

L'électrode positive d'hydroxyde de nickel pour batteries alcalines

par Christophe LÉGER

Centre de Recherche Paul Pascal - 33600 Pessac

leger@crpp.u-bordeaux.fr

et Claude DELMAS

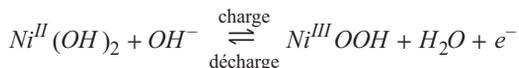
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

33608 Pessac

RÉSUMÉ

L'hydroxyde de nickel est le constituant essentiel de l'électrode positive de plusieurs types d'accumulateurs alcalins : nickel-cadmium, nickel-zinc, nickel-hydrogène, nickel-hydrure métallique. Les caractéristiques de ces générateurs secondaires autorisent leur utilisation dans une large gamme d'applications : éclairage de secours, démarrage des moteurs d'avions, électronique portable et traction des véhicules électriques...

Dans les électrodes positives de ces accumulateurs, le stockage de l'énergie se fait schématiquement via la transformation de l'hydroxyde de nickel en oxyhydroxyde selon l'équation :



Au-delà de ce bilan, nous nous proposons de décrire les réactions électrochimiques et les transformations structurales qui interviennent en cours de cyclage et permettent de comprendre le fonctionnement de l'électrode positive d'hydroxyde de nickel.

INTRODUCTION

En 1860, Gaston PLANTÉ présente le premier modèle d'*accumulateur*¹ au plomb à l'Académie Française des Sciences [1, 2]. Il est constitué de plaques de plomb, séparées par des couches de flanelle imprégnées d'acide sulfurique. La *capacité faradique*² optimale de l'accumulateur est atteinte au bout de plusieurs cycles de charge et décharge. Les générateurs primaires, connus depuis le milieu du XIX^e siècle, sont alors la seule source d'électricité disponible pour charger les accumulateurs. L'invention de la dynamo par SIEMENS, vers la fin des années 1860, permet à l'accumulateur au plomb de sortir des laboratoires, et à la recherche sur de nouveaux générateurs secondaires de se développer.

A partir de la fin du XIX^e siècle, les oxydes et hydroxydes de cuivre, nickel, argent, mercure et manganèse sont testés pour la fabrication d'*électrodes positives*³ d'accumulateurs alcalins, associées avec plus ou moins de bonheur à des électrodes négatives constituées de diverses formes du fer, du cadmium ou du zinc. EDISON conduit des milliers d'expériences sur le couple nickel-fer avant de sélectionner l'hydroxyde de nickel comme matériau d'électrode positive. Il décrit la conception des électrodes dans un brevet déposé en 1901 : la matière électroactive (l'hydroxyde de nickel), mélangée à du graphite pour augmenter sa conductivité, est contenue dans des petites pochettes formées de feuillards d'acier finement perforés.

Aujourd'hui encore, une difficulté technologique majeure est d'assurer un contact électrique intime entre l'hydroxyde de nickel, qui se présente sous la forme d'une poudre, et le collecteur de courant (la borne positive de l'accumulateur). La technique la plus répandue est celle dite de l'électrode frittée. Une poudre de nickel est déposée sur un feuillard nickelé, puis frittée à haute température pour fondre en partie les particules

1. Un générateur est une chaîne électrochimique permettant de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique [1]. On parle de générateur secondaire ou d'accumulateur lorsque les réactions électrochimiques spontanées qui ont lieu lorsque le générateur débite, sont renversées lorsque l'on inverse le sens du courant. Le système est alors rechargeable. Au contraire, un générateur primaire, ou pile, ne peut être rechargé.
2. La capacité faradique d'un accumulateur est la quantité de charge correspondant au nombre total d'électrons transférés au cours d'une décharge. Elle s'exprime en Coulomb ou en Ampère heure.
3. Rappelons que dans les générateurs secondaires, chacune des deux électrodes est successivement le siège de réactions anodiques et cathodiques (selon qu'on charge ou décharge l'accumulateur). Il est alors plus commode de parler d'électrodes positive (celle dont le couple électrochimique a le potentiel le plus élevé) et négative. L'électrode positive est oxydée pendant la charge de l'accumulateur, et réduite au cours de la décharge. A l'inverse, l'électrode négative est la cathode pendant la charge, et l'anode au cours de la décharge.

de nickel et les souder entre elles (figure 1a). Ce support doit ensuite être imprégné d'hydroxyde de nickel. Deux procédés sont possibles :

– L'imprégnation *chimique* consiste à immerger la plaque de nickel successivement dans une solution d'un sel de nickel et dans une solution alcaline. L'hydroxyde précipite alors dans les pores du fritté de nickel :



Afin d'obtenir un taux d'imprégnation convenable, cette séquence d'opérations est répétée six à huit fois.

