



MINES PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Génie des Procédés"

présentée et soutenue publiquement par
Corinne COUDUN

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux

le 1^{er} mars 2006

Effets du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel

Directeur de thèse : Jean-François HOCHEPIED

Jury :

M ^{me} Liliane GUERLOU-DEMOURGUES	Rapporteur
M. Frédéric GRUY	Rapporteur
M ^{me} Aline ROUGIER	Examineur
M. Michel CURNIL	Examineur
M. Jean-Pierre JOLIVET	Examineur
M. Jean-François HOCHEPIED	Examineur

Remerciements

Je remercie Michel Cournil d'avoir accepté de présider ce jury de thèse, Liliane Guerlou-Demourgues et Frédéric Gruy d'en avoir été les rapporteurs, ainsi qu'Aline Rougier et Jean-Pierre Jolivet pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et leur contribution enrichissante tout au long de son déroulement.

Ce mémoire rend compte d'un travail qui n'aurait pas été possible sans la collaboration et le soutien de nombreuses personnes. En premier lieu, je tiens à remercier Jean-François Hoche pied qui m'a dirigée dans ce sujet très riche qui explore l'hydroxyde de nickel sous un nouvel angle. J'adresse également mes remerciements à Jérôme Gosset, directeur du centre CEP, qui en prolongeant ma présence au laboratoire m'a permis de participer à une étude contractuelle intéressante tout en finissant la rédaction de ma thèse dans de bonnes conditions.

Un grand merci à Liliane Guerlou-Demourgues qui déjà en école d'ingénieur m'avait sensibilisée aux matériaux pour électrode et qui m'a accueillie à plusieurs reprises dans le laboratoire Ionique du Solide ICMCB-ENSCP, où j'ai pu caractériser le comportement électrochimique d'électrodes élaborées à partir des hydroxydes synthétisés durant ma thèse.

Ma gratitude va également à Ana-Paula Almeida de Oliveira pour son aide pratique, son écoute et sa bonne humeur, et à Alain Gaunand pour les discussions intéressantes que nous avons eues, notamment dans l'approche génie des procédés de certains résultats. J'ai pu également bénéficier de l'expérience de Philippe Carlach, dont les travaux de thèse portaient sur les synthèses en solution ammoniacale, et de Valérie Laine pour qui la diffraction des rayons X des alcanes n'a plus de secret. Merci également à Patrick Ruhemann qui plus d'une fois m'a sorti de mauvais pas informatiques.

Toutes les études par microscopie électronique ont été réalisées au centre des Matériaux d'Evry. Je tiens à remercier François Grillon pour sa patience et son application à observer des hydroxydes particulièrement capricieux sous le faisceau du microscope électronique à balayage. Un grand merci à Loïc Nazé pour sa disponibilité et pour la gentillesse avec laquelle il a mis à notre disposition le microscope électronique en transmission.

J'ai pris beaucoup de plaisir à collaborer avec Erika Canavin et Etienne Amblard au cours de leur stage BTS. De leur travail appliqué et soigné sont sortis les cylindres (ou *bouchons* dans le jargon *SCPI*) d'hydroxydes de nickel ainsi que les roses d'hydroxyde de cobalt qui ornent un des chapitres expérimentaux.

I. INTRODUCTION	13
A. Cristallisation et précipitation	14
1. Généralités [1-4]	14
a) Solubilité et sursaturation	15
b) Nucléation	16
c) Croissance	22
d) Attachement orienté	25
e) Mûrissement d'Ostwald	27
f) Polymorphisme	28
2. Contrôle de morphologie	29
a) Modification des conditions de précipitation	30
b) Utilisation d'un gabarit ou effet "template"	34
3. Synthèse en voie aqueuse	38
a) Le solvant eau [40]	38
b) Complexes avec les cations métalliques	40
c) Condensation et Précipitation	45
B. Hydroxyde de nickel Ni(OH)₂	47
1. Variétés polymorphiques de Ni(OH) ₂	47
a) Phase β-Ni(OH) ₂	47
b) Phase turbostratique α	50
c) Autres phases	52
2. Morphologies	54
3. Synthèse de l'hydroxyde de nickel	57
4. Hydroxydes doubles lamellaires LDH	59
5. Tensioactif fonctionnalisé nickel Ni(DS) ₂	63
a) Généralités [86, 87, 88]	63
b) Dodécylsulfate de sodium SDS	66
c) Didodécylsulfate de nickel Ni(DS) ₂	68
C. Bibliographie	72
II. SYSTEME BASE FORTE	81
A. Solubilité de l'hydroxyde de nickel	82
B. Mode opératoire	85
C. Précipitation de Ni(OH)₂ à 25°C	87
1. A partir de nitrate de nickel(II) Ni(NO ₃) ₂	87
2. A partir de sulfate de nickel(II) NiSO ₄	89
a) Cristallinité	89
b) Morphologie	92
3. A partir de didodécylsulfate de nickel Ni(DS) ₂	93
4. Conclusions	96

D. Précipitation de Ni(OH)₂ à 60°C	98
1. A partir de nitrate et de sulfate de nickel	98
a) Cristallinité	98
b) Morphologies	103
c) Surface spécifique et porosité	107
2. A partir de didodécylsulfate de nickel Ni(DS) ₂	112
a) Cristallinité	112
b) Morphologie	116
c) Surface spécifique et porosité	118
3. Calcination en oxyde NiO	120
4. Discussions	123
a) Forme d'équilibre et effets de surface	123
b) Effets cinétiques	125
c) Effet de fonctionnalisation	128
E. Conclusions	133
F. Bibliographie	135
III. SYSTÈME BASE FAIBLE COMPLEXANTE	139
A. Synthèses homogènes	140
B. Complexation en présence d'ammoniac	141
C. Synthèses d'hydroxydes de nickel(II)	144
1. Mode opératoire	144
2. A partir de nitrate et de sulfate de nickel(II)	146
a) Cristallinité	147
b) Morphologie	148
3. A partir de didodécylsulfate de nickel	149
a) Synthèse de référence	151
b) Effets de concentration	163
c) Effet de température	174
4. Discussions	178
5. Conclusions	185
D. Synthèses d'hydroxydes de cobalt et d'hydroxydes de nickel dopés au cobalt	186
1. Hydroxyde de cobalt à partir de nitrate de cobalt	187
a) Cristallinité	187
b) Morphologie	189
2. Hydroxyde de cobalt à partir de didodécylsulfate de cobalt Co(DS) ₂	190
a) Cristallinité	190
b) Morphologie	193
3. Hydroxyde de nickel dopé au cobalt	195
a) Cristallinité	195
b) Morphologie	198
c) Conclusion	200
4. Conclusions	201
E. Conclusion	202

F. Bibliographie	203
IV. ELECTROCHIMIE : APPLICATION AUX ELECTRODES A BASE DE NICKEL	207
A. Un peu d'histoire	208
B. Propriétés électrochimiques de l'hydroxyde de nickel	211
1. Diagramme de Bode	211
2. Discussion	213
C. Cyclage électrochimique	215
1. Conditions expérimentales	215
a) Élaboration des électrodes	215
b) Principe des cyclages	216
2. Résultats	218
a) Hydroxydes de nickel synthétisés avec NaOH	218
b) Hydroxydes de nickel par décomplexation de NH_3	226
3. Conclusion	232
D. Bibliographie	233
V. ANNEXES	239
A. Annexe Surface des (hydr)oxydes	241
1. Caractéristiques globales	242
2. Propriétés selon la nature de la surface	244
a) Modèle de Complexation Multisite MUSIC	244
b) Application à l'hydroxyde de nickel	245
3. Bibliographie	248
B. Annexe Diffraction des rayons X – DRX	249
1. Les rayons X [1]	250
2. Solide cristallin	250
3. Interactions solide cristallin – RX	251
a) Effets de contraintes	253
b) Effets de taille	254
c) Effets de défauts d'empilement	255
4. Cas des hydroxydes de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$	256
a) Polymorphes α et β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$	256
b) Défauts d'empilement et interstratification	257
c) Conditions expérimentales	259
d) Diagrammes de Williamson-Hall	260
5. Cas du didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$	264
6. Bibliographie	266
C. Annexe Spectroscopie Infrarouge	268
1. Spectroscopie optique [1, 2]	269
2. Molécules polyatomiques et spectroscopie IR	270
3. Exploitation des spectres	271
a) Spectre infrarouge des hydroxydes de nickel	271

b)	Spectre infrarouge des tensioactifs _____	277
c)	Complexes métal-ammines _____	279
4.	Bibliographie _____	280
D.	Annexe Hydrodynamique du réacteur _____	282
1.	Caractéristiques du réacteur _____	283
2.	Macromélange et micromélange _____	285
3.	Equations du modèle d'alimentation ségrégée [5] _____	287
4.	Bibliographie _____	288
E.	Annexe Texture des solides _____	290
1.	Surface et porosité des poudres _____	291
2.	Principe _____	292
3.	Calcul de surface spécifique _____	293
4.	Porosité, taille et distribution de pores _____	294
5.	Expérimentalement _____	296
6.	Bibliographie _____	297
F.	Annexe Produits par décomplexation de l'ammoniac _____	298
G.	Annexe cyclages des électrodes à base d'hydroxyde de nickel _____	318

Contexte et motivations de l'étude

Malgré la relative abondance du nickel à l'intérieur du globe et dans la croûte terrestre, les minerais de nickel (sulfures, oxydes et silicates) exploitables dans des conditions économiques convenables sont localisés dans quelques régions seulement. Utilisé jusque là sous forme d'alliage, le nickel n'est isolé qu'en 1751 par le chimiste suédois Axel Fredrik Cronstedt. Au XIX^e siècle, il est extrait industriellement d'abord en Norvège, puis en Nouvelle Calédonie et à la fin du siècle le Canada devient et reste le premier producteur mondial de nickel.

Le nickel est un élément de transition qui peut former des composés dans lesquels il a la valence 0, 2, 3 ou 4. Son utilisation a permis la réalisation de techniques de pointe et de performances élevées dans des domaines aussi divers que les industries aérospatiale, nucléaire, chimique et pétrochimique. Sous forme métallique Ni⁰, il sert à l'état massif dans l'électronique, pour les pièces de monnaie et sous forme de revêtements électrolytiques (décoration et protection d'autres métaux). Les poudres de nickel entrent dans l'élaboration des accumulateurs alcalins, des piles à combustibles, d'aciers (inoxydables et réfractaires), d'alliages frittés et font office de catalyseurs. L'oxyde de nickel NiO (Ni^{+II}) est utilisé dans l'industrie de l'émaillage, de la poterie ainsi que pour ses propriétés catalytiques et électrochromiques. L'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ (Ni^{+II}) est principalement utilisé comme matériau actif de l'électrode positive des accumulateurs alcalins et à base d'hydrure métallique. Le développement rapide des équipements électroniques portables (téléphones, ordinateurs, caméras, jeux) au cours de la dernière décennie a suscité une très forte demande en nouveaux systèmes électroniques rechargeables à haute densité d'énergie. Parmi les accumulateurs les plus répandus (plomb, Ni-Cd, Ni-hydrure métallique, lithium), ceux de nouvelle génération de type Ni-hydrure métallique et au lithium offrent les plus grandes énergies massiques et volumiques. Les enjeux d'aujourd'hui sont donc l'amélioration de la puissance, de la fiabilité et du prix des systèmes existants via des modifications mineures des matériaux et des procédés. De plus, la maîtrise des caractéristiques de l'hydroxyde de nickel peut également permettre d'ajuster celles de l'oxyde de nickel NiO dont il peut être le précurseur. De ce fait, l'hydroxyde de nickel fait l'objet de nombreuses études, avec pour objectif une meilleure compréhension des mécanismes de synthèse et une maîtrise plus accrue des caractéristiques du solide formé.

Ainsi, une bonne compréhension des mécanismes de formation de l'hydroxyde de nickel est essentielle pour contrôler la cristallinité, la morphologie et la texture (surface spécifique, porosité) dont dépendent les performances du produit final. La précipitation peut être définie comme l'apparition de solide, au sein d'une phase liquide, dans des conditions de fort écart à l'équilibre solide-liquide. La précipitation met en jeu un ensemble de processus comme la nucléation, la croissance, l'agglomération et les phénomènes de mûrissement. Les paramètres opératoires qui influent sur la qualité du solide sont de nature physico-chimique (température, pH, nature et concentration des réactifs, additif) et de nature hydrodynamique (mise en contact des réactifs, macro et micromélange).

La précipitation de l'hydroxyde de nickel consiste à faire réagir un sel de nickel(II) avec une base forte ou une base permettant une libération lente et homogène d'un des réactifs. L'originalité de notre travail est de remplacer les sels de nickel couramment utilisés (nitrate, sulfate) par des micelles directes de tensioactifs anioniques, le dodécylsulfate $C_{12}H_{25}SO_4^-$, où le contre-ion est le cation métallique Ni^{2+} . Jusque-là rarement utilisés, ces précurseurs sont faciles à produire, peu onéreux et présentent les commodités d'usage propres aux solutions aqueuses. De plus, leur propriété d'auto-assemblage en solution est largement employée dans le contrôle de morphologie, plus particulièrement dans le vaste domaine, en plein essor, des nanosciences. En effet, la taille, la distribution de taille et la morphologie des nanoparticules sont les paramètres essentiels qui déterminent leurs propriétés physiques et leur comportement. Pouvoir contrôler précisément ces paramètres en cours de croissance est donc un objectif très important qui suscite beaucoup d'efforts de recherche. Les défis scientifiques des nanosciences sont la compréhension et l'exploitation des nano-objets individuels, l'élaboration de nouveaux nano-objets fonctionnels, l'assemblage et l'intégration de ceux-ci dans des systèmes. Celui, de taille, des nanotechnologies est une production à grande échelle et peu coûteuse.

Tous ces avantages nous motivent pour étudier l'apport de la fonctionnalisation de tensioactif par du nickel, depuis les mécanismes de cristallisation jusqu'à la conception de procédés en vue d'applications industrielles. Notre objectif est donc d'identifier l'influence de certains paramètres (mode de mise en présence des réactifs, température, pH, présence d'additif) sur la nature, la stabilité et la morphologie des précipités.

Le présent mémoire s'articule autour de trois axes, avec comme toile de fond la comparaison entre sels classiques et tensioactif fonctionnalisé :

- une première étude est menée en présence d'une base forte (NaOH), où les effets du mode de mélange des réactifs, de la nature du sel et du pH sont étudiés pour deux températures de synthèse à savoir 25°C et 60°C et sont présentés dans le chapitre II- *Système Base Forte*
- le chapitre III – *Système Base Faible Complexante* est consacré à une voie de synthèse en deux étapes : complexation puis décomplexation. Un ajout d'ammoniac dans des solutions de sels de nickel forme des complexes, puis la déstabilisation de ces complexes par chauffage et évaporation de l'ammoniac entraîne la précipitation d'hydroxyde de nickel. Les paramètres de synthèse étudiés sont les concentrations en réactifs ainsi que les températures des deux étapes de synthèse.
- le chapitre IV est dédié à l'*application électrochimique* de l'hydroxyde de nickel et compare le comportement d'électrodes à base d'hydroxydes de nickel, synthétisés au laboratoire en systèmes base forte et base faible complexante et présentant des différences notables en terme de cristallinité, de morphologie et de texture.

Le premier chapitre pose les bases bibliographiques permettant d'appréhender les résultats présentés dans ces trois chapitres ainsi que les phénomènes régissant la structure cristalline, la taille des particules primaires et leur organisation en édifices secondaires éventuels. Sont exposés, dans un premier temps, les différents mécanismes de nucléation et de croissance des particules ainsi que leur évolution secondaire par attachement ou mûrissement. Nous présentons également différentes approches utilisées dans le contrôle de morphologie et basées notamment sur les auto-assemblages de la matière molle et leur effet *template*. Puis, nous exposons les principales caractéristiques des synthèses en voie aqueuse et en présence de cations métalliques de transition. La dernière partie de l'introduction décrit l'hydroxyde de nickel, depuis les caractéristiques structurales jusqu'aux différentes voies de synthèse, et notre précurseur original à savoir le didodécylsulfate de nickel $Ni(C_{12}H_{25}SO_4)_2$.

I. Introduction

I. INTRODUCTION	13
A. Cristallisation et précipitation	14
1. Généralités [1-4]	14
a) Solubilité et sursaturation	15
b) Nucléation	16
c) Croissance	22
d) Attachement orienté	25
e) Mûrissement d'Ostwald	27
f) Polymorphisme	28
2. Contrôle de morphologie	29
a) Modification des conditions de précipitation	30
b) Utilisation d'un gabarit ou effet "template"	34
3. Synthèse en voie aqueuse	38
a) Le solvant eau [40]	38
b) Complexes avec les cations métalliques	40
c) Condensation et Précipitation	45
B. Hydroxyde de nickel Ni(OH)₂	47
1. Variétés polymorphiques de Ni(OH) ₂	47
a) Phase β-Ni(OH) ₂	47
b) Phase turbostratique α	50
c) Autres phases	52
2. Morphologies	54
3. Synthèse de l'hydroxyde de nickel	57
4. Hydroxydes doubles lamellaires LDH	59
5. Tensioactif fonctionnalisé nickel Ni(DS) ₂	63
a) Généralités [86, 87, 88]	63
b) Dodécylsulfate de sodium SDS	66
c) Didodécylsulfate de nickel Ni(DS) ₂	68
C. Bibliographie	72

A. Cristallisation et précipitation

1. Généralités [1-4]

La cristallisation est la conversion d'une substance (sous forme gazeuse, liquide ou solide amorphe) à l'état solide cristallisé. En phase liquide, la formation du solide est provoquée par une *sursaturation* du soluté qui peut, par exemple, être obtenue par abaissement de la température (cas d'un changement physique de phase), par évaporation du solvant, par introduction d'un second solvant dans lequel le soluté est moins soluble, ou bien par cristallisation réactive ou précipitation.

Souvent, le terme de *cristallisation* est réservé à la formation de cristaux par un processus physique de changement de phase d'un produit. La *précipitation* est un phénomène très rapide en raison d'une forte sursaturation. Elle est très souvent associée à une ou plusieurs réactions chimiques entre deux espèces solubles dans un solvant qui forment une phase solide peu soluble dans le solvant où se produit la réaction, via éventuellement la formation d'un précurseur. La réaction chimique peut avoir lieu soit par mélange des fluides contenant les réactifs, soit par génération *in situ* de réactifs appropriés, par exemple d'espèces basiques par hydrolyse de l'urée.

En solution, la précipitation et la coprécipitation d'ions sont depuis longtemps largement utilisées dans la plupart des techniques industrielles de fabrication de poudres fines (céramique, support de catalyseurs). La maîtrise accrue des procédés de cristallisation-précipitation permet la préparation de cristaux de taille maîtrisée et reproductible, souvent gouvernée par les sursaturations locales, moyennes et les temps de séjours du solide dans la solution.

L'apparition du solide se fait en deux étapes essentielles : la nucléation où les germes naissent et la croissance au cours de laquelle ils se développent. Les cristaux peuvent ensuite évoluer en suspension, que ce soit par agglomération, attachement orienté, brisure ou mûrissement d'Ostwald. Seuls les processus de croissance correspondent véritablement à une augmentation de matière solide.

a) Solubilité et sursaturation

La force motrice de la cristallisation, ou de la précipitation, est la différence de potentiel chimique entre la solution de départ (μ_L) où le soluté a l'activité a et la suspension à l'équilibre (μ^{eq}) où son activité est a^{eq} , ce qui peut être assimilé à une affinité chimique \mathcal{A} :

$$\mathcal{A} = \mu_L - \mu^{eq} = (\mu^0 + RT \ln a) - (\mu^0 + RT \ln a^{eq}) = RT \ln \left(\frac{a}{a^{eq}} \right)$$

Il est alors possible de définir la sursaturation par les quantités adimensionnelles que sont le rapport de sursaturation S (que nous privilégions dans la suite du texte) et le rapport de sursaturation relative σ :

$$S = \frac{a}{a^{eq}}$$

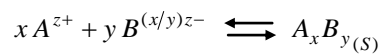
$$\sigma = \frac{\Delta a}{a^{eq}} = S - 1$$

La sursaturation absolue Δc , communément utilisée dans l'industrie, représente l'écart entre l'activité réelle instantanée a d'un soluté partiellement soluble et sa solubilité a^{eq} (activité à l'équilibre avec le solide) à la température considérée :

$$\Delta c = a - a^{eq}$$

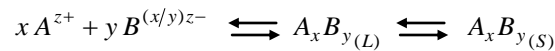
Il y a passage à l'état solide lorsque S est supérieur à 1 ($\Delta c > 0$), sinon il y a redissolution. Un faible rapport de sursaturation ($1 < S < 10$) conduit généralement à la formation de cristaux micrométriques à millimétriques (cristallisation) en raison d'une faible nucléation et d'une croissance importante et longue. Dans le cas d'un fort rapport de sursaturation ($S > 10^3$), il y a précipitation en raison d'une forte nucléation (bouffée de nuclei ou *burst*) suivie d'une croissance comparativement plus faible et souvent accompagnée d'agglomération.

Dans le cas d'une précipitation faisant intervenir les espèces ioniques A^{z+} et $B^{(x/y)z-}$ en solution, la sursaturation est décrite comme suit, avec $K_{S,eq}$ le produit de solubilité du solide :



$$S = \frac{(a_A)^x (a_B)^y}{K_{S,eq}}$$

S'il se forme un précurseur en solution et que cette étape n'est pas limitante, nous obtenons, avec $K_{S0,eq}$ le produit de solubilité du solide en équilibre avec le précurseur neutre :



$$S = \frac{a_{A_x B_y (L)}}{a_{A_x B_y (L)}^{eq}} = \frac{a_{A_x B_y (L)}}{K_{S0,eq}}$$

Très souvent, le rapport des concentrations est utilisé au lieu du rapport des activités. La sursaturation est déterminée par les flux de matière liés aux phénomènes de mélange au sein du réacteur (modifications des concentrations), mais également par les cinétiques de cristallisation (nucléation, croissance) qui consomment les espèces réactives en solution.

b) Nucléation

Pour que le solide apparaisse, la création de nuclei qui constituent les embryons des futurs cristaux, est nécessaire. Ces nuclei naissent soit à partir d'une solution exempte de solide de même nature (nucléation primaire), soit à partir d'une suspension contenant déjà des cristaux de la phase qui précipite (nucléation secondaire). La nucléation primaire peut être purement homogène (apparition spontanée d'un cristal dans une solution ultra-pure sursaturée), ou bien hétérogène (apparition catalysée par une impureté, sur les parois du réacteur ou sur l'agitateur). La nucléation secondaire peut, quant à elle, être qualifiée de vraie dans le cas où les nuclei apparaissent en surface de particules préexistantes de même nature, avant de la quitter. La nucléation secondaire apparente résulte de l'attrition des particules (fluide, chocs) suivie du détachement de fractions du solide.

Nucléation primaire (sans contribution du précipité)	homogène : spontanée au sein du liquide hétérogène : à la surface des parois ou de corps étrangers
Nucléation secondaire (contribution du précipité)	vraie : sur les particules préexistantes apparente : brisure

En raison de la faible taille des embryons et de leur structure mal connue, la nucléation est un processus difficile à caractériser et à modéliser.

(I) Nucléation primaire homogène

La plupart des modèles relatifs à la *nucléation primaire homogène* ont été conçus pour décrire la nucléation d'une phase liquide à partir d'une phase vapeur sursaturée. Ils ont ensuite été adaptés, avec peu de modifications, au cas de la nucléation d'une phase solide à partir d'une phase liquide sursaturée.

La théorie dite "classique" repose sur le modèle proposé initialement par Volmer (1926), à partir des théorie de la capillarité de Gibbs, pour exprimer l'enthalpie libre des embryons [5]. Les monomères A en solution forment des agrégats (dimère, trimères) jusqu'à atteindre la taille de nuclei cristallins et cela d'autant plus facilement que la sursaturation S est élevée. Former un nucleus implique créer un volume et une surface. La solution apporte l'énergie de volume par la sursaturation, mais le nucleus offre une certaine résistance en tendant à diminuer son énergie de surface. Ainsi, la nucléation est d'autant plus facile que la tension interfaciale est faible. Pour un nucleus composé de i monomères, l'enthalpie libre de Gibbs de germination ΔG s'écrit comme la somme de l'enthalpie de formation du solide et de l'enthalpie de formation d'une interface solide-liquide* :

$$\Delta G = -ikT \ln S + \sum_j S_j \gamma_j$$

où k est la constante de Boltzmann (J.K^{-1}), T la température (K), la sommation est faite sur toutes les faces d'aire S_j (m^2) et de tension de surface γ_j (J.m^{-2}).

Plaçons-nous dans l'hypothèse d'embryons sphériques de rayon r , constitués de i monomères de volume V et de tension de surface γ uniforme.

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3V} kT \ln S + 4\pi r^2 \gamma = -ikT \ln S + (36\pi V^2)^{1/3} i^{2/3} \gamma$$

Le terme de volume de la variation d'enthalpie libre ΔG décroît en r^3 lorsque le rayon du germe sphérique r augmente, alors que le terme de surface croît en r^2 . Cette somme passe par un maximum ΔG^* (positif lorsque S est positif) : il y a donc un seuil d'activation à franchir (fig. I-1). On obtient donc les valeurs critiques :

$$r^* = \frac{2V\gamma}{kT \ln S} \quad \text{et} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi V^2 \gamma^3}{3(kT \ln S)^2}$$

* Notation abusive car ΔG est une grandeur macroscopique, appliquée à un nucleus dans le modèle.

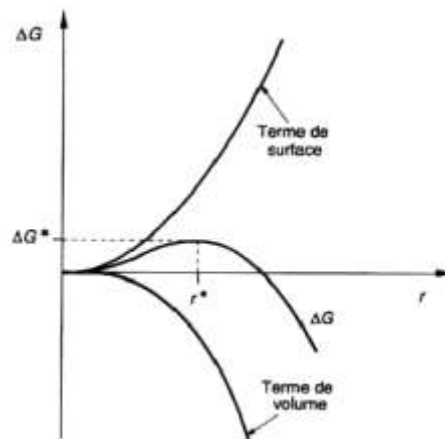


Figure I-1 Energie libre de nucléation homogène en fonction du rayon de l'embryon [4].

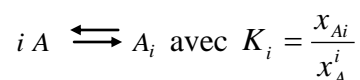
D'après ce modèle, la nucléation primaire donne naissance à des nuclei dont la taille r^* , dite taille critique, dépend de la sursaturation. A cette taille critique, le nucleus est en équilibre instable : il croît ou se dissout selon qu'on lui ajoute ou qu'on lui retire une molécule. Plus l'enthalpie critique de nucléation homogène ΔG^* est importante, plus la formation d'un nucleus critique est difficile. La nucléation est donc d'autant plus facile que la sursaturation est élevée et la tension interfaciale faible.

La nucléation peut également être décrite par l'association progressive des monomères, puis des embryons formés. Cournil et Gohar [6] considèrent l'évolution de l'enthalpie libre $G(M)$ d'un système fermé défini par le solvant, les monomères et l'ensemble d'une population d'embryons A_i ($2 \leq i \leq M$) en équilibre les uns avec les autres :

$$G = n_A \mu_A + \sum_{i=2}^M n_{A_i} \mu_{A_i} + n_{sol} \mu_{sol}$$

avec M le degré maximum d'association, n_A , n_{A_i} , n_{sol} le nombre de moles de monomères, d'embryons A_i et de solvant, μ_A , μ_{A_i} , μ_{sol} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) les potentiels chimiques des monomères, des embryons A_i et du solvant.

Les fractions molaires des différents embryons sont fixées par les relations d'équilibre des A_i :



En tenant compte de la condition d'équilibre et de la conservation du nombre total de monomères A :

$$\mu_{Ai} = i\mu_A$$

$$n_{A_{tot}} = \sum_{i=1}^M i n_{Ai}$$

et en exprimant comme dans le modèle classique $\mu_{Ai}^{\circ} = i\mu_{AS}^{\circ} + \gamma S_i$, les expressions de G et K_i deviennent, avec x_S la fraction molaire de A à saturation (équilibre) :

$$G = n_{A_{tot}}\mu_A + n_{sol}\mu_{sol} = n_{A_{tot}}(\mu_A^0 + RT \ln x_A) + n_{sol}(\mu_{sol}^0 + RT \ln x_{sol})$$

$$K_i = \exp\left(\frac{i\mu_A^0 - \mu_{Ai}^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{i\mu_A^0 - i\mu_{AS}^0 - \gamma S_i}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{i\Delta G^0 + \gamma S_i}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{iRT \ln(x_S) + \gamma S_i}{RT}\right)$$

En notant $S = x_A/x_S$ le rapport de sursaturation, nous obtenons l'expression des x_{Ai} :

$$x_{Ai} = x_A^i K_i = \exp\left(-\frac{i \ln(S) + \gamma S_i}{RT}\right)$$

Comme :

$$x_{sol} = 1 - \sum_{i=1}^M x_{Ai}$$

Alors

$$G = n_{A_{tot}}\mu_A^0 + n_{sol}\mu_{sol}^0 + RT\left(n_{A_{tot}} \ln x_A + n_{sol} \ln\left(1 - \sum_{i=1}^M x_{Ai}\right)\right)$$

La fraction molaire x_A est déterminée par la résolution d'un polynôme en x_A basé sur la conservation totale de l'espèce A et l'expression de la fraction x_{Ai} . En supposant que l'équilibre est réalisé à toutes les étapes de l'association, les x_{Ai} sont alors connus. On peut donc, à chaque étape, déterminer l'enthalpie libre de la solution en fonction de la taille M des plus grands monomères. D'après ce modèle des solutions associées, la fonction $G(M)$ décroît avec M (le degré maximal d'association) et présente un plateau, d'autant plus long que la sursaturation S est faible, avec un point d'inflexion (fig. I-2a). A la différence du modèle classique décrit précédemment, il n'existe pas de barrière énergétique mais la formation d'embryons est spontanée au sens thermodynamique du terme, quelle que soit la valeur de M.

Cependant, la force motrice de formation des embryons, $-\frac{dG(M)}{dM}$, est minimale au point d'inflexion (fig. I-2b). Au cours de l'association, elle décroît tant que M n'a pas atteint la valeur critique M^* , puis recommence à augmenter au delà de cette valeur. L'étape de formation du nucleus métastable est en quelque sorte un goulot d'étranglement, ce qui se traduit par des périodes d'induction plus ou moins longues.

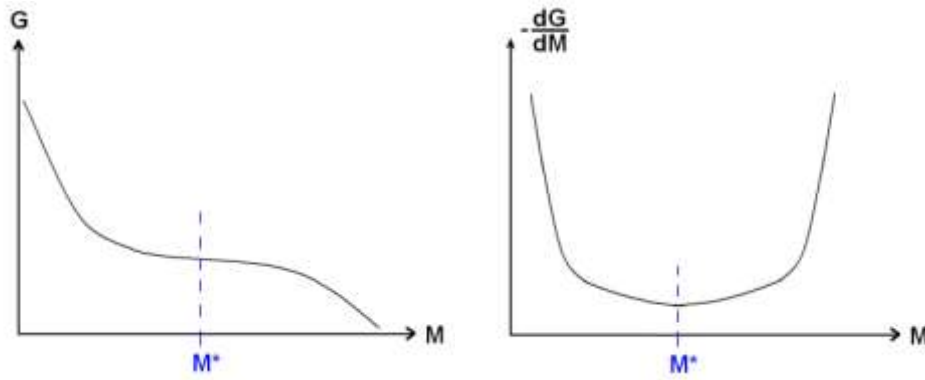


Figure I-2 Variation de l'enthalpie libre $G(M)$ et de $dG(M)/dM$ en fonction du degré maximal d'association M .

La vitesse de nucléation primaire est généralement considérée comme la vitesse de formation des amas de taille critique, par unité de volume de la solution :

$$J_N = J_{N_{\max}} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) = A_{\text{hom}} \exp\left(\frac{-B_{\text{hom}}}{(\ln S)^2}\right)$$

avec $J_{N_{\max}}$ la vitesse maximale possible de nucléation ($\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$), k la constante de Boltzmann ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température (K) et ΔG^* l'enthalpie critique de nucléation homogène (J). Le terme ΔG^* varie en γ^3/T^2 . Si l'on applique la corrélation établie par Mersmann [2] à partir de données expérimentales, où γ est proportionnelle à T , alors le paramètre B_{hom} ne dépend pas de la température. Les ordres de grandeurs pour les paramètres A et B sont : $A_{\text{hom}} \approx 10^{33} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ et $5 \leq B_{\text{hom}} \leq 200$ [7].

(2) Nucléation primaire hétérogène

Dès que la solution contient des impuretés, la nucléation *primaire* procède plutôt par un mécanisme *hétérogène* qui requiert généralement une sursaturation plus faible qu'un mécanisme homogène. L'énergie libre de formation *hétérogène* d'un nucleus de taille critique est liée à celle de nucléation *primaire homogène* par un terme correctif fonction de l'angle de contact formé avec l'impureté (fig. I-3) :

$$\Delta G_{\text{hétérogène}} = \Delta G_{\text{homogène}} \frac{1}{4} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)$$

La nucléation primaire *hétérogène* est difficile à contrôler puisqu'elle dépend de la concentration et de la nature des impuretés. Elle est souvent majoritaire dans les réacteurs industriels, puisqu'il reste un très grand nombre d'impuretés (10^{13} à 10^{23} m^{-3}) dans les liquides

dits purs [7]. C'est pourquoi l'ensemencement, c'est-à-dire l'ajout de particules précipitées, est souvent pratiqué pour contrôler la nucléation primaire.

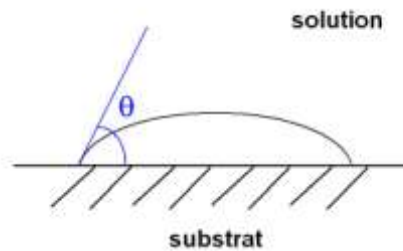


Figure I-3 Nucléation primaire hétérogène et angle de contact θ .

L'épitaxie est un cas particulier de nucléation hétérogène où les nuclei apparaissent à la surface du substrat ("organisé") et se développent par rapport à celui-ci avec une orientation particulière. L'épitaxie est donc une nucléation hétérogène suivie d'une croissance qui implique une orientation mutuelle entre des cristaux de nature différente. Les cristaux sont en parfaite orientation avec le cristal support : ils ont un seul type de face en contact avec le substrat et sont parfaitement orientés les uns par rapport aux autres.

(3) Nucléation secondaire

La nucléation *secondaire apparente* est nommée ainsi du fait qu'il n'y a pas réellement de nouveaux nuclei formés. Il y a simplement détachement d'une fraction des cristaux ou particules existant en solution soit à partir d'une particule polycristalline relativement fragile, soit par macroabrasion des coins ou des arêtes des particules par une forte agitation.

Lors de la précipitation, la nucléation *secondaire vraie* est plus probable car, pour des particules de quelques microns, les phénomènes de cisaillement, d'attrition, ou de brisure sont pratiquement impossibles, compte tenu de l'hydrodynamique des réacteurs usuels. La formation de nuclei par voie *secondaire vraie* peut se faire : par détachement de dendrites, par structuration du solvant au voisinage d'une particule (la phase liquide y serait plus structurée provoquant une diminution de la solubilité du précurseur), ou bien par structuration des précurseurs au voisinage d'une particule (l'organisation des précurseurs dans la couche limite facilite leur agrégation en nouveaux nuclei). En pratique, lors de la précipitation de solides en forte sursaturation, l'impact de la nucléation *secondaire* est très limité. Ce phénomène n'est donc généralement pas pris en compte.

c) Croissance

Lorsqu'un nucleus est formé, il se met à croître tant que la solution est sursaturée. Les mécanismes de croissance cristalline sont complexes. Plusieurs théories ont été proposées : nucléation de surface, dislocation de surface. La situation se complique également pour les précipitations, la nature des ions ou molécules venant s'intégrer dans le réseau cristallin étant souvent inconnue. Une modélisation complète nécessiterait une analyse de tous les faciès de croissance et la définition d'une loi par faciès. La présence d'impuretés peut également jouer un rôle inhibiteur ou accélérateur (cas plus rare) important. La croissance peut être contrôlée soit par la diffusion du précurseur vers la surface, soit par une réaction de surface préalable à l'incorporation (désolvation, orientation par rapport à la structure cristalline, adsorption).

(I) *Formes d'équilibre et de croissance*

La forme d'*équilibre* dépend de facteurs thermodynamiques et correspond à la minimisation de l'énergie de surface. D'après le théorème de Wulff [8], il existe un point à la distance h_i (perpendiculaire) de chaque surface A_i , de tension de surface γ_i , respectant les conditions :

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = cste$$

Les faces possédant la plus faible tension interfaciale sont les plus développées. La sursaturation peut influencer sur la taille de la particule finale, mais pas sur sa forme d'équilibre.

Au contraire, la forme de *croissance* du cristal dépend de facteurs cinétiques et ne comporte que les faces dont la cinétique de croissance est la plus lente. Les caractéristiques de chaque face sont reliées à la structure interne du solide (cristallisé). En effet, les faces ont des orientations différentes par rapport au réseau cristallin et les structures superficielles ainsi que les liaisons qu'elles contiennent sont différentes. Le modèle "*Periodic Bond Chain*" relie la structure interne à la forme externe du solide en identifiant les chaînes de liaisons fortes (PBC) dans les cristaux. Elle permet de classer les faces en trois groupes : les faces planes ($F=flat$) qui contiennent au moins deux chaînes de liaisons fortes non colinéaires ($PBC \geq 2$), les faces en gradin ($S=stepped\ faces$) où $PBC=1$ et enfin les faces en crans ($K=kinked$) où $PBC=0$. Les faces F sont pauvres en sites de croissance, alors que les faces S et K croissent plus vite par incorporation directe de monomères. Ainsi le cristal est limité par des faces planes, les faces rugueuses disparaissant très rapidement (figure I-4). Les faces planes peuvent

croître par extension latérale de couches, soit par un mécanisme de croissance par germination bidimensionnelle (Fa), soit de croissance par dislocation et la face exhibe une spirale de croissance (Fb).

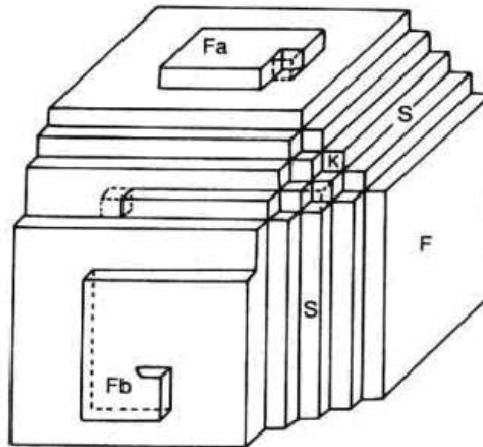


Figure I-4 Représentation d'un cristal exhibant des faces planes (F), en escalier (S) et en crans (K). Les faces F croissent soit par germination bidimensionnelle (Fa) soit par dislocation (Fb) [4].

