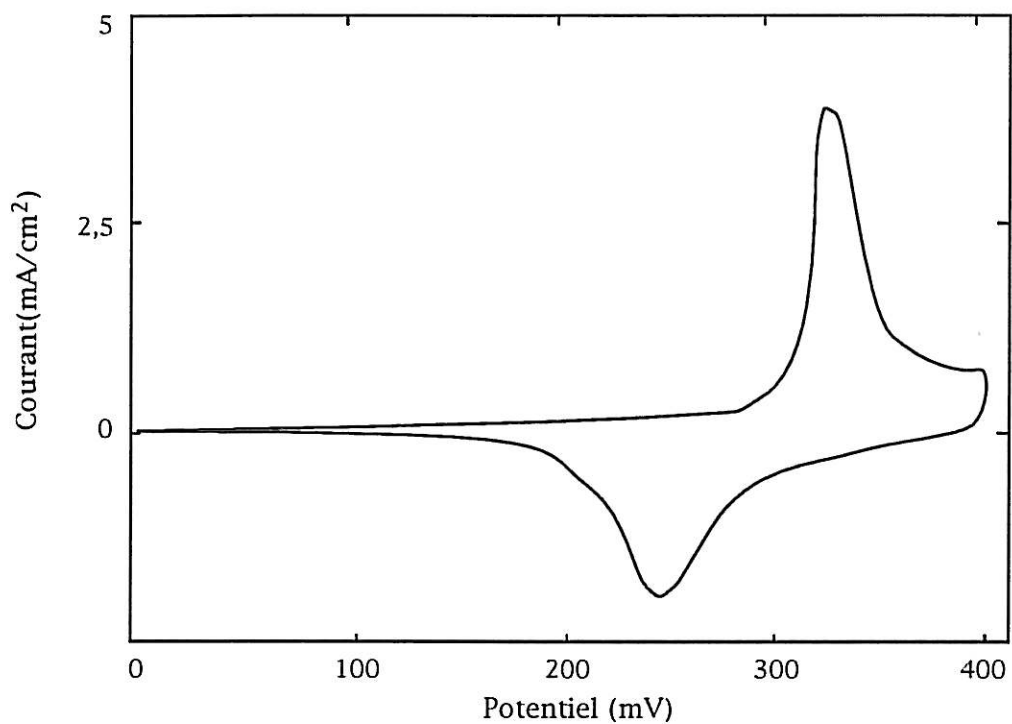
La capacité basse fréquence de cette électrode mesurée à l'état oxydé fait apparaître que celle-ci ne représente seulement qu'environ 20% de la capacité faradique mesurée par intégration des voltampérogrammes.

Le voltampérogramme de la polyaniline en milieu HCl 1M est représenté sur la Figure 111, et révèle un fort courant capacitif qui est souvent observé dans le cas des polymères conducteurs. Les potentiels de pics anodiques et cathodiques sont :

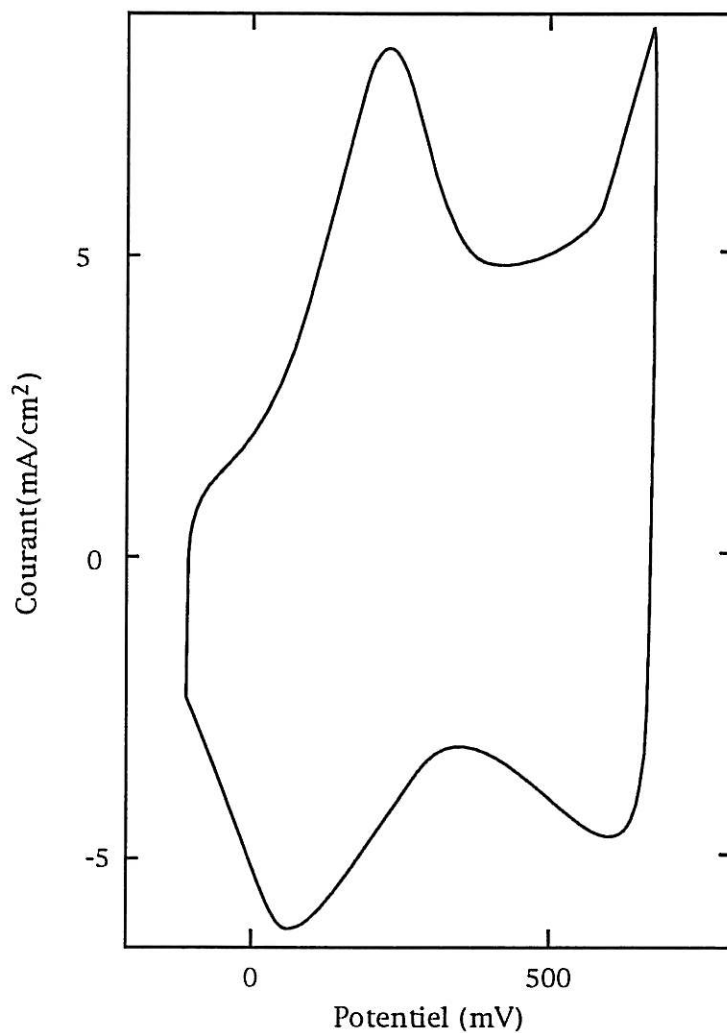
$$\left\{ \begin{array}{l} E_a = 225 \text{ mV/ECS} \\ E_c = 50 \text{ mV/ECS} \end{array} \right.$$

Nous avons là aussi réalisé une mesure d'impédance de l'électrode à l'état oxydé. La capacité basse fréquence ne représente encore que 50% de la capacité faradique intégrée en voltampérométrie.

Cette différence de mesures de capacités n'est donc pas spécifique de l'hydroxyde de nickel, bien que pour ce matériau l'écart constaté entre les deux méthodes soit le plus important. Nous avons enregistré les réponses à des sauts de potentiels pour des films de polyaniline et d'oxyde anodique de nickel pour chercher à observer des réponses non-linéaires du courant.



**Figure 110 :** Voltampérogramme d'une couche de  $\text{NiO}_x$  en milieu  $\text{KOH}$  2,5M obtenu par oxydation anodique d'un substrat de nickel à  $j = 15 \text{ mA/cm}^2$  pendant 5 min  $v = 15 \text{ mV/s}$



**Figure 111 :** Voltampérogramme d'une couche de polyaniline en milieu  $\text{HCl}$  1M,  $v = 50 \text{ mV/s}$



## Réponses chronoampérométriques à une suite d'échelons de potentiel

Comme nous l'avons exposé dans le paragraphe III.5.2. une suite d'échelons de potentiel de faible amplitude permet de faire le lien entre les mesures d'impédances et de voltampérométrie : d'une part cette suite de sauts de potentiel peut être considérée comme un balayage continu et d'autre part la réponse à chaque échelon peut être comparée à l'impédance du système à l'état stationnaire.

Nous avons dans le cas des deux matériaux, soumis le système à une suite d'échelons de potentiel de faible amplitude (20, 50, 100 mV), et enregistré les chronoampérogrammes résultants sur un enregistreur numérique DAT. Les données I-t sont ensuite échantillonnées à une fréquence de 100 Hz, puis sauvegardées sur disquette.