– Au cours de l'imprégnation *électrochimique*, les grilles d'acier nickelé recouvertes de nickel fritté constituent la cathode d'un électrolyseur contenant du nitrate de nickel. Lorsqu'on fait passer le courant, la réduction des nitrates et de l'eau provoque une augmentation du pH au sein des pores du fritté, et la précipitation de l'hydroxyde de nickel :

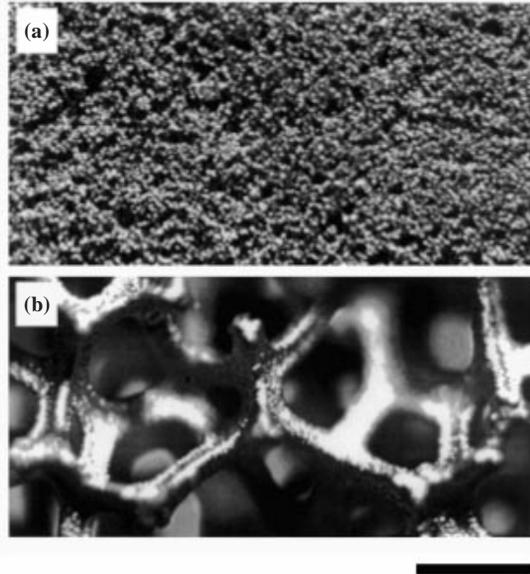
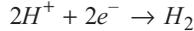
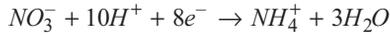


Figure 1 : Photographies d'un fritté (a) et d'une mousse (b) de nickel. Le trait noir représente 250 μ m.

Depuis vingt ans, de nombreuses études ont permis de développer un accumulateur nickel-cadmium à haute densité d'énergie pour les applications portables. La technologie «mousse» a été conçue dans ce contexte : on ajoute à l'hydroxyde de nickel un conducteur électronique, le plus souvent non électroactif, et un liant organique, afin d'optimiser le contact entre la matière active et le collecteur de courant et d'augmenter la tenue mécanique de l'électrode. Le mélange est inséré dans une mousse de nickel possédant une grande porosité (figure 1b). Cette technique permet d'obtenir de très bonnes capacités volumiques.

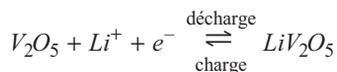
Malgré le développement industriel poussé de l'électrode de nickel depuis près d'un siècle, celle-ci reste le sujet de recherches actives. Jusqu'au début de la Seconde Guerre mondiale, qui marque un nouvel essor de la recherche sur les systèmes alcalins, le produit d'oxydation de l'hydroxyde de nickel n'était pas identifié. La nature des différentes phases solides impliquées dans le cyclage et le schéma réactionnel que nous allons décrire n'ont été élucidés que dans les années 60, et le fonctionnement de l'électrode de nickel n'est encore connu aujourd'hui que de façon très schématique.

L'HYDROXYDE DE NICKEL : UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF D'INTERCALATION

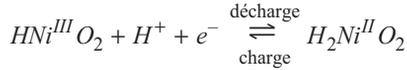
Au cours de la charge d'un accumulateur, l'espèce solide réduite constituant le matériau actif de l'électrode positive disparaît au profit d'une phase solide oxydée. On peut imaginer deux mécanismes permettant de transformer une phase en l'autre.

Le premier est un processus de dissolution de la phase réduite, et de germination et croissance de la phase oxydée : l'arrangement cristallin de la phase réduite est progressivement détruit au cours de la charge pour permettre la croissance de la phase oxydée. L'oxydoréduction du plomb, dans les accumulateurs Plomb-Acide, s'effectue selon ce principe.

Au contraire, si les structures cristallines des réactif et produit de la réaction sont très voisines, la réaction peut procéder selon un mécanisme appelé *topotactique*, c'est-à-dire en conservant le squelette structural. On parle de matériau d'intercalation lorsque les phases oxydée et réduite ne diffèrent que par l'insertion *réversible* d'un cation alcalin ou d'un proton dans leur structure hôte commune [3, 4]. L'intercalation doit être douce : elle peut déformer la structure cristalline hôte, mais sans briser de liaison chimique. De nombreux oxydes sont utilisés comme matériaux d'électrodes positives. Par exemple, le lithium s'intercale réversiblement dans la structure du composé V_2O_5 ,



comme les protons dans l'oxyhydroxyde de nickel :



Il s'agit d'un processus redox (l'intercalation du cation et la réduction d'un atome de la structure hôte sont simultanées) réversible (l'ion alcalin est intercalé pendant la décharge et «dé-intercalé» pendant la charge).