(2) Croissance par germination bidimensionnelle

Lorsqu'une surface est parfaitement plane, il n'y a pas de point d'ancrage facilitant la fixation des molécules de soluté. Il faut que ces dernières, après avoir migré vers la surface, se rencontrent et coalescent pour former un nucleus bidimensionnel en surface. Par analogie avec l'approche classique de la nucléation *primaire homogène*, l'énergie libre de germination 2D se compose d'un terme de création de surface et de longueur. Par exemple, pour un germe circulaire composé de n molécules de surface s (m²) et d'énergie de lisière λ (J.m⁻¹) :

$$\Delta G_{2D} = -nkT \ln S + 2(\pi ns)^{1/2} \lambda$$

Pour qu'il y ait création d'un germe 2D, l'énergie apportée par la sursaturation doit surmonter l'énergie de lisière due à la création du contour du germe. La vitesse de germination 2D nécessite donc une sursaturation critique S* et augmente rapidement au-delà de cette valeur. La germination 2D est d'autant plus favorisée que la saturation est forte et que l'énergie de lisière λ est faible (par exemple en présence d'un bon solvant mieux adsorbé sur les surfaces et les gradins).

La création de cette marche en surface fournit les sites d'incorporation d'unité de croissance. L'addition de nouvelles unités fait décroître l'enthalpie libre et les germes 2D s'étalent en surface (configuration Fa fig. I-4). La vitesse de croissance d'une face dépend de la fréquence de création des nuclei 2D et de la vitesse d'étalement. Si l'étape limitante est la formation d'un nucleus en surface et que l'incorporation des unités de croissance est beaucoup plus rapide, chaque germe recouvre entièrement la surface avant l'apparition du suivant. C'est le mécanisme de germination mononucléaire. Inversement, plusieurs nuclei peuvent se développer simultanément sur une même face, ce qui correspond à un mécanisme de germination polynucléaire.

(3) *Croissance par spirale*

Les points d'émergence en surface de dislocations vis présentent des sites préférentiels où les molécules peuvent se fixer. La croissance a lieu autour de l'axe de dislocation en formant une spirale dans le cas le plus simple, ou une structure complexe due à l'interaction de plusieurs spirales. La théorie BCF (Burton, Cabrera, Frank) fut la première à rendre compte de ce type de mécanisme de croissance, extrêmement complexe car résultant de nombreux processus élémentaires (diffusions volumique et superficielle, désolvatation, adsorption, échanges moléculaires). C'est pour cela que le mécanisme est souvent limité aux cas où la vitesse de croissance de la face ne dépend que d'un seul mécanisme élémentaire supposé cinématiquement limitant.

(4) *Croissance en présence d'impuretés*

Comme dans le processus de nucléation, les impuretés jouent un rôle important, souvent inhibiteur de croissance en raison de phénomènes d'adsorption sur le cristal. Si l'énergie d'adsorption est faible, l'impureté quitte facilement la surface et la croissance est peu perturbée. Si l'énergie d'adsorption est forte, les sites de surface sont constamment pollués et l'intégration des unités de croissance est fortement ralentie. De très faibles teneurs en impuretés peuvent suffire à bloquer les sites de croissance (relativement peu nombreux) et ainsi diminuer significativement les vitesses de croissance. Par exemple, Lim [9] a observé un ralentissement de la croissance latérale de plaquettes d'hydroxyde de cobalt par l'adsorption d'ions sulfates.

Lorsque les impuretés sont des polyélectrolytes, des molécules à très longues chaînes ou des copolymères, la croissance est encore plus perturbée, car ces molécules ont une cinétique de désorption quasi nulle. Si leur taille est importante elles peuvent s'adsorber lentement, mais une fois fixée elles ne quittent jamais totalement la surface du cristal. Il y a dans ce cas un empoisonnement progressif au cours de la croissance.

d) Attachement orienté

Certains édifices résultent de l'agrégation de plus petites unités cristallines. Ce phénomène peut être aléatoire, mais également décrit par des mécanismes d'*alignement* ou d'*attachement orienté* (fig. I-5). Des particules adjacentes s'orientent de façon à partager une direction cristallographique commune pour donner un cristal plus grand. Le contour irrégulier dû à l'accolement de deux particules distinctes est ensuite lissé par une croissance contrôlée par la diffusion des réactifs à la surface. Les dislocations et les défauts plans sont souvent les conséquences d'un attachement orienté, traces de la zone de jonction de deux unités [10-12].

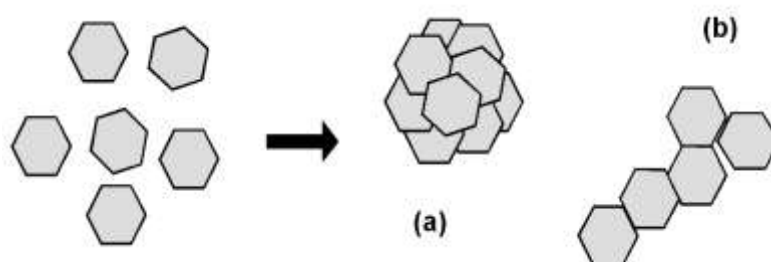


Figure I-5 Représentation 2D de croissance par agglomération aléatoire (a) et orientée (b).

Ce phénomène a été mis en évidence dans le cas de würtzite (ZnS), d'anatase (TiO_2), d'hématite (Fe_2O_3), de feroxyhyte (FeOOH) et d'hétérogénite (CoOOH) [10, 12]. Ce dernier cristallise sous la forme de plaquettes hexagonales de 700 nm de diamètre et de 20-25 nm d'épaisseur. Ces particules sont constituées de plus petits cristallites d'environ 3 nm (mesurés par microscopie électronique en transmission haute résolution) peu désorientés les uns par rapport aux autres [10]. Le vieillissement de particules de ZnS (würtzite, réseau hexagonal compact) en condition hydrothermale illustre également le phénomène d'attachement orienté [11]. La microscopie électronique en transmission haute résolution permet d'observer le contour très irrégulier d'une particule, mais également l'orientation des plans d'atomes (fig. I-6). La particule est subdivisée en différentes régions (A, B, C et D) séparées par des défauts

d'empilement (SF=*stacking fault*) ou des "twins" (T, rotation de 60° du réseau hexagonal). Cet agencement en mosaïque suggère que le cristal final résulte de l'agrégation orientée de plusieurs particules primaires d'un diamètre inférieur à 10 nm. La figure I-7 illustre la génération des microstructures SF et T par différents agencements de particules primaires dans le cas d'un attachement orienté. D'après des prélèvements faits au cours du temps, l'attachement orienté est prédominant dans les premières étapes de croissance. Le mûrissement d'Ostwald a lieu en même temps et devient prépondérant dans un second temps, gommant les rugosités des contours et favorisant la croissance de larges domaines cohérents. Il existe des modèles cinétiques pour l'attachement orienté, comme illustré également par cet article.

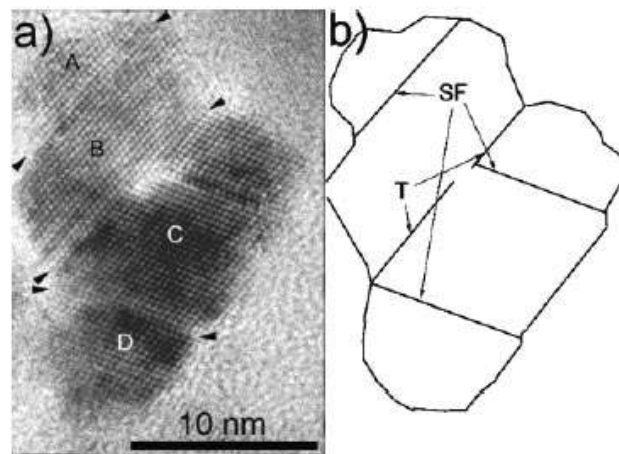


Figure I-6 a) Image haute résolution par microscopie électronique en transmission d'un cristal de ZnS complexe obtenu après 4h à 225°C ; les interfaces supposées entre des particules primaires sont marquées par des flèches. b) Schéma illustrant les contours et les défauts du cristal [11].

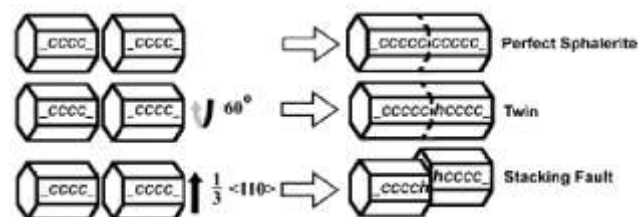


Figure I-7 Possibles structures résultant d'un attachement orienté de particules primaires sans défauts de ZnS (sphalerite). La première donne un cristal parfait. Le twin T est le résultat de la superposition avec une rotation de 60° de l'empilement hexagonal. Le défaut d'empilement est dû à un décalage de $1/3$ selon la direction $\langle 110 \rangle$ [11].

Ce phénomène explique également la synthèse de nanocristaux d'oxyde de manganèse MnO sous la forme de multipodes (hexapodes et pentapodes principalement) de 200 nm d'envergure [13]. Chaque multipode est monocristallin puisque leur figure de diffraction des électrons est en point (diffraction des électrons en aire sélectionnée SAED faite par microscopie électronique en transmission). Une croissance 1D pour MnO, de structure cristalline cubique, est plutôt inattendue. Mais le contour en zigzag des branches du multipode révèle qu'elles sont le résultat de l'attachement orienté de cubes, induit par une interaction dipôle-dipôle. Ces unités de croissance cubiques et individualisées ont été observées pour des temps de réaction plus courts, où certaines commençaient à "coalescer".

L'oxyde de titane TiO₂ (anatase) peut être converti en nanotubes de TiO₂ en milieu concentré en soude NaOH. Le mécanisme généralement proposé et mis en évidence par Ma *et al.* [14] à température ambiante, est la transformation de TiO₂ anatase en trititanate Na₂Ti₃O₇ lamellaire, dont les feuillets se scindent et s'enroulent sur eux-mêmes par exfoliation. Kukovecz *et al.* [15] ont traité directement ce composé trititanate (supposé intermédiaire) et n'ont pas observé la dernière étape d'enroulement dans leurs conditions expérimentales (130°C, 10 M NaOH, 72 h). En revanche, ils proposent un mécanisme d'attachement orienté dans la conversion de TiO₂ anatase en nanotubes de 10 nm de diamètre et de 90 nm de long. Leur observation, par microscopie électronique en transmission haute résolution, montre que des nanoboucles se forment en surface des particules d'anatase en début de réaction. Ces germes, présentant également une structure en spirale ou en oignon, sont de diamètre similaire aux nanotubes finaux mais beaucoup plus fins (10 nm). Mis bout à bout par attachement orientés, ces nanoboucles s'assemblent en tubes qui continuent de croître par l'apport d'unités de croissance TiO₆ provenant de la dissolution de l'anatase en milieu basique.

e) Mûrissement d'Ostwald

Lorsque la nucléation et la croissance d'une phase stable sont terminées, la solution peut contenir un grand nombre de cristaux de taille et de forme différentes. Le système n'est donc pas à l'équilibre puisque chaque particule ne satisfait pas aux conditions de minimum d'énergie de surface. La dépendance de la solubilité d'une particule vis à vis de sa taille est régie, dans le cas d'une sphère de rayon r , par la relation de Gibbs-Thomson-Freundlich qui peut être écrite sous la forme [16] :

$$\ln\left(\frac{c_r}{c^{eq}}\right) = \frac{2M\gamma}{RT\rho r}$$

avec c_r la concentration en solution, c^{eq} la concentration d'équilibre avec le solide de taille infinie, M la masse molaire du solide, ρ la masse volumique du solide, R la constante des gaz parfaits et T la température (K). Si l'on considère deux particules de rayons $r_1 < r_2$, on obtient $c_{r1} > c_{r2}$, ce qui revient à dire que la solubilité d'une petite particule est supérieure à celle d'une plus grande. La concentration réelle en solution $c_{réelle}$ est comprise entre ces deux valeurs $c_{r2} < c_{réelle} < c_{r1}$. Ainsi, les petites particules se dissolvent pour faire tendre $c_{réelle}$ vers c_{r1} et particules les plus grosses continuent de croître pour abaisser $c_{réelle}$ à c_{r2} . Lors du mûrissement, le nombre de particules diminue mais leur taille augmente.

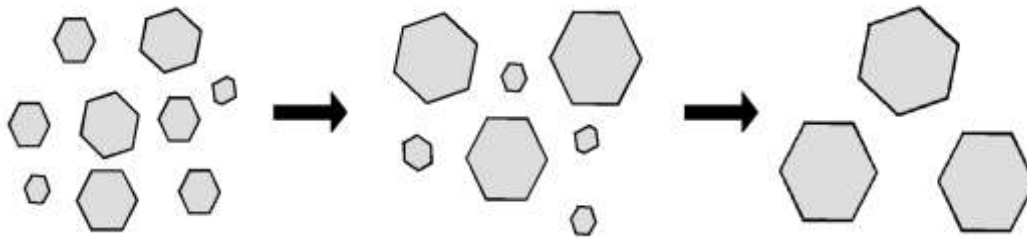


Figure I-8 Représentation 2D de l'évolution de populations de tailles différentes par mûrissement d'Ostwald.

Comme le souligne l'exemple du vieillissement de particules de ZnS [11] illustrant l'attachement orienté, le mûrissement d'Ostwald peut également avoir lieu au sein d'une même particule qui ne serait pas sous sa forme d'équilibre et présentant une forte anisotropie, ou des irrégularités de surface.

f) Polymorphisme

Le polymorphisme se rapporte à l'existence de plusieurs structures cristallines pour un même composé. Les polymorphes 'vrais', pour lesquels les formules chimiques des solides sont rigoureusement identiques (ZnS blende (réseau c.f.c. de S) ou würtzite (réseau h.c.)), sont à distinguer des solides amorphes qui n'ont pas de structure ordonnée et des solvates ou pseudopolymorphes. Les propriétés physiques du solide (solubilité, cinétique de croissance ou de dissolution, morphologie, densité, couleur) sont affectées par le polymorphisme.

Les polymorphes ont des structures cristallines différentes et donc en général des énergies de réseau et des solubilités différentes. Si la sursaturation était le seul paramètre à prendre en compte, il se formerait toujours le polymorphe de plus faible solubilité. Or, la règle d'Ostwald précise que lors d'une transformation, le système ne va pas directement à l'état le plus stable, mais passe par des intermédiaires dont l'énergie libre est proche de l'état initial. Il arrive souvent qu'une forme métastable soit d'abord obtenue pour des raisons cinétiques. Malgré une sursaturation plus faible, la fréquence de nucléation du polymorphe le moins stable peut être élevée (à cause d'une tension de surface plus faible par exemple) de telle sorte qu'aucun germe du polymorphe le plus stable ne se forme. Si un germe stable apparaît, alors le polymorphe métastable se transforme. On obtient en général un plateau de concentration plus ou moins long qui correspond à la croissance de la phase stable au détriment de la phase instable si le processus de transformation a commencé. Quand la phase métastable a entièrement disparu, la concentration diminue jusqu'à la valeur de la solubilité de la phase stable.

Les variétés polymorphiques instables peuvent être stabilisées par des additifs qui en s'adsorbant bloquent la dissolution et inhibent la nucléation des phases plus stables. De plus, diminuer la tension interfaciale de la phase métastable peut engendrer la diminution de la force motrice de la transformation. C'est le cas par exemple des phases α des hydroxydes de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ et de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ stabilisées par du glucose ou du lactose [17].

2. Contrôle de morphologie

La taille finale des particules résulte de la compétition entre la nucléation, la croissance (toutes deux régies par la sursaturation) et l'éventuelle évolution secondaire des précipités par agglomération, mûrissement ou brisure. Même s'il existe une forme d'équilibre dépendant des facteurs thermodynamiques, cette dernière est atteinte plus ou moins rapidement et il est possible d'intervenir sur les mécanismes de croissance dans le but de contrôler la morphologie finale du précipité. Cette morphogénèse devient un enjeu de toute première importance dans le cas de nanoparticules, dont les caractéristiques fondamentales, allant de la stabilité d'une phase aux propriétés électroniques et magnétiques, sont étroitement liées à la taille, la distribution de taille et à l'énergie de surface de celles-ci [18]. Par exemple, les propriétés optiques, électriques et structurales peuvent être significativement améliorées par

l'élaboration de matériaux composites renfermant des microstructures anisotropes, ou par la dispersion régulière de particules anisotropes parfaitement calibrées au sein d'une matrice isotrope [19]. Pouvoir contrôler précisément ces paramètres en cours de croissance est donc un objectif très important qui suscite beaucoup d'efforts de recherche.

Une première approche dans le contrôle de morphologie est de jouer sur les paramètres de synthèse (pH, force ionique et nature du milieu réactionnel, concentration des réactifs, additifs, agents complexant) influençant directement la croissance, l'agglomération de particules élémentaires ou le mûrissement. Une seconde voie est l'utilisation d'une structure préexistante en guise de moule, au sein de laquelle prennent place la nucléation et la croissance. Ce principe de morphogenèse est défini par le terme d'effet *template*.

a) Modification des conditions de précipitation

Cette première méthode a fait l'objet de nombreuses études, que ce soit dans le cadre de la précipitation de biominéraux à base de carbonate de calcium CaCO_3 , de métaux, d'oxydes et d'hydroxydes métalliques. Les modifications morphologiques sont souvent le résultat de l'adsorption spécifique d'espèces en surface, de la concentration locale des réactifs, ou de la stabilisation de nanoparticules primaires, véritables briques mises en œuvre par les processus ultérieurs d'agglomération.

Comme souligné précédemment, la croissance ainsi que le mûrissement d'Ostwald [20] peuvent être significativement ralentis, voire bloqués, par l'adsorption d'ions ou de molécules organiques. Cet empoisonnement peut avoir lieu sur certaines faces préférentiellement. Par exemple, les propriétés acido-basiques des surfaces d'oxydes et d'hydroxydes dépendent de leur nature cristallographique* et donc les différentes charges portées par ces faces (variant avec le pH en milieu aqueux) sont à la base d'une adsorption spécifique d'ions. Citons le cas de la synthèse de particules de goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ aciculaires en raison de l'adsorption de Rh^{3+} et Pd^{2+} privilégiée sur les faces (100) et (010) [21]. Il en est de même de l'adsorption de molécules organiques. Bell et Adair [19] ont obtenu des particules d'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de taille (entre 100 nm et 5 μm) et de forme (plaquettes, polyèdres, fuseaux) variées selon les acides ou les bases organiques ajoutés au milieu réactionnel (glycol) (fig. I-9A). La

* Voir modèle de charge de surface MUSIC en annexe A.

morphologie “naturelle” de l’oxyde de zinc ZnO est un prisme micrométrique allongé selon l’axe \bar{c} (fig. I-9B,a). Mais en présence du tensioactif sodium dodécylsulfate (SDS) cette croissance axiale préférentielle est inhibée (fig. I-9B,b). L’adsorption de triéthanolamine (TEA), plus accentuée sur les faces les plus réactives qui croissent plus vite sans additif, réduit les différences de tension de surface et, par conséquent, les anisotropies de croissance (fig. I-9B,c) [22]. D’autre part, l’adsorption peut être équivalente sur toutes les faces en croissance et donner des objets plutôt isotropes. Coverney *et al.* [23] ont étudié la précipitation de sulfate de baryum BaSO₄ en présence de différents additifs organiques portant plusieurs fonctions liantes P(O)(OH)₂. Par modélisation moléculaire, une de ces molécules organiques est apparue assez flexible pour s’adsorber sur toutes les faces de croissance. Expérimentalement, BaSO₄ précipite sous forme de polyèdres à base losange (fig. I-9C,a) et l’isotropie des particules augmente avec la concentration en additif (fig. I-9C,b et c).

L’effet d’additif peut également intervenir sur d’éventuels intermédiaires de réaction, ce qui peut être illustré par la transformation d’hydroxyde de cobalt β -Co(OH)₂ en oxyde Co₃O₄ (95°C, >24h, air) [24]. En milieu concentré en nitrate, des cubes uniformes et bien facettés de Co₃O₄ sont obtenus (fig. I-9D,a) alors que des objets sphériques avec des excroissances sont formés en l’absence d’anion (fig. I-9D,b). Ce phénomène s’explique par la diminution de la solubilité de O₂ en solution et une force ionique importante à cause de la forte concentration en nitrate, ainsi que par l’insertion de nitrate dans l’hydroxyde partiellement oxydé $Co_{1-x}^{II}Co_x^{III}(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$. L’interface solide/solvant est particulièrement riche en nitrate, ce qui abaisse la tension de surface du précurseur et ralentit considérablement son oxydation.

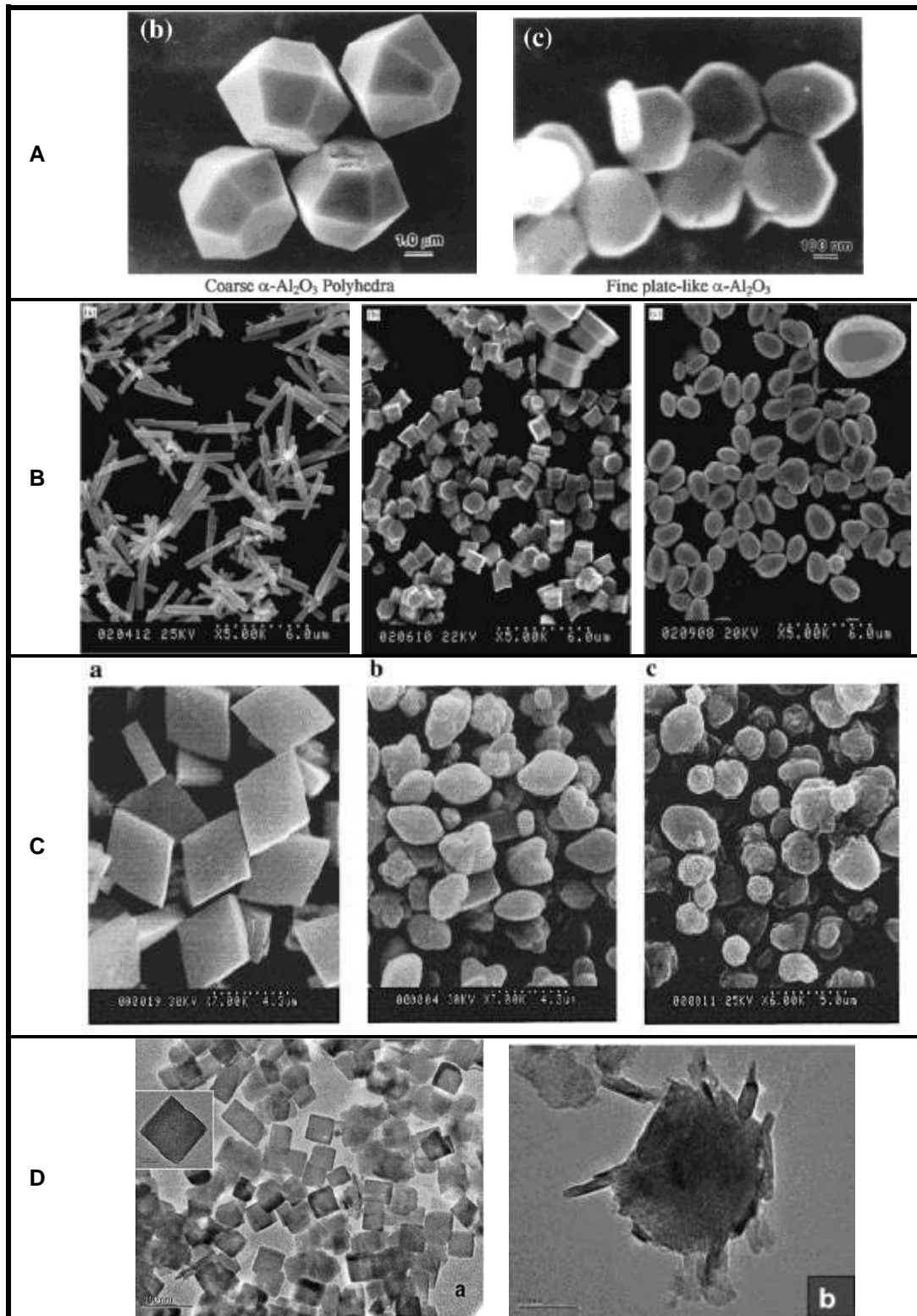


Figure I-9 A :Particules d'alumine alpha obtenues par précipitation en solution dont les conditions de synthèse déterminent la morphologie [19].

B : Particules d'oxyde de zinc obtenues par précipitation sans additif (a), en présence de sodium dodécylsulfate SDS (0,01M) (b), et de triéthanolamine TEA (0,1 M) (c) [22].

C : Clichés MEB de sulfate de baryum BaSO₄ précipité en l'absence d'additif (a), en présence de 0,048 mM (b) et 0,096 mM d'aminométhylphosphonate cyclique [23].

D : Particules d'oxyde de cobalt Co₃O₄ obtenus en milieu concentré en nitrate (sel NaNO₃) (a) et sans sel ajouté (b) [24].

Le cas du carbonate de calcium CaCO_3 est complexe et fait intervenir de surcroît des considérations polymorphiques [25]. Morphologie et phase cristalline (calcite, aragonite ou vaterite) peuvent être ajustées par la présence d'acide citrique ou malique et par la concentration en ions Mg^{2+} , ce qui permet d'obtenir des composites avec un cœur de calcite et une coquille d'aragonite (fig. I-10a). Les monocristaux sont également façonnés par l'adsorption de particules (énantiomère choisi de l'acide aspartique, peptides) sur certaines faces, favorisant ou inhibant des directions de croissance. En s'inspirant de la biominéralisation dans la nature, des biopolymères sont utilisés comme additifs solubles. Non seulement leur nature (collagènes, protéines extraites de la nacre de mollusques, macromolécules d'algues corallines) mais également leur concentration influencent la forme et la structure cristalline des cristaux. Les polymères synthétiques ne sont pas en reste et permettent de stopper l'évolution naturelle vers la calcite (rhomboèdre) à des stades antérieurs où les différents polymorphes présentent d'autres morphologies. Certains dendrimères associés à des tensioactifs stabilisent des disques de vaterite sur des rhomboèdres de calcite (fig. I-10b). Citons également les copolymères diblocs hydrophiles (bloc hydrophile qui interagit peu et bloc polyelectrolyte qui interagit avec la surface inorganique) qui stabilisent des particules inférieures à 30 nm d'une phase amorphe ou de vaterite. Ces dernières s'organisent ensuite en agrégat dont la forme finale dépend de la nature du bloc polyelectrolyte : tige, haltère, sphère ou superstructure comme présentée figure I-10c. L'action de ces polymères peut être modifiée par la composition du solvant. En présence d'une faible quantité de polyacrylate ou de polyaspartate, une interface liquide-liquide est créée de sorte que les ions calcium sont localement concentrés dans des gouttes pouvant adopter des formes complexes avant de cristalliser. Ces précurseurs génèrent ainsi des structures en hélice (fig. I-10d) ou fibrillaires.

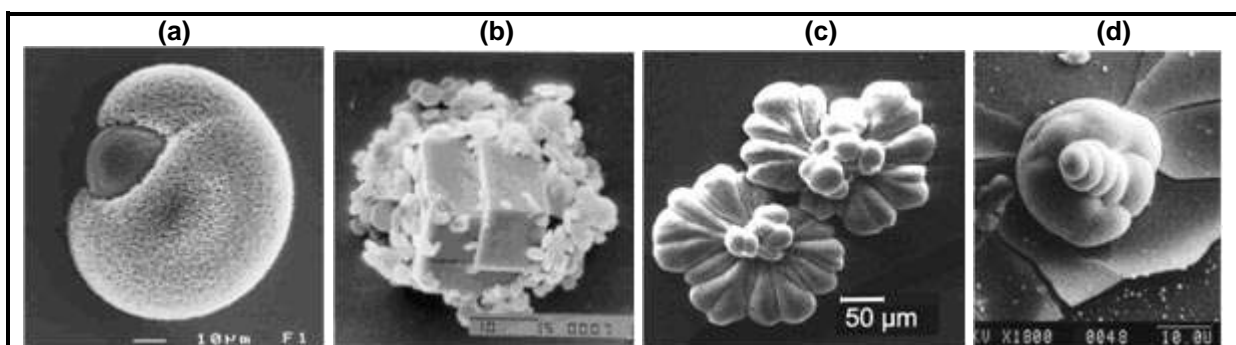


Figure I-10 Différentes morphologie de CaCO_3 obtenues en présence d'additifs : composite cœur calcite – coquille aragonite (a), rhomboèdre de calcite recouvert de disques de vaterite (b), superstructure complexe (c), agrégat de vaterite avec une avancée en hélice (d) [25].

b) Utilisation d'un gabarit ou effet "template"

Les systèmes dits auto-assemblés de la matière molle, comme les émulsions ou les films de Langmuir, sont largement utilisés comme supports pour la croissance contrôlée d'objets nanométriques et monodisperses. Ceci est dû au confinement du système auto-assemblé. La géométrie imposée par le milieu est adaptée à une précipitation forcée, ce qui peut conférer aux particules des caractéristiques originales [26, 27]. Nous présentons ici quelques exemples représentatifs de l'emploi de gabarits, en particulier pour l'hydroxyde de nickel, mais il faut garder présent à l'esprit que la corrélation entre la géométrie du *template* et la forme finale des particules n'est pas toujours évidente.

(1) Différents supports templates 0D à 3D

Pour les plus petites échelles, la précipitation en milieu micellaire inverse (eau dans huile) donne généralement des particules nanométriques isotropes, avec une distribution de taille étroite. En effet, la synthèse se produit dans les gouttelettes d'eau dispersées dans un solvant organique et bien calibrées, qui font office de nanoréacteurs. Cette méthode est largement utilisée pour les polymères [27] mais également pour des particules métalliques comme le cuivre [28, 29], l'argent [30] et le cobalt [31, 32], des oxydes métalliques tels que les ferrites superparamagnétiques, des sulfures de Pb, Zn et Cd [19, 33]. Les particules sont généralement sphériques. Cependant, la taille et la forme des micelles sont ajustables car étroitement liées à la nature du tensioactif et aux proportions respectives des différentes phases. Par exemple, deux compositions différentes du ternaire $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ -eau-hydrocarbure mènent à des nanocristaux de cuivre soit sphériques soit sous forme de bâtonnets. La synthèse de CdS à température ambiante dans le système AOT-eau-isooctane (micelles sphériques) conduit à des sphères de 5 nm de diamètre, alors que l'addition d'un tensioactif zwitterionique (lécithine) à l'AOT aplatit les micelles, ce qui aboutit à des aiguilles (4 nm × 100 nm) et à une modification de la fluorescence du produit [34].

La précipitation sur film de Langmuir a permis de mettre en évidence le rôle déterminant de la nature de la tête polaire dans l'efficacité du *template* [19]. Même si le plus souvent les particules synthétisées sont sphériques, le choix du gabarit de départ élargit la gamme des morphologies possibles pour un produit donné. Une organisation lamellaire est tout indiquée

pour des morphologies à deux dimensions (2D). Par exemple, des disques polycristallins de CdS d'une centaine de nanomètres ont été synthétisés dans un système bicouche eau-octylamine [19]. Les premières particules sphériques (morphologie classique de CdS) de 3 à 5 nm apparaissent dans les couches d'eau. Le confinement, imposé par la configuration en lamelles, force ces particules à s'agréger en plaquettes (fig. I-11). Non seulement l'épaisseur de ces disques est bien calibrée, comme attendu, mais également leur diamètre et l'on peut se demander quel mécanisme contrôle aussi bien cette dimension.

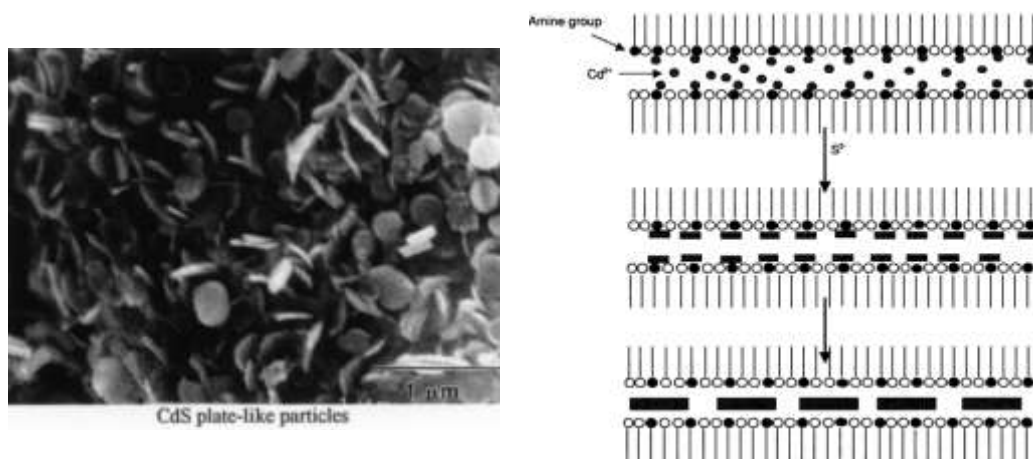


Figure I-11 Plaquettes de CdS synthétisées dans une phase bilamellaire eau-octylamine, et schéma de l'effet supposé du *template* dans l'obtention d'une morphologie 2D [19].

Ce concept de précipitation confinée peut être étendu aux phases micellaires plus complexes. Yada *et al.* [35] rapportent la synthèse d'oxydes de terres rares (ytterbium, lutetium, erbium et thulium) sous la forme originale de tubes creux d'un diamètre interne de 3 nm et externe de 6 nm. Il s'agit d'une synthèse par voie homogène (décomposition de l'urée 80°C, 100 h) assistée par le tensioactif dodécylsulfate (SDS), à partir d'un mélange nitrate de terre rare, SDS, urée et eau dans les proportions 1:2:30:60. Des molécules de tensioactif sont incorporées dans la structure même de la paroi de l'oxyde de terre rare. Ces nanotubes se distinguent d'autres morphologies tubulaires obtenues pour ces oxydes par un diamètre plus petit et une paroi constituée d'un seul feuillet. Wu *et al.* [36] se sont inspirés de la synthèse assistée par SDS de Yada pour précipiter des nanotubes Y_2O_3 dopés à l'euprimum Eu (2%), modifiant ainsi leurs propriétés de luminescence par rapport à des nanocristallites. Les auteurs attribuent le contrôle de morphologie à l'auto-organisation du tensioactif en micelles allongées aux concentrations utilisées. Cependant, l'éventuelle adsorption du tensioactif sur les particules finales peut être délétère pour les propriétés d'usage visées. Par exemple, la synthèse de sulfure de zinc a été menée dans les phases hexagonales des mélanges SDS-eau et

Tween® 80-eau [37]. Dans le premier cas, les particules sont sphériques (de 0,2 μm à 1 μm) et bien séparées, alors que le deuxième système conduit à des sphères légèrement agglomérées et présentant une distribution de taille plus étroite (0,7 μm). Cependant, les résidus organiques se révèlent néfastes pour les propriétés de luminescence du matériau.

Une autre voie consiste à utiliser une matrice polymère (ou gel) qui confine les particules au cours de leur formation et à éliminer ensuite le polymère, ou encore utiliser ainsi le matériau composite obtenu. Dans le cas des carbonates de calcium CaCO_3 , la morphologie finale est très sensible à la concentration en réactifs et les fins détails de la matrice de départ ne sont pas forcément reproduits. Des chercheurs de Georgia Tech* ont montré qu'il y a de fortes corrélations entre la réactivité chimique du polymère et la taille et la forme des particules d'oxyde de fer qui s'y forment. Lorsque les interactions polymères/particules sont fortes, les particules sont pyramidales et varient entre 10 nm et 20 nm, alors qu'en interactions faibles, les particules sont sphériques et de diamètres compris entre 40 nm et 60 nm. L'emploi de ces matrices peut être couplé à celui d'additifs décrits dans la section précédente, multipliant les leviers de contrôle de morphologie. Le réseau polymère impose un environnement confiné pour la précipitation dont les mécanismes sont affectés par la présence d'additifs en solution ou de groupes fonctionnels au sein du gel même.

(2) *Templates appliqués à l'hydroxyde de nickel*

La synthèse d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par électrodéposition permet d'apprécier les effets d'un *template* versatile (adsorption de tensioactif en solution diluée) et d'un *template* plus "rigide" (phase hexagonale en solution concentrée) [38]. Dans l'eau et sous l'effet d'un champ électrique, le tensioactif SDS en faible concentration et associé avec Ni^{2+} forme une phase lamellaire parallèle à la surface de l'électrode (fig. I-12a). Lors de l'électroréduction, la génération de HO^- à l'électrode provoque la précipitation de films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. L'association de SDS, d'éthylène glycol et d'un copolymère tribloc, crée une structure hexagonale 2D qui sert d'empreinte lors de la synthèse des films d'hydroxyde de nickel et qui induit un réseau de pores hexagonal (fig. I-12b).

* Source : <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/29749.htm>, bulletin électronique de l'ambassade de France aux Etats Unis.

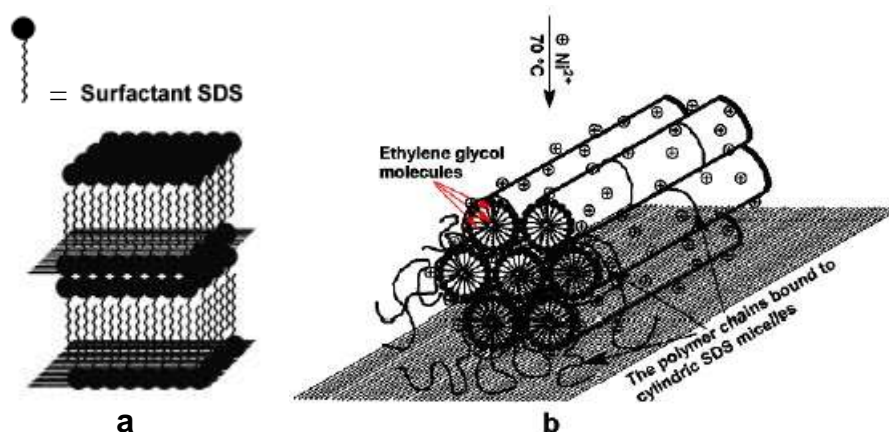


Figure I-12 Représentation de bicouches dans une solution diluée de SDS associé à Ni²⁺ (a) et d'un *template* hexagonal (SDS/éthylène glycol/polymère) (b) dans la synthèse par électrodéposition de films mésoporeux de Ni(OH)₂ [38].