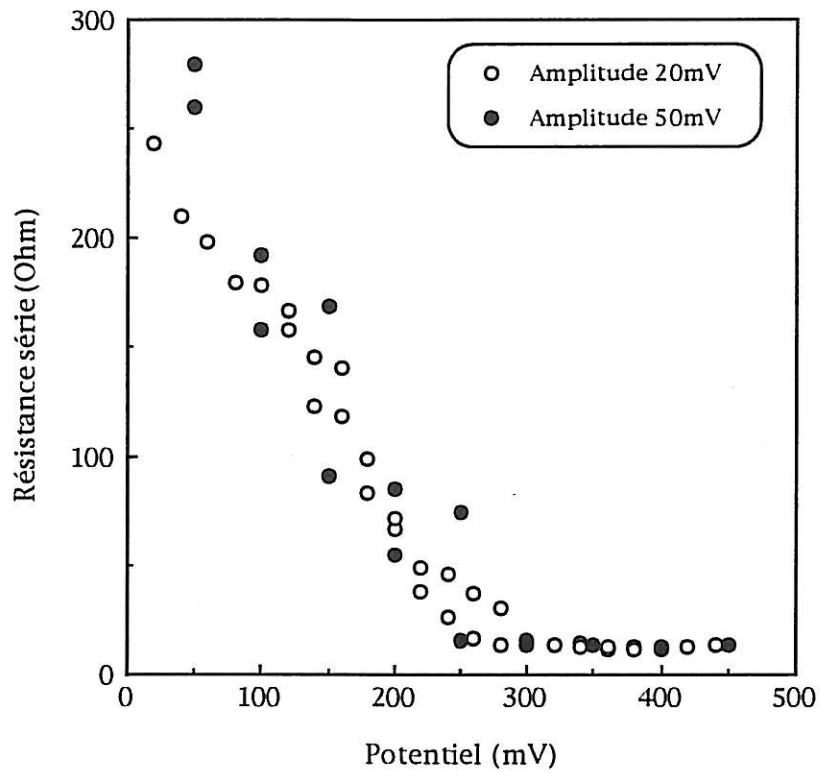
En ce qui concerne l'oxyde anodique de nickel, les réponses chronoampérométriques peuvent être représentées par un circuit Rs Cs série, et il est possible d'avoir accès à ces deux paramètres en fonction du potentiel grâce à un ajustement à l'aide d'une méthode à moindre carré non-linéaire.

Tout d'abord, quelle que soit l'amplitude de l'échelon imposé dans le domaine que nous avons étudié, nous n'avons jamais observé de non-linéarités du système marquées comme celles de Ni(OH)<sub>2</sub>. Toutefois, pour les réponses proches des pics anodiques et cathodiques, du fait de la réponse faradique du système, l'ajustement par un seul circuit RC série est impossible.

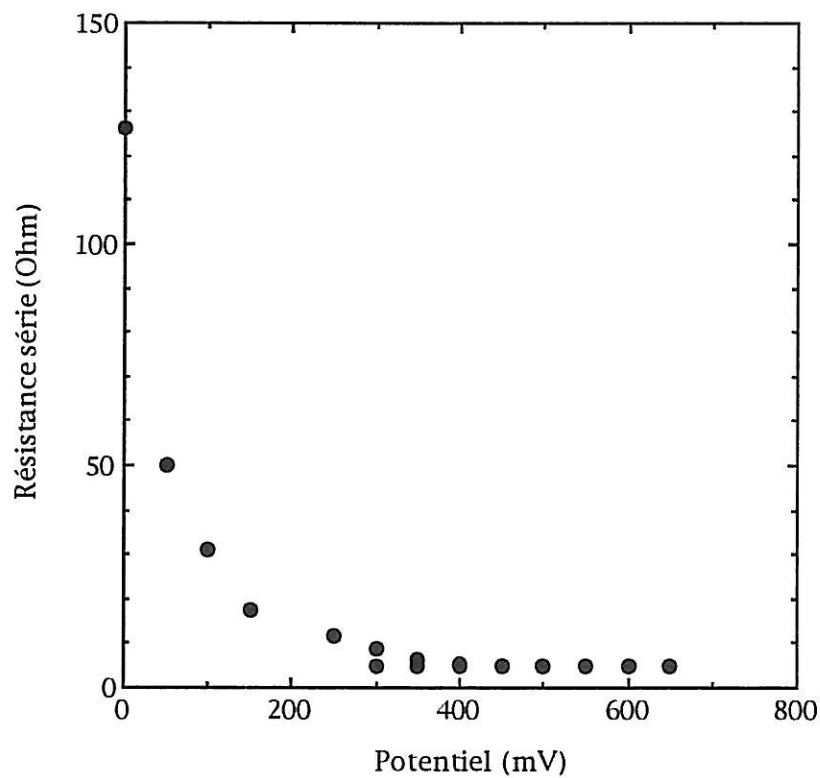
La variation de la résistance Rs en fonction du potentiel est représentée sur la Figure 112, et manifeste une chute d'environ deux décades de résistivité entre l'état réduit et l'état oxydé du film. Toutefois, cette variation est étalée sur une plage de potentiel environ dix fois plus large que celle mesurée pour l'hydroxyde de nickel, et se trouve de ce fait beaucoup plus progressive.

La valeur de la capacité Cs obtenue une fois la charge du système effectuée représente environ 18% de la capacité faradique du système, soit effectivement la valeur obtenue à partir des mesures d'impédances à l'état stationnaire.

En ce qui concerne la polyaniline, là aussi les réponses chronoampérométriques peuvent être ajustées correctement par un circuit Rs Cs



**Figure 112 :** Variation de la résistance série d'une couche de  $\text{NiO}_x$  en milieu KOH 5M en fonction du potentiel. Sauts de 20 et 50 mV, épaisseur  $0,5\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$



**Figure 113 :** Variation de la résistance série d'une couche de polyaniline en milieu HCl 1M en fonction du potentiel. Sauts de 20 mV, épaisseur  $0,5\mu\text{m}$ ,  $S = 0,2 \text{ cm}^2$

série, en dehors des réponses proches des pics anodiques et cathodiques. Aucune non-linéarité des réponses du type de celles remarquées pour  $\text{Ni(OH)}_2$  aux échelons de potentiels n'a pu être observée et ce quelle que soit l'amplitude de l'échelon imposé pour le domaine étudié.

La variation de la résistance  $R_s$  en fonction du potentiel est représentée sur la Figure 113. Là encore, comme dans le cas de l'oxyde anodique de nickel, cette variation est étalée sur une très grande plage de potentiel par rapport à l'hydroxyde de nickel : environ 300 mV.

## Conclusion

Que ce soit dans le cas de l'oxyde anodique de nickel ou de la polyaniline, aucune réponse non-linéaire caractéristique à une suite d'échelons de potentiel n'a pu être observée.

Pour ces deux matériaux, la chute de résistivité entre l'état réduit et l'état oxydé est moins importante que celle observée pour l'hydroxyde de nickel, et surtout ses variations sont beaucoup plus progressives : elles sont étalées dans un intervalle de potentiel au moins dix fois plus important que celui de  $\text{Ni(OH)}_2$ .