LES TRANSFORMATIONS STRUCTURALES DE L'HYDROXYDE DE NICKEL

L'équation bilan résumant le fonctionnement de l'électrode positive décrit l'oxydation de l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ en oxyhydroxyde $NiOOH$ (figure 2) :

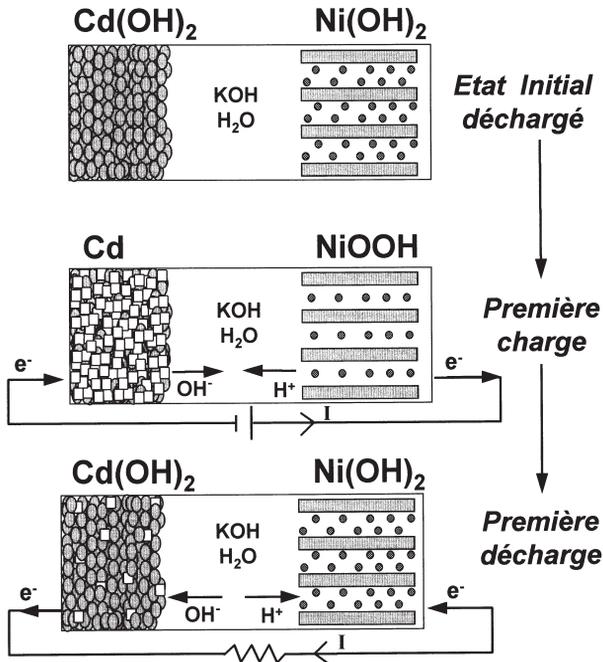
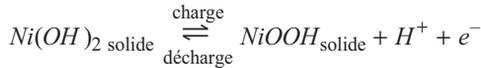


Figure 2 : Bilans des réactions mises en jeu aux pôles positif et négatif d'un accumulateur Nickel-Cadmium.

Chacune des phases solides, oxydée et réduite, peut exister sous au moins deux formes structurales distinctes, anhydre et hydratée ; la figure 3 fait la synthèse des réactions chimiques et électrochimiques susceptibles d'intervenir en cours de cyclage, on pourra la consulter tout au long de cette discussion.

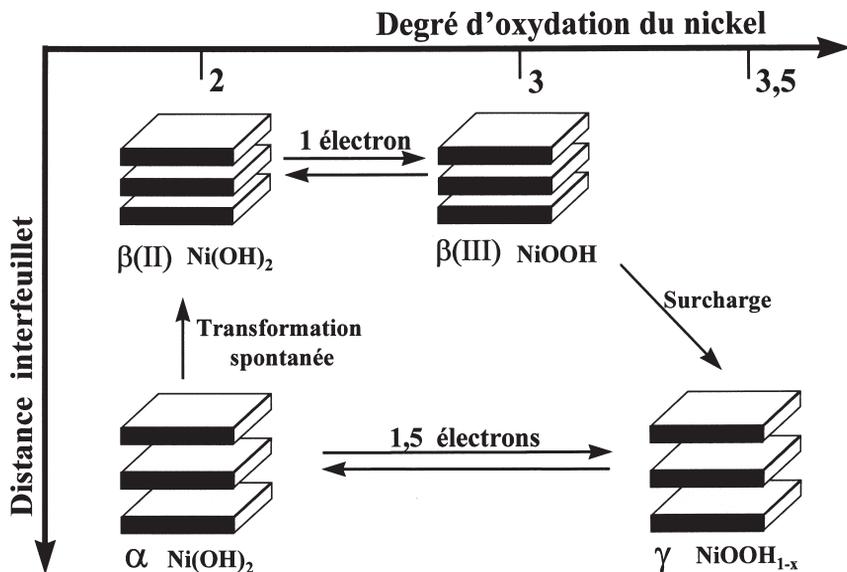


Figure 3 : Diagramme résumant les réactions et les transformations structurales susceptibles d'intervenir au cours des cycles de charges et décharges d'une électrode positive d'hydroxyde de nickel.