Cet autre exemple illustre l'emploi d'un support rigide éliminé en fin de processus. De l'hydroxyde de nickel (phase α^*) est précipité sur des billes de poly(styrène-acide méthyle acrylique) (PSA) de 600 nm de diamètre (fig. I-13a) à partir d'une solution de sulfate de nickel ($2,4 \cdot 10^{-3}$ M), de PVP (10 g.l^{-1}) et d'urée ($4,8 \cdot 10^{-3}$ M). A la suite de trois dépôts ($3 \times 48 \text{ h}$ à 90°C), l'enveloppe externe est constituée de plaquettes de $10 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ de Ni(OH)₂ perpendiculaires à la surface des latex (fig. I-13c, e). Le cœur de polymère est ensuite dissous dans du toluène, ce qui donne des coquilles poreuses d'hydroxyde de nickel (fig. I-13f). Après calcination en oxyde de nickel (2 h à 600°C), cette morphologie est conservée [39].

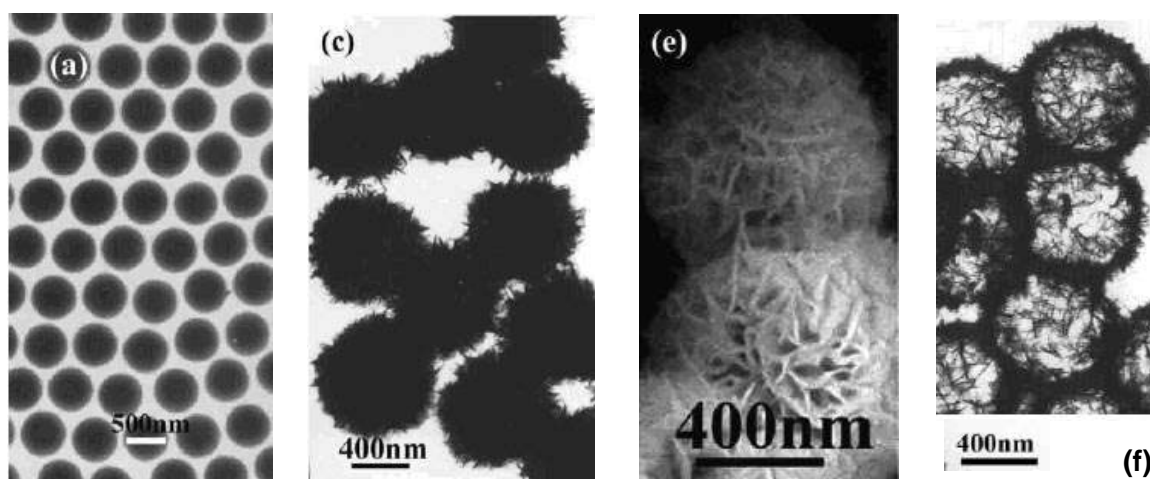


Figure I-13 Billes de PSA de 600 nm (a), particules hybrides après trois cycles de dépôt de Ni(OH)₂ sur PSA (c, e), et sphères creuses et poreuses de Ni(OH)₂ après dissolution du cœur polymère dans du toluène (f) [39].

* Les différents polymorphes de l'hydroxyde de nickel sont présentés section B-1.

3. Synthèse en voie aqueuse

La chimie des solutions offre une large gamme de variation des paramètres de synthèse (concentration, pH, température, nature des ions) permettant de contrôler la structure, la composition, la morphologie et la texture (surface spécifique, porosité) des précipités. La chimie “douce” (température ambiante à 100°C, conditions douces de pH) permet d’obtenir des phases métastables.

a) Le solvant eau [40]

L’eau est le solvant le plus usuel aussi bien au laboratoire qu’à l’échelle industrielle. Cette grande utilisation n’est pas seulement liée à son abondance naturelle, mais aussi à ses propriétés particulières, conséquences de sa structure. L’atome d’oxygène de H₂O porte deux doublets d’électrons non liants. Par conséquent, cette molécule est une base au sens de Brønsted (accepteur d’un proton) et de Lewis (donneur d’électrons). La molécule est coudée, formant un angle légèrement inférieur à l’angle formé par le centre et deux sommets d’un tétraèdre régulier ($HOH = 104,5^\circ$), en raison de la répulsion des deux doublets non liants sur les liaisons OH (O–H = 0,97 Å). De par sa géométrie et en raison de l’électronégativité de l’oxygène, chaque liaison est fortement polarisée et le barycentre des charges négatives ne coïncide pas avec celui des charges positives. Il en résulte un moment dipolaire μ élevé de 1,86 Debye. A l’état liquide, l’eau possède une permittivité relative élevée ϵ_r de 78,5 (à 25°C). La liaison hydrogène ($E \approx 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$), beaucoup plus forte que les interactions de Van der Waals, est de nature essentiellement électrostatique entre l’atome H d’une molécule (lié à un atome électronégatif) et le doublet libre de l’atome O d’une autre, avec alignement des trois atomes concernés.

Le moment dipolaire élevé et le caractère base de Lewis (donneur d’électrons) lui confèrent un *pouvoir ionisant*, c’est-à-dire la création d’une paire d’ions à partir de molécules polaires. L’eau a aussi un *effet dissociant*, en raison de sa forte constante diélectrique, ce qui entraîne la séparation de ces paires d’ions. En effet, les forces électrostatiques sont divisées par rapport au vide par ϵ_r pour une même distance dans la paire d’ions. La dissociation est d’autant plus favorisée que la constante diélectrique est élevée. Plus la température augmente, plus la

constante diélectrique ϵ_r diminue (ce qui affaiblit son pouvoir dissociant) et plus la constante d'auto-dissociation de l'eau K_e augmente (renforçant son caractère acide) :

$$pK_e = \frac{2930,4}{T(K)} + 4,183$$

Une interaction ions-eau, ou *effet solvant*, apparaît en même temps que l'apparition d'ions lors de la dissociation. Le champ électrique créé par les cations est d'autant plus important qu'ils sont petits et chargés : ils ont un fort pouvoir *polarisant*. Les anions, résultant d'un gain d'un ou plusieurs électrons par des atomes, ont un rayon ionique plus grand et créent par conséquent un champ électrique plus faible que les cations. Ils sont dits *polarisables*, car leur nuage électronique se déforme sous l'action du pouvoir polarisant de cations. Dans les interactions ions-solvant, l'eau subit l'effet des ions et intervient par sa polarisabilité : le moment dipolaire de l'eau interagit avec le champ créé par les ions et le nuage électronique se déforme. L'attraction et l'organisation des molécules d'eau autour des ions s'exercent sur plusieurs couches. Il convient de distinguer la première couche, ou sphère d'hydratation, délimitant l'eau en contact direct avec les ions. Il existe trois types d'interaction :

- *interaction électrostatique*, qui met en jeu l'orientation et l'attraction des molécules d'eau sous l'action du pouvoir polarisant des ions. Les dipôles s'orientent radialement, la partie négative (côté oxygène) vers les cations et la partie positive (côté hydrogène) vers les anions. L'interaction est dynamique, les molécules d'eau sont labiles.
- *interaction hydrogène*, qui intervient si l'ion peut établir des liaisons hydrogène avec l'eau.
- *interaction par mise en commun d'électrons*, où l'effet polarisant du cation sur l'eau est suffisamment élevé pour entraîner la mise en commun d'électrons, ce qui confère un caractère covalent à la liaison. La molécule d'eau n'est plus labile mais liée chimiquement au cation. Cela donne de véritables édifices, ou complexes de coordination, tels $Fe(H_2O)_6^{2+}$, $Cu(H_2O)_6^{2+}$ ou $Ni(H_2O)_6^{2+}$. La polarisation du nuage électronique de l'oxygène vers le cation affaiblit la densité électronique de la liaison O-H. Cela confère au proton un caractère acide d'autant plus marqué que le pouvoir ionisant du cation est important.

b) Complexes avec les cations métalliques

La coordinence des cations est directement liée à leur taille et la labilité des molécules d'eau coordonnées aux ions de transition est très variable. Tous les ions divalents et trivalents de la première série des métaux de transition (couche d incomplète) sont hexacoordinés. Le cation Ni^{2+} , de structure électronique $[\text{Ar}]4s^03d^8$, est donc au centre d'un octaèdre et forme en milieu aqueux le complexe $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (fig. I-14). Son enthalpie d'hydratation est de $-2120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (à 25°C), son rayon ionique est de $0,78 \text{ \AA}$ et la constante de vitesse d'échange des molécules d'eau dans la première sphère de coordination est de $k=4\cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ [40].

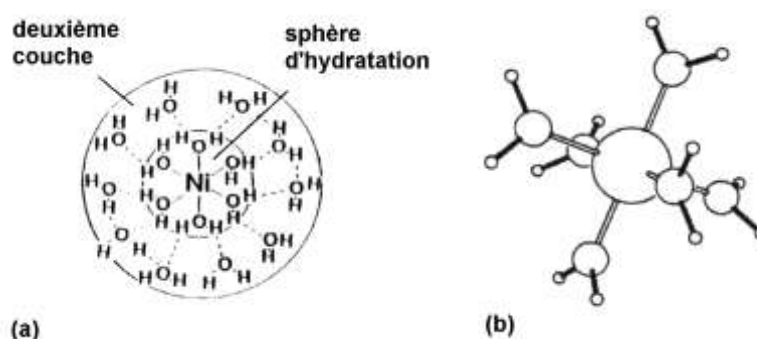


Figure I-14 Première et deuxième couches d'hydratation du complexe hexa-aquo $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ du nickel dans l'eau (a), sphère d'hydratation du nickel (b) [41].

Dans le cas des cations de transition, les niveaux d'énergie de l'ion libre sont modifiés lorsque celui-ci est entouré de ligands [42]. Cette action du *champ des ligands*, marqué par une levée partielle de dégénérescence des termes d'énergie de l'ion libre, a été formulée pour la première fois par Becquerel en 1929. Il existe différents modèles, utilisant la théorie des groupes (ou théorie de la symétrie), permettant d'appréhender ces niveaux d'énergie dans les complexes à des degrés d'approximations différents. Apparaît en 1932 le modèle du *champ cristallin*, de nature uniquement électrostatique, où les ligands sont considérés comme de simples sphères chargées électriquement. Il décrit les interactions métal-ligand sans mise en commun d'électron, mais seulement par l'attraction due au champ créé par le cation central. Cela revient à admettre que les liaisons métal-ligand sont de nature purement ionique. Le modèle du champ cristallin ne tient pas compte du caractère covalent des liaisons où les électrons des ligands peuvent être partiellement délocalisés vers le métal. A peu près dans les mêmes années, Mulliken et Slater définissent le modèle des *orbitales moléculaires* (OM) en s'appuyant sur les mêmes propriétés de symétrie et sans tenir compte des interactions entre les

électrons [42, 43]. D'après l'approximation LCAO (*linear combination of atomic orbitals*), chaque OM est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA). Une orbitale atomique est définie par le triplet des nombres quantiques (n, l, m) , avec n nombre quantique principal se rapportant à la couche, l nombre secondaire (sous-couche s, p, d...) et m le nombre quantique magnétique. On peut considérer qu'une OA correspond à un niveau d'énergie et à un "volume" occupé par l'électron. Seules les OA de la couche externe, OA dites de valence, sont prises en compte dans la formation des OM liantes (plus stables que les OA de départ) et antiliantes (moins stables). Il y a 9 orbitales de valence pour l'ion de transition : cinq $3d$, une $4s$ et trois $4p$. A l'état libre, les cinq OA $3d$ de Ni^{2+} ($d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-z^2}$, et d_{z^2}) sont dégénérées, c'est-à-dire qu'elles ont même énergie. Les molécules d'eau, de symétrie C_{2v} et dont la structure électronique d'après le modèle des OM est donné figure I-15a, sont de véritables ligands. Ce sont les électrons de l'OM $3a_1$ qui sont à l'origine du caractère base de Lewis de l'eau. Ainsi, aux interactions dipolaires cation-eau, s'ajoute un effet ligand donneur d'un doublet σ (dans l'axe des noyaux O et Ni) par recouvrement de l'OM $3a_1$ de l'eau avec les orbitales du cation [40]. En revanche, l'OM $1b_1$ localisée sur l'oxygène, ainsi que l'OM $2b_2$ développée à part égale entre O et H, ne présentent qu'un faible caractère donneur π ne permettant pas la formation d'une liaison. Nous ne considérons donc ici que les 6 OM σ des 6 molécules d'eau du complexe $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Comme l'effet de l'approche des six ligands dépend de la symétrie de l'orbitale du cation, il y a levée partielle de dégénérescence des niveaux d'énergie des orbitales d ($d_{x^2-z^2}$ et d_{z^2} pointent vers les OM σ des ligands). Le diagramme d'énergie des OM de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ est présenté figure I-15c. Les six paires d'électrons apportés par les ligands occupent les OM liantes de plus basse énergie. Les 8 électrons de Ni^{2+} sont répartis sur les états triplement dégénérés t_{2g} et doublement dégénérés e_g , soit $(t_{2g})^6(e_g)^2$ en symétrie octaédrique.

Dans la série spectrochimique, le ligand NH_3 est plus fort que H_2O . Ainsi, les molécules d'eau de la première sphère de coordination du cation métallique sont aisément remplacées par l'ammoniac NH_3 .

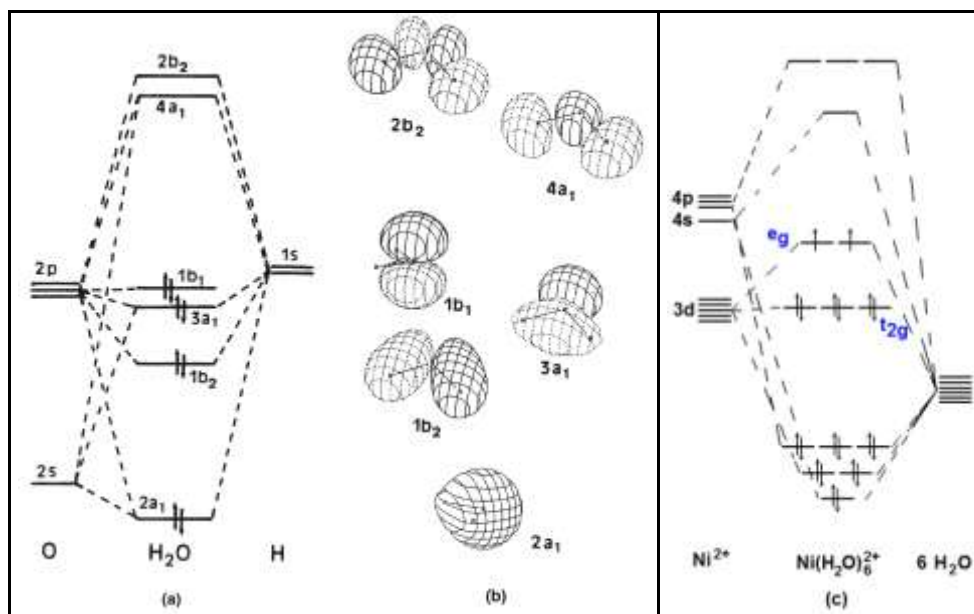
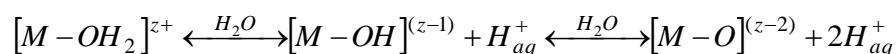


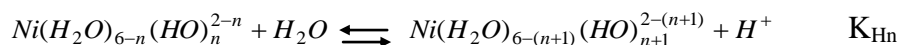
Figure I-15 Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires OM dans une molécule d'eau (a), et représentations associées des OM (b) [40]. Diagramme d'énergie des OM du complexe $Ni(H_2O)_6^{2+}$ (c).

Dans de tels complexes, les molécules d'eau de solvation peuvent être plus ou moins stables selon la taille, la charge du cation et l'acidité du milieu. Certaines molécules d'eau perdent spontanément des protons et se transforment en ligand hydroxo (HO^-) ou oxo (O^{2-}) (M=cation métallique) :

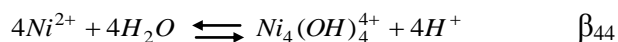
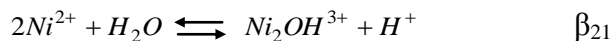


Le degré de protonation des ligands oxygénés, régi par les équilibres d'hydrolyse, influence directement la réactivité des cations métalliques, en particulier vis-à-vis des phénomènes de condensation. Il est donc important de connaître dans des conditions données (concentration, pH, température) la nature de la sphère de coordination du cation dans les différents complexes en solution. Une des premières études dédiées à l'hydrolyse de cations fut menée par Bjerrum en 1908 sur le cation Cr^{3+} . Il fit état de l'existence d'espèces mononucléaires et polynucléaires. Les travaux de son équipe, étalés sur près de 40 ans, fournissent de nombreux résultats sur d'autres systèmes cation/ligands, notamment sur les complexes métal-ammines [44]. A la même époque que les travaux initiaux de Bjerrum, Werner et Pfeiffer (1907) proposèrent le concept "d'aquo-acidité", qui définit l'hydrolyse des cations comme la perte successive des protons de la sphère d'hydratation [45].

Le caractère acide des protons H^+ dans $Ni(H_2O)_6^{2+}$ se traduit par les équilibres acido-basiques faisant intervenir des espèces aquo et aquo-hydroxo mononucléaires ($n \in [0-4]$) :



Il faut également tenir compte des espèces polynucléaires suivantes :



Ces équilibres ont été étudiés à 25°C par Baes et Mesmer par extrapolation à force ionique nulle (tab. I-1) [45]. La constante K_{H1} est tirée de plusieurs études par titration de H^+ à l'aide d'une électrode de verre, dont les résultats sont en bon accord. Les données K_{H2} et K_{H3} ont été estimées par mesure de solubilité de l'hydroxyde, méthode moins précise. La valeur de K_{H4} est déduite des deux précédentes. L'espèce polynucléaire prépondérante est $Ni_4(OH)_4^{4+}$, étudiée par titration, alors que l'existence de Ni_2OH^{3+} ne fait pas l'unanimité. Plyasunova *et al.* [46] donnent les enthalpies et les entropies standards de réaction des espèces aqua-hydroxo à 25°C (tab. I-1). En admettant que celles-ci varient peu entre 25°C et 60°C, les constantes d'équilibre sont estimées pour ces deux températures d'après l'équation :

$$K_{eq}(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}\right)$$

Les valeurs calculées à 25°C d'après le jeu de données de Plyasunova sont cohérentes avec celles données par Baes et Mesmer (tab. X). Une constante d'acidité pK_{H1} supérieure à pK_{H2} signifie que la thermodynamique est favorable à la dismutation des ions $Ni(OH)^+$, en conséquence très minoritaires devant Ni^{2+} et $Ni(OH)_2^0$. Nous montrons la distribution des espèces en solution en fonction du pH, ou spéciation, calculée à 60°C pour deux concentrations totales en $Ni(II)$: 0,001 M (fig. I-16a) et 0,05 M (fig. I-16b). La part en espèce polynucléaire $Ni_4(OH)_4^{4+}$ varie fortement avec la concentration totale en nickel et devient inférieure à 2% pour $[Ni(II)] < 0,001$ M. Ces données peuvent être combinées avec les constantes de solubilité de l'hydroxyde (chapitre II) ou de complexation du cation par d'autres ligands (cas de NH_3 , chapitre III).

Tableau I-1 Constantes de complexation de Baes et Mesmer [45] à 25°C, enthalpies (kJ.mol⁻¹) et entropies (J.K⁻¹.mol⁻¹) standards de réaction à 25°C de Plyasunova *et al.*[46] et constantes qui en sont déduites à 25°C et 60°C.

T (°C)	25		60		
	Ref.	Baes Mesmer [45]	Ref.	Plyasunova [46]	
pK_{H1}	9,86	$\Delta_r H^0$	49,93	9,47	8,55
		$\Delta_r S^0$	-13,91		
pK_{H2}	9,14	$\Delta_r H^0$	35,83	8,51	7,85
		$\Delta_r S^0$	-42,91		
pK_{H3}	11	$\Delta_r H^0$	34,83	11,68	11,04
		$\Delta_r S^0$	-106,9		
pK_{H4}	14	$\Delta_r H^0$	55,71	15,22	14,19
		$\Delta_r S^0$	-104,7		
logβ_{21}	-10,7	$\Delta_r H^0$	35,03	-9,79	-9,14
		$\Delta_r S^0$	-69,91		
logβ_{44}	-27,74	$\Delta_r H^0$	169,72	-27,78	-24,66
		$\Delta_r S^0$	37,36		

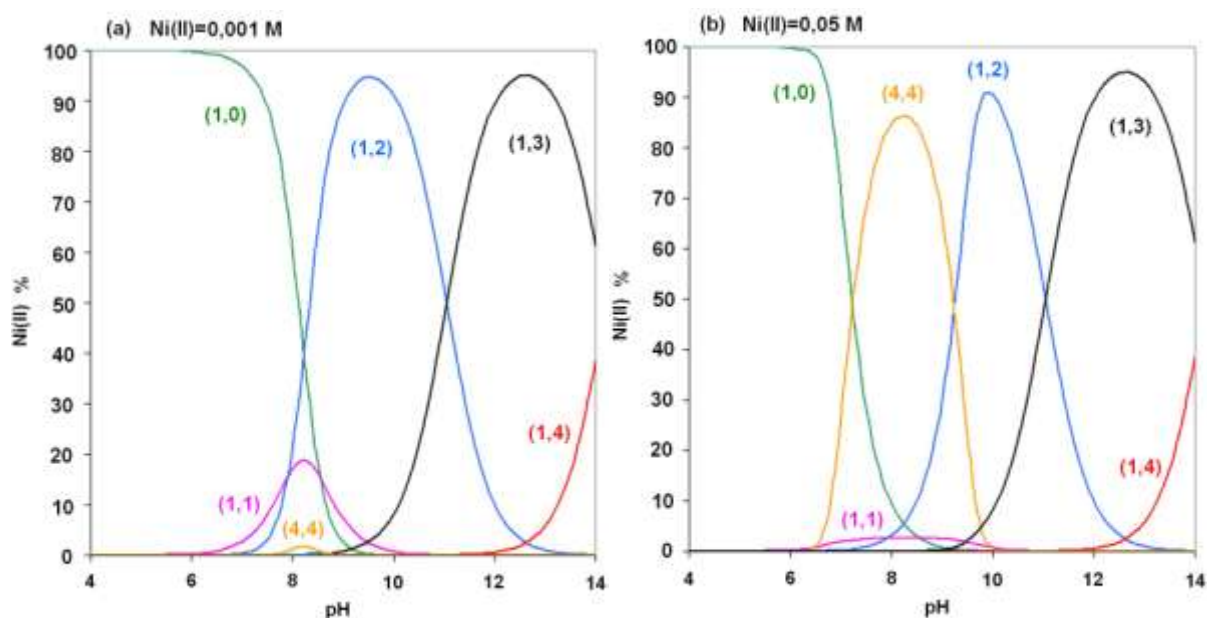


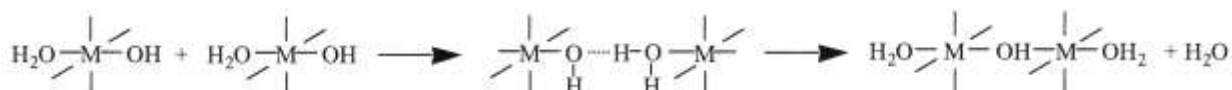
Figure I-16 Répartition du nickel(II) dans les complexes d'hydrolyse (x,y) Ni_x(OH)_y^(2x-y) à 60°C à partir des constantes de Plyasunova *et al.*[46] pour $[Ni(II)]_{tot} = 0,001$ M (a), et $[Ni(II)]_{tot} = 0,05$ M (b).

c) Condensation et Précipitation

Un cation hydroxylé est en général instable, en raison du caractère nucléophile du ligand hydroxo -OH (dû à une charge partielle négative) et de celui électrophile des cations métalliques. La présence simultanée des ligands nucléophiles -OH et des groupes partants H₂O autorise la condensation, c'est-à-dire la formation de ponts oxygénés entre les cations par substitution nucléophile. Dans le cas des complexes aquo-hydroxo, il y a formation de ponts hydroxo, ou réaction d'olation :



Le ligand aquo est en général très labile et la réaction doit procéder selon un mécanisme dissociatif S_N1 en deux étapes : 1) départ d'une molécule d'eau réduisant la coordinence du cation, 2) entrée du groupe hydroxo dans la sphère de coordination. Toutefois, la labilité de l'eau peut être affaiblie pour les éléments de transition fortement stabilisés en symétrie octaédrique. Dans ce cas, la condensation doit plutôt procéder selon un mécanisme associatif, avec formation temporaire du ligand pontant [H₃O₂]⁻ résultant de l'interaction (liaison H) du ligand OH de l'un des cations avec la molécule d'eau de coordination d'un autre cation. Puis, la liaison M-OH₂ se rompt et le ligand aquo est éliminé :



La condensation de complexes électriquement chargés forme des polycations de quelques monomères. Seules les espèces neutres conduisent à la formation du solide en l'absence de ligands complexants. Le solide formé peut être cristallin ou non organisé et se présenter sous forme de particules de taille et de géométrie variables dans le domaine nanométrique ou submicronique.

Jolivet *et al.* [40] décrivent les différentes étapes menant à la précipitation d'hydroxydes métalliques M(OH)₂. En l'appliquant à l'hydroxyde de nickel, l'initiation du processus est l'hydroxylation donnant l'espèce neutre Ni(OH)₂(H₂O)₄⁰. Puis, la première étape de condensation des précurseurs de charge nulle est la formation de dimères, dans lesquels les

ligands hydroxo pontants faiblement polarisés peuvent augmenter leur coordinence en formant des tétramères plans (fig. I-17). Ces derniers s'associent entre eux (départ d'eau) et constituent les feuillets de la structure lamellaire de type brucite $Mg(OH)_2$.

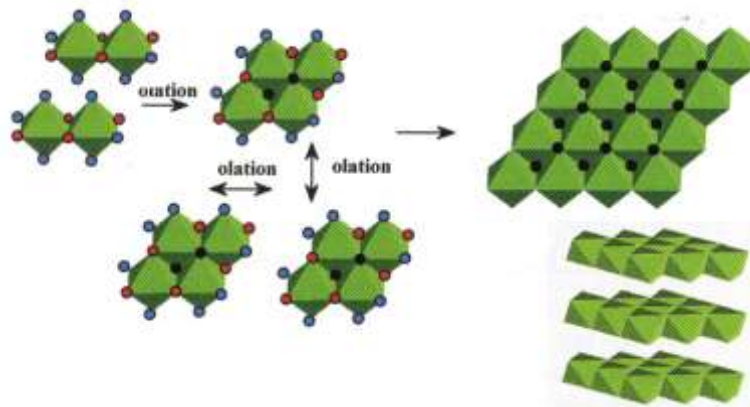


Figure I-17 Mécanisme possible de la condensation de complexes $M(OH)_2(H_2O)_4^0$ formant les feuillets $M(OH)_2$ qui sont empilés dans la structure de type brucite [47].

B. Hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$

1. Variétés polymorphiques de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

a) Phase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$

L'hydroxyde de nickel β est de type brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les atomes d'oxygène forment un empilement compact hexagonal ABAB (groupe d'espace $P\bar{3}m1$) et les ions Ni^{2+} occupent les sites octaédriques un plan sur deux. L'hydroxyde présente ainsi un caractère lamellaire de type CdI_2 , décrit par l'empilement de feuillets $\text{Ni}(\text{OH})_2$ le long de l'axe \bar{c} . Chaque feuillet est constitué d'octaèdres NiO_6 à arêtes communes (fig. I-18). La distance interfeuillet correspond au paramètre de maille $c=4.605 \text{ \AA}$ et la distance Ni-Ni au sein d'un feuillet est donnée par $a=3.126 \text{ \AA}$ (JCPDS n°14-0117) [48].

Les liaisons O-H, iono-covalentes, sont parallèles à l'axe \bar{c} . Au cours de la croissance perpendiculairement aux feuillets, les nouvelles couches d'atomes d'oxygène ont tendance à se superposer exactement avec les précédentes. Ainsi, la structure "idéale" de l'hydroxyde de nickel β est décrite par un empilement AB des couches d'oxygène et il n'y a pas de liaison hydrogène entre les groupes OH de deux feuillets consécutifs. Dans l'espace inter-feuillet, les atomes d'hydrogène sont dans un environnement tétraédrique : l'empilement est dit de type T1 (fig. I-18). Si l'on considère les tétraèdres HO_4 , les répulsions Ni-H sont minimisées car les octaèdres NiO_6 des feuillets et les tétraèdres contenant un proton partagent des arêtes et non des faces, ce qui minimise les interactions électrostatiques [49].

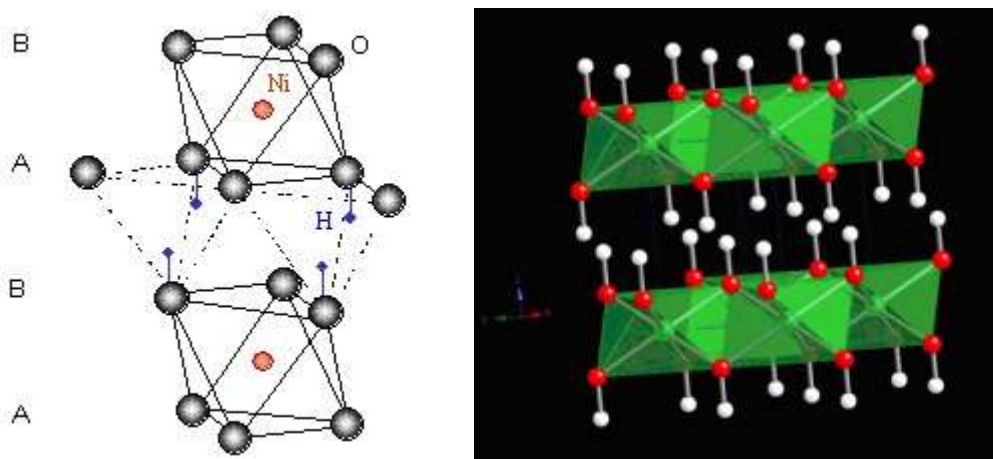


Figure I-18 Structure "idéale" de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ de type brucite, structure lamellaire (CrystalMaker).

Une forme β moins bien cristallisée, nommée β_{bc} par Faure *et al.* [50], diffère de la phase β bien cristallisée par des pics de diffraction des rayons X plus larges [51, 52]. Deux types de défauts d'empilement, de déformation (fig. I-19a) et de croissance (fig. I-19b), ainsi que leurs effets distincts sur les raies $(10l)$ observées en DRX, ont été étudiés par Delmas *et al.* [49] grâce à une simulation faite à l'aide du logiciel DIFFaX. Les défauts de déformation décrivent le glissement d'un feuillet $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (un feuillet est constitué de deux couches d'oxygène en empilement hexagonal compact AB). Un feuillet AB est suivi d'un feuillet CA, ce qui crée deux séquences cubiques ABC : $\text{ABABCACA}\dots\text{CABCBC}\dots\text{BCABAB}$. Les défauts de croissance correspondent à la succession d'un feuillet AB par un feuillet CB. Cela revient à faire pivoter un feuillet, et il n'y a qu'un motif cubique : $\text{ABABCBC}\dots\text{CBABAB}$. Les diffractions RX correspondant à ces défauts sont détaillées en annexe B.

Dans la structure idéale (ABAB), les interactions électrostatiques entre les atomes d'hydrogène et de nickel sont relativement faibles (arêtes communes entre tétraèdres HO_4 et octaèdres NiO_6). Mais elles deviennent plus grandes au voisinage d'un défaut (empilements ABCA et ABCBC) car les deux polyèdres partagent une face (surfaces grisées sur les figures I-19). L'atome d'hydrogène localisé au défaut est déstabilisé. La présence d'hydrogène dans cet environnement explique l'apparition de nouveaux pics en spectroscopie Raman. La répulsion électrostatique Ni-H (trait vert en pointillé), proportionnelle au nombre de défauts, écarte les feuillets d'hydroxyde, ce qui se traduit par un déplacement de la raie (001) . Le paramètre c déduit de cette raie est donc une valeur moyenne d'espaces inter-feuillet 'idéaux' et contenant des défauts d'empilement [49].

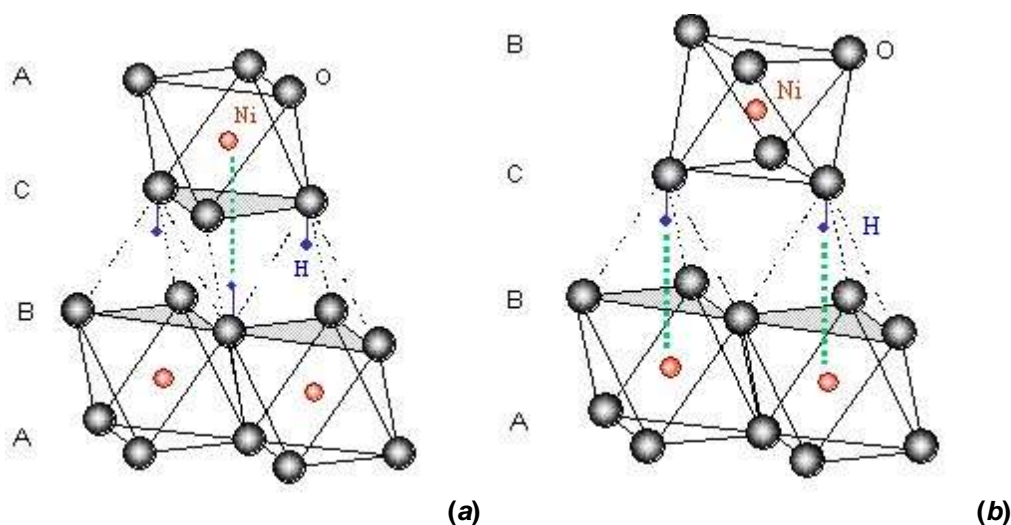


Figure I-19 Défaut de déformation (a) et de croissance (b) d'hydroxyde de nickel β [49].

Le spectre de diffusion Raman d'une phase β_{bc} comporte trois pics supplémentaires (à 3680 cm^{-1} , 3580 cm^{-1} et 510 cm^{-1}) en plus de ceux identifiés pour une phase β : 3570 cm^{-1} (ν_{OH}), 445 cm^{-1} (ν_{NiO}) et 310 cm^{-1} ($E_{-\text{NiOH}}$) [53, 54]. La surface de ces trois pics additionnels est inversement proportionnelle au degré de cristallinité des phases β_{bc} étudiées par Bernard *et al.* [54] Après vieillissement dans l'eau, le pic à 3680 cm^{-1} disparaît : il correspond vraisemblablement aux OH libres situés en périphérie des cristallites qui établissent des liaisons hydrogène après traitement (fig. I-20a). Celui à 3580 cm^{-1} reste inchangé, laissant supposer qu'il est dû aux OH dans le volume, mais proche de la surface en raison de la différence avec ν_{OH} (3570 cm^{-1}) d'une phase β (fig. I-20b). L'aire du pic à 510 cm^{-1} diminue en présence d'eau sans pour autant disparaître. Par analogie avec l'oxyhydroxyde NiOOH, les auteurs l'attribuent à des lacunes en proton situées à la fois en surface et dans le volume (symbolisées par D fig. I-20c). Ces lacunes seraient responsables d'une diffusion plus rapide des protons avec un nombre croissant de défauts.

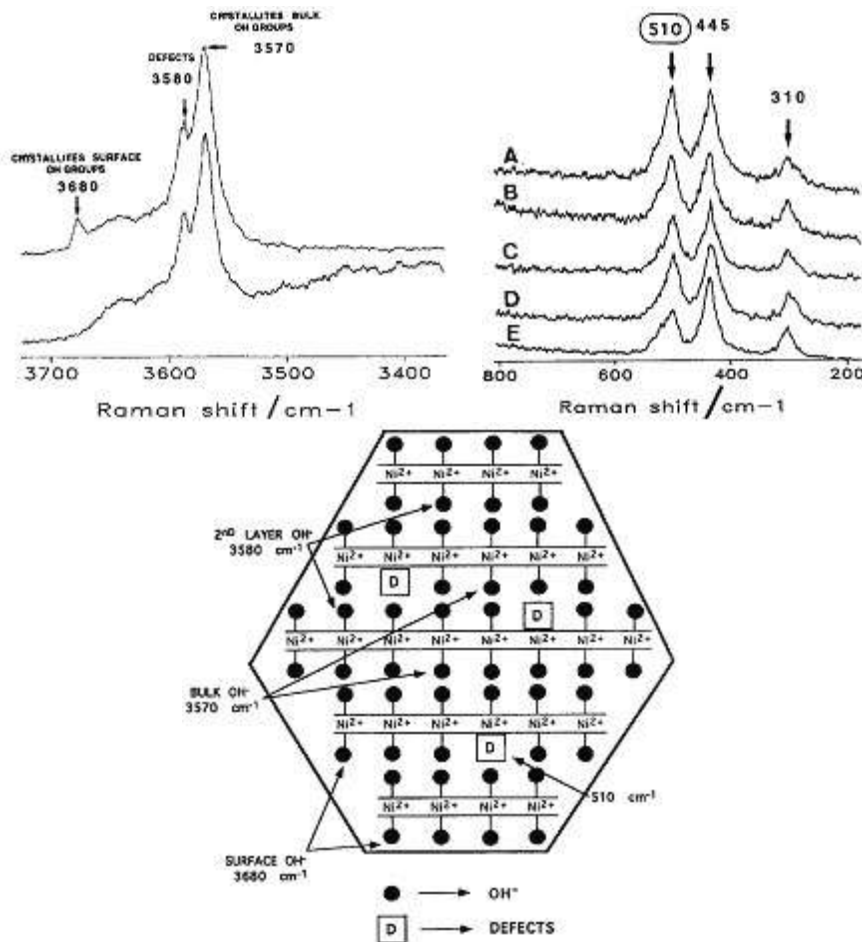


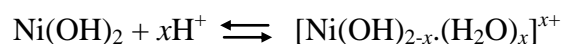
Figure I-20 Effet de l'addition d'eau dans la zone ν_{OH} (a), spectres Raman de β_{bc} -Ni(OH)₂ présentant un nombre décroissant de défauts (A → E) (b), et schéma d'attribution des pics additionnels de β_{bc} (c) [54].

b) Phase turbostratique α

(I) Structure

La structure α se réfère à une large gamme d'hydroxydes désordonnés et non pas un polymorphe bien défini de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [48]. Le terme turbostratique qualifie sa structure en feuillets parallèles, équidistants et désorientés les uns par rapport aux autres [55]. Cela engendre un spectre de diffraction des rayons X typique, avec des bandes (10 l) et (11 l) larges et asymétriques [50].* Les domaines cristallisés sont assez petits, de 8 nm de diamètre environ et d'épaisseur 3 nm (selon la direction [001]) [55]. La distance Ni-Ni est légèrement plus faible que dans une phase β (3,07 Å au lieu de 3,12 Å) et l'espace inter-feuillet est plus large (7,5 à 8 Å au lieu de 4,6 Å).