De ce fait, la brusque variation du potentiel exempte de la chute ohmique se produisant pour  $\text{Ni(OH)}_2$  lors d'un balayage anodique, n'aura pas lieu pour les films examinés dans cette annexe du fait de l'étalement de la variation de la résistivité sur une large domaine de potentiel. Aucune réponse non-linéaire aussi marquée que celle de  $\text{Ni(OH)}_2$  ne sera observée dans ces conditions.

Dans le cas de ces deux matériaux, les réponses non-linéaires n'apparaissent pas clairement sur les chronoampérogrammes mais sont distribuées sur un grand nombre de sauts, où l'ajustement est très mal réalisé. Toutefois ces réponses peuvent expliquer le déficit de charge observé entre les mesures voltampérométriques et les mesures d'impédances à l'état stationnaire.

Dans le cas de l'ensemble des matériaux que nous avons étudié par des échelons successifs de potentiels, il existe un certain nombre de sauts où est observé un désaccord entre les réponses chronoampérométriques et les mesures d'impédance. Dans le cas de l'hydroxyde de nickel, cette différence se trouve limitée à un faible nombre de sauts et donne lieu à de grandes non-linéarités, alors

que dans le cas de la polyaniline et de l'oxyde anodique de nickel ces réponses sont étalées sur un plus grand nombre de sauts et sont moins caractéristiques.

Le type de réponses non-linéaires observées pour  $\text{Ni(OH)}_2$  n'est toutefois pas limité à ce seul matériau, puisqu'il a pu être observé récemment par Aoki et col [116] dans le cas d'une microélectrode recouverte d'un film de polypyrrole. On peut penser que dans le cas de ce polymère conducteur, la variation de conductivité entre l'état réduit et l'état oxydé est limité à un domaine restreint de potentiel.



### Impédance d'une électrode poreuse

L'impédance d'une électrode poreuse diffère de celle d'une électrode plane du fait de gradients de potentiels électriques et de concentrations à l'intérieur de la texture poreuse. De nombreux auteurs se sont intéressés à ce problème, et la contribution de De Levie [61] a été l'une des plus importantes. Sur un modèle de pore cylindrique, De Levie a pu montrer que le pore est assimilable à une ligne de transmission dont l'impédance peut être calculée en fonction de l'impédance sur les parois du pore dans le cas d'une distribution axiale de potentiel.

La Figure 114 représente de façon schématique un pore cylindrique de rayon  $r$  et de longueur  $l$ , rempli d'un électrolyte de résistivité  $\rho$ .

La surface pariétale d'une section droite de ce cylindre et de longueur  $\Delta l$  est égale à :

$$\Delta S = 2\pi r \Delta l \quad (80)$$

La résistance d'électrolyte entre les deux faces de cette tranche est :

$$\Delta R = \frac{\rho}{\pi r^2} \Delta l \quad (81)$$

Si  $Z$  est l'impédance interfaciale par unité de surface, l'impédance d'une tranche cylindrique est :

$$\Delta Z = \frac{Z}{\Delta S} \quad (82)$$

De plus l'impédance pariétale  $Z_0$  par unité de longueur s'écrit :

$$Z_0 = \frac{Z}{2\pi r} \quad (83)$$

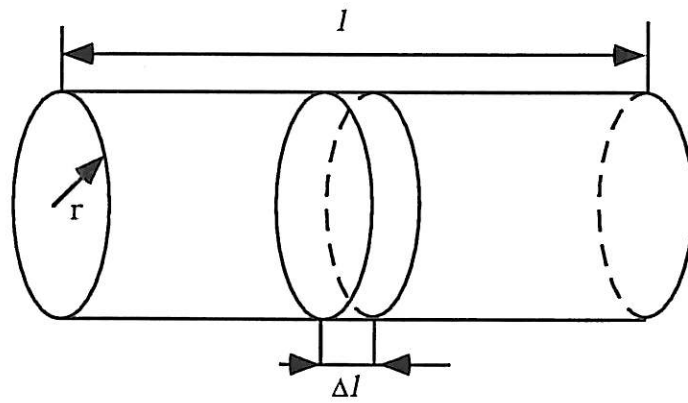


Figure 114 : Schéma d'un pore cylindrique de longueur  $l$  et de rayon  $r$

Pour un segment de longueur  $\Delta l$ , l'impédance locale s'écrit alors :

$$\Delta Z = \frac{Z_0}{\Delta l} \quad (84)$$

En posant la résistance de l'électrolyte par unité de longueur égale à  $R$ , l'équation (81) se réécrit :

$$\Delta R = R \Delta l$$

En prenant pour hypothèse :

- l'impédance  $Z$  est constante dans toute la longueur du pore ;
- la résistance d'électrolyte  $R$  est constante dans toute la longueur du pore ;
- on peut négliger le transport de matière dans le pore ;
- la conductibilité de la phase solide est infinie ;

il est possible de calculer de façon analytique l'impédance globale d'une électrode poreuse à pores cylindriques [61] :

$$Z_p = \sqrt{Z_0 R} \coth \left( \frac{l}{\lambda} \right) \quad (85)$$

avec  $Z_0$  impédance de l'interface par unité de longueur  
 $R$  résistance de l'électrolyte par unité de longueur  
 $l$  longueur du pore

$\lambda = \sqrt{\frac{Z_0}{R}}$  profondeur de pénétration du signal alternatif dans le pore

Il est alors possible de définir deux cas limites :

- Dans le cas d'une électrode bloquante par exemple, l'impédance  $Z(\omega)$  devient très petite quand la fréquence croît. Aussi pour des fréquences suffisamment élevées telles que  $\lambda \ll l$ , le pore peut être considéré comme semi-infini, et l'équation (85) peut s'écrire de manière simplifiée :

$$Z_p = \sqrt{Z_0 R} \quad (86)$$

- Dans le cas contraire, c'est-à-dire pour des fréquences suffisamment petites où la longueur du pore est faible devant la profondeur de pénétration du signal  $\lambda$



( $\lambda \gg l$ ), toute la surface de l'électrode reçoit le signal du courant, et le terme  $\coth\left(\frac{l}{\lambda}\right)$  de l'équation (85) tend vers  $\frac{l}{\lambda}$ .

L'impédance du pore s'écrit alors :

$$Z_p = \frac{Z_0}{l} \quad (87)$$

L'impédance du pore  $Z_p$  est égale à l'impédance d'une électrode plane de même surface que la surface développée du pore.