Le couple $\beta(III) - NiOOH / \beta(II) - Ni(OH)_2$

L'hydroxyde $Ni(OH)_2$ de type $\beta(II)$ peut être synthétisé par l'addition d'un sel de nickel à une solution alcaline concentrée. La structure cristalline du précipité obtenu est schématisée très simplement sur la figure 3 : il s'agit d'un empilement de feuillets « NiO_2 » entre lesquels s'insèrent les protons. Ces structures lamellaires, bidimensionnelles, sont génériques dans les matériaux d'intercalation [3, 4]. En effet, elles permettent *a priori* aux ions de diffuser librement au sein de la phase solide.

L'oxydation de l'hydroxyde conduit à une phase appelée $\beta(III) - NiOOH$, dont la structure est mal connue. On considère qu'elle dérive de celle de l'hydroxyde par simple dé-intercalation d'un proton et que l'oxydation n'entraîne pas de modification structurale fondamentale.

On demande à un bon matériau d'électrode d'être suffisamment conducteur ionique et électronique pour éviter que la diffusion des ions ne limite la réaction d'oxydoréduction, et que l'énergie perdue par chute ohmique à travers le matériau soit minimale. L'hydroxyde de nickel semble être un piètre candidat : alors que la phase oxydée $\beta(III)$ conduit bien les électrons et les ions, l'hydroxyde $\beta(II)$ est isolant électronique et mauvais conducteur ionique. Dans la phase réduite $\beta(II)$, les protons ne sont pas libres mais liés de façon covalente aux atomes d'oxygène (en donnant des groupements hydroxyle). Dans la phase oxydée $\beta(III)$, la présence de lacunes de protons et de liaisons hydrogène augmente de plusieurs ordres de grandeur (par rapport à la phase réduite) la mobilité des protons dans l'espace interfeuillet.

Les caractéristiques de la phase réduite rendent difficile la décharge complète de l'accumulateur, et réduisent sa capacité faradique : en toute généralité, la décharge s'achève avant que le degré d'oxydation II du nickel soit atteint dans tout le volume du matériau électroactif.

Le couple $\gamma - NiOOH_{1-x} / \alpha - Ni(OH)_2$

Le plus souvent, le cyclage ne s'effectue pas réversiblement entre les phases $\beta(III)$ (accumulateur chargé) et $\beta(II)$ (accumulateur déchargé) : la *surcharge* provoque sur l'électrode positive la transformation de l'oxyhydroxyde $\beta(III)$ en une phase γ dans laquelle le nickel est à un degré d'oxydation moyen proche de 3,5 (figure 3). D'un point de vue structural, cette transformation se fait avec une augmentation drastique de la distance interfeuillet, due à l'insertion d'ions alcalins et de molécules d'eau ; cette structure dilatée est conservée lors de la réduction qui conduit à la phase appelée $\alpha - Ni(OH)_2$.

Le cyclage entre les phases γ et α permet d'augmenter la capacité faradique de l'électrode puisque 1,5 électrons sont théoriquement échangés par atome de nickel. Cependant, la phase réduite hydratée est instable en milieu alcalin ; la transformation spontanée de α en $\beta(II)$ provoque (en l'absence de surcharge) le passage du couple γ/α au couple $\beta(III)/\beta(II)$.

Compte tenu des avantages et inconvénients de chacun des couples, la tendance actuelle privilégie l'utilisation du système $\beta(III)/\beta(II)$, cependant l'évolution réelle d'un accumulateur commercial implique au moins partiellement la formation successive des quatre phases. A ce jour en effet, aucun fabricant n'a réussi à stabiliser de façon satisfaisante l'un ou l'autre des couples. Ceux-ci présentent des volumes molaires extrêmement différents (l'écart peut atteindre 70 %), impliquant d'importantes contraintes dimensionnelles au sein de l'électrode. Elles conduisent à des processus de décohésion (perte locale de contact électronique entre la matière active et le collecteur de courant) et à des gonflements macroscopiques des électrodes, et même des batteries.

Ces différents phénomènes contribuent à réduire les performances en cyclage, et notamment la durée de vie des accumulateurs embarqués.