Des molécules d'eau sont insérées entre les feuillets. S'il n'y a qu'une seule couche d'eau, la distance inter-feuillet est de 7 Å ; l'eau supplémentaire adsorbée est plus mobile. Ainsi, la cohésion des empilements de feuillets désorientés est assurée par les liaisons hydrogène établies entre les molécules d'eau intercalaires et les hydroxydes des feuillets. Selon les espèces présentes en solution lors de la synthèse, des anions (nitrate, sulfate, carbonate) peuvent également s'insérer dans l'espace inter-feuillet [48, 56], d'où la formule générique $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x} \text{A}_{x/n}^{n-} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, A représentant les anions incorporés. Genin *et al.* [57] ont stabilisé des phases α à partir de différentes solutions de nickel (carbonate CO_3^{2-} , acétate CH_3COO^- , succinate, glutarate et adipate $(\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO})^{2-}$ $n=2, 3, 4$ respectivement). Les anions sont insérés dans la structure des hydroxydes et la distance inter-lamellaire croît linéairement avec le nombre d'atomes de carbone, allant de 8 Å dans le cas carbonate jusqu'à 13 Å dans le cas adipate ($n=6$). Kamath *et al.* [58] font un parallèle entre la structure α et la famille des hydroxydes doubles lamellaires (LDH), de type hydrotalcite (HT) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, malgré l'absence de cation trivalent (absence de nickel de valence III [58]). Alors que la charge positive des feuillets LDH découle de l'incorporation de cations trivalents, celle des feuillets α serait due à une protonation partielle des groupes hydroxydes :



Ce phénomène est également suggéré par Faure *et al.* [50] Cependant, cette hypothèse ne nous semble pas en accord avec les propriétés acido-basiques des hydroxydes tricoordinés

* Voir annexe B-Diffraction des rayons X.

présents sur la face basale des feuillets (perpendiculaire à \bar{c}). En effet, d'après le modèle de complexation multisite MUSIC,* les groupes protonés $Ni_3 - OH_2^+$ des bases n'existent que pour $pH < 1$ (à $25^\circ C$, et $pH < 1,4$ à $60^\circ C$). En revanche, Genin *et al.* [57] et Delahaye-Vidal *et al.* [59] émettent l'hypothèse de lacunes en ions hydroxyles. Les anions insérés dans la structure peuvent alors occuper ces sites vacants et être directement liés au cation métallique. Même si le mécanisme exact d'incorporation n'est pas établi de manière univoque, la charge positive des feuillets α explique l'insertion d'anions dans l'espace interfeuillelet pour rétablir l'électroneutralité. Etant donnés les points communs existant entre la phase α et les LDH, ces derniers sont présentés brièvement section I-B,4.

(2) Transformation en phase β

Bagno *et al.* [60] ont observé la transformation d'un hydroxyde de nickel (vraisemblablement α) lorsque ce dernier est laissé au contact de l'électrolyte (nitrate ou chlorure de nickel et soude, à température ambiante sous azote). Cette évolution est accélérée avec une élévation de température et stoppée par une injection de CO_2 . D'après les dosages de la base libre et des ions dans les eaux mères au cours du temps, le précipité semble entraîner dans un premier temps un excès de sel $NiCl_2$ qu'il relargue par la suite. Le mécanisme de croissance suggéré est décrit par l'accolement de petites cristallites qui fusionnent. Les particules primaires entraîneraient au moment de leur formation un excès d'ions Ni^{2+} sur les faces (001) ; cette charge positive serait neutralisée par les anions présents en solution. Puis, la croissance s'opèrerait en deux stades : 1) accolement sous l'effet de cette double couche des particules primaires par leur face (001) , 2) désorption de la couche ionique avec réarrangement et soudure des cristallites accolés. Cette deuxième étape est sensible à la nature des anions en solution et à la quantité de base. En effet, pour une quantité de base inférieure aux conditions stoechiométriques, les strates de $NiCl_2$ sont entièrement désorbées ce qui provoque l'orientation complète et la soudure des deux cristallites. En excès de base et à la suite de l'échange HO^- par Cl^- , la croissance des cristaux selon l'axe \bar{c} est plus lente : les couches de $Ni(OH)_2$ formées à la place de celles de $NiCl_2$ ne se réorganisent que partiellement et emprisonnent des anions Cl^- échangeables. Voilà une des toutes premières descriptions de la phase α et de sa transformation en phase β . Dans la continuité, Suoninen *et al.* [61] ont étudié l'influence de la nature du contre-ion sur ce vieillissement à température ambiante. Les

* Modèle décrivant les propriétés acido-basiques de la surface des oxydes et hydroxydes, annexe A.

ions carbonates CO_3^{2-} ont la particularité de ralentir significativement ce phénomène. Les ions sulfates s'incorporent plus facilement dans la structure par rapport aux ions nitrates et chlorures. Au cours de ses travaux sur la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ de l'hydroxyde de cobalt, dont les caractéristiques sont très proches de l'hydroxyde de nickel, Lim [9] a montré qu'une phase α précipitée en milieu riche en sulfate est stabilisée. L'incorporation des sulfates ralentit sa dissolution spontanée et son adsorption en surface inhibe la nucléation hétérogène de β .

Quelques années après les travaux de Bagno *et al.* [60], Le Bihan [55, 62] propose un mécanisme biphasique pour cette transformation dans l'eau pure, en s'appuyant sur la diminution d'intensité des bandes de diffraction RX du composé turbostratique au profit de l'augmentation de celles de l'hydroxyde β . Une dissolution lente de la forme turbostratique semble se faire à température ambiante, suivie de la nucléation et de la croissance de la forme cristalline β . La succession des phases α -amorphe $\rightarrow \beta_{bc} \rightarrow \beta$ grâce à des processus de dissolution-reprécipitation est également présentée par Ramesh *et al.* [63] En surface, les feuillets interagissent principalement avec la solution, surtout au niveau des défauts (lacunes en OH, interstratification) et se dissolvent. La cinétique plus lente de reprécipitation donne des feuillets de surface mieux cristallisés. En présence d'une base forte, cette seconde étape est la plus lente et peut être accélérée par un excès de base ($> 10 \text{ M}$) ou par une température supérieure à 80°C , alors qu'en présence de NH_3 elle est favorisée par la formation de complexes nickelo-ammine.*

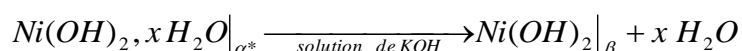
c) Autres phases

Braconnier *et al.* [56] décrivent la synthèse à température ambiante et par chimie douce (échange et réduction) d'une autre variété d'hydroxyde de nickel, $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0,75 \text{ H}_2\text{O}$, notée α^* . Le produit de départ NaNiO_2 est dans un premier temps hydrolysé dans une solution de NH_4Cl (1M), donnant un oxyhydroxyde (phase γ)[†] qui est ensuite réduit chimiquement (H_2O_2 0,1 M) en α^* . La conservation de la morphologie de départ (NaNiO_2) au fil des étapes suggère qu'il s'agit de mécanismes topotactiques. La phase α^* diffère de la forme β par la présence d'une couche de molécules d'eau insérées entre les feuillets. Sa composition est proche de la variété turbostratique α , mais avec un ordre à grande distance et de grandes tailles de

* Voir chapitre III- Système Base Faible Complexante, section B.

† Phase décrite chapitre IV- Application électrochimique, section B-1.

crystallites ($L_{001}=100$ nm et $L_{101}\approx L_{110}=10^3$ nm mesurées par microscopie électronique en transmission). Les paramètres de maille sont $a=3,08$ Å et $c=23,41$ Å correspondant à une distance interfeuillelet de 7,8 Å. Cet ordre à grande distance est non seulement révélé par diffraction RX, mais aussi par microscopie électronique haute résolution, où la distance interfeuillelet est réduite localement à 6,5 Å sûrement en raison du départ d'eau sous le faisceau d'électrons. Contrairement à la phase α , α^* est stable dans l'eau et mûrit dans une solution de KOH via des transformations solide/solide. Les molécules d'eau sont en effet progressivement désintercalées de l'espace interfeuillelet, ce qui a été mis en évidence par la caractérisation en DRX d'un composé interstratifié au cours de la transformation $\alpha^*\rightarrow\beta$:



Une autre variante est l'interstratification de phases α et β . Ces phases, résultant de l'alternance aléatoire d'empilements α et β , présentent des caractéristiques appartenant aux deux phases, révélées en DRX et en spectroscopie IR. Rajamathi *et al.* [64] reportent la synthèse d'une phase dont le paramètre de maille c , compris entre 5,4 Å et 5,6 Å selon le sel de départ, diffère des hydroxydes α ($c/3\approx 8$ Å) et β ($c= 4,6$ Å) et qui présente un pic de diffraction supplémentaire à $d=4,1$ Å – 4,4 Å, le reste du spectre étant semblable à la phase β (fig. I-21). Grâce à la simulation de spectres DRX de phases interstratifiées à l'aide du logiciel DIFFaX 1.8.1 [52], les auteurs ont attribué ces deux pics à la présence de 20% de motif α (distance interfeuillelet de 7,6 Å) et autant d'une phase α déshydratée (distance interfeuillelet de 7 Å). Cependant, la différenciation entre une phase β_{bc} et une phase interstratifiée n'est pas toujours aisée. Comme le montre cette étude [52],* une phase β interstratifiée composée jusqu'à 15% de motif α présente les mêmes caractéristiques en DRX qu'une phase β_{bc} .

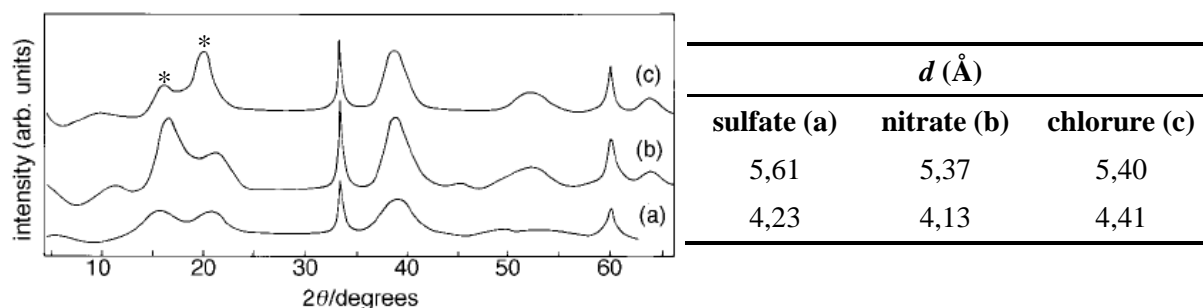


Figure I-21 Spectres DRX d'hydroxydes de nickel synthétisés à partir de sulfate (a), de nitrate (b) et de chlorure de nickel (c) ; distances d correspondant aux deux pics de diffraction aux plus faibles angles marqués par une étoile [64].

* Voir annexe B- Diffraction des rayons X.

2. Morphologies

D'une façon générale, les particules de matériaux possédant une structure cristalline à caractère lamellaire sont bidimensionnelles.

L'hydroxyde de nickel β se présente sous la forme de fines plaquettes hexagonales d'une centaine de nanomètres de diamètre et de 10 à 30 nanomètres d'épaisseur. Cette morphologie est obtenue aussi bien en présence de base forte [60, 65, 66], que d'ammoniaque [62, 66, 67] ou d'urée [68]. Meyer *et al.* [66] ont observé une diminution de la taille des plaquettes avec l'augmentation de la force de la base : hydroxyde de tétraméthylammonium TMAOH (diamètre=21 nm, épaisseur=2 nm) > méthylamine CH_3NH_2 (d=56 nm, e=5 nm) \approx ammoniaque NH_3 (d=53 nm, e=8 nm). Selon la même étude, le diamètre D des cristallites est sensible au rapport $R = [\text{OH}]/[\text{Ni}]$ suivant la nature de la base : D est divisé par 3,5 lorsque R passe de 1,5 à 2, puis reste constant pour $2 < R \leq 4$ pour une base forte, alors qu'il est indifférent avec la base faible NH_3 . En solution ammoniacale, le temps de synthèse sous conditions hydrothermales (200°C) influe non seulement sur la taille des objets 2D mais également sur leur forme, puisque des plaquettes hexagonales entre 25 nm et 160 nm sont obtenues au bout de 5 heures (fig. I-22a, b) et des surfaces quasi circulaires de 50 nm à 200 nm au bout de 30 heures (fig. I-22c) [67].

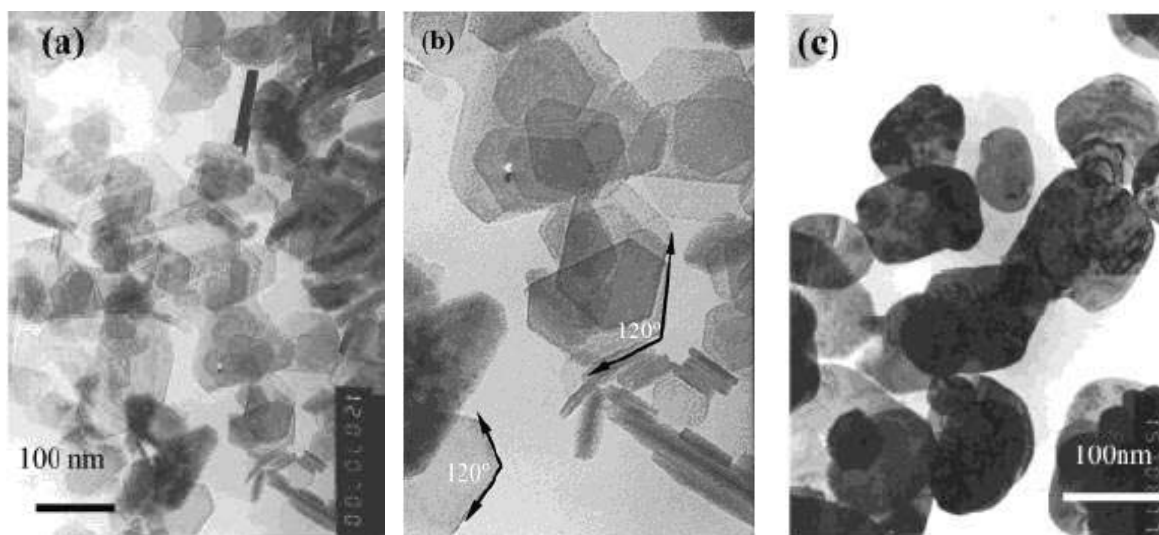


Figure I-22 Image en champ clair par microscopie électronique en transmission de plaquettes d'hydroxyde de nickel β synthétisé à partir d'acétate de nickel (0,090 M) et d'ammoniaque (0,194 M) en conditions hydrothermales (200°C) pendant 5 heures (a, b), 30 heures (c) [67].

L'observation par microscopie électronique d'hydroxyde de nickel α est rendue difficile par la déshydratation de celui-ci sous le faisceau d'électron [48]. La phase turbostratique précipitée en présence d'ammoniaque se présente sous la forme de films très minces, enchevêtrés et difficiles à disperser [55, 57, 62]. Les phases α précipitées par voie homogène, où la base est générée *in situ* par décomposition thermique de l'urée, peuvent être sous la forme de fibres (10 nm d'épaisseur environ) [69], de plaquettes individualisées [68], très fines et enchevêtrées (200 nm x 15 nm) [70], ou agglomérées sous forme de sphères (quelques microns de diamètre) [71, 72]. La taille de ces agglomérats peut être réduite soit par la présence d'un dispersant comme l'hydroxy propyl methyl cellulose HPMC (0,5 μm) [71], soit par une diminution de la concentration en nickel (30 μm pour $[\text{Ni}]=0,730 \text{ M}$, 2 à 5 μm pour $[\text{Ni}]=0,085 \text{ M}$) [72].

Une morphologie fibrillaire a également été observée pour la phase interstratifiée synthétisée et caractérisée par Rajamathi *et al.* [64]

En ce qui concerne la phase α^* obtenue par Braconnier *et al.* [56], la morphologie en grains quasiment isotropes de 1 μm de diamètre est imposée par le réactif de départ (NaNiO_2) puisque les réactions successives aboutissant à la forme α^* se font à l'état solide et que les faibles variations des distances inter-réticulaires entre la phase intermédiaire γ ($a=2,86 \text{ \AA}$ et $c=20,25 \text{ \AA}$) et α^* ($a=3,08 \text{ \AA}$ et $c=23,41 \text{ \AA}$) n'engendrent que de légères fractures.

Plus récemment, Yang *et al.* [73, 74] ont synthétisé des particules 1D d'hydroxyde de nickel, de composition proche d'une phase α mais de structure cristalline monoclinique (fig. I-23B). Ces nanorubans ont une épaisseur de 3 à 9 nm, une largeur de 5 à 25 nm et une longueur variant d'une centaine de nanomètres à quelques microns. La synthèse comporte deux étapes : 1) précipitation à température ambiante d'hydroxyde de nickel α à partir de sulfate de nickel NiSO_4 (160 ml 0,3 M) et de Ca(OH)_2 ou NaOH (40 ml 0,8 M) ($\text{pH}=6,5$), 2) traitement du précipité dans la solution mère, concentrée en sulfate de nickel, à 100°C durant 24 heures. Les auteurs soulignent que cette morphologie 1D n'est obtenue que pour de fortes concentrations en sulfate de nickel lors du traitement thermique : les ions sulfate et nickel s'adsorbent sur les faces (001) et (010) des premiers germes, favorisant ainsi leur croissance dans la direction [100]. Un séjour de 48 heures de cet échantillon dans une solution de NaOH (0,2-0,5 M) chauffée à 60°C engendre des nanoplanches de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ de longueur 80-250 nm, de largeur

25-60 nm et d'épaisseur 4-9 nm (fig. I-23C) [74]. Notons que les nanorubans et les nanoplanches ont des épaisseurs similaires. Des prélèvements faits au cours de la transformation ruban→planche ont permis d'observer des objets intermédiaires où des nanoplanches sont accolées à des rubans de même longueur (fig. I-23A), ce qui suggère une croissance par attachement orienté.

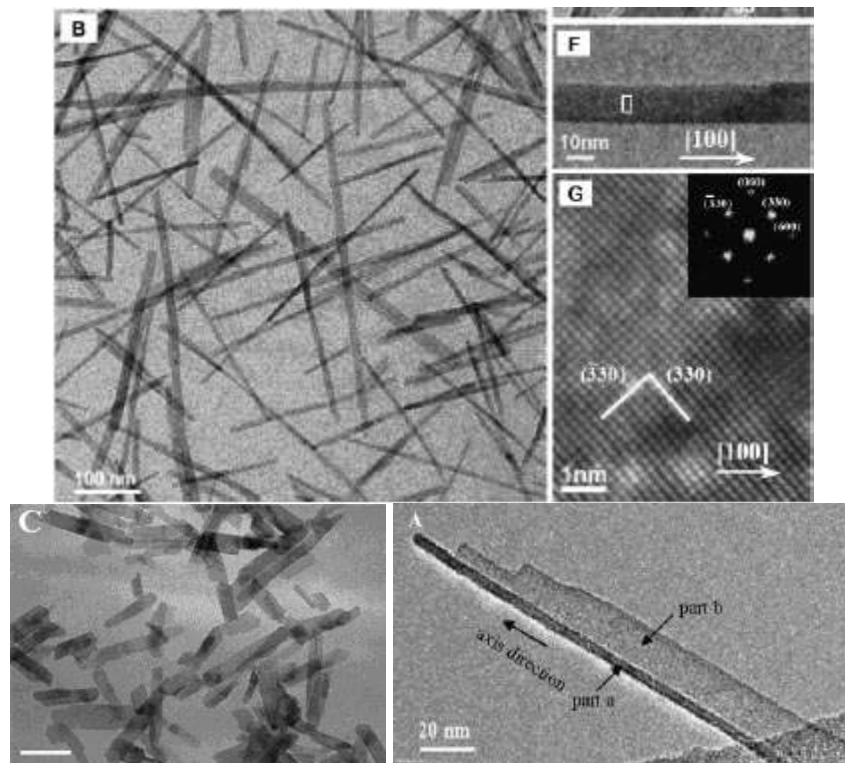


Figure I-23 Image en champs clair (B, E) et en haute résolution par microscopie électronique en transmission d'hydroxyde de nickel de structure monoclinique [73], et de nanoplanches de β -Ni(OH)₂ (C, barre=100 nm) obtenues après traitement de (B) et prélèvement au cours de la transformation (A) [74].

Dans des conditions de chimie douce, une morphologie 2D, dont la taille caractéristique est d'une centaine de nanomètres, est récurrente pour l'hydroxyde de nickel. Les dimensions peuvent être ajustées par les conditions de synthèse et le choix des réactifs. Des particules micrométriques, plutôt isotropes, sont le résultat d'une synthèse homogène contrôlée par la décomposition thermique de l'urée. Des post-traitements, en conditions hydrothermales et solutions concentrées en sel de nickel par exemple, donnent des objets nanométriques 1D.

3. Synthèse de l'hydroxyde de nickel

L'hydroxyde de nickel peut être synthétisé soit par voie électrochimique soit par voie chimique.

La première voie consiste en une réduction cathodique d'une solution de nitrate de nickel(II) (dépôt d'hydroxyde de nickel sur une électrode de platine ou de nickel). La réaction électrochimique à la cathode est : $NO_3^- + 7H_2O + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 10HO^-$. L'élévation locale du pH provoque la précipitation de l'hydroxyde de nickel sur l'électrode. Cependant, cette réaction dépend de la densité de courant : la forme turbostratique α n'est obtenue qu'aux faibles densités et les rendements sont faibles [17, 58, 69]. Cette méthode n'est donc pas appropriée pour une production à l'échelle industrielle.

Pour la seconde, trois sortes de base peuvent être utilisées :

- une base forte en milieu aqueux,
- une base faible dans l'eau,
- une base dite retardée, lentement générée in situ et de façon homogène.

- **Base forte**

Les bases fortes les plus couramment utilisées sont l'hydroxyde de sodium NaOH et de potassium KOH. Les rendements sont souvent élevés. La forme α est obtenue pour un pH inférieur ou égal à 10 à température ambiante [50] et peut être stabilisée par la présence durant la synthèse d'additifs comme le glucose ou le lactose [17]. Récemment, Ramesh *et al.* [63] ont étudié l'influence des conditions de synthèse sur le degré de cristallinité d'une phase β . A température ambiante, l'addition de la base forte NaOH (2 M) dans une solution de nitrate de nickel (1 M) est arrêtée lorsque le pH atteint les valeurs 7, 9, et 12. L'hydroxyde synthétisé à $pH_{final}=12$ est une phase interstratifiée, alors qu'aux plus faibles valeurs de pH les phases sont mieux cristallisées (pics de diffraction plus fins). Une phase α est précipitée à partir de sulfate de nickel et un hydroxyde amorphe à partir d'ammonium-nickel(II) sulfate ($pH_{final}=8,2$). En jet inverse où le pH reste supérieur à 13 (addition de 50 ml de nitrate de nickel 1 M dans 100 ml de soude 2 M), une phase β_{bc} est obtenue quelle que soit la température de synthèse (4°C, 25°C et 80°C). Finalement, la structure cristalline précipitée

dépend à la fois du pH de la solution, du mode d'injection de la base et de la nature des anions en solution.

- **Base faible**

Le rendement des synthèses employant l'ammoniaque NH_4OH comme base est assez faible en raison du pouvoir complexant de l'ammoniac NH_3 vis-à-vis du cation métallique Ni^{2+} [55]. D'après Le Bihan *et al.* [55, 62], la nature cristalline du précipité est sensible au mode de lavage, puisque qu'une simple décantation donne un amorphe et une centrifugation une phase α , qui toutes deux évoluent en β dans l'eau. Les phases β synthétisées en présence d'ammoniaque présentent un degré de cristallinité plus important que celles précipitées avec une base forte [66, 75]. D'après Ramesh *et al.* [63], une première phase amorphe est synthétisée, transformée en β_{bc} puis en β via des mécanismes de dissolution-reprécipitation. L'ammoniac augmente la solubilité de la phase β_{bc} , en formant le complexe hexacoordiné $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, facilitant ainsi la transformation $\beta_{bc} \rightarrow \beta$.

Des conditions hydrothermales (200°C, 5 h) améliorent le rendement (autour de 90%) et donnent des plaquettes monocristallines dont la taille peut être ajustée par la durée du traitement (fig. I-22) [67].

- **Base retardée**

La décomposition thermique de l'urée ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$) offre plusieurs avantages. La génération homogène de la base favorise l'obtention de particules uniformes et bien dispersées [71]. Comme le pH est assez faible durant la réaction (inférieur à 8), la phase α est facilement produite. De plus, les ions carbonates CO_3^{2-} et cyanates NCO^- , libérés lors de la décomposition de l'urée, se retrouvent dans la structure des hydroxydes synthétisés, autre facteur contribuant à stabiliser la forme α turbostratique [69]. La température et le rapport urée/nickel sont également des facteurs contrôlant la cristallinité puisque Soler-Illia *et al.* [68] ont synthétisé la forme α entre 70°C et 90°C, l'hydroxyde β à 150°C et qu'un mélange $\alpha+\beta$ est obtenu par Acharya *et al.* [72] pour $[\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2]/[\text{Ni}] \geq 10$.

4. Hydroxydes doubles lamellaires LDH

Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH), ou argiles anioniques, sont constitués de feuillets de type brucite chargés positivement en raison de la substitution de cations divalents par des trivalents. Cet excès de charge positive est compensé par la présence dans l'espace interlamellaire d'anions organiques ou inorganiques hydratés (fig. I-24). Les LDH sont de formule générale $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]A_{x/m}^{m-}.nH_2O$ ($0,20 \leq x \leq 0,36$), avec $M(II)=Ca^{2+}$, Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , ou Cu^{2+} , $M(III)=Al^{3+}$, Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , ou Ga^{3+} , et $A=Cl^-$, CO_3^{2-} , ou SO_4^{2-} [76-78]. Le rapport $M(II)/M(III)$ varie généralement entre 1 et 5 [79]. La voie de synthèse la plus largement utilisée est la coprécipitation, à pH variable ou constant [77].

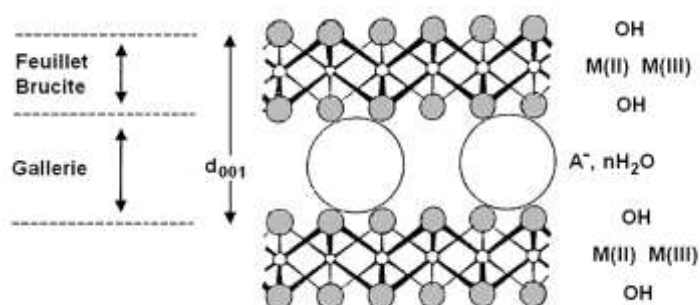


Figure I-24 Structure d'hydroxyde lamellaire double, avec M(II) M(III) cations métalliques divalent et trivalent, A- anions intercalés dans l'espace interfeuillet.

L'insertion d'anions de plus grande taille, comme des tensioactifs ou des polymères, est envisageable soit directement par insertion *in situ* durant la synthèse, soit *ex situ* par échange d'anions. Généralement, la distance interlamellaire d varie linéairement avec la taille de l'anion [77, 80-82].

L'intercalation d'anions dodécylsulfates (DS^-) à pH constant (10) a été étudiée dans le cas de LDH Ni(II)-Al(III) par échange d'ions et en présence de DS^- dans la solution de précipitation [76]. Trois structures ont été mises en évidence par diffraction RX, caractérisées par les distances interfeuillet $d \approx 26$ Å, 36 Å et 47 Å. Ces distances ne sont pas corrélées à la quantité en tensioactif intercalé, mais à la densité de charge des feuillets et à l'orientation des chaînes de DS^- en décollant. Pour la distance la plus faible (26 Å), les molécules sont en conformation *trans* et pointent perpendiculairement aux feuillets. Les chaînes aliphatiques de tensioactifs, en interaction avec deux feuillets successifs, s'interpénètrent totalement, à la manière de Clipo© et forment une monocouche (fig. I-25A). Cela est cohérent avec la

distance basale de LDH (4,8 Å) et la longueur d'une molécule de DS⁻ (20,8 Å). Pour $d=36$ Å, deux configurations sont possibles : soit les molécules en interaction avec deux feuillets adjacents restent perpendiculaires mais ne s'interpénètrent pas totalement (fig. I-25B), soit les tensioactifs sont organisés en bicouche (sans interpénétration) formant un angle de 49° par rapport aux feuillets LDH. Finalement, un arrangement en bicouche perpendiculaire aux lamelles LDH correspond bien à une distance de 47 Å et deux fois plus de DS⁻ sont introduits par rapport à la configuration $d=26$ Å (fig. I-25C). Dans le cas des faibles densités de charge, la quantité introduite en chaîne alkyl est supérieure à celle nécessaire pour la compensation des charges positives, ce qui suppose l'incorporation de molécules neutres de SDS dans la structure, en plus de celles adsorbées à la surface. Ce phénomène a été observé pour d'autres types de LDH [77, 79]. L'intercalation de tensioactif peut ne pas avoir lieu dans tout le composé, ce qui est révélé dans ce cas par des pics plus larges et moins intenses, superposés à ceux de LDH contenant de petits anions (carbonates, nitrates) (fig. I-26A,b) [76, 83].

Zhao *et al.* [79] ont étudié l'influence de la densité de charge (rapport M(II)/M(III) allant de 2 à 5), du mode d'intercalation (*in* ou *ex situ*) et du $\text{pH}_{ex situ}$ sur l'insertion de DS⁻ dans LDH(Mg-Al). Préparés *in* ou *ex situ*, la quantité en tensioactif augmente avec la densité de charge. La distance interlamellaire d suit l'évolution inverse et est toujours supérieure dans le cas *in situ*. Dans le cas des densités les plus faibles (Mg/Al=4 et 5), le $\text{pH}_{ex situ}$ a une influence sur le paramètre d , qui croît de 27 Å à 40 Å lorsque le pH augmente de 6,5 à 10. Dans le cas de LDH(Zn-Cr-DS), Crepaldi *et al.* [77] ont observé qu'un pH variable lors de la précipitation conduit à un faible degré de cristallinité (fig. I-26B,a), alors qu'un pH maintenu à 7 engendre une structure bien ordonnée (fig. I-26B,b). La distance d est d'environ 26,3 Å pour $2 \leq \text{Zn/Cr} \leq 6$, indiquant un arrangement invariant en monocouche de tensioactifs "tête-bêche". Pour la densité la plus forte, le fort excès de charge positive est compensé à la fois par DS⁻ et par des nitrates provenant de la solution. Pour la densité la plus faible, des molécules neutres de SDS sont également intercalées.

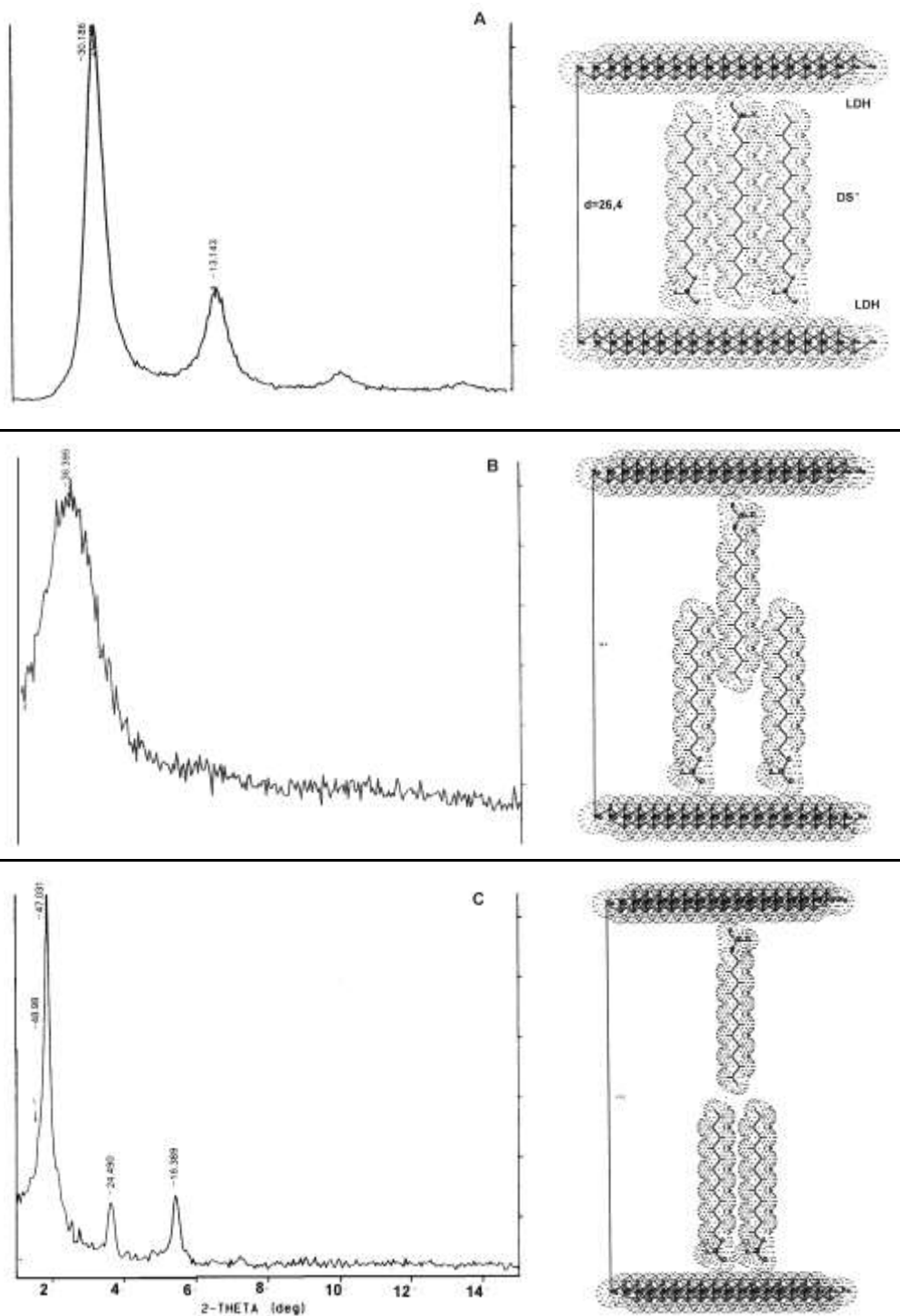


Figure I-25 Diffraction RX (source $\text{CuK}\alpha$) de $\text{Ni}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{X}$ ($d=26$ Å) avec du DS^- incorporé *in situ* (a), de $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{OH})_8\text{DS}$ à $\text{pH}=9$ ($d=36$ Å) (b) et de $\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}\text{DS}$ ($d=47$ Å) à $\text{pH}>10$ (c) ; arrangements des molécules de dodécylsulfate entre les feuillets de LDH correspondant à chaque distance interlamellaire d [76].

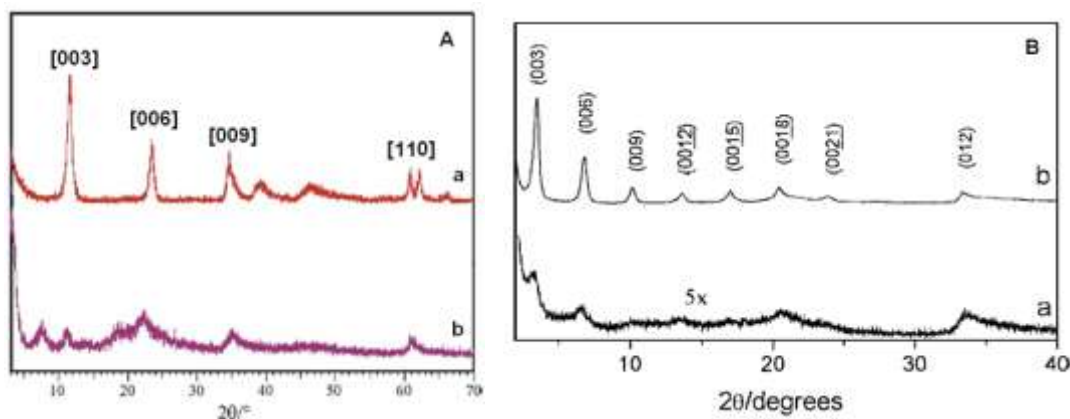


Figure I-26 DRX (source CuK α) de A : LDH(Mg-Al-CO₃) coprécipité (a) et de Mg-Al-CO₃-DS précipité à pH constant (9-10) en émulsion eau/SDS/octane (b) [83] ; B : de LDH(Zn-Cr-DS) obtenu à pH variable (a) et constant (b) [77].

Placé dans un solvant apolaire (CCl₄, toluène, [78] formamide [84] ou 1-butanol, 1-hexanol et 1-octanol [82]), le composé hybride LDH-DS peut être délaminé suite à une longue agitation ou par ultrasons.

Ces composés présentent les caractéristiques inhérentes aux structures lamellaires : une porosité et une surface spécifique élevées, une mobilité des anions interlamellaires. Ils sont souvent utilisés comme catalyseurs, échangeurs d'anions, précurseurs de céramiques, et dans les procédés de sorption/désorption [79]. Ils offrent un espace confiné, d'environnement et de géométrie maîtrisés, adapté pour la synthèse de nanomatériaux ou qui permet la stéréosélectivité de réactions chimiques [80]. Des applications dans le domaine médical (encapsulation, transport et délivrance contrôlée de principes actifs) sont également envisagées [80, 85]. De plus, leur capacité à piéger des anions est mise à profit dans la dépollution des eaux contenant des tensioactifs anioniques, comme le dodécylbenzènesulfonate de sodium SDBS [79, 85]. Les LDH contenant des tensioactifs peuvent quant à eux adsorber des polluants organiques non ioniques [79].

5. Tensioactif fonctionnalisé nickel Ni(DS)₂

Lors des synthèses d'hydroxydes de nickel effectuées au laboratoire, nous avons comparé l'emploi de sels "classiques" de nickel(II) (nitrate et sulfate) à celui d'un tensioactif fonctionnalisé nickel, à savoir le didodécylsulfate de nickel $Ni(C_{12}H_{25}SO_4)_2$. Cette partie est donc consacrée à la description des caractéristiques propres aux tensioactifs en général, et du $Ni(C_{12}H_{25}SO_4)_2$ en particulier, qui nous seront utiles pour appréhender les effets de la fonctionnalisation observés dans la synthèse de $Ni(OH)_2$ en présence d'une base forte (chapitre II) et d'une base faible complexante (chapitre III).

a) Généralités [86 , 87, 88]

Un tensioactif désigne une molécule composée d'une tête polaire et d'une ou plusieurs chaînes fluoro-carbonées. La chaîne apolaire hydrophobe interagit peu avec l'eau, alors que la tête est fortement solvatée (interactions dipôle-dipôle ou ion-dipôle avec l'eau). Ce caractère amphiphile induit deux propriétés essentielles des tensioactifs :

- l'adsorption sur des surfaces conduisant à une diminution de la tension interfaciale,
- l'auto-assemblage en solution, ou micellisation.

Les molécules de tensioactifs ont tendance à s'orienter et à se concentrer aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie hydrophobe/huile). Ce phénomène apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide, liquide-solide que liquide-gaz. Cette adsorption provoque une diminution de la tension de surface entre les phases considérées, proportionnelle à la concentration (ou aire occupée) en tensioactif adsorbé selon la loi de Gibbs. A saturation, la tension interfaciale est minimale et constante.