Dans le cas où l'impédance interfaciale  $Z$  est purement capacitive, l'impédance de l'interface par unité de longueur s'écrit :

$$Z_0 = \frac{1}{j\omega C \pi r^2} \quad (88)$$

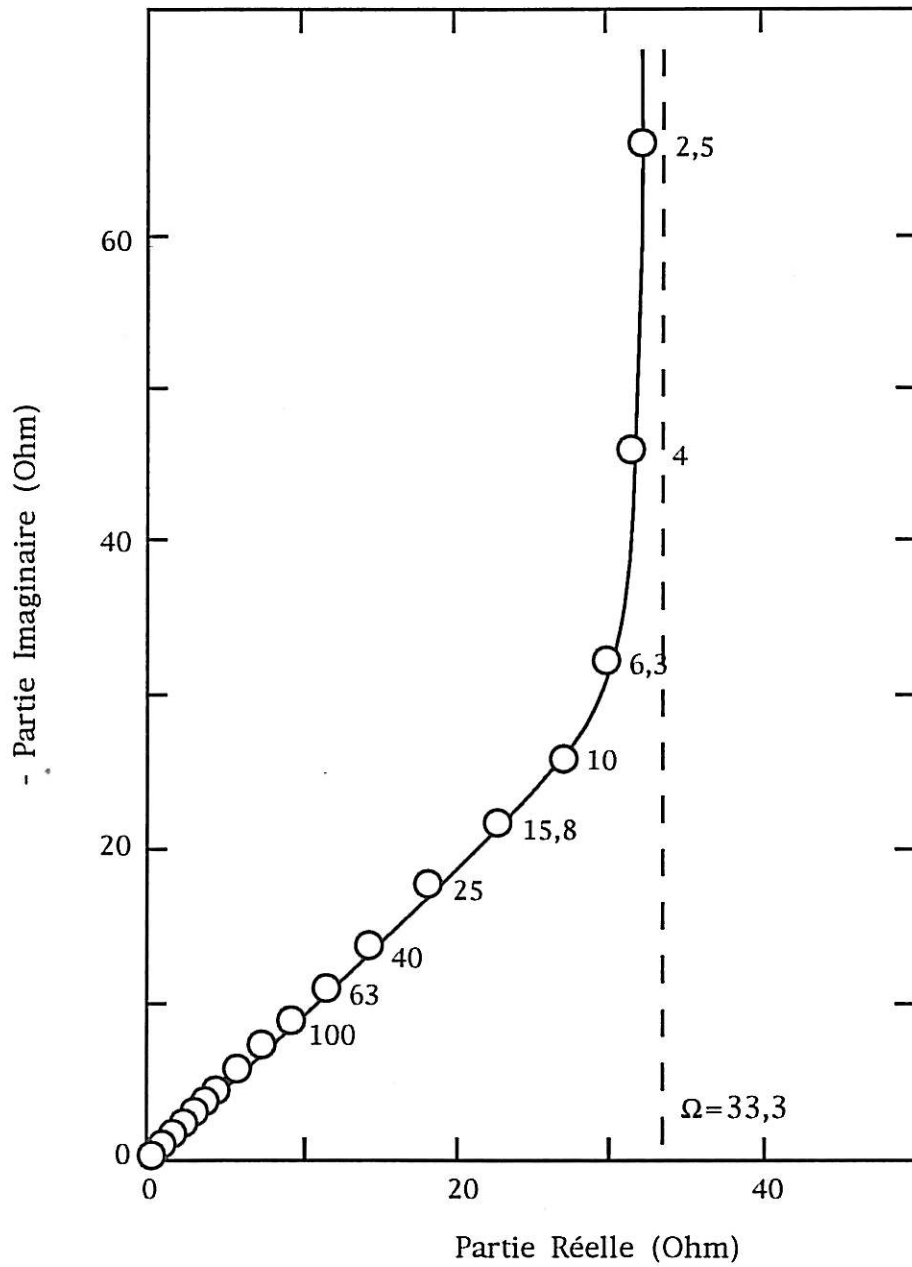
La Figure 115 représente l'impédance d'une telle électrode poreuse pour une résistance d'électrolyte de  $100 \Omega/\text{cm}^2$  et une capacité de  $1 \text{ mF}/\text{cm}^2$ .

Pour des fréquences basses, l'impédance du pore peut être exprimée par  $Z_p = Z_0/l$ , impédance d'une électrode plane, et le diagramme de Nyquist devient parallèle à l'axe imaginaire.

Il présente toutefois un décalage en partie réelle  $\Omega$  qui est égal au tiers de la résistance d'électrolyte entre l'entrée et le fond du cylindre :

$$\Omega = \frac{Rl}{3} \quad (89)$$

Pour des fréquences élevées, l'impédance du pore est égale à l'équation (86) qui se caractérise par un angle moitié de celui de l'électrode plane, c'est-à-dire  $45^\circ$  dans le cas d'une électrode bloquante. Bien que le comportement de l'impédance en fonction de la fréquence soit identique à celui d'une impédance de diffusion d'une couche d'épaisseur finie, leur origine est complètement différente.



**Figure 115 :** Impédance théorique d'une électrode poreuse  
 $R_0 = 100 \text{ Ohm/cm}$ ,  $C_d = 1 \text{ mF/cm}$ ,  $Z_0 = 1 / j\omega C_d$



## ANNEXE 6

**Modèle de variation de la résistivité selon l'état de charge**

Nous nous sommes intéressés au comportement de la conductivité d'un film lors d'une conversion correspondant à la transition d'un matériau conducteur à un matériau résistif. Nous avons tout d'abord considéré une loi de distribution des vitesses d'avancée des barres uniformément répartie entre deux limites  $V_{\min}$  et  $V_{\max}$ . Pour réaliser le calcul de la loi de percolation  $R(Q)$  dans le modèle unidimensionnel de canaux, où  $Q$  est la charge écoulee dans le système, nous allons distinguer deux stades successifs dans le processus :

- entre  $t = 0$  et l'instant  $t = t_c$  où la première barre atteint le butoir constitué par la face de sortie

- entre  $t_c$  et l'invasion totale où le front a totalement traversé le milieu. La résistance est alors  $R_{\max}$

Nous allons calculer la loi  $R/R_{\max}$  en fonction de la charge écoulee.

*Pour des temps  $t \leq t_c$  :*

Soit  $mxb$  le nombre total de barres du modèle. Entre 0 et l'instant  $t$ , chaque barre est activée en moyenne  $\frac{t}{mxb}$  fois si l'on procède à un tirage à chaque unité de temps. Chaque barre aura donc progressée de  $\frac{t}{mxb} v$ , si  $v$  est la vitesse d'avancée de chaque barre. Quand  $\frac{t}{mxb} v_{\max} = \text{borne}$ , où borne est la longueur totale d'une barre, les barres les plus rapides auront atteint la face de sortie définissant ainsi le temps  $t_c$ :

$$t_c = \frac{\text{borne } mxb}{v_{\max}}$$

Si maintenant les vitesses sont équiréparties entre 0 et  $v_{\max}$ , on a alors  $v_{\min} \approx \frac{v_{\max}}{mxb}$ . Entre  $v$  et  $v+dv$ , on trouve  $(\frac{mxb}{v_{\max}} dv)$  barres.

Au temps  $t$ , elles ont chacune la longueur  $\frac{v}{mxb}$  et contribuent donc à l'admittance par :

$$dA = \frac{mxb}{v} \frac{dv}{v_{max}} = \frac{mxb^2}{v_{max}} \frac{dv}{v}$$

En posant que la résistance d'une barre est égale à la longueur de la partie transformée :

l'admittance totale est donc

$$A = \frac{mxb^2}{v_{max} t} \int_{v_{min}}^{v_{max}} d \frac{v}{v} = \frac{1}{R}$$

ou encore

$$A = \frac{mxb^2}{v_{max} t} \ln \frac{v_{max}}{v_{min}} = \frac{mxb^2}{v_{max} t} \ln mxb$$

Au temps  $t = t_c$  on aura

$$A_c = \frac{mxb^2 \cdot v_{max}}{v_{max} \cdot bornes \cdot mxb} \ln mxb$$

soit

$$A_c = \frac{mxb}{bornes} \ln mxb$$

$$A_{min} = \frac{mxb}{bornes} \quad \text{soit} \quad \frac{A_c}{A_{min}} = \ln mxb = \frac{R_{max}}{R_c}$$

Calculons maintenant le temps  $t_c$  :

La charge écoulee à l'instant  $t$  est égale à la longueur cumulée de toutes les barres, c'est à dire pour  $t \leq t_c$  :

$$Q = \frac{t}{mxb} \int_{v_{min}}^{v_{max}} \frac{mxb}{v_{max}} v \, dv = \frac{t \cdot v_{max}}{2}$$

Donc à  $t = t_c = \frac{borne \cdot mxb}{v_{max}}$  la charge écoulee est

$$Q_0 = \frac{borne \cdot mxb}{2} = \frac{Q_{max}}{2}$$

$t_c$  correspond donc à 50% de la charge totale.

