
EFFETS DU DODECYLSULFATE SUR LA PRECIPITATION D'HYDROXYDES DE NICKEL

Résumé

L'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ présente deux polymorphes : phase β (type brucite) décrite par l'empilement de feuillets selon l'axe \bar{c} , et phase α où les feuillets sont désorientés et séparés par des molécules d'eau et des anions. La présente étude porte sur les effets des paramètres physico-chimiques de synthèse sur la cristallinité et la morphologie de particules d'hydroxydes obtenues en présence d'une base forte (soude) et d'une base faible (ammoniac). L'emploi de sels de nickel "classiques" (nitrate, sulfate) est comparé à celui d'un tensioactif fonctionnalisé nickel, le didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$ ($\text{DS}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$).

Dans le cas base forte/sels classiques à 60°C, le contrôle du pH (entre 8 et 11,5) conduit soit à des plaquettes β (~200 nm) à pH=10, soit à des nanoparticules (~30 nm) agglomérées d'une phase β mal cristallisée à pH>10. Avec $\text{Ni}(\text{DS})_2$, une morphologie 2D est toujours obtenue : phase α contenant du DS interlamellaire à pH=9,5 et phase β à pH=10,5.

L'ammoniac NH_3 forme des complexes avec Ni^{2+} ce qui, couplé au dodécylsulfate, donne un solide intermédiaire violet original. Par chauffage, NH_3 est progressivement éliminé de ce composé via les transferts solution-atmosphère, amorçant ainsi la précipitation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. La cristallinité et la morphologie de l'hydroxyde sont liées aux conditions de formation et de décomplexation du solide intermédiaire. Les effets *template* du tensioactif sont remarquables, donnant des morphologies originales : bâtonnets microniques de phase α et nanocylindres (~300 nm) de phase β très bien cristallisés.

Certains hydroxydes sont testés comme matériau actif d'électrode de batteries alcalines. La conduction électronique semble être le facteur déterminant. Elle dépend du nombre de défauts, de la taille des cristallites, de la texture des particules secondaires résultant de leur agglomération et surtout de la qualité du contact additif conducteur/particules secondaires pour un acheminement optimal des électrons.

Mots clés : hydroxyde de nickel, dodécylsulfate, complexes avec l'ammoniac, morphologie, cristallinité, effet template, brucite, hydroxydes lamellaires

DODECYLSULFATE EFFECTS ON NICKEL HYDROXYDE SYNTHESIS

Abstract

Two polymorphic forms of the nickel hydroxide $\text{Ni}(\text{OH})_2$ exist. The brucite-like β phase consists of an ordered stacking of well-oriented $\text{Ni}(\text{OH})_2$ layers and the α one displays disorder as layers are randomly orientated and separated by water and anions. The aim of our work is to determine the influence of synthesis parameters on the crystal structure and the morphology of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtained with strong (soda) and weak (ammonia) base. A home-made nickel functionalized surfactant, nickel didodecylsulfate $\text{Ni}(\text{DS})_2$ ($\text{DS}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) is compared to usual nickel salts (nitrate and sulfate).

With soda at 60°C and classic salts, β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ platelets (~200 nm) are yielded for pH=10 and smaller and quite isotropic particles for pH=10.5. With $\text{Ni}(\text{DS})_2$, 2D morphology remains in the explored pH range (8-11.5) : a phase with interlamellar surfactant for pH=9.5 and β phase for pH=10.5.

Ammonia NH_3 forms complexes with Ni^{2+} , and by heating, NH_3 is progressively eliminated through a liquid-gas transfer. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ features are related to the conditions of both formation and decomplexation of an intermediate purple solid that only appears with $\text{Ni}(\text{DS})_2$. The template effects of the system nickel/surfactant/ammonia leads to original morphologies : micronic rods (α phase) and nano "stacks of pancakes" (well crystallized β phase).

Electrochemical tests of several hydroxides as the active material of positive electrode in alkaline rechargeable batteries shows that electronic conductivity is the key parameter. It not only depends on the intrinsic properties of the active material (fault number, crystallite size, texture of the particles resulting from the agglomeration of crystallites) but also on the efficiency of the aggregate coating with additives that ensure the electronic conductivity, like graphite.

Key words : nickel hydroxide, dodecylsulfate, complexes with ammonia, morphology, crystal structure, template, brucite, lamellar hydroxides

Laboratoire d'accueil : Centre Energétique et Procédés, laboratoire SCPI - Ecole des Mines de Paris
60 Bd Saint-Michel - F-75272 Paris Cedex 06

Thèse présentée par : COUDUN Corinne le 1^{er} mars 2006

Discipline : « Génie des Procédés » - Ecole des Mines de Paris