A partir d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique *cmc*, les molécules s'associent pour former des structures minimisant les interactions répulsives. Cette association est d'une part régie par les interactions hydrophobes attractives entre les chaînes carbonées (qui tendent à réduire la surface de contact avec le solvant aqueux) et d'autre part, par les interactions électrostatiques entre les têtes polaires. Dans le cas des tensioactifs ioniques (tête chargée), la température doit être supérieure à la température de solubilisation (température de Kraft) qui est en général inférieure à la température ambiante. La valeur de la *cmc* dépend donc de la nature du tensioactif, de l'électrolyte et du solvant. Par exemple, elle

diminue lorsque le caractère hydrophobe (longueur de chaîne) augmente ou lorsque l'interaction électrostatique entre les têtes polaires ioniques décroît (effet de sel). Son influence est visible sur des propriétés de surface (tension de surface) et sur les propriétés de la solution (conductivité ionique, intensité diffusée ou turbidité, viscosité, pression osmotique) et se traduit par un changement marqué de leur évolution en fonction de la concentration (fig. I-27).

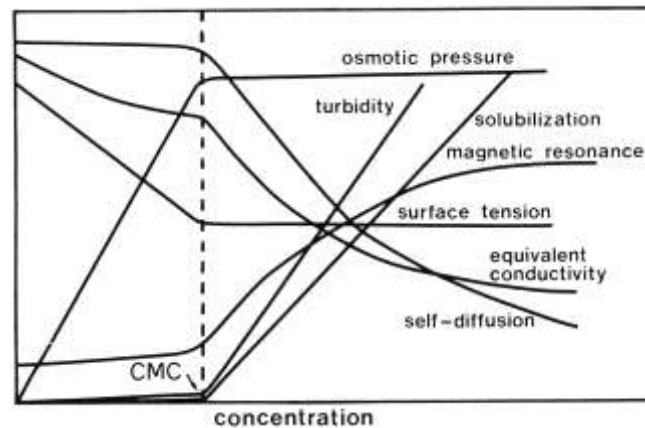


Figure I-27 Propriétés d'interface et de la solution suivant la concentration en tensioactif. La *cmc* est repérée par une flèche [86].

Les produits de cet auto-assemblage sont appelés micelles et forment une dispersion colloïdale. Ces micelles sont en équilibre dynamique, puisqu'il y a un échange entre les tensioactifs formant une micelle et les monomères en solution (temps de relaxation de l'ordre de la microseconde). De plus, chaque micelle a une durée de vie de l'ordre de la milliseconde (à l'équilibre, le taux de désintégration est égal à celui de formation d'une micelle). La taille et la forme des micelles sont pilotées par différents paramètres comme la nature du tensioactif, sa concentration, les interactions avec son environnement et la température.

Le modèle géométrique développé par Israelachvili *et al.* (1976) et Michell et Ninham (1981) permet de décrire simplement la forme de la micelle en fonction des caractéristiques du tensioactif que sont la longueur critique de la chaîne alkyl l , l'aire de la tête polaire σ et le volume de la chaîne hydrophobe v . Pour cela, le rapport $\rho = v/\sigma l$ compare le volume hydrophobe occupé par la chaîne et le volume du cylindre contenant la molécule, ce qui revient à définir une courbure spontanée en fonction des paramètres géométriques du tensioactif. Selon la valeur de ce facteur de forme, les molécules ont tendance à s'associer spontanément pour former des micelles sphériques, cylindriques ou des bicouches (fig. I-28).

Généralement, le rayon moyen d'un globule (30 à 150 motifs) est de l'ordre de 1 nm à 4 nm et une micelle cylindrique s'étend sur une longueur allant de 10 nm au micron.

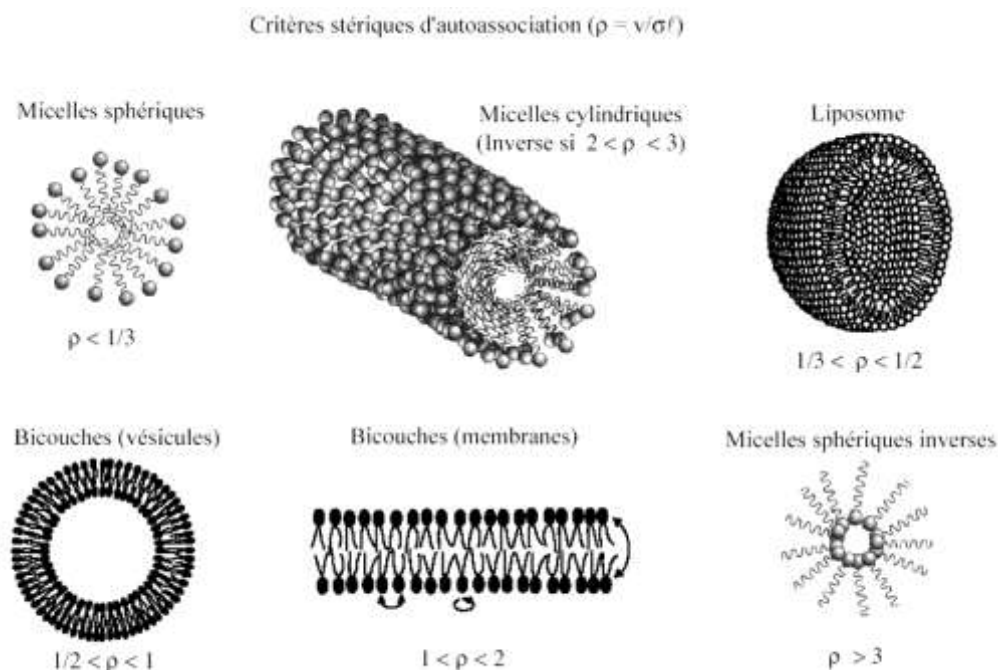


Figure I-28 Forme des micelles suivant le facteur de forme ($\rho=v/\sigma$) ou courbure spontanée.

Dans le cas simple d'un système binaire eau-tensioactif, la solubilité augmente rapidement dès la formation de micelles. En solution diluée, les micelles sont réparties de manière aléatoire dans la phase continue (eau). En milieu plus concentré (fig. I-29), les micelles peuvent s'organiser par exemple en phase hexagonale (empilement hexagonal compact de micelles cylindriques), en phase visqueuse cubique (empilement cubique centré de micelles sphériques) ou en phase lamellaire (empilement de bicouches lipidiques planes séparées par de l'eau en contact avec les têtes hydrophiles) [86].

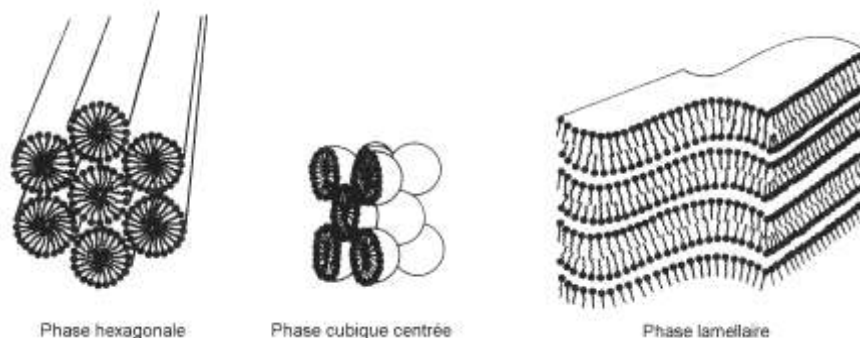


Figure I-29 Représentations schématiques de structures formées par des micelles en milieu aqueux concentré en tensioactif [86].

b) Dodécylsulfate de sodium SDS

Les tensioactifs sont généralement classés selon la nature de leur tête polaire : anionique, cationique, zwitterionique et nonionique. Le sodium dodécylsulfate (SDS) $C_{12}H_{25}SO_4^-$, Na^+ est l'un des tensioactifs anioniques les plus étudiés et utilisés dans l'industrie (agent solubilisant, flottation, microréacteur de polymérisation, immobilisation de protéines ou d'ADN).

Le volume hydrophobe d'une molécule de SDS est déterminée par (T en Kelvin,) [89] :

$$v \text{ (}\text{\AA}^3\text{)} = v_{CH_3} + 11 \times v_{CH_2} = [54,6 + 0,124(T - 298)] + 11 \times [26,9 + 0,0146(T - 298)]$$

La longueur de la chaîne alkyl est de $l = 12 \times 0,1265 = 1,518$ nm et le diamètre de la tête polaire est de $d_{SO_4} = 0,506$ nm. La *cmc* du SDS est de $8 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹ à 25°C [86, 88, 90] et le facteur de forme déduit à 25°C est de $\rho = 0,3 < 1/3$, ce qui correspond à une courbure spontanée de micelles sphériques.

Chaque micelle est constituée de 60 à 70 molécules à température ambiante et la distance séparant les atomes de soufre du centre d'inertie de la micelle est d'environ 20 Å [86, 91, 92]. La surface de la micelle est chargée négativement car une fraction α des contre-ions est dissociée de la surface. Ce degré d'ionisation α est constant pour un contre-ion donné, mais son évaluation dépend de la technique utilisée ainsi que de la définition considérée pour qualifier un contre-ion "dissocié". Dans le cas du SDS, α peut varier de manière importante entre 0,14 et 0,7 [91, 93] (par exemple $\alpha = 0,27$ par la méthode de résonance paramagnétique électronique [94]).

Bruce *et al.* [91] ont décrit en détail la structure d'une micelle dans l'eau par modélisation dynamique moléculaire (60 monomères, 300 K, 5 nanosecondes). La micelle n'est pas parfaitement sphérique mais présente une légère excentricité (fig. I-30c). Le rayon moyen d'une micelle est de 22 Å et la distance séparant les atomes S du centre d'inertie de la micelle est de 19,6 Å. La distribution radiale des contre-ions en fonction de la distance $Na^+ - S$ présente deux maxima (fig. I-30b). Ainsi, une première couche de coordination, distante de 4,25 Å par rapport aux atomes S (soit à 23,85 Å du centre d'inertie de la micelle), renferme les cations dont une partie forme des paires d'ions avec les têtes polaires. Une deuxième couche est définie à 6,80 Å (26,40 Å du centre d'inertie) et correspondrait à une coordination

indirecte avec une molécule d'eau intermédiaire [92]. Environ 50% des contre-ions sont renfermés dans ces deux couches.

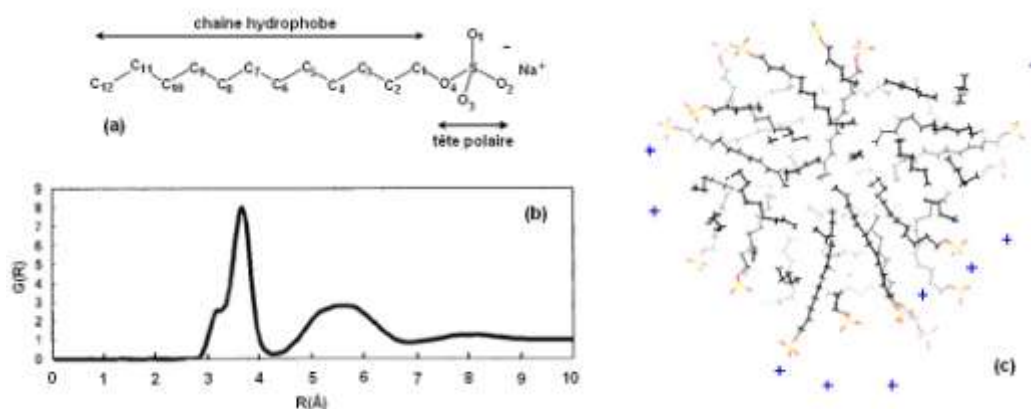


Figure I-30 Molécule de SDS (a), fonction de distribution radiale du sodium par rapport aux atomes de soufre (b), section transversale d'une micelle (sodium en bleu, oxygène en rouge, soufre en jaune) (c) [91].

Les cations Na^+ appartenant à la première couche peuvent interagir avec une (72 %), deux (23 %) ou trois têtes polaires (5 %), ce qui limite la mobilité de ces contre-ions (fig. I-31) [91, 92]. Cela corrobore l'évolution du coefficient de diffusion des cations selon leur distance relative à la micelle, à savoir $D_{1\text{ère couche}} < D_{2\text{ème couche}} < D_{\text{solution}}$.

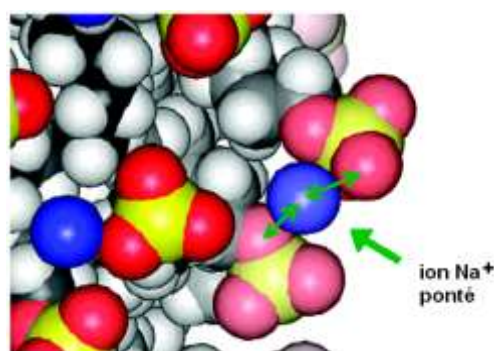


Figure I-31 Ion sodium ponté (sodium en bleu, oxygène en rouge, soufre en jaune) [91].

Une fraction des chaînes carbonées est en contact avec l'eau car environ 70 % de la surface est occupée par les têtes polaires et les molécules d'eau pénètrent la micelle sur 10 Å. La distribution radiale des molécules d'eau par rapport à la surface de la micelle permet de distinguer deux sphères d'hydratation, à 3,5 Å et 6,0 Å respectivement. Les têtes polaires sont responsables de distorsions des molécules d'eau dans le voisinage de la micelle, réduisant leur mobilité et modifiant le réseau des liaisons hydrogènes [95].

c) Didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂

Le contre-ion sodium monovalent du SDS est substitué par le divalent métallique Ni²⁺. Le tensioactif ainsi modifié est nommé tensioactif fonctionnalisé nickel, ou didodécylsulfate de nickel(II) Ni(DS)₂. Pour cela, du SDS et du nitrate de nickel (en excès) sont dissous dans de l'eau distillée à température ambiante. La solution est laissée à 4°C quelques heures de telle sorte que le tensioactif fonctionnalisé nickel cristallise (paillettes vert pâle). Ce dernier est ensuite lavé sur Büchner à l'eau distillée (4°C) puis lyophilisé. L'analyse par spectroscopie infrarouge* indique qu'il n'y a pas de trace de nitrate. Un processus similaire rapporté dans la littérature montre qu'il n'y avait pas de sodium résiduel et qu'il est bien remplacé par le cation divalent [96].

Les alcanes pairs C_nH_{2n+2} cristallisent dans le système triclinique (6 ≤ n ≤ 26) ou monoclinique (n ≥ 26) [97]. Le dodécylsulfate de sodium SDS anhydre cristallise avec une maille monoclinique (a ≠ b ≠ c, α = γ = 90° ≠ β), ce qui est également le cas des espèces hydratées SDS.1/8H₂O et SDS.1/2H₂O, alors que la maille cristalline de SDS.H₂O est triclinique (a ≠ b ≠ c, α ≠ β ≠ γ ≠ 90°) [98]. Le didodécylsulfate de cuivre Cu(DS)₂.4H₂O cristallise dans le système triclinique, avec c = 25,07 Å, proche en fait d'un monoclinique puisque α = 87,7°, β = 90,3° et γ = 75,3° [99]. Les diffractions des rayons X du Ni(DS)₂ synthétisé au laboratoire, prises d'une part pour 10° ≤ 2θ ≤ 90° et aux bas angles 2° ≤ 2θ ≤ 32°, sont reproduites figure I-32. Pour simplifier la démarche, prenons l'hypothèse d'un système monoclinique avec γ = 75°. Les trois premiers pics aux bas angles peuvent être indexés comme les raies (002), (003) et (004), avec un paramètre c ≈ 30 Å.† La forte intensité de ces pics traduit une forte densité d'atomes et donc une orientation préférentielle des molécules suivant l'axe \bar{c} .

* Voir Annexe C- Spectroscopie Infrarouge.

† Détail des calculs en annexe B- Diffraction des rayons X.

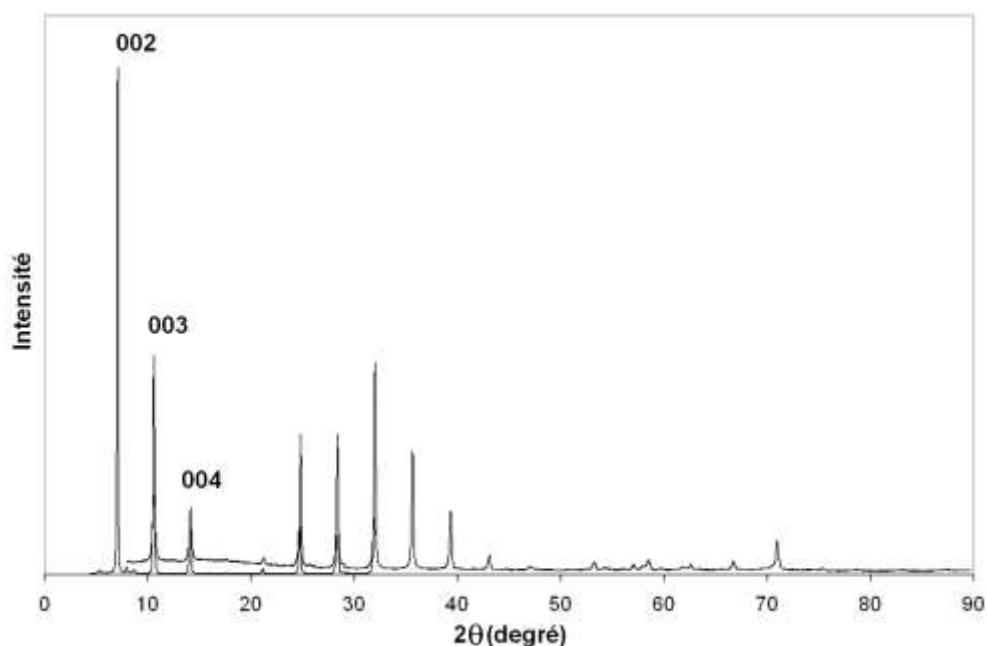


Figure I-32 Superposition des diffractions des rayons X du didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂, prises pour $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ et $2^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$.

La conductivité ionique est l'une des techniques les plus couramment employées pour mesurer la *cmc*, car simple de mise en œuvre. La conductivité est proportionnelle à la mobilité des espèces chargées qui dépend de l'état d'agrégation des tensioactifs. En effet, de gros agrégats sont moins mobiles et participent moins à la conductivité que les monomères en solution. Ainsi, la conductivité de la solution présente une rupture de pente à la *cmc* lorsque les premières micelles se forment. Nous avons ainsi évalué la *cmc* à 25°C du Ni(DS)₂ à $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (fig. I-33). Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle donnée dans la littérature pour une température de 30°C : $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ [96].

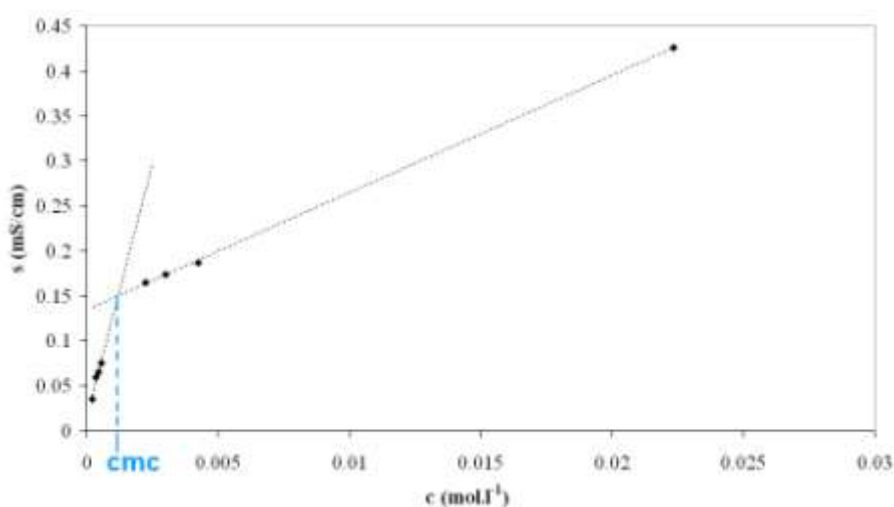


Figure I-33 Détermination de la *cmc* de Ni(DS)₂ à 25°C par conductimétrie.

La valence du contre-ion joue sur la *cmc* (en général celle-ci diminue lorsque la valence du contre-ion augmente), mais également sur la taille de la micelle (fig. X). Pour les cations monovalents, le pouvoir polarisant (z/r^2) augmente lorsque le rayon ionique diminue, et les cations interagissent plus fortement avec le tensioactif anionique, induisant une micelle plus compacte. Le cation Ni^{2+} porte une charge $z=2$ et possède un rayon ionique r inférieur (0,78 Å [40]) à celui de Na^+ . La taille de micelles de dodécylsulfate de magnésium $\text{Mg}(\text{DS})_2$ a été évaluée à environ le double de celle de SDS [96] et nous pouvons imaginer le même phénomène avec le divalent Ni^{2+} . De plus, le rayon d'une micelle a tendance à diminuer avec la température (fig. I-34) [86 , 89].

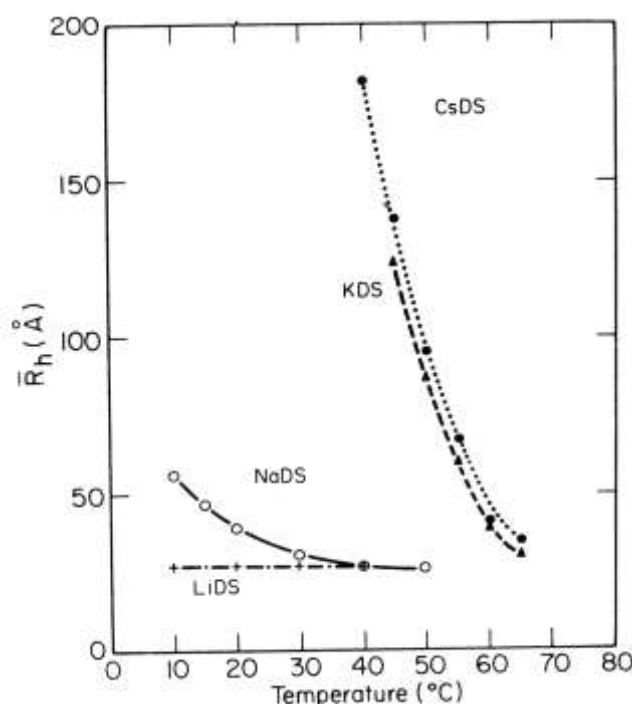


Figure I-34 Variation du rayon hydrodynamique (mesuré par diffusion dynamique de la lumière) de micelle de dodécylsulfate en fonction de la température et du contre-ion : LiDS (20 g.l⁻¹ + 1 M LiCl), NaDS (20 g.l⁻¹ + 0,45 M NaCl), KDS (5 g.l⁻¹ + 0,45 M KCl) et CsDS (5 g.l⁻¹ + 0,45 M CsCl) [86].

Ainsi, le premier effet du tensioactif fonctionnalisé nickel(II) est de s'affranchir de la présence en solution mère de petits anions, tels les ions sulfates ou nitrates, qui s'insèrent lors de la précipitation dans la structure des hydroxydes de nickel (phase α ou phase interstratifiée). Par exemple, la présence d'ions nitrates dans un hydroxyde de nickel utilisé comme matériau actif d'électrode positive d'accumulateur alcalin, engendre des problèmes de corrosion [50]. De plus, les micelles concentrent à leur surface les cations métalliques et réduisent leur mobilité lors des premières étapes de nucléation, ce qui peut influencer sur la

nature cristalline ainsi que la morphologie des produits finaux. Par analogie avec $\text{Mg}(\text{DS})_2$, considérons une micelle de rayon 40 Å. La concentration en nickel dans la couche d'épaisseur 6,80 Å renfermant 50 % du contre-ion est d'environ $0,31 \text{ mol.l}^{-1}$. Comme une élévation de la température a tendance à compacter les micelles de dodécylsulfate (fig. I-34), la concentration locale en Ni^{2+} est vraisemblablement plus grande à 60°C qu'à 25°C. Ces estimations, bien qu'approximatives, indiquent que le cation métallique est nettement plus concentré en périphérie des micelles que dans les solutions homogènes de nitrate ou de sulfate de nickel ($0,05 \text{ mol.l}^{-1}$).

C. Bibliographie

- [1] A. Nielsen, *Kinetics of precipitation*. Oxford: Pergamon Press, 1964.
- [2] A. Mersmann, *Crystallization Technology Handbook*. New York Basel Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1995.
- [3] A. Mersmann, "Crystallisation and precipitation," *Chemical Engineering and Processing*, vol. 38, pp. 345-353, 1999.
- [4] J. P. Klein, R. Boistelle, and J. Dugua, "Cristallisation. Aspects théoriques," *Technique de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, pp. 1 - 19.
- [5] M. Cournil, "Modèles de Germination Primaire," in *Conférence Ecole des Mines de Paris*, 2001.
- [6] M. Cournil and P. Gohar, "Thermodynamic model of supersaturated liquid solutions. Application to the homogeneous nucleation of potassium sulphate," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 132, pp. 188-199, 1989.
- [7] F. Salvatori, "Les procédés de précipitation polyphasiques : de l'étude des mécanismes fondamentaux à la modélisation," : Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003, pp. 301.
- [8] B. Mutaftschiev, "Surface des solides - Couches minces. Croissance cristalline," *Techniques de l'Ingénieur, traité Sciences fondamentales*, vol. A 245, pp. 1-21.
- [9] W. L. Lim, "Etude cinétique et caractérisation de produits d'une précipitation avec transformation de phase : Application à la synthèse de l'hydroxyde de Cobalt(II) β ," in *Génie des Procédés*. Paris: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000.
- [10] R. L. Penn, G. Oskam, T. J. Strathmann, P. C. Searson, A. T. Stone, and D. R. Veblen, "Epitaxial Assembly in aged Colloids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 2177-2182, 2001.
- [11] F. Huang, H. Zhang, and J. F. Banfield, "The role of Oriented Attachment Crystal Growth in Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 10470-10475, 2003.
- [12] R. L. Penn, "Kinetics of Oriented Aggregation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 12707-12712, 2004.

- [13] D. Zitoun, N. Pinna, N. Frolet, and C. Belin, "Single Crystal Manganese Oxide Multipods by Oriented Attachment," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 15034-15035, 2005.
- [14] R. Ma, Y. Bando, and T. Sasaki, "Directly Rolling Nanosheets into Nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 2115-2119, 2004.
- [15] A. Kukovecz, M. Hodos, E. Horvath, G. Radnoczi, Z. Konya, and I. Kiricsi, "Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titania Nanotubes," *J. Phys. Chem. B Letters*, vol. 109, pp. 17781-17783, 2005.
- [16] R. Boistelle, "Concepts de la cristallisation en solution," in *Actualités néphrologiques*, F. M. Sciences, Ed., 1985.
- [17] P. V. Kamath, J. Ismail, M. F. Ahmed, G. N. Subbanna, and J. Gopalakrishnan, "Stabilization of α -Nickel Hydroxide in the presence of organic additives : chemical route to bulk synthesis," *J. Mater. Chem.*, vol. 3, pp. 1285-1287, 1993.
- [18] A. P. Alivisatos, "Nanocrystals : building blocks for modern materials design," *Endeavour*, vol. 21, pp. 56-60, 1997.
- [19] J. A. Adair and E. Suvaci, "Morphological control of particles," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 5, pp. 160-167, 2000.
- [20] Z. Hu, G. Oskam, R. L. Penn, N. Pesika, and P. C. Searson, "The Influence of Anion on the Coarsening Kinetics of ZnO Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 3124-3130, 2003.
- [21] G. N. Subbanna, C. Sudakar, and T. R. N. Kutty, "Precipitation of acicular hydrogoethite (\square -FeOOH·xH₂O; 0.1 < x < 0.22) using morphology controlling cationic additives," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, pp. 43-50, 2002.
- [22] P. Li, Y. Wei, H. Liu, and X.-k. Wang, "Growth of well-defined ZnO microparticles with additives from aqueous solution," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 855-860, 2005.
- [23] P. V. Coveney, R. Davey, J. L. W. Griffin, Y. He, J. D. Hamlin, S. Stackhouse, and A. Whiting, "A New Design Strategy for Molecular Recognition in Heterogeneous Systems: A Universal Crystal-Face Growth Inhibitor for Barium Sulfate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 11557-11558, 2000.
- [24] R. Xu and H. C. Zeng, "Mechanistic Investigation on Salt-Mediated Formation of Free-Standing Co₃O₄ Nanocubes at 95°C," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 926-930, 2003.

- [25] H. Cölfen, "Precipitation of carbonates : recent progress in controlled production of complex shapes," *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 8, pp. 23-31, 2003.
- [26] M. Antonietti, "Surfactants for novel templating applications," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, pp. 244-248, 2001.
- [27] V. T. John, B. Simmons, G. L. McPherson, and A. Bose, "Recent developments in materials synthesis in surfactant systems," *Current opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 7, pp. 288-295, 2002.
- [28] I. Lisiecki and M. P. Pileni, "Copper Metallic Particles Synthesized "in Situ" in Reverse Micelles: Influence of Various Parameters on the Size of the Particles," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 5077-5082, 1995.
- [29] J. Tanori and M. P. Pileni, "Control of the Shape of Copper Metallic Particles by Using a Colloidal System as Template," *Langmuir*, vol. 13, pp. 639-646, 1997.
- [30] A. Taleb, C. Petit, and M. P. Pileni, "Synthesis of Highly Monodisperse Silver Nanoparticles from AOT Reverse Micelles: A Way to 2D and 3D Self-Organization," *Chem. Mater*, vol. 9, pp. 950-959, 1997.
- [31] J. Legrand, C. Petit, and M. P. Pileni, "Domain Shapes and Superlattices Made of 8 nm Cobalt Nanocrystals: Fabrication and Magnetic Properties," *J. Phys. Chem B*, vol. 105, pp. 5643-5646, 2001.
- [32] I. Lisiecki and M. P. Pileni, "Synthesis of Well-Defined and Low Size Distribution Cobalt Nanocrystals: The Limited Influence of Reverse Micelles," *Langmuir*, vol. 19, pp. 9486-9489, 2003.
- [33] C. Petit and M. P. Pileni, "Oil in Water Micellar Solution Used to Synthesize CdS Particles: Structural Study and Photoelectron Transfer Reaction," *Langmuir*, vol. 10, pp. 4446-4450, 1994.
- [34] B. A. Simmons, S. Li, V. T. John, G. L. McPherson, A. Bose, W. Zhou, and J. He, "Morphology of CdS Nanocrystals Synthesized in a Mixed Surfactant System," *Nano Letters*, vol. 2, pp. 263-268, 2002.
- [35] M. Yada, M. Mihara, S. Mouri, M. Kuroki, and T. Kijima, "Rare earth (Er, Tm, Yb, Lu) Oxide nanotubes templated by dodecylsulfate assemblies," *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 309-313, 2002.

- [36] C. Wu, W. Qin, G. Qin, D. Zhao, J. Zhang, S. Huang, S. Lu, H. Liu, and H. Lin, "Photoluminescence from surfactant-assembled $Y_2O_3:Eu$ nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 520-522, 2003.
- [37] M. Bredol and J. Merikhi, "ZnS precipitation : morphology control," *Journal of Materials Science*, vol. 33, pp. 471-476, 1998.
- [38] Y. Tan, S. Srinivasan, and K.-S. Choi, "Electrochemical deposition of mesoporous nickel hydroxide films from dilute surfactant solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 3596-3604, 2005.
- [39] D. Wang, C. Song, Z. Hu, and X. Fu, "Fabrication of Hollow Spheres and Thin Films of Nickel Hydroxide and Nickel Oxide with hierarchical Structures," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 1125-1129, 2005.
- [40] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes*: CNRS Editions, 1994.
- [41] A. E. Martell and R. D. Hancock, *Metal complexes in aqueous solutions*. New York London: Plenum Press, 1996.
- [42] O. Kahn, *Structure électronique des éléments de transition - ions et molécules complexes*: PUF, 1977.
- [43] P. Atkins and J. d. Paula, *Physical Chemistry*, Seventh edition ed. New York: Oxford University Press Inc., 2002.
- [44] J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Theory of the Reversible Step Reactions*. Copenhagen: P. Haase and Son, 1941.
- [45] C. F. Baes and R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations," . New York-London-Sydney-Toronto: John Wiley & Sons, 1976.
- [46] N. V. Plyasunova, Y. Zhang, and M. Muhammed, "Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal iions in aqueous solutions. IV. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Ni^{2+} at 298.15 K," *Hydrometallurgy*, vol. 48, pp. 43-63, 1998.
- [47] J. P. Jolivet, "Du complexe en solution au solide : un thème d'enseignement en chimie inorganique ?," *L'Actualité Chimique*, 2005.

- [48] P. Oliva, J. Leonard, J. F. Laurent, S.A.F.T., C. Delmas, J. J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, and A. d. Guibert, "Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxo-hydroxides," *Journal of Power Sources*, vol. 8, pp. 229-255, 1982.
- [49] C. Delmas and C. Tessier, "Stacking faults in the structure of nickel hydroxide : a rational of its high electrochemical activity," *J. Mater. Chem.*, vol. 7(8), pp. 1439-1443, 1997.
- [50] C. Faure, C. Delmas, and M. Fouassier, "Characterization of a turbostratic α -nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO_4 solution," *Journal of Power Sources*, vol. 35, pp. 279-290, 1991.
- [51] M. C. Bernard, P. Bernard, M. Keddou, S. Senyari, and H. Takenouti, "Characterization of new nickel hydroxides during the transformation of α $\text{Ni}(\text{OH})_2$ to β $\text{Ni}(\text{OH})_2$ by ageing," *Electrochimica Acta*, vol. 41, pp. 91-93, 1996.
- [52] M. Rajamathi, P. V. Kamath, and R. Seshadri, "Polymorphism in nickel hydroxide : role of interstratification," *Journal of Material Chemistry*, vol. 10, pp. 503-506, 2000.
- [53] M. C. Bernard, M. Keddou, H. Takenouti, P. Bernard, and S. Sényari, "Electrochemical behaviour of quasi-spherical β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ particles studied by Raman spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, pp. 2447-2451, 1996.
- [54] M. C. Bernard, R. Cortes, M. Keddou, H. Takenouti, P. Bernard, and S. Senyari, "Structural defects and electrochemical reactivity of β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$," *Journal of Power Sources*, vol. 63, pp. 247-254, 1996.
- [55] S. Le Bihan, J. Guenot, and M. Figlarz, "Sur la cristallogénèse de l'hydroxyde de nickel," *C.R.Acad.Sc.Paris*, vol. 270, pp. 2131-2133, 1970.
- [56] J. J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, M. Figlarz, B. Beaudoin, and P. Hagenmuller, "A novel nickel(+II) hydroxide obtained by soft chemistry," *Revue de Chimie minérale*, vol. 21, pp. 496-508, 1984.
- [57] P. Genin, A. Delahaye-Vidal, F. Portemer, K. Tekaiia-Elhsissen, and M. Figlarz, "Preparation and characterization of α -type nickel hydroxides obtained by chemical precipitation : study of the anionic species," *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 28, pp. 505-518, 1991.
- [58] P. V. Kamath, G. H. A. Therese, and J. Gopalakrishnan, "On the Existence of Hydrotalcite-Like Phases in the Absence of Trivalent Cations," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 128, pp. 38-41, 1997.

- [59] A. Delahaye-Vidal, K. T. Ehlissen, P. Genin, and M. Figlarz, "Thermal behaviour of α -type nickel hydroxides," *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 31, pp. 823-832, 1994.
- [60] O. Bagno and J. Longuet-Scard, "Croissance cristalline irreversible - Facteurs physico-chimiques intervenant dans l'évolution des microcristaux d'hydroxide de nickel," *J. Chim. Phys.*, vol. 51, pp. 434-439, 1954.
- [61] E. Suoninen, T. Juntunen, H. Juslen, and M. Pessa, "Structure and Ageing of Ni(OH)₂ Precipitated from Sulfate and Chloride Solutions," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 27, pp. 2013-2019, 1973.
- [62] S. Le Bihan and M. Figlarz, "Croissance de l'hydroxyde de nickel à partir d'un hydroxyde de nickel turbostratique," *Journal of Crystal Growth*, vol. 13/14, pp. 458-461, 1972.
- [63] T. N. Ramesh and P. V. Kamath, "Synthesis of nickel hydroxide : Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder," *Journal of Power Sources*, 2005.
- [64] M. Rajamathi, G. N. Subbanna, and P. V. Kamath, "On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither α nor β ," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, pp. 2293-2296, 1997.
- [65] X. L. Li, J. F. Liu, and Y. D. Li, "Low-temperature conversion synthesis of M(OH)₂ (M = Ni, Co, Fe) nanoflakes and nanorods," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 80, pp. 222-227, 2003.
- [66] M. Meyer, A. Bée, D. Talbot, V. Cabuil, J. M. Boyer, B. Répetti, and R. Garrigos, "Synthesis and dispersion of Ni(OH)₂ platelet-like nanoparticles in water," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 277, pp. 309-315, 2004.
- [67] Z.-H. Liang, Y.-J. Zhu, and X.-L. Hu, " β -Nickel Hydroxide Nanosheets and Their Thermal Decomposition to Nickel Oxide Nanosheets," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 3488-3491, 2004.
- [68] G. J. d. A. A. Soler-Illia, M. Jobbágy, A. E. Regazzoni, and M. A. Blesa, "Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkalization. Precipitation mechanism," *Chem. Mater.*, vol. 11, pp. 3140-3146, 1999.
- [69] M. Dixit, G. Subbanna, and P. V. Kamath, "Homogeneous precipitation from solution by urea hydrolysis : a novel chemical route to the α -hydroxides of nickel and cobalt," *J. Mater. Chem.*, vol. 6, pp. 1429-1432, 1996.

- [70] P. Jeevanandam, Y. Koltypin, and A. Gedanken, "Synthesis of nanosized α -Nickel hydroxide by a sonochemical method," *Nano Letters*, vol. 1, pp. 263-266, 2001.
- [71] M. Akinc, N. Jongen, J. Lemaître, and H. Hofmann, "Synthesis of nickel hydroxide powders by urea decomposition," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, pp. 1559-1564, 1998.
- [72] R. Acharya, T. Subbaiah, S. Anand, and R. P. Das, "Effect of preparation parameters on electrolytic behaviour of turbostratic nickel hydroxide," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 81, pp. 45-49, 2003.
- [73] D. Yang, R. Wang, J. Zhang, and Z. Liu, "Synthesis of Nickel Hydroxide Nanoribbons with a New Phase : A Solution Chemistry Approach," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 7531-7533, 2004.
- [74] D. Yang, R. Wang, M. He, J. Zhang, and Z. Liu, "Ribbon- and Boardlike Nanostructures of Nickel Hydroxide : Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 7654-7658, 2005.
- [75] R. Acharya, T. Subbaiah, S. Anand, and R. P. Das, "Effect of precipitating agents on the physicochemical and electrolytic characteristics of nickel hydroxide," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 3089-3095, 2003.
- [76] A. Clearfield, M. Kieke, J. Kwan, J. L. Coulon, and R.-C. Wang, "Intercalation of Dodecyl Sulfate into Layered Double Hydroxides," *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, vol. 11, pp. 361-378, 1991.
- [77] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, J. Tronto, and J. B. Valim, "Chemical, Structural, and Thermal Properties of Zn(II)-Cr(III) Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfated and Sulfonated Surfactants," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 248, pp. 429-442, 2002.
- [78] M. Jobbagy and A. E. Regazzoni, "Delamination and restacking of hybrid layered double hydroxides assessed by in situ XRD," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 275, pp. 345-348, 2004.
- [79] H. Zhao and K. L. Nagy, "Dodecyl sulfate-hydratite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 274, pp. 613-624, 2004.