Pour des temps  $t > t_c$  :

Nous allons désormais décomposer la population totale  $mxb$  en deux classes :

- les barres ayant atteint la face de sortie et ayant donc cessé de croître :

A tout instant  $t > t_c$  leur nombre est égal au nombre d'éléments affectés d'une vitesse supérieure  $\frac{mxb \text{ borne}}{t}$

$$\text{soit } N_1 = mxb \left(1 - \frac{\text{borne } mxb}{t \cdot v_{\max}}\right)$$

Elles contribuent à l'admittance par le terme  $A_1$

$$A_1 = \frac{mxb}{\text{borne}} \left(1 - \frac{\text{borne } mxb}{t \cdot v_{\max}}\right)$$

- les barres n'ayant pas encore atteint la face de sortie. Leur nombre est égal à :

$$N_2 = \frac{mxb^2 \text{ borne}}{t \cdot v_{\max}}$$

Le nombre de ces barres entre  $v$  et  $v+dv$  avec  $v < \frac{\text{borne} \cdot mxb}{t}$  est :

$$dN_2 = \frac{mxb}{v_{\max}} dv$$

Au temps  $t$ , elles ont chacune la longueur  $\frac{vt}{mxb}$  et contribuent à l'admittance par le terme  $A_2$ :

$$dA_2 = \frac{mxb \cdot dv \cdot mxb}{v \cdot t \cdot v_{\max}} = \frac{mxb^2 dv}{v_{\max} \cdot v \cdot t}$$

$$\text{soit } A_2 = \frac{mxb^2}{t v_{\max}} \int_{v_{\min}}^{\text{borne } mxb/t} \frac{dv}{v} = \frac{mxb^2}{t \cdot v_{\max}} \ln \left( \frac{\text{borne} \cdot mxb}{t \cdot v_{\min}} \right)$$

$$\text{ou en notant que } v_{\min} = \frac{v_{\max}}{mxb} \quad A_2 = \frac{mxb^2}{t \cdot v_{\max}} \ln \left( \frac{\text{borne} \cdot mxb^2}{t \cdot v_{\max}} \right)$$

L'admittance totale est égale à  $A = A_1 + A_2$

$$A = \frac{mxb}{borne} \left(1 - \frac{borne.mxb}{t.v_{max}}\right) + \frac{mxb^2}{t.v_{max}} \ln \left(\frac{borne.mxb}{t.v_{max}}\right)$$

En exprimant ces résultats en fonction des charges écoulées :

$$\boxed{\text{Pour } t \leq t_c} \quad Q < Q_{max}/2$$

$$Q = \frac{t.v_{max}}{2} \quad \text{soit} \quad \frac{R}{R_{max}} = \frac{2Q}{Q_{max}} \frac{1}{\ln(mxb)}$$

$$\text{ou encore} \quad \frac{R}{Q} = \frac{2R_{max}}{Q_{max}} \frac{1}{\ln(mxb)}$$

$R(Q/Q_{max})$  est donc une droite passant par l'origine et de pente :  $\frac{2}{\ln(mxb)}$

$$\text{Pour } Q/Q_{max} = 1/2 \quad \text{on a donc} \quad R = \frac{R_{max}}{\ln(mxb)}$$

$$\boxed{\text{Pour } t > t_c}$$

Pour la population de barre  $N_1$

$$Q_1 = mxb.borne \left(1 - \frac{borne.mxb}{t.v_{max}}\right) = Q_{max} \left(1 - \frac{Q_{max}}{t.v_{max}}\right)$$

Pour la population de barre  $N_2$

$$Q_2 = \frac{t}{mxb} \int_{v_{min}}^{borne \ mxb/t} \frac{mxb}{v_{max}} dv = \frac{1}{2} \frac{borne^2 \ mxb^2}{t \ v_{max}}$$

$$Q_2 = \frac{1}{2.t.v_{max}} Q_{max}^2$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = Q_{max} \left(1 - \frac{Q_{max}}{t.v_{max}}\right) + \frac{Q_{max}^2}{2.t.v_{max}}$$

Exprimons  $t.v_{\max}$  en fonction de  $Q$  et  $Q_{\max}$  :

$$\text{On trouve : } t.v_{\max} = \frac{Q_{\max}^2}{2(Q_{\max} - Q)}$$

En remplaçant dans l'admittance  $A$  et en remarquant que :

$$Q_{\max} = \text{mxb.borne} \quad \text{et} \quad A_{\min} = \frac{\text{mxb}}{\text{borne}}$$

On a successivement :

$$A = A_{\min} \left( 1 - \frac{2 Q_{\max}(Q_{\max} - Q)}{Q_{\max}^2} \right) + \frac{2 (Q_{\max} - Q)}{\text{borne}^2} \ln \frac{2(Q_{\max} - Q)}{\text{borne}}$$

$$A = A_{\min} \left( 2 \frac{Q}{Q_{\max}} - 1 \right) + 2 A_{\min} \left( 1 - \frac{Q}{Q_{\max}} \right) \ln \left( 2 \text{mxb} \left( 1 - \frac{Q}{Q_{\max}} \right) \right)$$

donc 
$$\frac{R}{R_{\max}} = \frac{A_{\min}}{A} = \frac{1}{\left( 2 \frac{Q}{Q_{\max}} - 1 \right) + 2 \left( 1 - \frac{Q}{Q_{\max}} \right) \ln \left( 2 \text{mxb} \left( 1 - \frac{Q}{Q_{\max}} \right) \right)}$$

Cette expression est valable pour  $Q > Q_{\max}/2$

En  $Q = Q_{\max}/2$ , on a :

$$\frac{R}{R_{\max}} = \frac{1}{\ln \text{mxb}} \quad \text{qui est bien égale à la valeur calculée d'après l'expression pour } Q \leq \frac{Q_{\max}}{2}$$

La dérivée de  $\frac{R}{R_{\max}} (Q/Q_{\max})$  au même point  $\frac{Q}{Q_{\max}} = 1/2$  est égale de son côté à la dérivée de la même fonction calculée pour  $Q \leq \frac{Q_{\max}}{2}$ . Ainsi la fonction  $R(Q)$  est continue et dérivable sur l'ensemble des deux domaines de calcul.

On notera que la relation sans dimension  $R/R_{\max} (Q/Q_{\max})$  contient comme seul paramètre  $\text{mxb}$  le nombre de canaux ou plus exactement le nombre de canaux affectés d'une vitesse de progression différente. Pour une distribution équirépartie des vitesses, ce paramètre est donc une mesure de la largeur de la dispersion ( $\text{mxb} = \frac{v_{\max}}{v_{\min}}$ ).