LE PROBLÈME DE L'OXYGÈNE

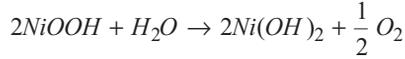
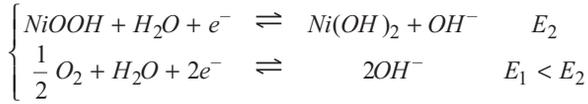
Comme pour tous les accumulateurs, lorsque l'électrode positive est complètement oxydée et/ou la négative complètement réduite, la *surcharge* entraîne l'oxydation du solvant à l'anode, et/ou sa réduction à la cathode. Lorsque l'électrolyte est aqueux, de l'oxygène et de l'hydrogène se dégagent respectivement sur les électrodes positive et négative, au risque de provoquer l'explosion d'un accumulateur étanche. Dans le cas de l'électrode de nickel, le dégagement d'oxygène se produit plus facilement au contact de l'oxyhydroxyde que du collecteur de courant. Si la surcharge est poursuivie à haut régime, l'électrode peut être détériorée et sa durée de vie réduite.

Afin de limiter au moins les risques de surpression en cas de surcharge prolongée, les capacités faradiques relatives des deux électrodes sont ajustées dans les accumulateurs commerciaux pour que le gaz produit sur l'une des deux électrodes puisse être consommé sur l'autre électrode. L'électrode de cadmium, par exemple, catalyse la réduction de l'oxygène. Si on conçoit un accumulateur Ni-Cd de telle sorte que la capacité faradique de l'électrode négative est plus grande que celle de la positive⁴, la totalité de l'hydroxyde de nickel est oxydé avant que de l'hydrogène soit produit sur le cadmium ; l'oxygène qui se dégage sur l'oxyhydroxyde est susceptible de diffuser vers l'électrode négative où il est réduit par le cadmium. C'est ainsi que dans les systèmes d'éclairage de secours, l'accumulateur peut être surchargé en permanence (à bas régime) sans détérioration.

Le problème de l'électroactivité du solvant se pose tout particulièrement pour l'électrode de nickel, puisque les potentiels d'équilibre de chacun des deux couples, γ / α et $\beta(III) / \beta(II)$, sont plus anodiques (positifs) que le potentiel de O_2 / H_2O . Au cours de la charge, la première réaction d'oxydation susceptible de se produire est celle dont le potentiel redox est le moins élevé, il s'agit de la réaction d'oxydation de l'eau. Thermodynamiquement, la charge de l'accumulateur est donc impossible, l'oxydation du solvant étant plus favorable que celle de l'hydroxyde. Si l'accumulateur peut être chargé, c'est parce que la cinétique d'oxydation de l'eau est suffisamment lente pour qu'à une température raisonnable, le dégagement d'oxygène ne prédomine qu'en fin de charge de l'électrode positive.

De la position relative des potentiels des couples γ / α et $\beta(III) / \beta(II)$ par rapport à celui de l'eau résulte aussi un processus d'auto-décharge lorsque l'accumulateur est stocké chargé en circuit ouvert.

4. On dit que l'électrode négative est «surcapacitive» par rapport à la positive.



Cette réaction, qui limite le *rendement faradique*⁵ de l'électrode, est d'autant plus rapide que la température est élevée, c'est pour cette raison que les accumulateurs alcalins sont inutilisables au-delà de 50°C.

Même à température ambiante, la réaction d'oxydation spontanée de l'eau joue un rôle fondamental sur la nature du potentiel d'électrode. Celui-ci est fixé par *les deux* processus de transfert de charge : l'oxydation de l'eau *et* la réduction de l'oxyhydroxyde. En circuit ouvert, il ne s'agit pas d'un potentiel d'équilibre, mais d'un potentiel *mixte* tel que les deux réactions s'effectuent à la même vitesse, sans qu'aucun courant ne traverse le circuit extérieur (figure 4a).

La réduction spontanée de l'oxyhydroxyde en milieu aqueux qui provoque l'auto-décharge est un phénomène fondamentalement symétrique de la corrosion (figure 4b), processus par lequel un métal s'oxyde au contact d'une solution aqueuse [1].

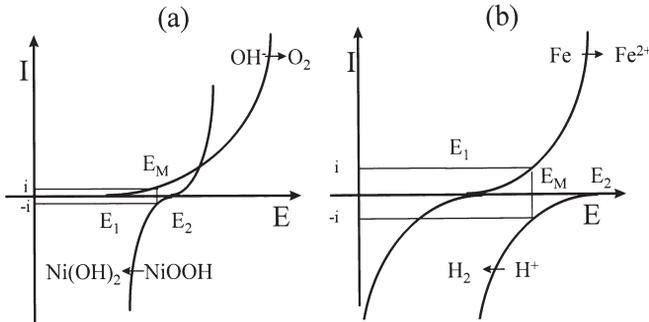


Figure 4 : Ces courbes intensité-potentiel schématisent :

(a) l'auto-décharge de l'oxyhydroxyde de nickel NiOOH . En circuit ouvert, le potentiel mixte E_M de l'électrode est tel que la vitesse d'oxydation de l'eau ($i_{\text{autodécharge}}$) est égale à la vitesse de réduction de l'oxyhydroxyde de nickel ($|-i_{\text{autodécharge}}|$).