- [80] J. Zhang, F. Zhang, L. Ren, D. G. Evans, and X. Duan, "Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 85, pp. 207-214, 2004.
- [81] R. Trujillano, M. J. Holgado, J. L. Gonzalez, and V. Rives, "Cu-Al-Fe layered double hydroxides with CO_3^{2-} and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer," *Solid State Science*, vol. 7, pp. 931-935, 2005.
- [82] J. T. Rajamathi, N. Ravishankar, and M. Rajamathi, "Delamination-restacking behaviour of surfactant intercalated layered hydroxy double salts, $\text{M}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{surf})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [M=Ni, Co and surf=dodecyl sulfate (DS), dodecyl benzene sulphonate (DBS)]," *Solid State Sciences*, vol. 7, pp. 195-199, 2005.
- [83] J. He, B. Li, D. G. Evans, and X. Duan, "Synthesis of layered double hydroxides in an emulsion solution," *Colloid and Surface A : Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 251, pp. 191-196, 2004.
- [84] Y. Guo, H. Zhang, L. Zhao, G.-D. Li, J.-S. Chen, and L. Xu, "Synthesis and characterization of Cd-Cr and Zn-Cd-Cr layered double hydroxides intercalated with dodecyl sulfate," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 1830-1836, 2005.
- [85] M. J. d. Reis, F. Silvério, J. Tronto, and J. B. Valim, "Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, pp. 487-492, 2004.
- [86] T. F. Tadros, *Surfactants*, Academic Press ed. London Orlando San Diego New York Austin Boston Sydney Tokyo Toronto: Harcourt Brace Jovanovich, 1983.
- [87] D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry," , Fourth Edition ed. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd, 1992, pp. 306.
- [88] A. Patist, J. R. Kanicky, P. K. Shukla, and D. O. Shah, "Importance of Micellar Kinetics in Relation to Technological Processes," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 245, pp. 1-15, 2002.
- [89] T. Messaoud, G. Duplâtre, B. Michels, and G. Watton, "Micellar radii and High Aggregation Numbers in 0.6 M NaCl Sodium dodecylsulfate Solution Determined through Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 13137-13143, 2004.

- [90] P. L. O. Volpe and E. A. S. Filho, "Calorimetric study of SDS micelle formation in water and in NaCl solution at 298 K," *Thermochimica Acta*, vol. 257, pp. 59-66, 1995.
- [91] C. D. Bruce, M. L. Berkowitz, L. Perera, and M. D. E. Forbes, "Molecular Dynamics Simulation of Sodium Dodecyl Sulfate Micelle in Water: Micellar Structural Characteristics and Counterion Distribution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 3788-3793, 2002.
- [92] A. R. Rakitin and G. R. Pack, "Molecular Dynamics Simulations of Ionic Interactions with Dodecyl Sulfate Micelles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 2712-2716, 2004.
- [93] B. L. Bales, "A definition of the degree of ionization of a micelle based on its aggregation number," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 6798-6804, 2001.
- [94] B. L. Bales, K. Tiguida, and R. Zana, "Effect of the Nature of the Counterion on the Properties of Anionic Surfactants. 2. Aggregation Number-Based Micelle Ionization degrees for Micelles of Tetraalkylammonium Dodecylsulfates," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 14948-14955, 2004.
- [95] C. D. Bruce, S. Senapati, M. L. Berkowitz, L. Perera, and M. D. E. Forbes, "Molecular Dynamics Simulations of Sodium Dodecyl Sulfate Micelle in Water : The Behaviour of Water," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 10902-10907, 2002.
- [96] C. E. Drennan, R. J. Hughes, V. C. Reinsborough, and O. O. Soriyan, "Rate enhancement of nickel(II) complexation in dilute anionic surfactant solutions," *Can. J. Chem.*, vol. 76, pp. 152-157, 1998.
- [97] S. C. Nyburg, A. Carstensen, and C. A. Koh, "A Binary n-Alkane Phase Revisited. Overcrowding and Molecular Deformation in the β -Phase of $C_{24}H_{50}:C_{26}H_{54}$," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 12418-12426, 2001.
- [98] L. A. Smith, A. Duncan, G. B. Thomson, K. J. Roberts, D. Machin, and G. McLeod, "Crystallisation of sodium dodecyl sulphate from aqueous solution : phase identification, crystal morphology, surface chemistry and kinetic interface roughening," *Journal of Crystal Growth*, vol. 263, pp. 480-490, 2004.
- [99] C. S. Bruschini, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, and K. Lyssenko, "The structure of copper(II) dodecylsulfate tetrahydrate," *Polyhedron*, vol. 14, pp. 3099-3106, 1995.

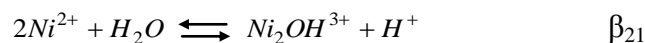
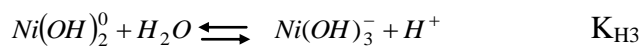
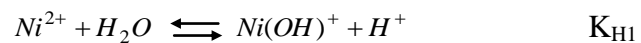
II. SYSTEME BASE FORTE

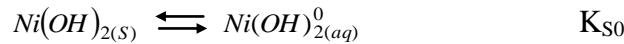
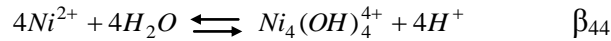
II. SYSTEME BASE FORTE	81
A. Solubilité de l'hydroxyde de nickel	82
B. Mode opératoire	85
C. Précipitation de Ni(OH)₂ à 25°C	87
1. A partir de nitrate de nickel(II) Ni(NO ₃) ₂	87
2. A partir de sulfate de nickel(II) NiSO ₄	89
3. A partir de didodécylsulfate de nickel Ni(DS) ₂	93
4. Conclusions	96
D. Précipitation de Ni(OH)₂ à 60°C	98
1. A partir de nitrate et de sulfate de nickel	98
2. A partir de didodécylsulfate de nickel Ni(DS) ₂	112
3. Calcination en oxyde NiO	120
4. Discussions	123
E. Conclusions	133
F. Bibliographie	135

Les caractéristiques des hydroxydes de nickel obtenus par précipitation sont reliées aux paramètres de synthèse tels la température, le pH, la nature du sel de nickel et le mode de mélange des réactifs. Certaines tendances se dégagent de la littérature. La nature du sel de nickel a une influence sur la morphologie et la structure cristalline. Par exemple, une synthèse en solution très concentrée en ions sulfates permet d’obtenir des nanorubans d’une phase monoclinique [1]. Différentes interstratifications ont été observées suivant le sel de départ (nitrate, sulfate et chlorure) [2]. De plus, le sel basique $Ni_3(OH)_4(NO_3)_2$ laissé dans une solution tampon tartrate donne préférentiellement une phase α en raison des ions nitrates fortement liés au nickel [3]. Le pH influe également sur la nature cristalline et la composition de l’hydroxyde [4]. Par exemple à 25°C, un pH égal à 10 est favorable à l’obtention de la phase α , alors qu’en milieu plus basique la phase β est synthétisée [5]. Toutefois, les effets conjugués des paramètres rendent le système assez complexe. La présente étude, où la soude (NaOH) est utilisée comme base forte, a pour objectif d’identifier de manière plus précise et systématique l’impact du pH sur la cristallinité et la morphologie de l’hydroxyde de nickel. Pour cela, nous avons considéré deux températures de synthèse (25°C et 60°C), deux sels de nickel “classiques” (nitrate $Ni(NO_3)_2$ et sulfate $NiSO_4$) et le didodécylsulfate de nickel $Ni(DS)_2$ présenté en introduction (section I-B,5).

A. Solubilité de l’hydroxyde de nickel

L’étude thermodynamique du système permet de délimiter une zone de minimum de solubilité de l’hydroxyde de nickel qui définit nos conditions expérimentales en pH. Nous rappelons qu’en milieu aqueux le cation métallique est solvaté et, par souci de clarté, nous représentons les complexes $Ni_x(H_2O)_{6x-y}(OH)_y^{2x-y}$ mononucléaires ($x=1$) et polynucléaires ($x>1$) par $Ni_x(OH)_y^{2x-y}$. La distribution des espèces en solution en fonction du pH et en présence de solide est obtenue en considérant les équilibres suivants :





A l'équilibre avec le solide, la concentration totale en nickel(II) en solution est donnée par :

$$[Ni]_{tot} = [Ni^{2+}] + [Ni(OH)^+] + [Ni(OH)_2^0] + [Ni(OH)_3^-] + [Ni(OH)_4^{2-}] + 2[Ni_2OH^{3+}] + 4[Ni_4OH_4^{4+}]$$

$$[Ni]_{tot} = \frac{K_{S0}[H^+]^2}{K_{H1}K_{H2}} + \frac{K_{S0}[H^+]}{K_{H2}} + K_{S0} + \frac{K_{H3}}{K_{S0}[H^+]} + \frac{K_{H4}K_{H3}}{K_{S0}[H^+]^2} + 2\frac{K_{S0}\beta_{21}}{[H^+]} + 4\frac{K_{S0}\beta_{44}}{[H^+]^4}$$

Les complexes aquo-hydroxo et la solubilité de l'hydroxyde du nickel(II) ont été étudiés par Baes et Mesmer à 25°C [6].* Plyasunova *et al.* [7] donnent les enthalpies $\Delta_r H^0$ et les entropies $\Delta_r S^0$ standards de réaction de ces différents équilibres. En admettant que celles-ci varient peu entre 25°C et 60°C, les constantes d'équilibre sont estimées à partir de ces données d'après l'équation :

$$K_{eq}(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}\right)$$

Les deux jeux de constantes sont en bon accord à 25°C (tab. II-1). Par souci de cohérence, ce sont les valeurs calculées à partir des données fournies par Plyasunova qui sont retenues à 25°C et à 60°C.

Nous présentons figure II-1 les courbes relatives à la phase β -Ni(OH)₂, sachant que celles pour une phase α sont obtenues par simple translation verticale (seul $pK_{S0} = -\log[Ni_{(1,2)}]$ change : $pK_{S0,\alpha}(25^\circ C) = 5,06$ et $pK_{S0,\alpha}(60^\circ C) = 4,93$). A 25°C, le domaine de pH correspondant au minimum de solubilité varie peu selon le jeu de données de Baes et Mesmer ou de Plyasunova (fig. II-1b). La courbe obtenue à 60°C est translatée d'une unité pH vers les valeurs plus acides. Le plateau de minimum de solubilité s'étend de pH=8,2 (intersection des droites (1,0) et (1,2)) à pH=11,1 (intersection des droites (1,3) et (1,2)). Nous avons donc choisi de limiter le cadre de notre étude pour une solubilité allant du minimum $\log[Ni]_{tot, min}$ à $(\log[Ni]_{tot, min} + 1)$, soit pour un pH compris entre 8 et 11,5 pour les deux températures citées.

* Détails dans le chapitre I- Introduction, section A,3b.

Tableau II-1 Constantes de complexation et de solubilité de Baes et Mesmer [6] à 25°C, enthalpies standards de réaction ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et entropies ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) standards de réaction à 25°C de Plyasunova *et al.*[7] et constantes qui en sont déduites à 25°C et 60°C.

T (°C)	25		60	
Ref.	Base Mesmer [6]	Plyasunova [7]		
$\text{pK}_{\text{H}1}$	9,86	$\Delta_r H^0$ 49,93 $\Delta_r S^0$ -13,91	9,47	8,55
$\text{pK}_{\text{H}2}$	9,14	$\Delta_r H^0$ 35,83 $\Delta_r S^0$ -42,91	8,51	7,85
$\text{pK}_{\text{H}3}$	11	$\Delta_r H^0$ 34,83 $\Delta_r S^0$ -106,9	11,68	11,04
$\text{pK}_{\text{H}4}$	14	$\Delta_r H^0$ 55,71 $\Delta_r S^0$ -104,7	15,22	14,19
$\log\beta_{21}$	-10,7	$\Delta_r H^0$ 35,03 $\Delta_r S^0$ -69,91	-9,79	-9,14
$\log\beta_{44}$	-27,74	$\Delta_r H^0$ 169,72 $\Delta_r S^0$ 37,36	-27,78	-24,66
$\text{pK}_{\text{S}0,\beta}$	8,2	$\Delta_r H^0$ -7,1 $\Delta_r S^0$ 121	7,56	7,43

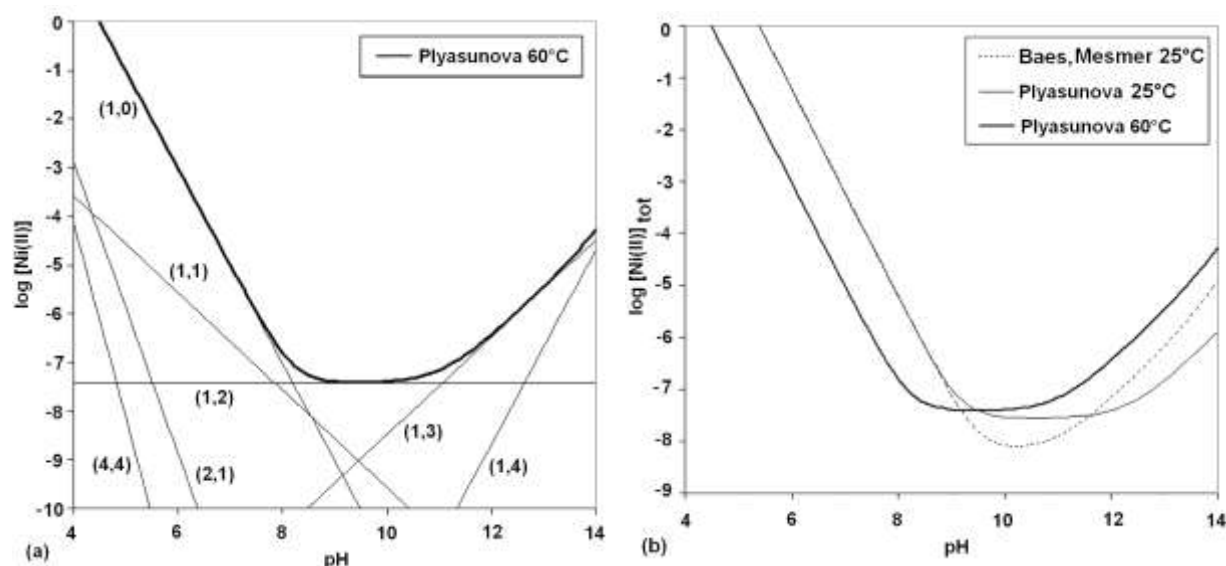


Figure II-1 Répartition du nickel(II) dans les complexes d'hydrolyse $(x,y) \text{Ni}_x(\text{OH})_y^{(2x-y)}$ à 60°C en équilibre avec le solide $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ à partir des constantes de Plyasunova *et al.*[7] et courbe (gras) de Ni(II) total en solution (a). Courbe de solubilité de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ à partir des constantes de Baes et Mesmer à 25°C [6] et de Plyasunova *et al.*[7] à 25°C et 60°C (b).

B. Mode opératoire

La précipitation a lieu en milieu aqueux par réaction d'une base forte, l'hydroxyde de sodium (ou soude) NaOH, avec un sel de nickel(II), tous deux introduits en proportions stœchiométriques (0,05 mol de Ni^{2+} et 0,10 mol de NaOH).

Le banc de précipitation est composé d'un réacteur d'un litre muni d'une double enveloppe, à fond hémisphérique et équipé de contre-pales en Téflon®.* Le milieu réactionnel est agité à 400 trs.min^{-1} par une turbine quatre pales inclinées à 45° . Le réacteur et les nourrices contenant les réactifs sont thermostatés ($\pm 1^\circ\text{C}$) par circulation d'eau dans la double enveloppe. L'introduction des réactifs, au moyen de pompes péristaltiques, se fait selon deux méthodes :

- *simple jet (1J)* : un des réactifs est dissous dans 600 ml d'eau distillée et placé en fond de cuve, le second est dissous dans 400 ml d'eau distillée et ajouté dans le réacteur à raison de 10 ml.min^{-1} . Si la base est ajoutée au sel métallique le *simple jet* est dit *direct (d-1J)* ; si le cation métallique est ajouté à la base, le jet est dit *inverse (i-1J)*.
- *double jet (2J)* : chaque réactif est dissous dans 200 ml d'eau distillée et les deux sont injectés simultanément par jets séparés (diamétralement opposés) dans le réacteur contenant 600 ml d'eau distillée.

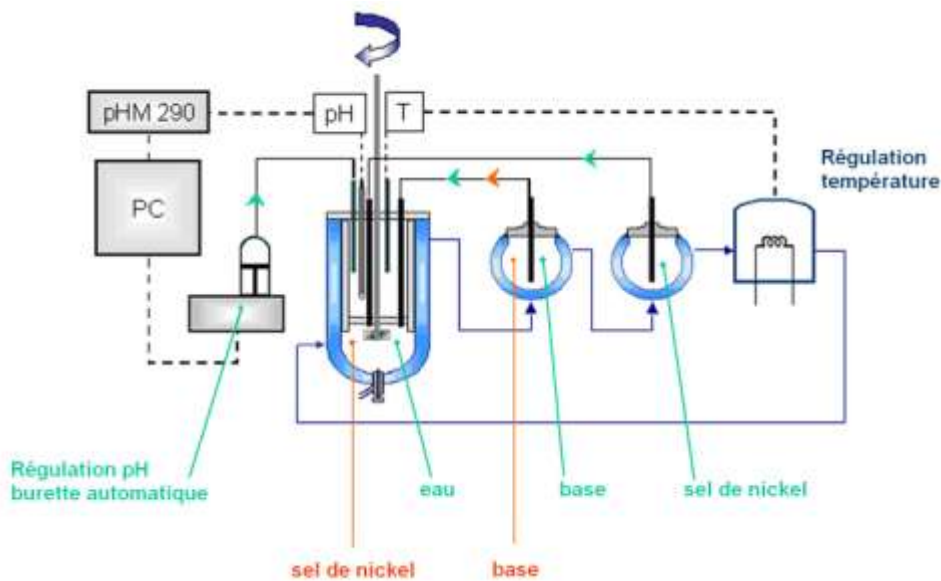


Figure II-2 Schéma du banc de précipitation utilisé en modes *simple jet* (orange) et *double jet* (vert).

* Les caractéristiques du réacteur sont détaillées en annexe D.

Dans le cas *simple jet*, le pH est simplement suivi. Dans le cas *double jet*, il est maintenu constant tout au long de la réaction. Cette régulation se fait grâce à une burette automatique (Radiometer ABU901) contenant une solution de soude (1 M) et asservie à un pH-stat (régulateur PID, model PHM290 de Radiometer Analytical). Les données en température et en pH sont enregistrées au cours du temps sur ordinateur. Le milieu réactionnel est agité deux heures après ajout des réactifs. Le précipité vert est ensuite lavé sur verre fritté (porosité n°3) à l'eau distillée (2 litres), puis congelé pour être enfin lyophilisé.

Les poudres sont ensuite analysées par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (IR), en vue d'identifier leur nature cristalline. Leur texture (surface spécifique, porosité) est déterminée à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote par la méthode BET.* La technique de choix pour observer la morphologie de poudres constituées de particules de plus de 100 nm est la microscopie électronique à balayage (MEB). Cependant, les hydroxydes de nickel dégazent sous le faisceau d'électrons et des effets de charge ne peuvent être totalement évités. Ce phénomène est accentué en présence d'une phase α . Un voltage assez faible (2 kV) a été choisi comme bon compromis pour à la fois minimiser ces effets de charge et conserver une résolution acceptable. C'est la raison pour laquelle les clichés MEB reproduits ici n'offrent pas toujours une haute résolution. La microscopie électronique en transmission (MET) nous renseigne également sur la taille et la morphologie des particules finales.

Les paramètres de synthèse que nous avons fait varier dans le cadre de la précipitation d'hydroxyde de nickel, en présence de la base forte NaOH, sont résumés tableau II-2.

Tableau II-2 Paramètres de synthèses étudiés lors de la précipitation d'hydroxyde de nickel en présence de la base forte NaOH.

Température :	25°C	60°C
Sel de nickel(II) :	classiques (nitrate et sulfate)	tensioactif fonctionnalisé nickel Ni(DS) ₂
Mode d'injection des réactifs :	<i>Simple jet</i> direct (<i>d-IJ</i>) et indirect (<i>i-IJ</i>) pH libre	<i>Double jet</i> pH contrôlé (8 ≤ pH ≤ 11,5)

* Les différentes méthodes de caractérisation sont détaillées en annexe.

C. Précipitation de $Ni(OH)_2$ à 25°C

1. A partir de nitrate de nickel(II) $Ni(NO_3)_2$

Quels que soient le mode de mélange des réactifs et le pH de précipitation, un mélange de phases α et β est toujours obtenu. Cela est révélé en diffraction des rayons X (fig. II-3) par la présence du pic (003) large et peu intense de la phase α (repéré par des cercles) et de ceux correspondant aux plans (102) et (111) de la phase β (repérés par des carrés pleins). Les pics de diffraction (101), (009) et (110) de la phase α se superposent aux (100), (101) et (110) de la phase β .

En mode *simple jet*, le pH en fin d'ajout du réactif est de 11,5 en direct (ajout de base dans une solution de Ni^{2+} , **d-IJ**) et de 11,2 en inverse (ajout de Ni^{2+} dans une solution basique, **i-IJ**). Dans les deux cas, il s'agit d'une phase interstratifiée (deux pics dans la zone d'apparition de la raie β_{001}) mais la proportion en β est nettement plus grande en mode *inverse* que *direct*. En effet, le spectre **d-IJ** est semblable à une phase α et la présence de β est responsable d'un léger rapprochement entre les raies (003) (7,7 Å) et (006) (4,0 Å). En mode double jet, la proportion en phase β est plus importante à pH=8.

La présence des deux polymorphes est confirmée par spectroscopie IR (fig. II-4). Les pics fins à 3640 cm^{-1} et à 520 cm^{-1} sont dus à la vibration de valence β - ν_{OH} et la déformation β - δ_{OH} . S'ajoutent les bandes à 3500 cm^{-1} et 645 cm^{-1} qui correspondent aux mêmes modes actifs en IR de la phase α (la différence provenant de l'existence de liaisons hydrogène dans cette dernière)*. Les absorptions à 1500 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} sont dues aux ions nitrates liés, et celle à 1380 cm^{-1} à leur interaction avec le KBr utilisé dans la préparation de l'échantillon. La bande à 1630 cm^{-1} révèle la présence d'eau. La comparaison des pics ν_{OH} et δ_{OH} confirme un taux plus élevé de la phase β dans le produit **i-IJ**, et **2J- pH=8**.

* Voir annexe C- Spectroscopie Infrarouge.

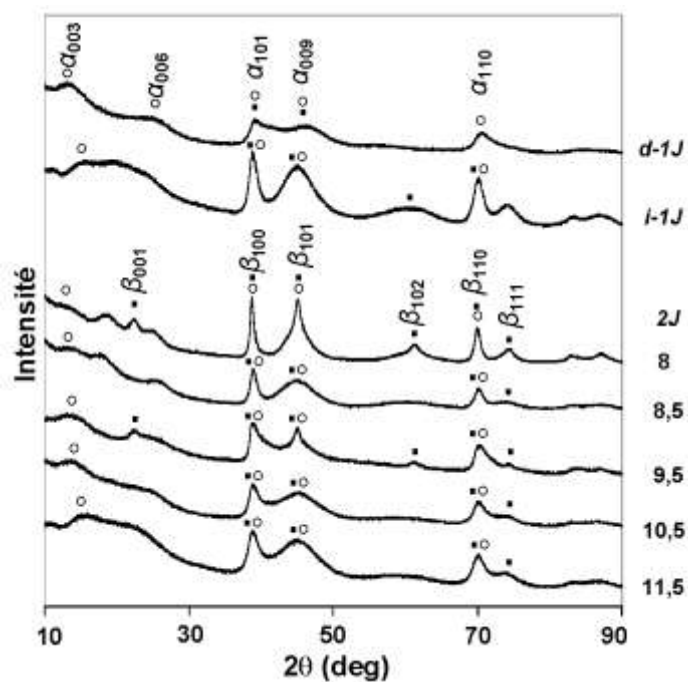


Figure II-3 Diffraction des rayons X d'hydroxydes de nickel synthésés à 25°C à partir de nitrate de nickel et de soude en simple jet direct (*d-1J*), inverse (*i-1J*) et en double jet (*2J*) pour pH=8 ; 8,5 ; 9,5 ; 10,5 et 11,5. Les symboles ‘o’ et ‘*’ se réfèrent aux phases α et β respectivement.

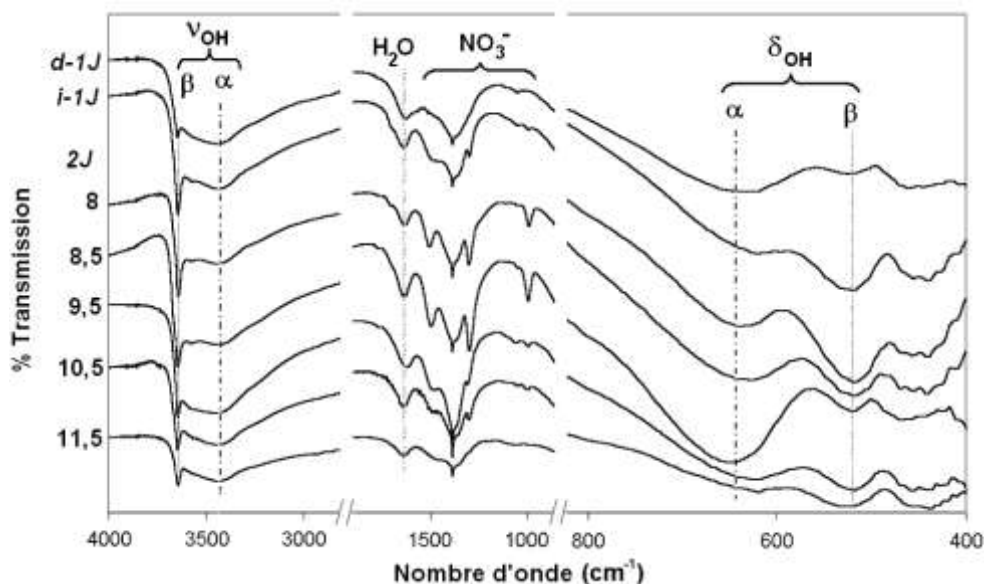


Figure II-4 Spectres IR d'hydroxydes de nickel synthésés à 25°C à partir de nitrate de nickel et de soude en simple jet direct (*d-1J*), inverse (*i-1J*) et en double jet (*2J*) pour pH=8 ; 8,5 ; 9,5 ; 10,5 et 11,5.

2. A partir de sulfate de nickel(II) NiSO₄

a) Cristallinité

Le pH en fin d'ajout de réactif vaut 11,5 en *direct* (**d-IJ**) et 11,2 en *inverse* (**i-IJ**). En mode *simple jet*, une phase interstratifiée α - β est obtenue. En **d-IJ**, la proportion en phase β est plus grande (fig. II-5) et d'après le spectre IR (fig. II-6) tous les anions sulfates sont unidendates, donc directement liés à un Ni²⁺ à la place d'un groupe OH.* Cela suppose un drainage de cations Na⁺ pour assurer l'électroneutralité.

En mode *double jet*, une phase α uniquement est synthétisée pour pH \leq 9,5 ce qui est déduit des DRX (fig. II-5) et de l'absence des pics β - ν_{OH} (3650 cm⁻¹) et β - δ_{OH} (520 cm⁻¹) en IR (fig. II-6). La distance interfeuillelet mesurée par DRX est d'environ 7,8 Å. La stabilisation de la phase α peut être attribuée à l'incorporation et à l'adsorption d'ions sulfates. Lim [8] a mis en évidence le même phénomène pour l'hydroxyde de cobalt. Pour pH \geq 10,5 nous obtenons une phase interstratifiée semblable à **i-IJ**.

Les bandes à 1110 cm⁻¹ et 620 cm⁻¹ en IR sont dues aux anions sulfates. La forme asymétrique et l'épaulement à 1110 cm⁻¹ sont le résultat de la superposition de plusieurs vibrations. Cela permet de distinguer deux sortes d'anions sulfates [9]. Les anions SO₄²⁻ libres ont une vibration simple ν_3 à 1104 cm⁻¹. Celle-ci est dédoublée lorsque les anions sont unidendates (~1040 cm⁻¹ et 1120 cm⁻¹). D'après les travaux de Faure *et al.* [5], les sulfates libres se retrouvent exclusivement dans l'espace interfeuillelet de la phase α , plus large que dans la phase β , alors que les sulfates adsorbés en surface des hydroxydes α et β sont unidendates.*

* Les effets de la symétrie des anions sur le spectre IR sont décrits en annexe C- Spectroscopie Infrarouge.

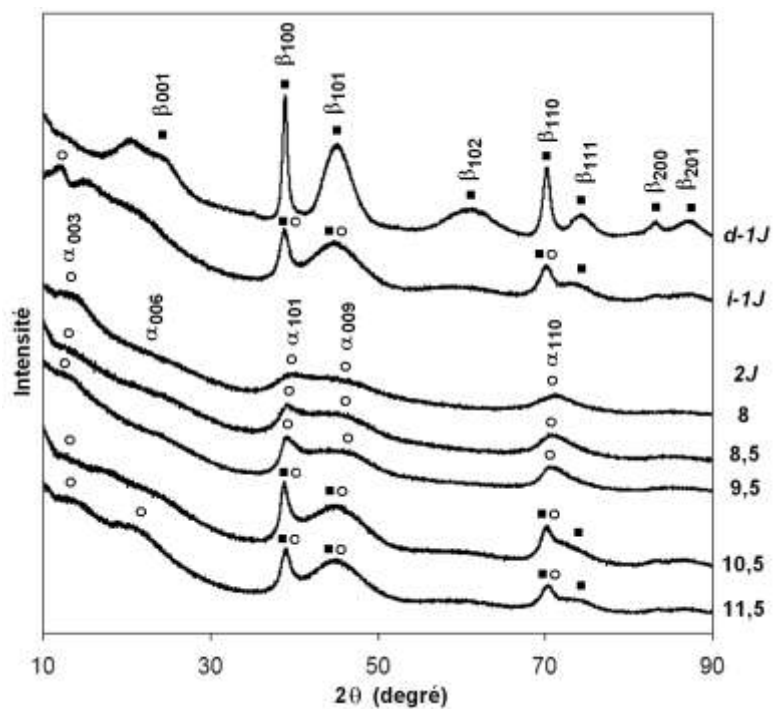


Figure II-5 Diffraction des rayons X d'hydroxydes de nickel synthésés à 25°C à partir de sulfate de nickel et de soude en simple jet direct (*d-1J*), inverse (*i-1J*) et en double jet (*2J*) pour pH=8 ; 8,5 ; 9,5 ; 10,5 et 11,5. Les symboles 'o' et '■' se réfèrent aux phases α et β respectivement.

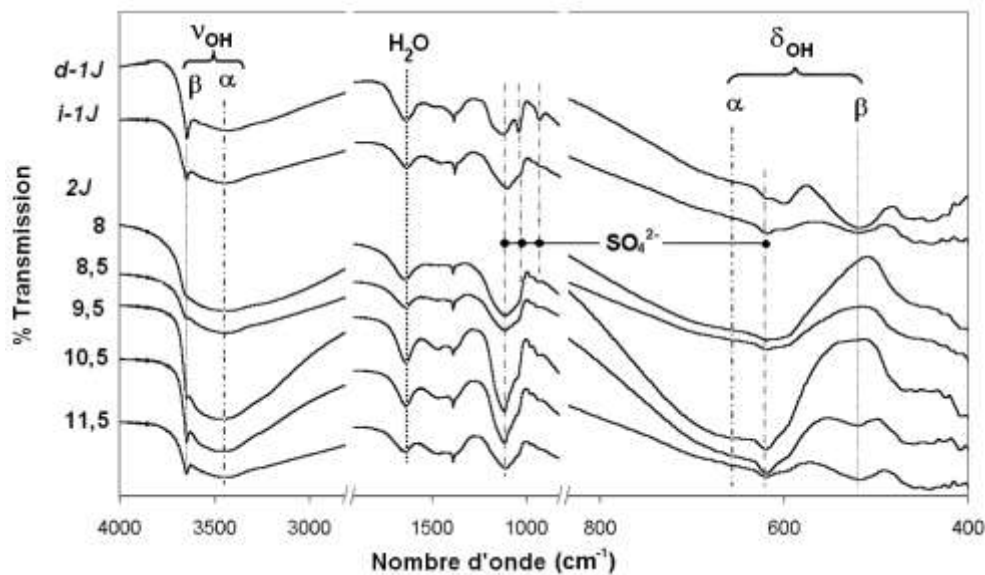


Figure II-6 Spectres IR d'hydroxydes de nickel synthésés à 25°C à partir de sulfate de nickel et de soude en simple jet direct (*d-1J*), inverse (*i-1J*) et en double jet (*2J*) pour pH=8 ; 8,5 ; 9,5 ; 10,5 et 11,5.

Il est intéressant de rapprocher l'effet du pH sur l'obtention de la phase α aux résultats de Faure *et al.* [5] Les auteurs ont mis en évidence l'influence du pH (en fonction du rapport $n_{NaOH}/2n_{NiSO_4}$) sur la nature cristalline de $Ni(OH)_2$ obtenu à partir de sulfate de nickel pour une température inférieure à 25°C (tab. II-3). La phase α est synthétisée à pH=10, ce qui correspond à un ajout en base de 80% par rapport aux quantités stœchiométriques. Dans ce cas, le rendement apparent de la réaction est légèrement supérieur (90%) en raison d'anions sulfates adsorbés en surface et intercalés dans la structure. La phase β précipite à pH=13, pour $n_{NaOH}/2n_{NiSO_4}=1$. Nous avons observé la même tendance. Dans notre cas, le domaine d'obtention de l'hydroxyde α est un peu plus étendu, jusqu'à pH=9,5 où $n_{NaOH}/2n_{NiSO_4}=0,97^*$, avec un rendement apparent qui excède légèrement 100% en raison des ions sulfates incorporés.

Singley *et al.* [4] ont également étudié à 25°C l'influence du pH sur la composition d'hydroxydes de nickel. Les réactifs utilisés sont l'hydroxyde de potassium KOH, les sels de nitrate et de sulfate de nickel. Le temps de réaction est de 30 minutes et le pH varie entre 8,4 et 12,6. Le rapport $n_{OH}/2n_{Ni}$ est évalué pour chaque synthèse à pH contrôlé (tab. X), mais la structure cristalline des produits n'est pas précisée. Le rapport $n_{OH}/2n_{Ni}$ est plus élevé dans le cas nitrate que dans le cas sulfate, ce qui se retrouve également dans nos résultats et s'explique par l'adsorption et l'insertion plus importantes dans la cas sulfate.

Tableau II-3 Rapport $n(HO^-)/2n(Ni^{2+})$ en fin de réaction pour différents pH de précipitation, à partir de sulfate de nickel $NiSO_4$ et de NaOH en dessous de 25°C [5], $NiSO_4 - Ni(NO_3)_2$ et KOH à 25°C [4], et $NiSO_4 - Ni(NO_3)_2$ en présence de NaOH à 25°C.

réactif	Faure <i>et al.</i> [5]	Singley <i>et al.</i> [4]		Notre étude	
	$NiSO_4$	$NiSO_4$	$Ni(NO_3)_2$	$NiSO_4$	$Ni(NO_3)_2$
pH	$n_{HO^-}/2n_{Ni^{2+}}$ (%)				
8		-	-	67 (α)	96 ($\alpha+\beta$)
8,5		80	89	67 (α)	89 ($\alpha+\beta$)
9,5		86	92	97 (α)	104 ($\alpha+\beta$)
10	80 (α)	87	93.2	-	-
10,5		89	94	97 ($\alpha+\beta$)	103 ($\alpha+\beta$)
11,5		92	96	102 ($\alpha+\beta$)	113 ($\alpha+\beta$)
13	100 (β)	-	-	-	-

* Calculé à partir de n_{OH} réellement consommé par la réaction (différence entre la quantité ajoutée et celle non consommée déduite de la valeur du pH).

b) Morphologie

Nous ne nous intéressons ici qu'aux phases pures, c'est-à-dire les phases α obtenues à $\text{pH} \leq 9,5$. Deux sortes de morphologies sont observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour $\text{pH} \leq 8,5$ (fig. II-7) nous obtenons des particules de 30 nm de diamètre environ, ce qui à notre connaissance n'a jamais été signalé dans la littérature pour une phase α . D'après la microscopie électronique en transmission (MET), les particules sont des objets 2D peu étendus dont le diamètre peut atteindre 100 nm. En revanche, à $\text{pH} = 9,5$ (fig. II-7) nous retrouvons les films fins et froissés dont il est fait état à plusieurs reprises dans la littérature (observations par MET) [10-13]. Cette différence peut s'expliquer par une plus forte adsorption des ions sulfates à $\text{pH} \leq 8,5$ avec comme conséquence un ralentissement de la croissance 2D.