Des simulations numériques de ce modèle (écrit en langage Quick Basic sur Macintosh IICX) ont été comparées à la forme analytique établie ci-dessus. Pour des valeurs de  $mxb$  supérieures à quelques centaines, les fluctuations statistiques sont négligeables (Aoki a adopté en effet la valeur 200) et le tracé de  $\frac{R}{R_{\max}} (Q/Q_{\max})$  se superpose parfaitement à la courbe analytique. Pour des raisons de capacité mémoire, les simulations ont été limitées à  $mxb \approx 2500$ .

## REFERENCES

## REFERENCES

- [1] S.U. FALK, A.J. SALKIND, Alkaline Storage Batteries, J. Wiley & Sons, New York (1969)
- [2] G. HALPERT, Proc. of the Symp. on Nickel Hydroxyde Electrodes, Electrochemical Society, **90-4** (1990) 3
- [3] H. BODE, K. DEHMELT, J. WITTE, *Electrochim. Acta*, **11** (1966) 1079
- [4] H. BODE, K. DEHMELT, J. WITTE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **366** (1969) 1
- [5] S. LE BIHAN, M. FIGLARZ, *J. Cryst. Growth*, **134** (1972) 458
- [6] R.S. EWEN, *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 1782
- [7] D.M. McARTHUR, *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970) 422
- [8] D.M. McARTHUR, D.H. COLLINS, Power Sources 3, Oriel Press, NewCastle Upon Tyne, (1971) 91
- [9] S. LE BIHAN, Thèse de Doctorat, Paris (1974)
- [10] F. FIEVET, M. FIGLARZ, *J. Catal.*, **39** (1975) 350
- [11] M. FIGLARZ, S. LE BIHAN, *C.R. Acad. Sc., Paris*, **272-C** (1971) 580
- [12] M.K. CARPENTER, R.S. CONELL, D.A. CORRIGAN, *Solar Energy Mat.*, **16** (1987) 333
- [13] J. LABAT, *Ann. Chim.*, **9** (1964) 399
- [14] S.A. ALESHKEVICH, E.E. GOL'TENZEN, V.P. MOROZOV, L.N. SAGOYAN *Soviet Electrochem.*, **4** (1968) 530
- [15] S.A. ALESHKEVICH, E.I. GOLOUCHENKO, V.P. MOROZOV, L.N. SAGOYAN, *Soviet Electrochem.*, **4** (1968) 1117
- [16] C.A. MELENDRES, W. PADEN, B. TANI, W. WALCZAK, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 762
- [17] R. BARNARD, C.F. RANDELL, F.L. TYE, *J. Appl. Electrochem.*, **10** (1980) 109
- [18] Z. TAKEHARA, M. KATO, J. YOSHIZAWA, *Electrochim. Acta*, **16** (1971) 833
- [19] D.M. McARTHUR, *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970) 729
- [20] A. DELAHAYE, B. BEAUDOIN, M. FIGLARZ, *Reactivity of Solids*, **2** (1986) 222
- [21] R. BARNARD, C.F. RANDELL, F.L. TYE, *J. Appl. Electrochem.*, **11** (1981) 517
- [22] J.J. BRACONNIER, Thèse d'Etat (1983)
- [23] R. BARNARD, G.T. CRICKMORE, J.H. LEE, F.L. TYE, *J. Appl. Electrochem.*, **10** (1980) 61

- [24] A. DELAHAYE, M. FIGLARZ, J. Appl. Electrochem., **17** (1987) 589
- [25] H. GOMEZ MEIER, J.R. VILCHE, A.J. ARVIA, J. Appl. Electrochem., **10** (1980) 611
- [26] D.F. PICKETT, J.F. MALOY, J. Electrochem. Soc., **125** (1978) 1026
- [27] J.Z. BARSUKOV, L.N. SAGOYAN, N.R. MESCHERYAKOVA, A.G. GERASIMOV, Soviet Electrochem., **21** (1985) 14
- [28] D.H. FRITTS, J. Electrochem. Soc., **129** (1982) 118
- [29] H.H. LAW, J. SAPJETA, J. Electrochem. Soc., **136** (1989) 1653
- [30] M. OSHITANI, Y. SASAKI, K. TAKASHIMA, J. Power Sources, **12** (1984) 219
- [31] M. OSHITANI, T. TAKAYAMA, K. TAKASHIMA, S. TSUJI, J. Appl. Electrochem., **16** (1986) 403
- [32] M. OSHITANI, K. TAKASHIMA, Y. MATSUMARU, Extended Abstracts of the Electrochem. Soc., Fall Meeting Hollywood, Florida (1989) 50
- [33] H. YASUDA, G.S. News, **45-1** (1987) 23
- [34] A. DELAHAYE, Thèse de 3e Cycle (1986)
- [35] V.J. EULER, K. DEHMELT, Z. Elektrochem., **61** (1957) 1200
- [36] E. WILLIHNGANZ, J. Electrochem. Soc., **102** (1955) 99
- [37] F. GUTMAN, J. Electrochem. Soc., **112** (1965) 94
- [38] R. DARBY, J. Electrochem. Soc., **113** (1966) 392
- [39] R. DARBY, J. Electrochem. Soc., **113** (1966) 496
- [40] S. SATHYANARAYANA, S. VENUGOPALAN, M.L. GOPIKANTH, J. Appl. Electrochem., **9** (1979) 125
- [41] M.A. BARI, A.K. JONSCHER, J. Electrochem. Soc., **133** (1986) 863
- [42] M. KEDDAM, Z. STOYNOV, H. TAKENOUTI, J. Appl. Electrochem., **7** (1977) 539
- [43] N. YAHCHOUCI, Thèse de Docteur Ingénieur, Université Paris VI (1981)
- [44] C. RAKOTOMAVO, Thèse de 3<sup>ème</sup> Cycle, Université Paris VII (1983)
- [45] A.H. ZIMMERMANN, M.R. MARTINELLI, M.C. JANECKI, C.C. BADCOCK, J. Electrochem. Soc., **129** (1982) 289
- [46] M. HUGHES, R.J. BARTON, S.A.G.R. KARUNATHILAKA, N.A. HAMPSON, R. LEEK, J. Appl. Electrochem., **15** (1985) 129
- [47] S. LERNER, H. LENNON, H.N. SIGER, Power Sources 3, D.H. Collins, Oriel Press, Newcastle upon Tyne (1971)