(b) la corrosion du fer en milieu aqueux. L'oxydation du fer et la réduction de l'eau sont simultanées, et se font à la même vitesse lorsque l'électrode prend le potentiel mixte E_M .

5. Le rendement faradique d'un accumulateur est le rapport entre le nombre d'électrons échangés pendant la décharge et le nombre d'électrons fournis au cours de la charge.

CONSÉQUENCES SUR L'UTILISATION DES ACCUMULATEURS COMMERCIAUX

Les transformations complexes et quelquefois préjudiciables qui interviennent en cours de cyclage, et l'instabilité de l'oxyhydroxyde vis-à-vis de la décomposition de l'électrolyte rendent l'électrode de nickel fragile.

Pour optimiser les performances d'un accumulateur commercial, il est impératif que le protocole de charge préconisé par le constructeur soit respecté. Sur un accumulateur Nickel-Cadmium 1,2 V vendu en grande surface, on peut lire : «Capacité 200 mAh ; charge 20 mA pendant 15 h». Le taux de surcharge conseillé (50 %) tient compte de la compétition, au cours de la charge, entre l'oxydation de l'hydroxyde et celle de l'eau. Même pour un accumulateur en fin de vie, une surcharge plus importante n'augmentera sans doute pas la capacité faradique recouvrée en décharge ; au contraire, on a vu qu'elle pouvait induire un dégagement gazeux et une série de transformations structurales qui nuisent au bon fonctionnement du générateur. C'est aussi pour éviter une surcharge excessive qu'il ne faut pas recharger un accumulateur seulement partiellement déchargé.

Le courant de charge indiqué résulte d'un compromis.

- Une intensité trop faible diminue le rendement faradique du cycle si la vitesse de l'auto-décharge n'est pas négligeable devant celle de l'oxydation de l'hydroxyde.
- Un courant élevé est susceptible d'induire des inhomogénéités de composition et de structure dans la matière active du fait de la lenteur de diffusion des protons en phase solide. Notamment, la phase oxydée γ peut se former près du collecteur de courant avant que l'hydroxyde n'ait complètement disparu.

Compte tenu enfin de l'influence de la température sur la vitesse de la réaction d'auto-décharge de l'électrode de nickel, on comprend peut-être mieux qu'il est assez déconseillé de stocker un accumulateur alcalin chargé ailleurs que dans un endroit frais...

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER : «*L'oxydoréduction*», Ellipses, 1991.
- [2] *Encyclopedia of chemical technology* («*Batteries and electric cells*»), Wiley Interscience, 1978.
- [3] Bernard TRÉMILLON : «*Électrochimie analytique et réactions en solutions*», Tome 2, Masson, 1992.
- [4] Jean ROUXEL : «*Chimie d'intercalation - Chimie douce redox à précurseurs solides*», BUP n° 797, p. 1727.

On pourra aussi consulter...

• La publication de l'UdP :

– Polycopié de l'université d'été «Électrochimie et énergie, des concepts au véhicule électrique», Grenoble, 1995 (voir description complète dans le BUP n° 779, p. 2078).

• Les articles suivants de l'Actualité Chimique :

– Jean ROUXEL : «Chimie des solides : une autre chimie», mars 1998.

– Jean-Marie TARASCON et Annick PERCHERON-GUÉGAN : «Matériaux d'électrodes pour accumulateurs électrochimiques plus performants», mars 1998.

– Anne DE GUIBERT : «Stockage électrochimique de l'énergie», mars 1998.

– Jean-Claude DUBOIS : «La pile à combustible et la voiture électrique», janvier 1999.

• Les articles généraux sur l'électrode d'hydroxyde de nickel :

– James McBREEN : «The Nickel Oxide Electrode», dans "Modern aspects of electrochemistry" **21** 29-63 (1990), édité par R. E. White, J. O. M. Bockris et B. E. Conway, Plenum Press, New York and London.

– Claude DELMAS, Christiane FAURE, Laurent GAUTIER, Liliane GUERLOU-DEMOURGUES & Aline ROUGIER : «The Nickel hydroxide electrode from the solid-state chemistry point of view», Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **354** 1545 (1996).