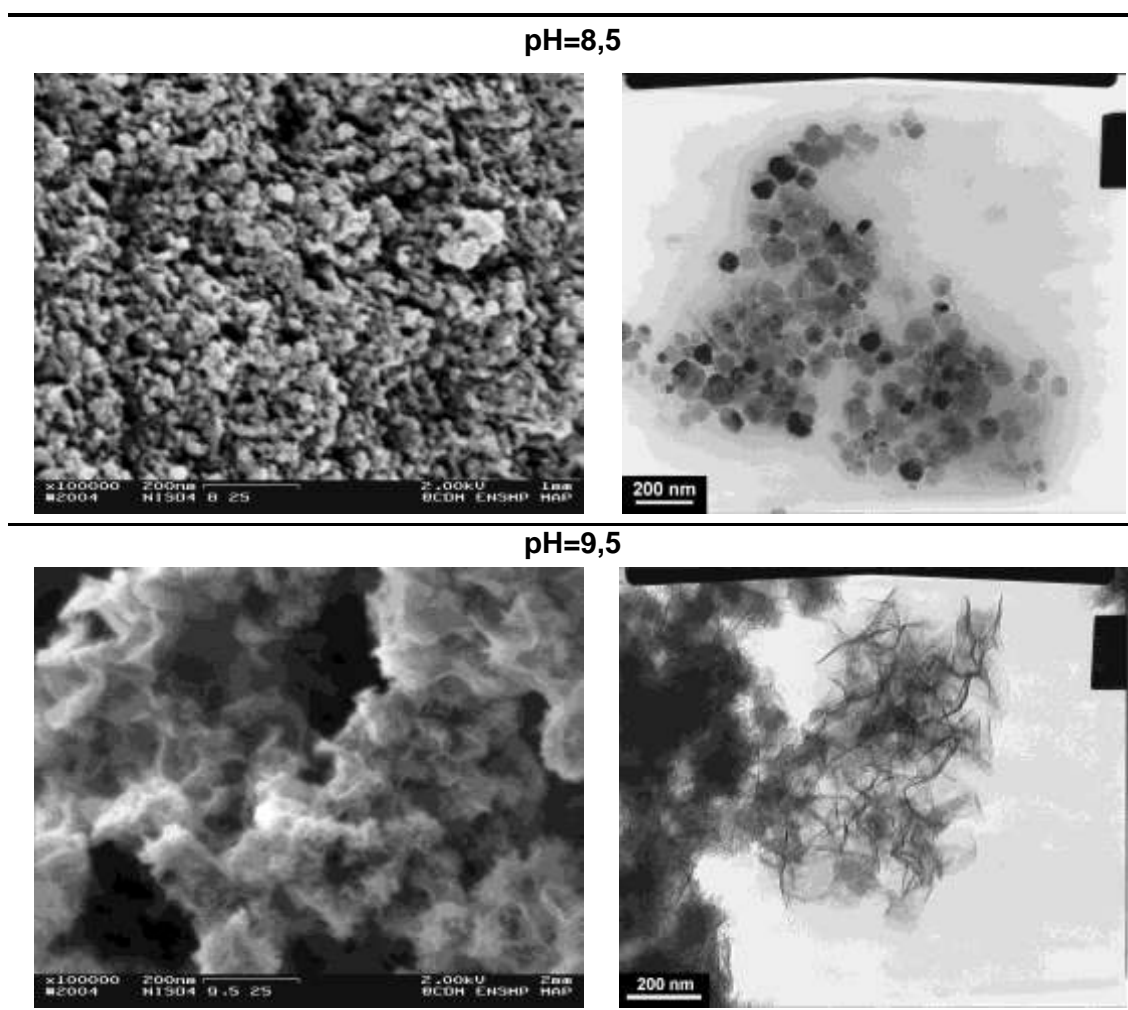


Figure II-7 Clichés MEB et MET de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ obtenus à 25°C à partir de sulfate de nickel, en mode double jet et à $\text{pH} = 8 ; 8,5$ et $9,5$.

3. A partir de didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂

Une phase α est systématiquement obtenue à partir de didodécylsulfate de nickel (fig. II-8). Les distances interfeuillelet (d_{003}) sont d'environ 7,5 Å. Les produits *simple-jet* et *double-jet* à pH=8 et 8,5 ont des diffractogrammes similaires (pics supplémentaires se superposant à la raie (006)), alors que ceux 2J pour $9,5 \leq \text{pH} \leq 11,5$ présentent des pics légèrement plus intenses.

Genin *et al.* [12] ont montré que des anions présentant une chaîne carbonée allant jusqu'à 6 C (carbonate CO_3^{2-} , acétate CH_3COO^- , succinate, glutarate et adipate $(\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO})^{2-}$ avec $n=2, 3$ et 4 respectivement) peuvent s'insérer dans l'espace interfeuillelet d'une phase α . La distance interlamellaire croît linéairement avec le nombre de carbone, allant de 8 Å dans le cas carbonate jusqu'à 13 Å dans le cas adipate. L'intercalation de molécules de dodécylsulfate $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ (DS^-) a déjà été observée dans le cas d'hydroxydes doubles lamellaires (LDH), différentes valeurs de distance interlamellaire pouvant être associées à des arrangements distincts des molécules de tensioactif dans cet espace.* Se pose donc la question de l'insertion de DS^- entre les feuillettes des phases α synthétisées. Pour cela, deux poudres : **2J-pH=8** et **2J-pH=10,5** ainsi que les dodécylsulfates de sodium SDS et de nickel Ni(DS)₂ (pointillés fig. II-9) ont été analysés par diffraction des rayons X aux bas angles (2θ variant de 2° à 32°). A pH=8, les cinq pics peu intenses repérés par un astérisque sur la figure II-9 ($2\theta=5,24^\circ$ $7,86^\circ$ $23,68^\circ$ $24,07^\circ$ et $25,38^\circ$) sont dus à la présence de SDS adsorbé en surface, reformé à partir de dodécylsulfate DS^- et d'ions Na^+ provenant de la base. Les deux pics bien visibles à $2\theta=6,90^\circ$ et $23,46^\circ$ et les quatre peu intenses à $4,15^\circ$ † $10,68^\circ$ $15,10^\circ$ et $20,06^\circ$ correspondent à une couche de tensioactif pointant perpendiculairement entre les feuillettes et d'épaisseur 28 Å‡. Cette valeur est proche de celles données dans la littérature pour ce type d'intercalation (26,3 Å)* et est cohérente avec l'extrapolation des résultats de Genin *et al.* [12] qui donne 26 Å pour une chaîne de 12 C. Cependant, le fait que les pics (00l) dus au DS interlamellaire sont très peu intenses et le caractère marqué du pic à $2\theta=23,46^\circ$ (α "classique") suggèrent que l'intercalation n'a eu lieu que sur une fraction de l'hydroxyde. Ce phénomène a déjà été observé pour un LDH Ni(II)-Al(III) [14] et un LDH Mg(II)-Al(III) précipité dans une

* Voir chapitre I- Introduction section I-B,4.

† Ce pic correspond à (003) mais sa détection est limitée par l'appareillage et n'est pas considéré dans le calcul de d .

‡ Calculée en faisant la moyenne $1/(n-1)(2d_{006} + \dots + nd_{003n})$.

émulsion eau/SDS/octane avec de la soude, à pH constant (entre 9 et 10) [15].* En revanche, le spectre obtenu à pH=10,5 est celui d'une phase α "pure", sans tensioactif intercalé. On peut supposer qu'à $\text{pH} \geq 10,5$ les feuillettes ne sont pas chargés positivement (pas de lacune en hydroxyle) et que seules des molécules d'eau sont présentes entre les feuillettes désorientés.

Nous retrouvons en IR les vibrations caractéristiques d'une phase α (fig. II-10). L'absence de bandes à 1104 cm^{-1} et 613 cm^{-1} dans les spectres IR prouve qu'il n'y a pas d'anions sulfates libres insérés dans la structure, résultant d'une dégradation éventuelle du tensioactif. La présence de SDS, quel que soit le mode de synthèse, est indiquée par les astérisques.† En revanche, les vibrations de la tête sulfate sont différentes de celles du tensioactif SDS, en raison de l'adsorption de dodécylsulfate qui est lié directement à un Ni(II) à la place d'un groupe OH.

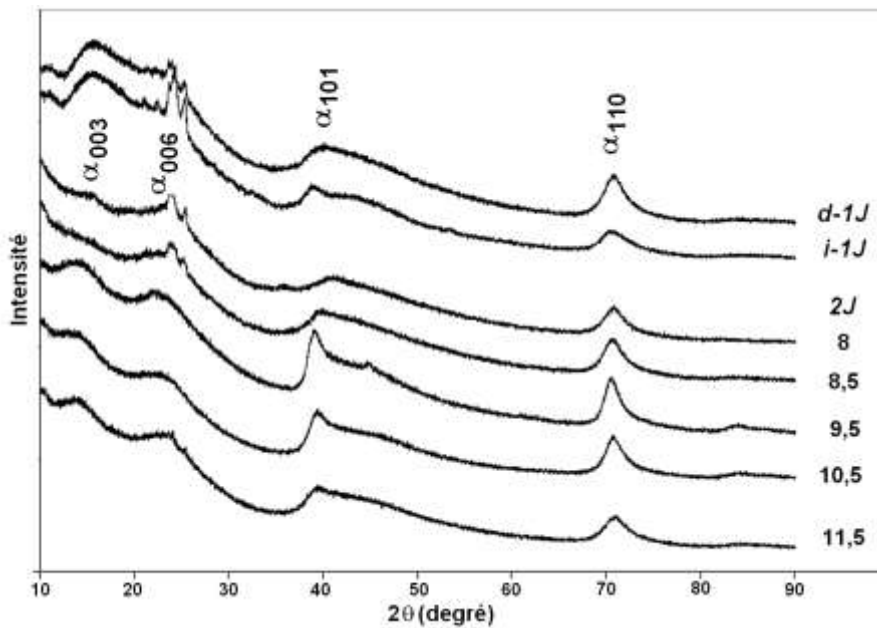


Figure II-8 Diffraction des rayons X d'hydroxydes de nickel synthétisés à 25°C à partir de didodécylsulfate de nickel et de soude en simple jet direct (*d-1J*), inverse (*i-1J*) et en double jet (*2J*) pour $\text{pH}=8$; $8,5$; $9,5$; $10,5$ et $11,5$.

* Voir chapitre I- Introduction, section B4.

† Spectre IR du tensioactif détaillé en annexe C- Spectroscopie Infrarouge.

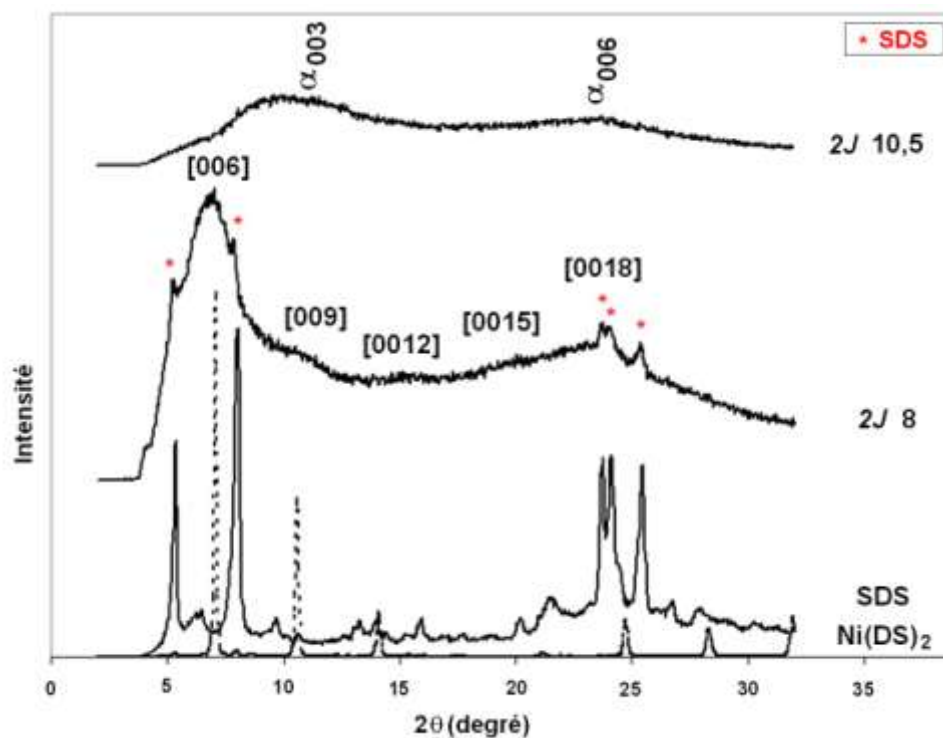


Figure II-9 Diffraction des rayons X aux bas angles d'hydroxydes de nickel synthétisés à 25°C à partir de didodécylsulfate de nickel et de soude en double jet (2J) à pH=8 et 10,5 ainsi que de dodécylsulfate de sodium SDS et de nickel Ni(DS)₂.

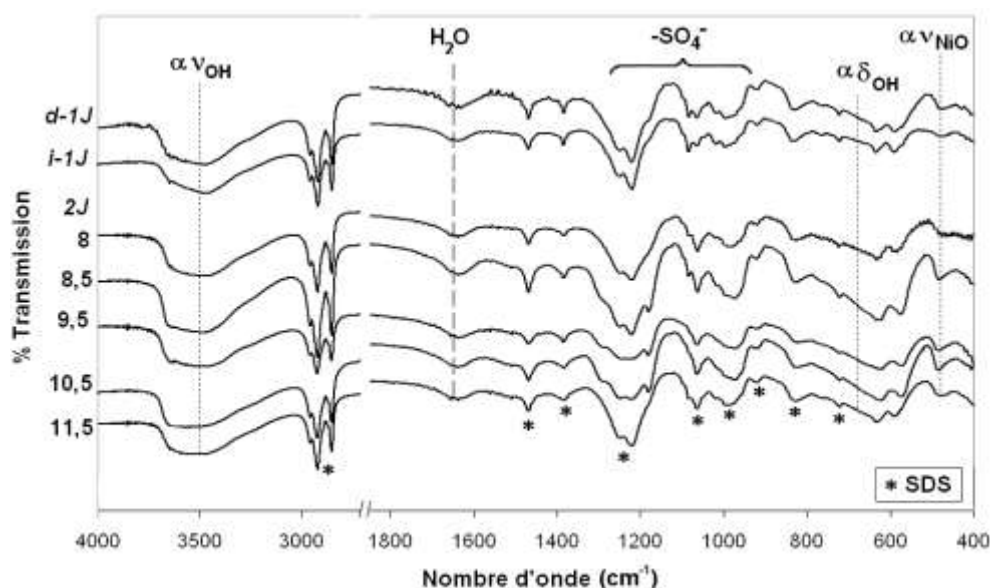


Figure II-10 Spectres IR d'hydroxydes de nickel synthétisés à 25°C à partir de didodécylsulfate de nickel et de soude en simple jet direct (d-1J), inverse (i-1J) et en double jet (2J) pour pH=8 ; 8,5 ; 9,5 ; 10,5 et 11,5.

Le rapport $n_{OH}/2n_{Ni}$ relatif à l'emploi de $Ni(DS)_2$ est plus faible que pour le nitrate et le sulfate de nickel et ce plus particulièrement à $pH \leq 10,5$ (tab. II-4). Soulignons également que le milieu réactionnel se trouble dès le début de l'ajout du (des) réactif(s) en présence des sels classiques. *A contrario*, il est limpide après ajout en *simple jet direct*, **2J-pH=8** et **2J-pH=11,5** et à peine turbide (mobile d'agitation visible) en **2J-pH=8,5** et **2J-pH=10,5**. Dans le cas **2J-pH=9,5** la solution se trouble 2 minutes après le début d'injection des réactifs, jusqu'à devenir opaque au bout de 4 minutes. La présence de tensioactif provoque sur la précipitation un effet retard, symétrique par rapport à $pH=9,5$ et d'autant plus marqué à $pH \leq 8,5$ et $pH \geq 10,5$.

Tableau II-4 Rapport $n(OH^-)/2n(Ni^{2+})$ en fin de réaction pour différents pH de précipitation en mode double jet, à partir de didodécylsulfate de nickel $Ni(DS)_2$ à 25°C.

pH	8	8,5	9,5	10,5	11,5
$n_{OH}/2n_{Ni}$ (%)	59	45	65	54	92

4. Conclusions

L'effet de sel est prépondérant à 25°C. En effet, une phase α/β interstratifiée est toujours obtenue à partir de nitrate de nickel.

En revanche, une phase α est stabilisée en mode *double jet* pour $pH \leq 9,5$ en présence de sulfate. Cette influence du pH en présence de sulfate à 25°C est en accord avec des travaux antérieurs [5]. Les ions sulfates s'incorporent plus facilement dans la structure par rapport aux ions nitrates [16]. L'incorporation favorisée des anions SO_4^{2-} ralentit la transformation en phase β , et leur adsorption inhibe la nucléation hétérogène de β . Ce phénomène a déjà été observé pour l'hydroxyde de cobalt α [8].

L'effet de stabilisation de la phase α est le plus fort avec $Ni(DS)_2$. Pour $pH \leq 8,5$ des molécules de tensioactif sont partiellement insérées dans l'espace interfeuillelet, où elles se placent perpendiculairement aux feuilletts distants d'environ 28 Å. Dans ce même domaine de pH, une phase α contenant des sulfates libres et liés dans l'espace interfeuillelet est obtenue à partir de sulfate de nickel. De la même façon, les molécules de DS^- compensent le déficit en groupes OH à ces valeurs de pH. Pour $pH \geq 9,5$ il n'y a pas de tensioactif interlamellaire et le caractère

turbostratique n'est dû qu'à la présence de molécules d'eau entre les feuillets. Dans ce cas, l'adsorption de tensioactif bloque la transformation en phase β soit en empêchant l'expulsion de l'eau par les faces latérales, soit en abaissant l'énergie de surface de cette phase métastable s'il s'agit d'un mécanisme dissolution/reprécipitation. Remarquons que le rapport $n_{OH}/2n_{Ni}$ est plus faible avec $Ni(DS)_2$ qu'avec les sels classiques. La présence de tensioactif provoque un effet retard sur les premières réactions de condensation menant au solide. Celui-ci est sûrement dû à une mobilité plus faible des cations à la surface des micelles de tensioactif en comparaison celle des cations libres en solution. Les effets de fonctionnalisation sont discutés plus en détail dans la partie consacrée aux synthèses à partir de base forte et menées à 60°C.

D. Précipitation de $Ni(OH)_2$ à 60°C

Contrairement à ce qui est observé à 25°C, il n’y a pas de différence significative entre les hydroxydes obtenus à partir de nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2$ et de sulfate de nickel $NiSO_4$. Par souci de clarté, les résultats relatifs à ces deux sels “classiques” sont présentés simultanément. La section suivante est consacrée au didodécylsulfate de nickel $Ni(DS)_2$.

1. A partir de nitrate et de sulfate de nickel

a) Cristallinité

Une phase β est obtenue quel que soit le mode de synthèse. En DRX, une raie (100) plus intense que la (101) ainsi que l’élargissement et la diminution d’intensité de la raie (102) indiquent la présence de défauts de déformation.*

Les produits *simple jet direct* présentent des raies (001) et (102) plus fines et plus intenses que ceux des produits *simple jet inverse* (fig. II-11), ce qui est révélateur de domaines de cohérence plus grands. Une phase interstratifiée est obtenue en *jet indirect* (deux pics dans la zone d’apparition de la raie β_{001}).

En *double jet*, les hydroxydes de nickel peuvent être divisés en deux familles. Pour $pH \leq 9,5$, les pics de diffraction sont plus intenses et plus fins (fig. II-11) et les tailles des cristallites selon les directions (001) et (110) sont plus grandes (tab. II-5). En effet, L_{001} et L_{110} sont centrées sur 5 nm et 18 nm respectivement alors que ces valeurs décroissent à 2 nm et 12 nm pour $pH=10,5$ et à 2 nm et 10 nm pour $pH=11,5$. De plus, les hydroxydes obtenus à $pH \leq 8,5$ possèdent un pic de diffraction supplémentaire à un angle légèrement plus faible que le pic (001) et qui correspond à une distance inter-réticulaire $d=4,5 \text{ \AA}$. Ce phénomène d’interstratification est plus marqué dans le cas sulfate et se traduit par un épaulement dans le cas nitrate. Rajamathi *et al.* [2] ont observé l’apparition d’un pic supplémentaire pour un hydroxyde obtenu par addition de soude NaOH jusqu’à obtenir $pH=10$ dans une solution de sel de nickel (sulfate, nitrate ou chlorure) (tab. II-6).† Par simulation de spectres à partir du

* Voir annexe B- Diffraction des rayons X.

† Voir chapitre I- Introduction, section B-1c.

logiciel DiFFaX, ils ont évalué la proportion en motif α à 40%.^{*} Meyer *et al.* [17] obtiennent un spectre similaire ($d=4,2 \text{ \AA}$ et $5,3 \text{ \AA}$) pour un hydroxyde synthétisé par addition de 50 ml de KOH à une solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (50 ml à 0,2 M, avec $[\text{OH}^-]/[\text{Ni}] = 2$), suivie d'une heure à 80°C et sous agitation vigoureuse (tab. II-6). Dans notre cas, il pourrait donc s'agir d'une phase interstratifiée composée à environ 40% de phase α contenant les anions du sel correspondant (NO_3^- ou SO_4^{2-}).

La spectroscopie IR (fig. II-12) confirme cette hypothèse puisque les vibrations dues aux anions (plus particulièrement dans le cas sulfate) sont plus intenses pour $\text{pH} \leq 9,5$. Seules les vibrations de nitrates liés (1500 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} et 990 cm^{-1}) et de sulfates unidentates (1125 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} et 940 cm^{-1}) sont détectées.[†] Ces anions, adsorbés en surface ou dans l'espace interfeuillet, sont donc directement liés à un nickel en remplacement d'un groupe OH.

Song *et al.* [19] ont étudié l'influence du pH à 60°C sur la cristallinité de l'hydroxyde de nickel β . Ce dernier est précipité à partir de sulfate de nickel, de soude NaOH, en présence de l'agent complexant NH_4OH et pour trois valeurs de pH : 7,25 10,5 et 11,5. Les réactifs sont ajoutés goutte à goutte dans le réacteur et le pH est maintenu constant par contrôle du débit d'ajout. Une phase β interstratifiée est synthétisée à $\text{pH}=7,25$ en raison du déficit en ions hydroxydes. La phase β obtenue à $\text{pH}=10,5$ présente des pics de diffraction plus fins et donc des domaines cristallins plus grands que celle synthétisée à $\text{pH}=11,5$. Nous obtenons de même des phases interstratifiées à $\text{pH} \leq 8,5$. En revanche, les phases β obtenues par Song à $\text{pH} \geq 10,5$ sont nettement mieux cristallisées que les nôtres aux mêmes valeurs de pH. Même si les conditions de synthèse sont proches, la présence de l'agent complexant (dont la concentration n'est pas spécifiée) explique une évolution différente du degré de cristallinité en fonction du pH. Plusieurs études montrent que les hydroxydes β précipités en présence d'ammoniac sont mieux cristallisés qu'à partir d'une base forte [17, 20, 21]. Meyer *et al.* [17] interprètent cette différence en terme de force de la base, à savoir que plus la base est faible, plus le degré de cristallinité est élevé. Les synthèses décrites par Song *et al.* sont en mélange base forte / base faible, ce qui tend à prouver que cette différence de cristallinité doit plutôt résulter d'un effet de complexation. Ramesh *et al.* [21] expliquent en effet une transformation $\beta_{bc} \rightarrow \beta$ plus rapide

^{*} Etude présentée en annexe B- Diffraction des rayons X.

[†] Voir annexe C- Spectroscopie Infrarouge.

par une solubilité de β_{bc} plus grande en présence d'ammoniaque, car favorisée par la formation de complexes $Ni(NH_3)_6^{2+}$.

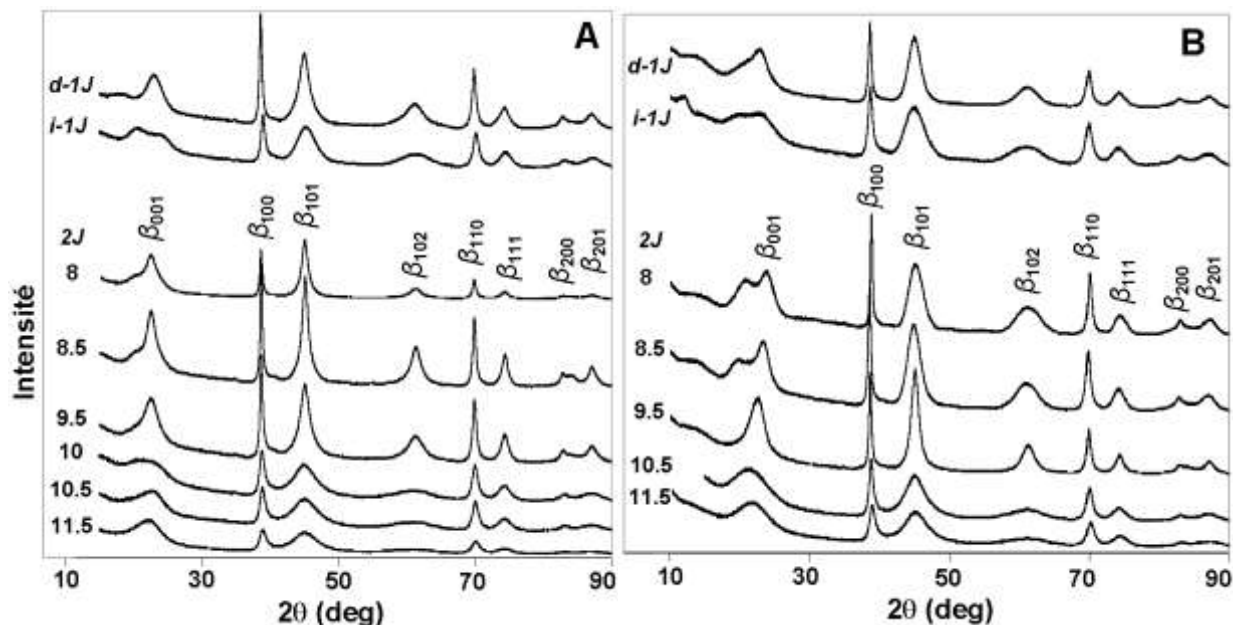


Figure II-11 Diffraction RX d'hydroxydes de nickel synthétisés à 60°C à partir de soude et de nitrate (A) et de sulfate (B) de nickel en simple jet direct (*d-1J*), inverse (*i-1J*) et en double jet (2J) pour pH=8 ; 8,5 ; 9,5 ; 10,5 et 11,5.

Tableau II-5 Tailles des domaines cristallins suivant les directions [001] et [110], calculées à partir des spectres DRX en appliquant la formule de Scherrer, d'hydroxydes de nickel synthétisés en simple jet direct (*d-1J*), indirect (*i-1J*) et en double jet à 60°C, à partir de nitrate et sulfate de nickel.

Réactif	Nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2$		Sulfate de nickel $NiSO_4$	
	L_{001} (nm)	L_{110} (nm)	L_{001} (nm)	L_{110} (nm)
<i>d-1J</i>	3,9	17,2	2,9	13,8
<i>i-1J</i>		12,3	-	11,1
pH (2J)				
8	4,8	19,7	-	18,4
8,5	5,7	20,0	-	15,5
9,5	4,0	17,2	4,0	17,8
10	2,0	12,3	-	-
10,5	2,5	12,1	2,0	12,1
11,5	2,5	8,9	2,1	10,6

Tableau II-6 Distances d (Å) des deux pics DRX aux plus faibles angles de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ synthétisés à partir de sulfate et nitrate de nickel et comparés à ceux précipités à partir des mêmes sels par Rajamathi *et al.* [2] et Meyer *et al.* [17].

d (Å)	Nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Sulfate de nickel NiSO_4
Rjamathi <i>et al.</i> [2]	5,37 - 4,13	5,61 - 4,23
Meyer <i>et al.</i> [17]	5,3 - 4,2	
<i>i-1J</i>	4,98 - 4,31	5,14 - 4,52
<i>2J 8</i>	5,01 - 4,58	4,93 - 4,31
<i>2J 8,5</i>	5,02 - 4,58	5,19 - 4,39
<i>2J 9,5</i>	5,12 - 4,58	- 4,54

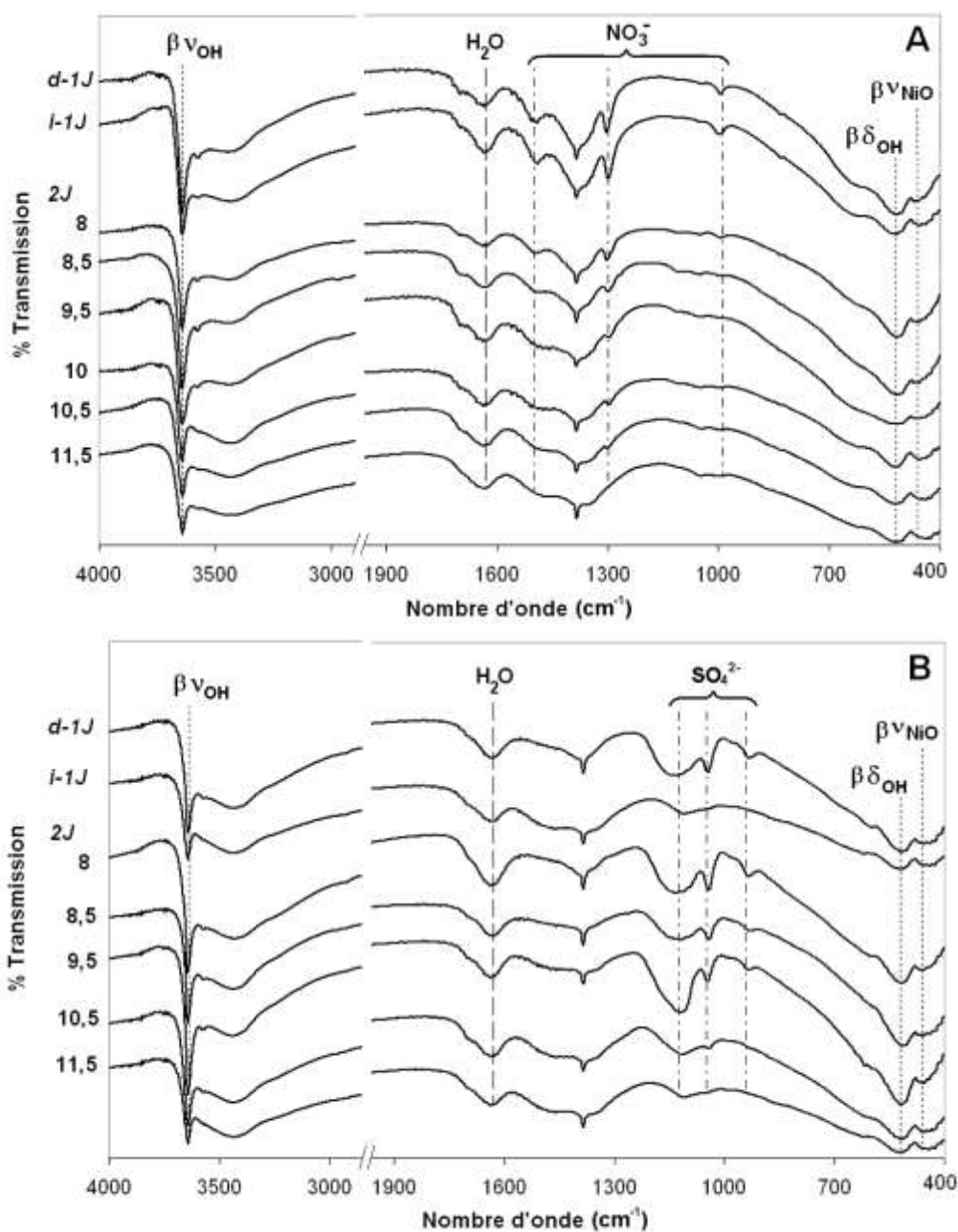


Figure II-12 Spectres IR d'hydroxydes de nickel synthétisés à 60°C à partir de nitrate (A) et de sulfate de nickel (B) et de soude, nickel en simple jet direct (*d-1J*), inverse (*i-1J*) et en double jet (*2J*) pour pH=8 ; 8,5 ; 9,5 ; 10,5 et 11,5.

b) Morphologies

Nous observons un changement de morphologie pour un pH compris entre 9,5 et 10 dans le cas nitrate (fig. II-13) et entre 9,5 et 10,5 dans le cas sulfate (fig. II-14). A $\text{pH} < 10$, les particules sont bidimensionnelles. Le détail des surfaces des hydroxydes, plus particulièrement à $\text{pH} = 8,5$, révèle un caractère mosaïque résultant de l'agencement de plaquettes plus petites formant de grandes surfaces. Les objets observés à $\text{pH} = 9,5$ peuvent correspondre aux briques élémentaires individualisées des édifices obtenus à $\text{pH} \leq 8,5$. Lorsque le pH croît, la taille des objets diminue et les arêtes sont moins bien définies. A $\text{pH} \geq 10,5$ pour le nitrate et $\text{pH} = 11,5$ pour le sulfate, les particules sont agglomérées et leur taille est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ceci est confirmé par microscopie électronique en transmission pour $\text{Ni}(\text{OH})_2$ synthétisé à partir de nitrate à $\text{pH} = 11,5$ (fig. II-13).

Dans le cas *simple jet*, les particules obtenues en mode *direct* (addition de base dans une solution Ni^{2+}) ressemblent à celles obtenues en *double jet* à $\text{pH} \leq 8,5$ et celles en *simple jet indirect* aux particules **2J-pH=10** pour le cas nitrate et **2J-pH=10,5** pour le cas sulfate (fig. II-15).

De façon générale, les objets obtenus en présence de sulfate sont plus fins qu'à partir de nitrate de nickel. En effet, les plaquettes sont plus fines pour un même pH de synthèse et la morphologie 2D persiste pour des valeurs de pH plus basiques. La forte adsorption des ions sulfates en surface est responsable de la morphologie en feuillet et d'un ralentissement de la croissance selon l'axe \bar{c} . Ce fait a déjà été observé dans le cas d'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$, où une concentration importante en sulfate ($>0,1 \text{ M}$) oriente la croissance des cristaux β tabulaires en minces feuillets d'épaisseur environ 10 nm [8]. Froidefond [22] fait également mention d'une diminution des tailles des particules de boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) par effet d'adsorption de sulfate, par rapport à des particules obtenues en présence de nitrate.

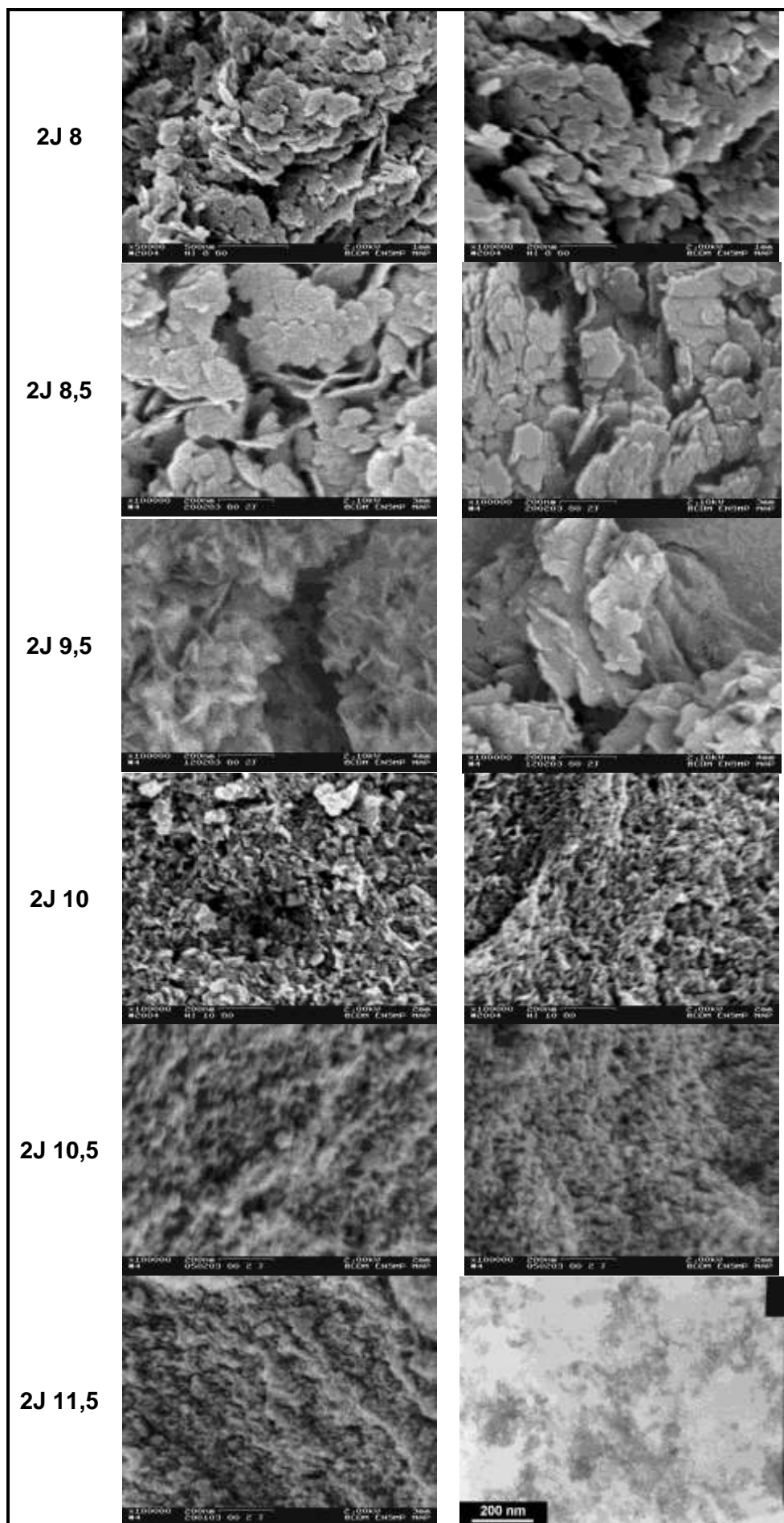


Figure II-13 MEB et MET (2J11,5) de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtenus en 2J à 60°C à différents pH à partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

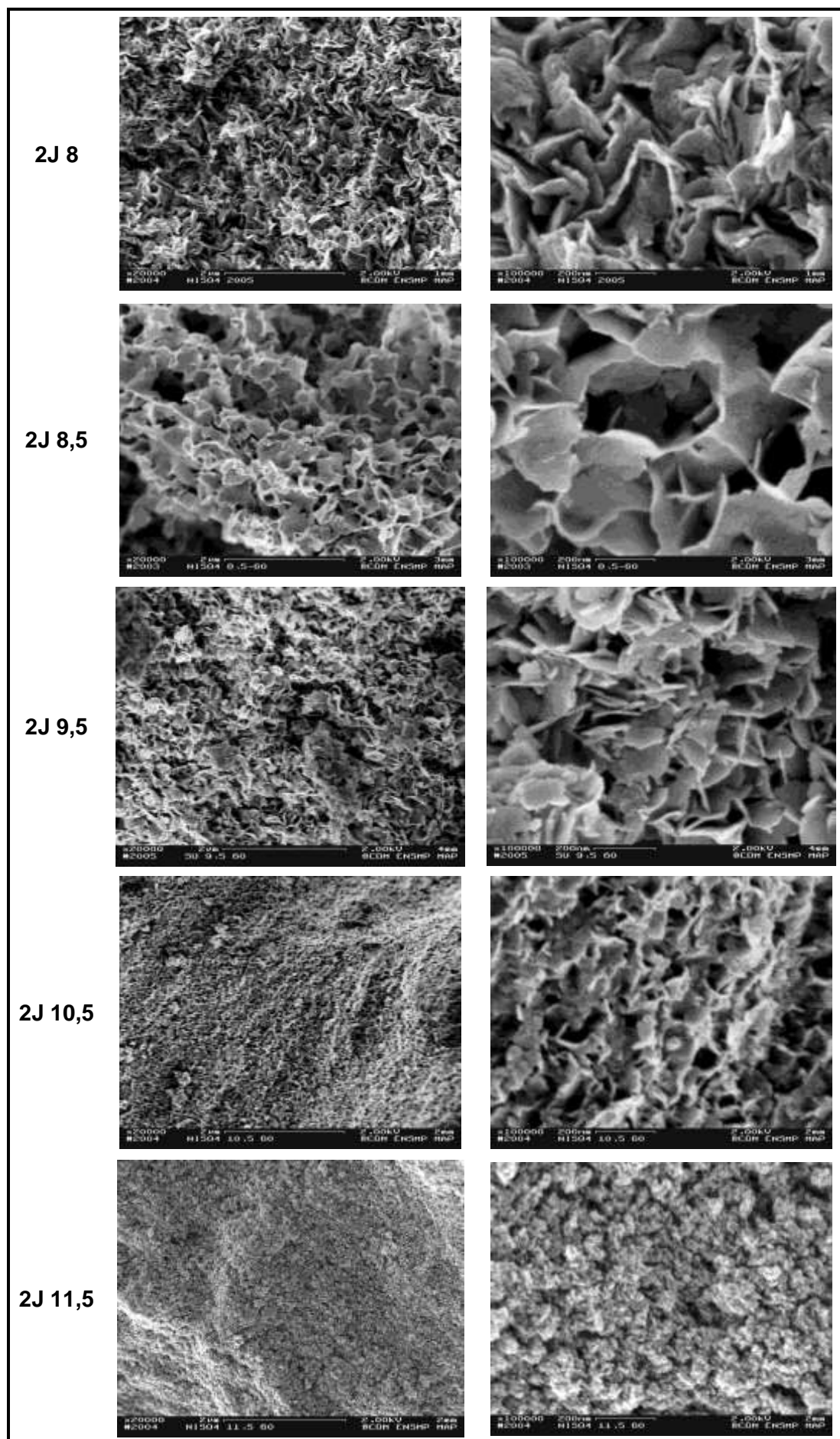


Figure II-14 MEB de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtenus en mode double jet à 60°C pour différents pH, à partir de NiSO_4 .