- [48] M. COMTAT, P. DELORME, F. BARON, A. CAPEL, Proceedings ESA Sessions, 16th Annual IEEE, Université Paul Sabatier, Toulouse (1985)
- [49] M.A. REID, Extended Abstracts of the Electrochem. Soc., Fall Meeting Chicago, Illinois 2 (1988) 122
- [50] N. LATNER, Rev. Sci. Inst., 40 (1969) 364
- [51] K.A. MURUGESAMOORTHY, S. SRINIVASAN, A.J. APPLEBY, J. Appl. Electrochem., 21 (1991) 95
- [52] A.H. ZIMMERMANN, P.K. EFFA, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 709
- [53] R.D. ARMSTRONG, E.A. CHARLES, J. Power Sources, 27 (1989) 15
- [54] M.A. REID, Extended Abstracts of the Electrochem. Soc., Fall Meeting Hollywood, Florida (1989) 43
- [55] A. GORENSTEIN, F. DECKER, W. ESTRADA, C. ESTEVES, A. ANDERSSON, S. PASSERINI, S. PANTALONI, B. SCROSATI, J. Electroanal. Chem., 277 (1990) 277
- [56] M.J. MADOU, M.C.H. MACKUBRE, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 1056
- [57] S.J. LENHART, D.D. MACDONALD, B.G. POUND, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 1063
- [58] D.D. MACDONALD, B.G. POUND, S.J. LENHART, J. Power Sources, 29 (1990) 477
- [59] S.D. BHALATA, D.D. MACDONALD, B.G. POUND, M. URQUIDI-MACDONALD, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 1353
- [60] D.D. MACDONALD, M. URQUIDI-MACDONALD, S.D. BHAKTA, B.G. POUND, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 1359
- [61] R. DeLEVIE, Electrochim. Acta, 8 (1963) 757
- [62] S.H. GLARUM, J.H. MARSHALL, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 535
- [63] J. McBRENN, Electrochim. Acta, 20 (1975) 221
- [64] M. RIPERT, Thèse de l'INPG (1990)
- [65] A.H. THOMPSON, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 608
- [66] Y.P. CHABRE, P. DENIARD, R. YAZAMI, Solid State Ionics, 28-30 (1987) 1153
- [67] K. WEST, T. JACOBSEN, B. ZACHAN-CHRISTIANSEN, S. ATLUNG, Electrochim. Acta, 28 (1983) 97
- [68] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, R. TORRESI Proc. First Int. Symp. on Ionic and mixed conducting ceramics, 12 (1991) 172
- [69] P. DELICHERE, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, Actes du 2e Forum sur les Impédances Electrochimiques (1987) 479
- [70] C. GABRIELLI, O. HAAS, H. TAKENOUTI, J. Applied Electrochem., 17 (1987) 82

- [71] A. HARRACH, A. METROT, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **210** (1991) 373
- [72] A. HARRACH, Thèse de l'Université de Reims Champagne Ardennes (1991)
- [73] C. LU, A.W. CZANDERNA, *Applications of Piezo Electric Quartz Crystal Microbalances : Methods and Phenomena, Vol.7*, Elsevier, Amsterdam (1984)
- [74] S. BOURKANE, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 1081
- [75] W. STOCKEL, R. SCHUMACHER, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91** (1987) 345
- [76] G. SAUERBREY, *Z. Phys.*, **155** (1959) 206
- [77] G. SAUERBREY, *Z. Phys.*, **178** (1964) 457
- [78] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, R. TORRESI, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2657
- [79] C. CORDOBA-TORRESI, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, R. TORRESI, *J. Electroanal. Chem.*, **290** (1990) 269
- [80] C. CORDOBA-TORRESI, C. GABRIELLI, A. HUGOT-LE GOFF, R. TORRESI, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1548
- [81] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, R. TORRESI, *Proc. of the Electrochem. Soc., Pennington (USA)*, **91-12** (1991) 172
- [82] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1553
- [83] N. BENZEKRI, R. CARRANZA, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, *Corros. Sci.*, **31** (1990) 627
- [84] F. KEYWELL, G. DOROSHESKI, *Rev. Sci. Inst.*, **31-8** (1960) 833
- [85] J. NEWMAN, *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966) 501
- [86] A. K. SOOD, *Proc Symp on Nickel hydroxyde electrodes*, **4** (1990) 165
- [87] D.F. PICKETT, J.T. MALOY, *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978) 1026
- [88] WATTS, O.P. *Trans. Electrochem. Soc.*, **29** (1916) 395
- [89] S.A. WATSON, NiDI Technical Series n° 10047, Nickel Dev. Just. (1989)
- [90] D. LOUER, M. LOUER, D. GRANDJEAN, A. LE BAIL, *J. Solid State Chem.*, **13** (1975) 319
- [91] S. CORDOBA-TORRESI, A. HUGOT-LE-GOFF, H. TAKENOUTI, *Proc SPIE*, **1272** (1990) 152
- [92] C.A. MELENDRES, S. XU, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 2239
- [93] A. GUINIER  
*Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris (1956)
- [94] H.S. HARNED, B.B. OWEN, "The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions", 3rd Ed (1958)
- [95] T.M.J. NILSSON, G.A. NIKLASSOU, *Proc. of SPIE*, **1272** (1990)

- [96] A. GORENSTEIN, F. DECKER, W. ESTRADA, A. ANDERSSON, S. PASSERINI, S. PANTALONI, B. SCROSATI, *J. Electroanal. Chem.*, **277** (1990) 277
- [97] J. TANGUY, M. SLAMA, M. HOCLET, J.L. BAUDOIN, 3e Forum sur les Impédances Electrochimiques, Montrouge (1988) 165
- [98] J. TANGUY, N. MERMILLIOD, M. HOCLET, J.L. BAUDOIN, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 795
- [99] J. TANGUY, A. HON, M. ZAGORSKA, I. KULOZEWICZ-BAJER, *Synthetic Metals*, **45** (1991) 81
- [100] S. CORDOBA-TORRESI, A. HUGOT-LE GOFF, H. TAKENOUTI, *J. Electrochem. Soc.*, soumis
- [101] Y. BORTHOMIEU, Thèse de l'Université Bordeaux I (1990)
- [102] A.E. LUN'KOV, S.E. MILOVANOV, D.A. OLENIKOVA, *Soviet Electrochem.*, **24** (1988) 1365
- [103] C. GABRIELLI, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Solartron Schlumberger Technical Report, 004/83 (1984)
- [104] D. STAUFFER, Introduction to percolation theory, Taylor and Francis, London (1985)
- [105] R. DE LEVIE, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, P. Delahay, Interscience N.Y., **6** (1966)
- [106] H. KEISER, K.D. BECCU, M.A. GUTJAHR, *Electrochem. Acta*, **21** (1976) 539
- [107] R.D. AMSTRONG, E.A. CHARLES, *J. Power Sources*, **27** (1989) 15
- [108] K.E. HEUSLER, A. GRZEGORZEWSKI, L. JÄCKEL, J. PIETRUCHA, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92** (1988) 1218
- [109] F. DECKER, R. PILEGGI, S. PASSERINI, B. SCROSATI, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 3182
- [110] J. SCARMINIO, W. ESTRADA, A. ANDERSSON, A. GORENSTEIN, F. DECKER, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 1236
- [111] H. REMY, Treatise on Inorganic Chemistry, Elsevier Publ. Co., New York, **1** (1970)
- [112] E. DARMOIS, *J. de Ph.*, **11** (1950) 57
- [113] R. AUDUBERT, Les ions en solutions, Presses Universitaires de France, Paris, **1** (1955)
- [114] G.T. CHEEK, W.E. O'GRADY, *Electrochem. Soc. Fall Meeting*, Seattle, Washington, **1** (1990) 374
- [115] C. GABRIELLI, Thèse d'Etat, Paris, (1973)

- [116] K. AOKI, Y. TEZUKA, *J. Electroanal. Chem.*, **267** (1989) 55
- [117] W.H. PRESS, B.P. FLANNERY, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge (1986)
- [118] A.J. CALANDRA, N.R. de TACCONI, R. PEREIRO, A.J. ARVIA, *Electrochim. Acta*, **19** (1974) 441
- [119] P. BENSON, G.W.D. BRIGGS, W.F.K. WYNNE-JONES, *Electrochim. Acta*, **9** (1964) 279
- [120] P. BENSON, G.W.D. BRIGGS, W.F.K. WYNNE-JONES, *Electrochim. Acta*, **9** (1964) 281
- [121] R.C. WEAST, M.J. ASTLE, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida, 63<sup>rd</sup> Ed., 1982-1983.
- [122] COTTON, WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Edition
- [122] S.I. CORDOBA, R.E. CARBONIO, M. LOPEZ TEJELO, V.A. MACAGNO, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 1321
- [123] V.Z. BARSUKOV, L.N. SAGOYAN, N.R. MESHCHERYAKOVA, A.G. GERASIMOV, *Soviet Electrochem.*, **21** (1985) 14
- [124] H.H. LAW, J. SAPJETA, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 1603
- [125] D.H. FRITTS, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 118
- [126] K. AOKI, Y. TEZUKA, K. SHINOZAKI, H. SATO, *Deiki Hagaki*, **57** (1989) 397
- [127] K. AOKI, *J. Electroanal. Chem.*, **292** (1990) 53
- [128] K. AOKI, *J. Electroanal. Chem.*, **292** (1990) 63
- [129] K. AOKI, *J. Electroanal. Chem.*, **300** (1991) 13
- [130] P.Z. WONG, J. KOPLIK, J.P. TOMANIC, *Physical Review B*, **30** (1984) 6606
- [131] M.E. UNATES, M.E. FOLQUER, J.R. VILCHE, A.J. ARVIA *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 25
- [132] K. NISHIYAMA, K. NAKAMITSU, H. YASUDA, M. HORI *G.S. News Tech. Rep.*, **48** (1988) 23
- [133] A.J. BARD, R. PARSONS, J. JORDAN, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, M. Dekker, New York, (1985)
- [134] E. LAVIRON, *J. Electroanal. Chem.*, **112** (1980) 1
- [135] E. LAVIRON, *J. Electroanal. Chem.*, **131** (1982) 61
- [136] E. LAVIRON, *J. Electroanal. Chem.*, **52** (1974) 355
- [137] C.P. ANDRIEUX, J.M. SAVEANT, *J. Electroanal. Chem.*, **111** (1980) 377
- [138] A.P. BROWN, F.C. ANSON, *Anal. Chem.*, **49** (1977) 1589
- [139] R.W. MURRAY, *Electroanal. Chem.*, Vol.13, Dekker Ed., New York (1984) 191



- [140] P. DAUM, J.R. LENHARD, D.R. ROLISON, R.W. MURRAY  
J. Am. Chem. Soc., **102** (1980) 4649
- [141] G.W.D. BRIGGS, P.R. SNODIN, *Electrochim. Acta*, **27** (1982) 565
- [142] CHAOJIONG ZHANG, SU-MOON PARK, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 2966
- [143] J.A. NEDLER, R. MEAD, *Computer Journal*, **7** (1956) 308

## ABSTRACT

This work is devoted to the kinetic aspects of the charge and discharge processes of  $\text{Ni(OH)}_2$  thin films studied by electrochemical and electrogravimetric methods. It was shown that :

- impedance measurements in the charged state revealed a blocking electrode behaviour.

- the serial resistive element was closely related to the electrical resistance of nickel hydroxide, measured *ex-situ* by a metal-hydroxide-metal structure. The discrepancy observed between the low frequency capacity measured by impedance and the effective capacity of the electrode was interpreted by the steep transition between the insulator and the conductive state. This behaviour was described according to a model based on the propagation of an oxidation border.

- gravimetric measurements showed that additionally to a simple proton exchange reaction with the solution, the  $\text{Ni(OH)}_2$  oxidation-reduction process involved the insertion of the hydrated cations.

- impedance measurements in organic solution showed that both electrochemical and electrogravimetric properties depend on the microporosity of the material.

The effect of addition of some elements upon the  $\text{Ni(OH)}_2$  electrochemical process was studied :

- addition of cobalt hydroxide decreased the film resistance at the discharged state.

- addition of cadmium, zinc or magnesium hydroxide minimized the cation exchanges with the electrolyte in agreement with the improvement of the mechanical properties of the film.

## KEY WORDS

Nickel hydroxide

Nickel-Cadmium battery

Electrochemical impedance

Quartz crystal microbalance

Electronic conductivity

Porous electrode

Cobalt hydroxide

## RÉSUMÉ

Ce mémoire est consacré à l'étude de la cinétique d'une électrode d'hydroxyde de nickel en couche mince lors d'une charge ou d'une décharge en milieu alcalin.

L'étude des mécanismes de déposition électrochimique du film  $\text{Ni(OH)}_2$  et le comportement électrochimique de ce film au cours des cycles de charge-décharge, réalisée principalement par des mesures d'impédances électrochimiques et par électrogravimétrie, ont permis de montrer que :

- les diagrammes d'impédances obtenus sous courant nul ou sous régime de charge présentent à l'état chargé un comportement de type électrode bloquante.

- l'élément résistif série est bien corrélé à la résistance électrique de l'hydroxyde de nickel, mesurée parallèlement *ex-situ* dans une structure métal-hydroxyde-métal. La capacité basse fréquence mesurée par impédance ne représente qu'une fraction de la capacité effective de l'électrode (10%), et ce désaccord a pu être interprété par la transition brutale entre l'état isolant et l'état conducteur du matériau. Ce comportement cinétique, qui a pu être décrit à l'aide d'un modèle de propagation d'un front de conversion entre l'état réduit et l'état oxydé, induit des non-linéarités observables sur la forme des chronoampérogrammes et des voltampérogrammes.

- les mesures gravimétriques ont montré que le processus d'oxydo-réduction de  $\text{Ni(OH)}_2$  ne se limite pas à l'échange d'un proton avec la solution mais fait intervenir les cations alcalins hydratés de l'électrolyte. Les fonctions de transfert Masse/Potentiel et Masse/Charge ont permis par la suite de préciser la dynamique des échanges ioniques responsables de ces modifications de masse.

- de plus, des mesures d'impédances réalisées en milieu organique ont montré qu'à l'échelle submicronique, l'ensemble des propriétés électrochimiques et électrogravimétriques dépend des propriétés microporeuses du matériau.

Enfin, les modifications apportées au processus électrochimique de charge/décharge de  $\text{Ni(OH)}_2$  par certains additifs ont été étudiés à l'aide des mêmes techniques :

- l'ajout d'hydroxyde de cobalt s'accompagne d'une forte diminution de la résistivité du film à l'état déchargé.

- l'addition d'hydroxyde de cadmium, de zinc et de magnésium limite les échanges de cations avec l'électrolyte, en accord avec l'amélioration de la tenue mécanique des films.

## MOTS-CLÉS

Hydroxyde de nickel

Accumulateur Nickel-Cadmium

Impédances électrochimiques

Microbalance à quartz

Conductivité électronique

Electrode poreuse

Hydroxyde de cobalt