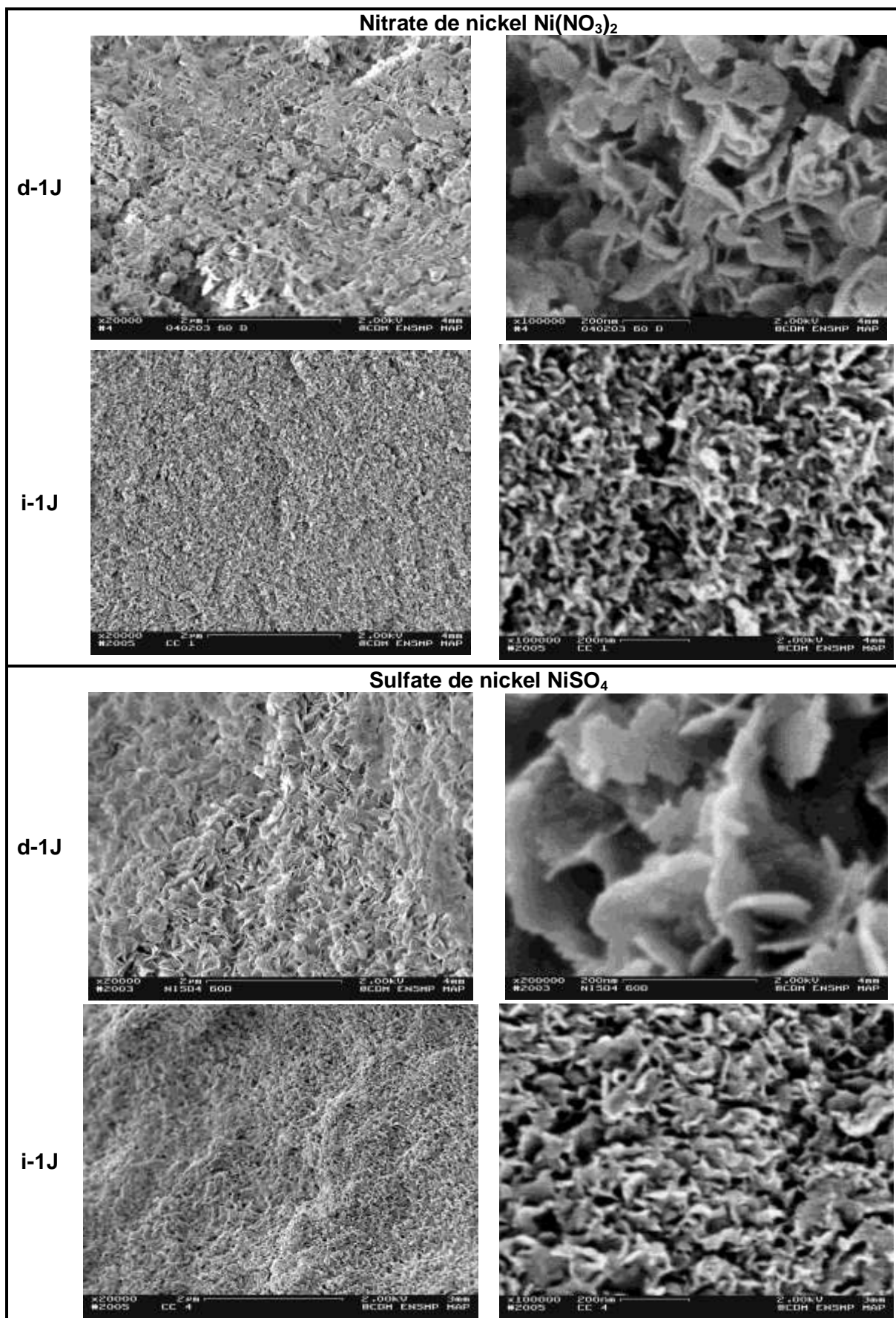


Figure II-15 Clichés MEB d'hydroxydes de nickel obtenus à 60°C en mode simple jet direct (*d-1J*) et indirect (*i-1J*), à partir de nitrate et de sulfate de nickel.

c) Surface spécifique et porosité

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote permettent de déterminer la surface spécifique des poudres. De plus, la présence de pores de transition (diamètre compris entre 20 Å et 200 Å) induit un phénomène d'hystérésis, dont le faciès dépend de la géométrie des pores. Ainsi, il est possible de décrire la porosité du solide en se basant sur les classifications BET et de Boer.* Ces données sont comparées aux observations faites par microscopie électronique à balayage décrites précédemment (les clichés MEB sont reproduits dans les figures II-16, II-17 et II-18).

Pour les modes *simple jet direct* (fig. II-16) et *double jet* $\text{pH} \leq 9,5$ (fig. II-17 et II-18), les branches d'adsorption et de désorption sont parallèles (type A selon la classification BET). Ces isothermes correspondent à de larges interstices entre des particules distinctes. La surface spécifique est d'environ $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (tab. II-7). Ces résultats sont cohérents avec les plaquettes observées, dont l'agencement aléatoire crée des interstices supérieurs à 100 Å.

Pour un $\text{pH} > 9,5$ en 2J, les surfaces spécifiques sont doublées et la taille des pores est estimée à 50 Å (tab. II-7). Deux systèmes de pores sont présents :

- $\text{pH} = 10$ pour le nitrate (10,5 pour le sulfate) : système de pore B selon la classification de de Boer, typique d'espaces capillaires créés par l'empilement de plaquettes. Le diamètre moyen des pores est de 50 Å pour le cas nitrate et de 60 Å pour le cas sulfate. Les clichés MEB confirment l'existence de plaquettes plus petites, dont l'agencement crée des interstices plus étroits qu'aux plus faibles valeurs de pH. Les poudres i-1J possèdent les mêmes caractéristiques
- $\text{pH} > 10$ en présence de nitrate (11,5 pour le sulfate) : système de pore E, ou pores tubulaires avec une étroite constriction (en forme de bouteille) qui peuvent résulter de l'empilement compact de petits objets sphériques. Ceci est en accord avec les agrégats de nanoparticules observés par MEB. Les diamètres de pores mesurés sont les plus faibles (environ 40 Å) (tab. II-7)

* Voir annexe E- Texture des solides.

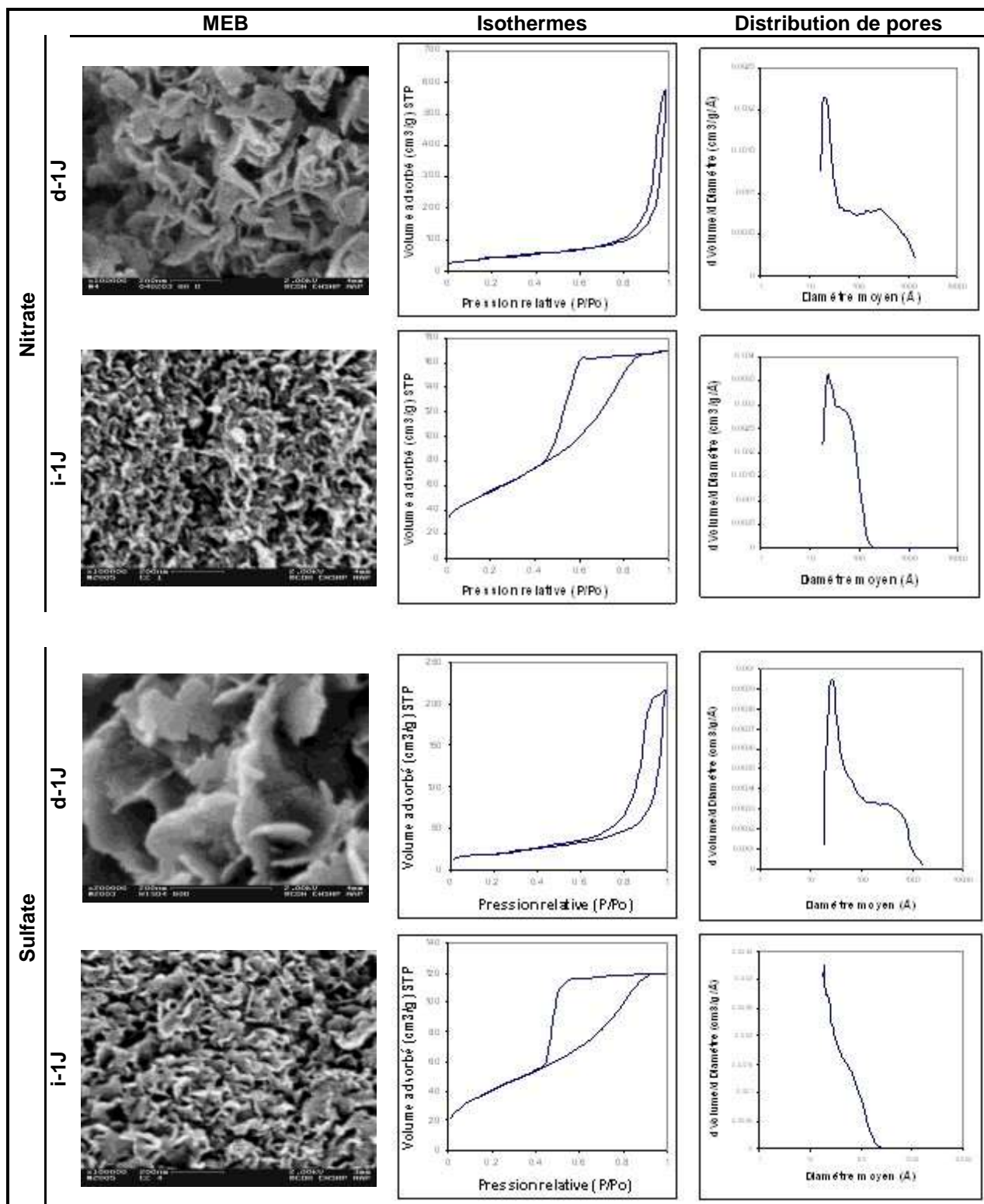


Figure II-16 Clichés MEB, isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution de taille de pore d'hydroxydes de nickel obtenus à 60°C à partir de nitrate et de sulfate de nickel en simple jet direct (d-1J) et inverse (i-1J).

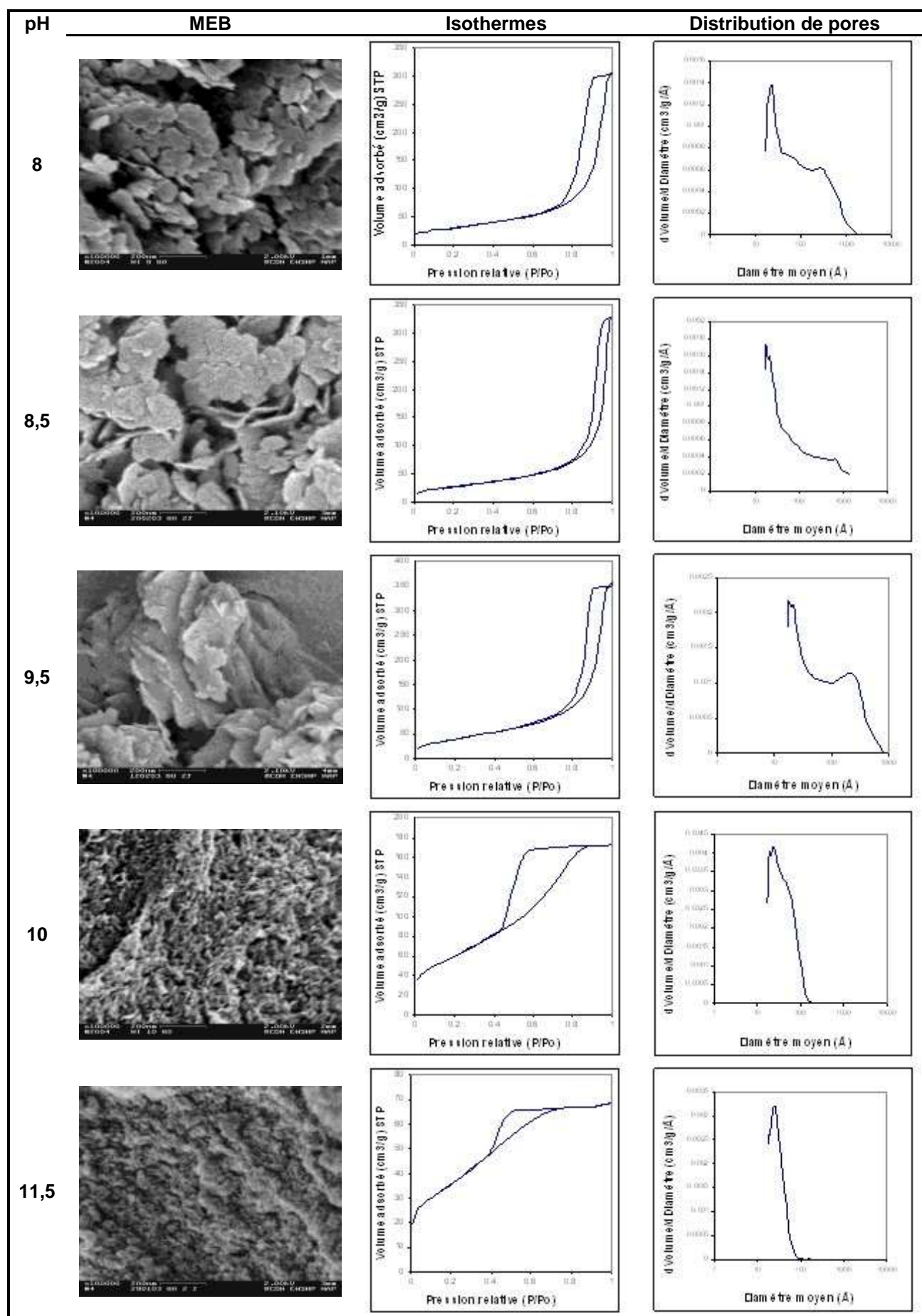


Figure II-17 Clichés MEB, isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution de taille de pore d'hydroxydes de nickel obtenus à 60°C à partir de nitrate de nickel pour différents pH de synthèse.

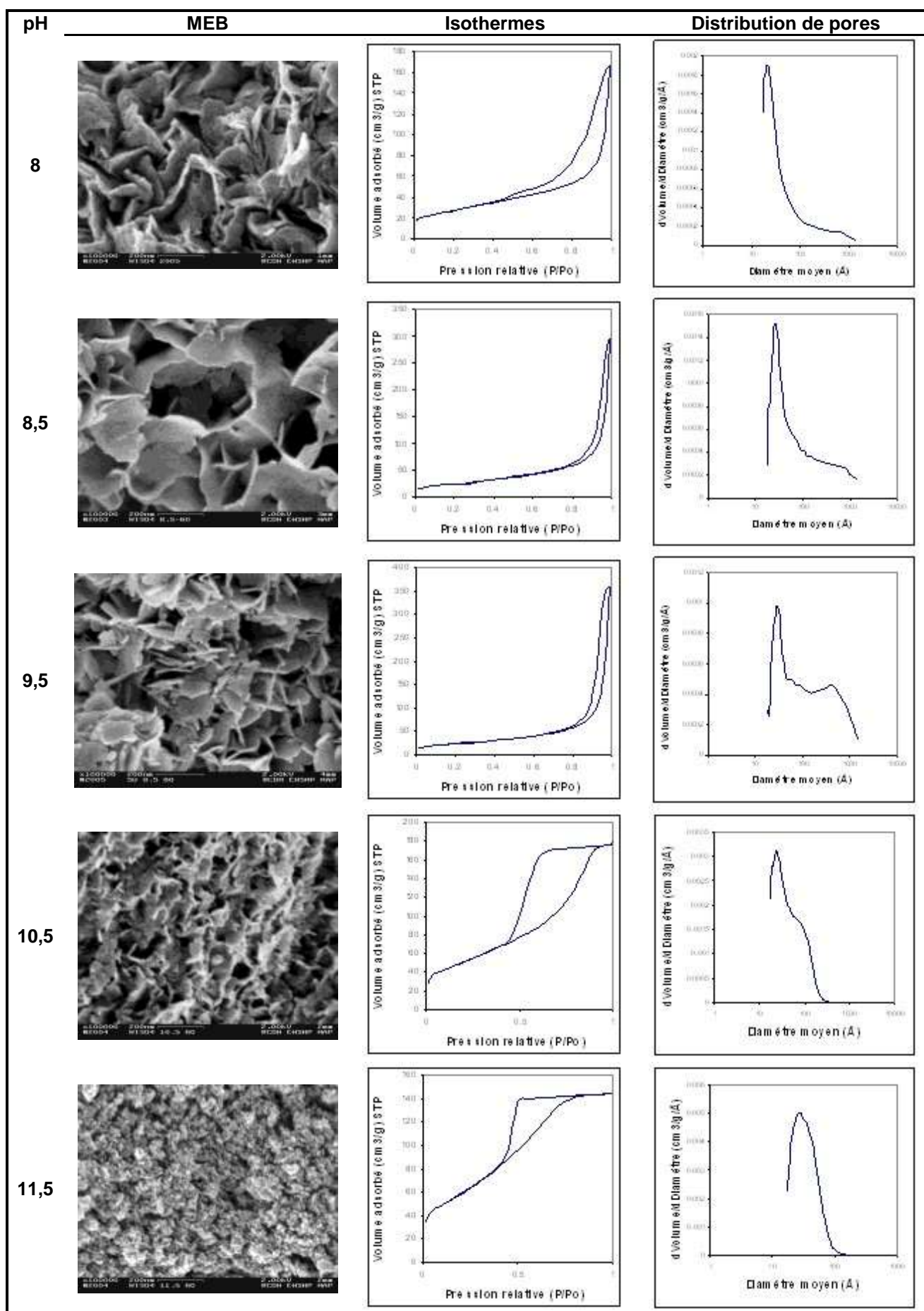


Figure II-18 Clichés MEB, isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution de taille de pore d'hydroxydes de nickel obtenus à 60°C pour différents pH de synthèse à partir de sulfate de nickel.

Dans les cas d'obtention de particules 2D, l'épaisseur des plaquettes (e_{BET}) déduite de la mesure de surface spécifique (S_{BET}), est comparée à la longueur de cohérence L_{001} extraites des spectres DRX (tab. A-3) et à l'épaisseur mesurée sur les clichés MEB. En négligeant l'aire développée par les arêtes des plaquettes, S_{BET} est exprimée en fonction de la masse volumique de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ $\rho=3,951 \text{ g.cm}^{-3}$ comme suit :

$$S_{BET} = \frac{2}{e_{BET} \rho}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau II-7. L'épaisseur déduite e_{BET} est proche des valeurs trouvées pour la longueur L_{001} des domaines cristallins suivant l'axe \bar{c} . L'épaisseur moyenne mesurée à partir des clichés MEB suit les mêmes variations que e_{BET} et L_{001} , mais est surestimée (d'un facteur 3). Cette technique est moins précise car le contraste de densité électronique délimitant les arêtes des particules est élargi par des effets de surface, dus à l'interaction entre le faisceau et les hydroxydes. D'autre part, les grandes surfaces sont constituées de plusieurs plaquettes superposées, mais la résolution du microscope au voltage choisi (2 kV) ne permet pas de les distinguer lorsqu'elles sont observées sur la tranche.

Tableau II-7 Surface spécifique S_{BET} , diamètre moyen de pore et épaisseur de plaquette déduits des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des hydroxydes de nickel synthétisés à partir de nitrate et de sulfate de nickel, à 60°C, à pH=8 8,5 9,5 10 10,5 et 11,5.

	Nitrate de nickel $\text{Ni(NO}_3)_2$			Sulfate de nickel NiSO_4		
	surface spécifique $S_{BET} \text{ (m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	diamètre moyen de pore (Å)	épaisseur déduite e_{BET} (nm)	surface spécifique $S_{BET} \text{ (m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	diamètre moyen de pore (Å)	épaisseur déduite e_{BET} (nm)
<i>d-1J</i>	144	142	3,5	69	135	7,3
<i>i-1J</i>	198	53		149	50	
pH :						
8	100	153	5,1	98	69	5,2
8,5	97	126	5,2	83	128	6,1
9,5	147	144	3,5	81	172	6,3
10	217	49		-	-	-
10,5	215	32		182	60	2,8
11,5	185	41		211	42	

2. A partir de didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂

a) Cristallinité

Une nette transition est visible en DRX (fig. II-19). Pour $\text{pH} \leq 9,5$ une phase α est obtenue et pour $\text{pH} \geq 10,5$ c'est une phase β_{bc} .

Les distances interfeuillettes (d_{003}) dans les hydroxydes α -Ni(OH)₂ sont de 8,6 Å. Comme à 25°C, se pose la question d'insertion de tensioactif (C₁₂H₂₅SO₄⁻) dans l'espace interlamellaire. Le spectre DRX aux bas angles de l'hydroxyde de nickel α synthétisé à $\text{pH}=8,5$ est reporté figure II-20. Les pics peuvent être indexés comme dans le cas d'hydroxydes doubles lamellaires contenant une monocouche de tensioactifs "tête-bêche" entre les feuillettes de type brucite.* La distance interlamellaire est de 26,6 Å[†] ce qui est très proche des valeurs données par la littérature pour cette configuration (autour de 26,3 Å) [14, 23]. De plus, un pH maintenu constant lors de la synthèse est en faveur de l'insertion de tensioactif [23].* Le fait que ces pics sont larges indique que cette insertion est partielle et qu'il existe des motifs α ne contenant pas de tensioactif. Il n'y a pas de diffraction due à la présence de dodécylsulfate de sodium SDS.

En ce qui concerne les phases β_{bc} ($\text{pH} \geq 10,5$) le degré de cristallinité diminue avec le pH. Ceci peut être quantifié en calculant les longueurs des domaines cristallins à partir de la largeur à mi-hauteur des raies (tab. II-8). L'évolution est particulièrement marquée pour la distance L_{110} . Les distances L_{001} et L_{110} décroissent respectivement de 9,4 nm à 2,4 nm et de 26,6 nm à 13,6 nm lorsque le pH augmente de 10,5 à 11,5. Ces valeurs sont reportées figure II-21 et comparées à celles des hydroxydes synthétisés à partir de nitrate et sulfate de nickel à 60°C. L'hydroxyde obtenu à $\text{pH}=10,5$ à partir de Ni(DS)₂ présente des domaines cristallins plus grands que dans le cas des sels classiques et ce dans toute la gamme de pH explorée. L'élargissement "anormal" des raies ($h0l$) dû à l'interstratification et à la présence de défauts est moins prononcé pour cet hydroxyde par rapport aux autres produits.‡ Seules les valeurs de L_{110} des phases α sont mentionnées, les pics (003) n'étant pas assez bien définis pour mesurer une largeur à mi-hauteur.

* Voir chapitre I- Introduction section B-4.

† Calculée en faisant la moyenne $1/(n-1)(2d_{006} + \dots + nd_{003n})$.

‡ Déduit des diagrammes de Williamson-Hall placés en annexe B- Diffraction des rayons X, section 4d.

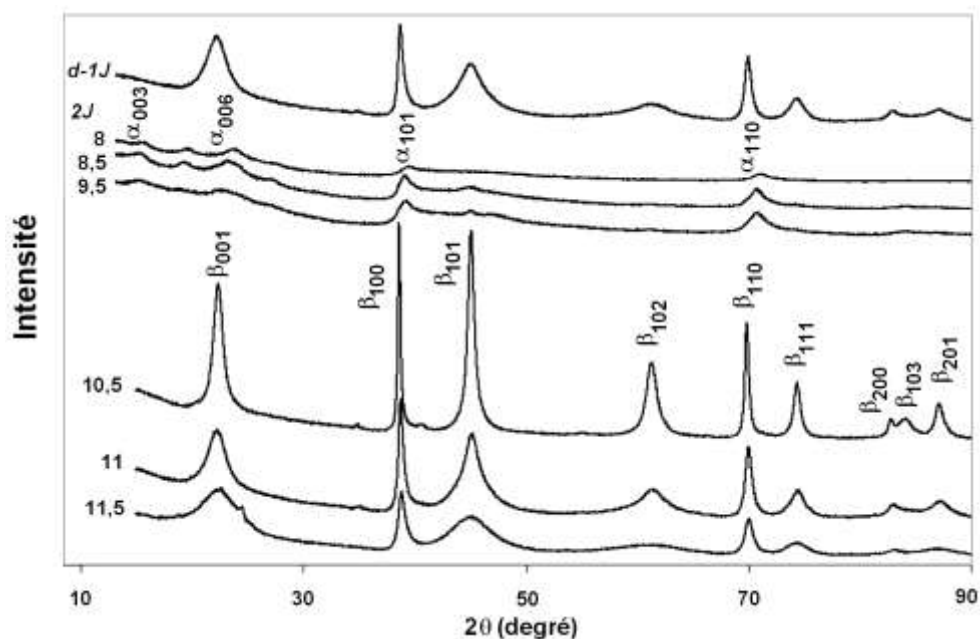


Figure II-19 Spectres DRX des hydroxydes de nickel synthésés nickel en simple jet direct (*d-1J*), inverse (*i-1J*) et en double jet (*2J*) pour pH=8 ; 8,5 ; 9,5 ; 10,5 et 11,5 à partir de didodécylsulfate de nickel.

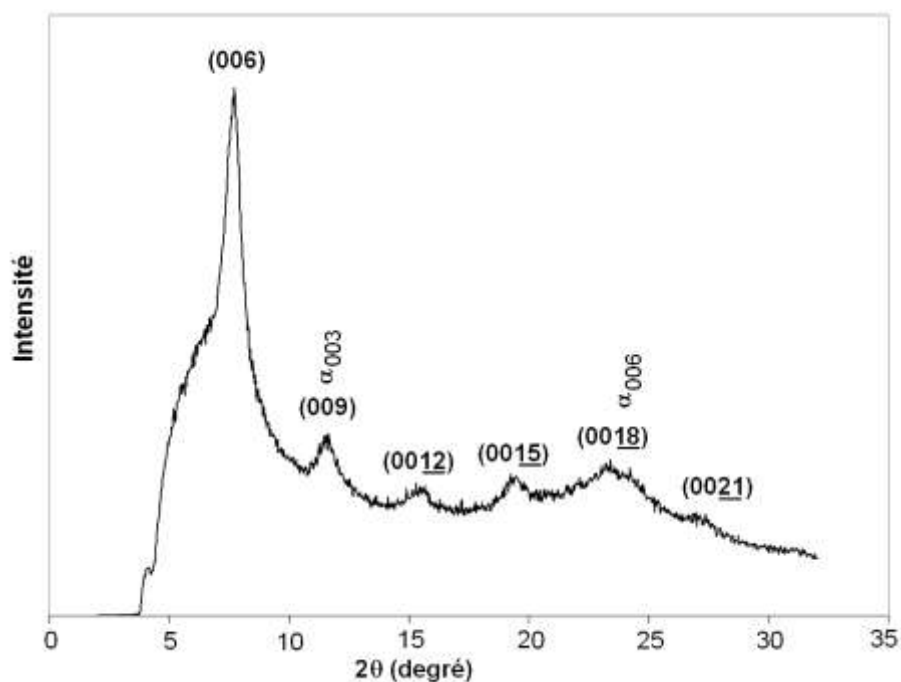


Figure II-20 Diffraction des rayons X aux bas angles d'hydroxydes de nickel synthésés à 60°C à partir de didodécylsulfate de nickel et de soude en double jet (*2J*) à pH=8.

Tableau II-8 Tailles des domaines cristallins suivant les directions (001) et (110), calculées à partir des spectres DRX en appliquant la formule de Scherrer, d'hydroxydes de nickel synthétisés en double jet à 60°C, à partir de didodécylsulfate de nickel.

Réactif	Dodécylsulfate de nickel Ni(DS) ₂	
	L ₀₀₁ (nm)	L ₁₁₀ (nm)
<i>d-1J</i>	16,0	4,0
<i>i-1J</i>		
pH (2J)		
8	-	15,6
8.5	-	16,2
9.5	-	12,2
10.5	9,5	26,6
11	5,2	16,6
11.5	2,4	13,6

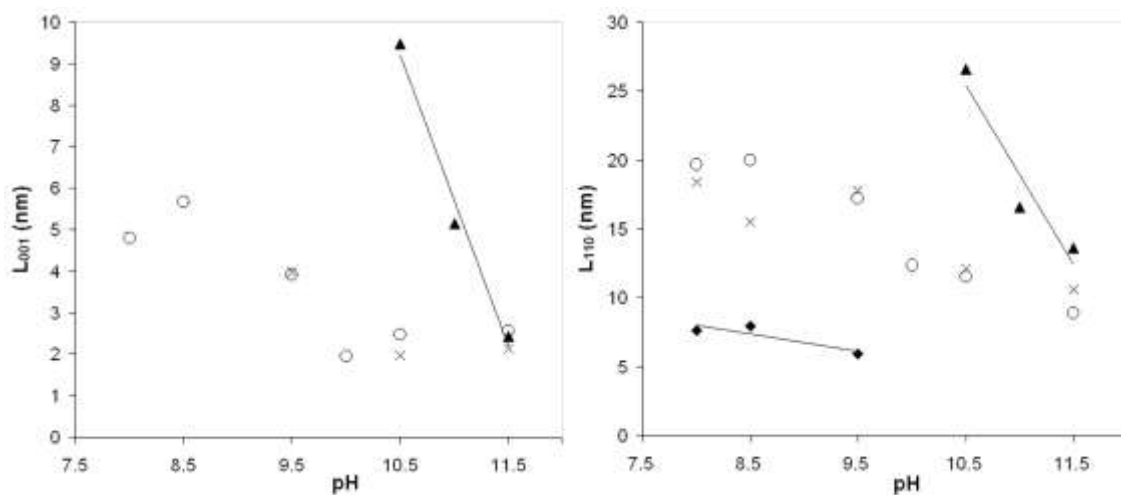


Figure II-21 Tailles cristallines L₀₀₁ et L₁₁₀ déduites (formule de Scherrer) des diffractogrammes RX pour les hydroxydes de nickel synthétisés en mode double jet à partir de nitrate '○', sulfate '×' et didodécylsulfate de nickel(II) phases α '◆' et β '▲'.

La spectroscopie IR confirme la césure dans la nature du polymorphe synthétisé : phase α à $\text{pH} \leq 9,5$ et phase β pour les valeurs supérieures. Nous retrouvons les vibrations (marquées d'un astérisque figure II-22) correspondant au tensioactif dans tous les hydroxydes de nickel. De même que pour les synthèses effectuées à 25°C , il n'y a pas d'anions sulfates libres, uni- ou bidentates résultant d'une dégradation éventuelle du tensioactif.

Le pourcentage massique de nickel (mesuré par absorption atomique) dans les produits **2J-8,5** et **2J-10,5** est de 40,0 % et 55,1 % respectivement, au lieu de 63,3 % attendu pour $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pur. L'adsorption de tensioactif explique une valeur inférieure à la théorie et un pourcentage plus faible à $\text{pH}=8,5$ est cohérent avec l'insertion de DS^- dans la structure révélée par DRX. L'analyse élémentaire* de **2J-8** donne une proportion de 0,3 molécules de DS^- par Ni, dont 0,05 sous forme de SDS (déduit par le dosage du sodium). Si l'on ne considère que les molécules DS^- comme réellement insérées dans la structure, on a 4 Ni par molécule de DS^- . En faisant l'hypothèse qu'un DS remplace un hydroxyle et est directement lié au nickel, nous obtenons la composition $\text{Ni}_4(\text{OH})_7\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$. Cela correspond à un pourcentage massique en nickel de 37,9 %, ce qui est en accord avec les mesures d'absorption atomique. D'après les travaux de Clearfield *et al* [14] sur l'agencement du dodécylsulfate au sein d'hydroxydes doubles lamellaires (LDH) Ni(II)-Al(III),† le taux que nous trouvons en DS^- par rapport au nickel, comparable au cas $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{OH})_8\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, devrait donner une distance interfeuillet de 36 Å. Or la distance interfeuillet mesurée par DRX est de 26,6 Å, ce qui correspond à une teneur plus forte en tensioactif $\text{Ni}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ($d=26,3$ Å). Cela confirme l'hypothèse d'une insertion partielle, avec des motifs α ne contenant pas de tensioactif et des zones plus concentrées en DS^- interlamellaires ($d=26,6$ Å) que la formule moyenne déduite de l'analyse élémentaire.

* Effectuées par le Service Central d'Analyse, CNRS (Vernaison).

† Voir chapitre I- Introduction section B-4.

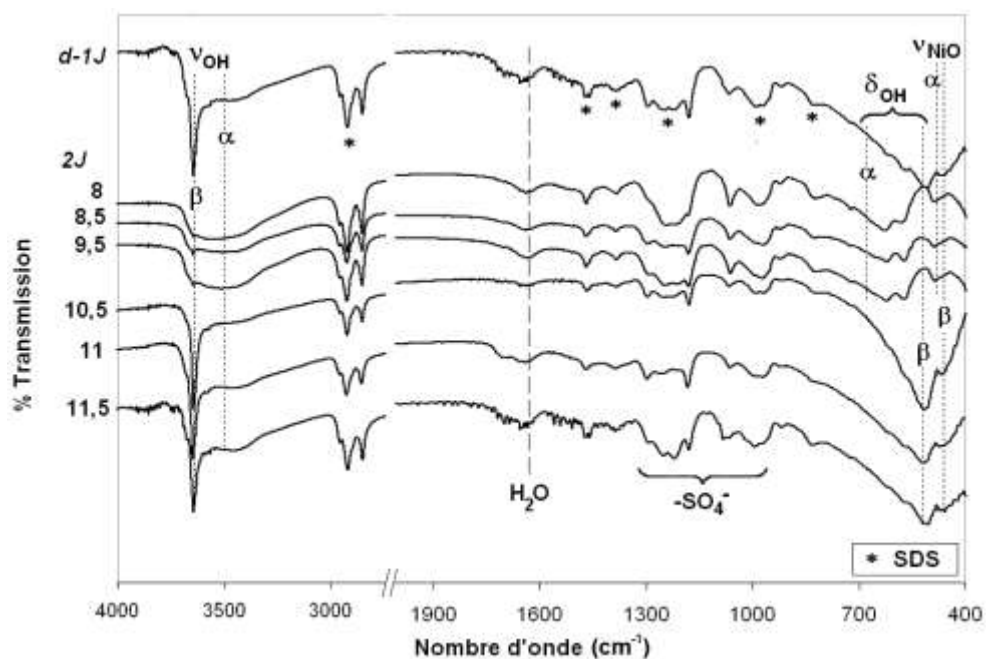


Figure II-22 Spectres IR d'hydroxydes de nickel synthétisés à 60°C à partir de didodécylsulfate de nickel et de soude en simple jet direct (*d-1J*), et en double jet (*2J*) pour pH=8, 8,5, 9,5, 10,5, 11 et 11,5.

b) Morphologie

Les particules observées par MEB présentent toutes une morphologie 2D (fig. II-23 et II-24). Le diamètre moyen évolue peu et est compris entre 120 nm et 140 nm. Le contour des plaquettes est irrégulier, excepté à pH=10,5 où les arêtes sont bien définies, dessinant une forme plutôt hexagonale. Cet échantillon correspond à la phase β_{bc} la mieux cristallisée à partir de $\text{Ni}(\text{DS})_2$, et également en comparaison des autres sels classiques. Rappelons que l'observation des hydroxydes α , obtenus à $8,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$, est d'autant plus difficile qu'ils chargent sous le faisceau.

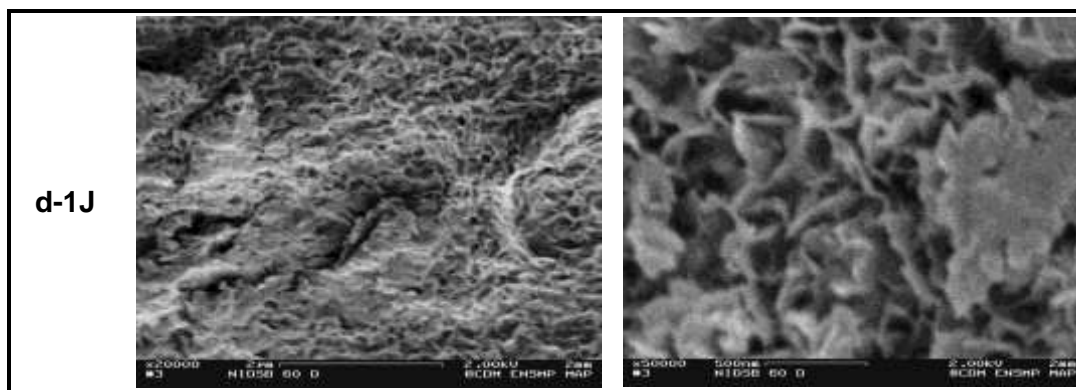


Figure II-23 Clichés MEB de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtenus en mode *simple jet direct* à 60°C à partir de $\text{Ni}(\text{DS})_2$

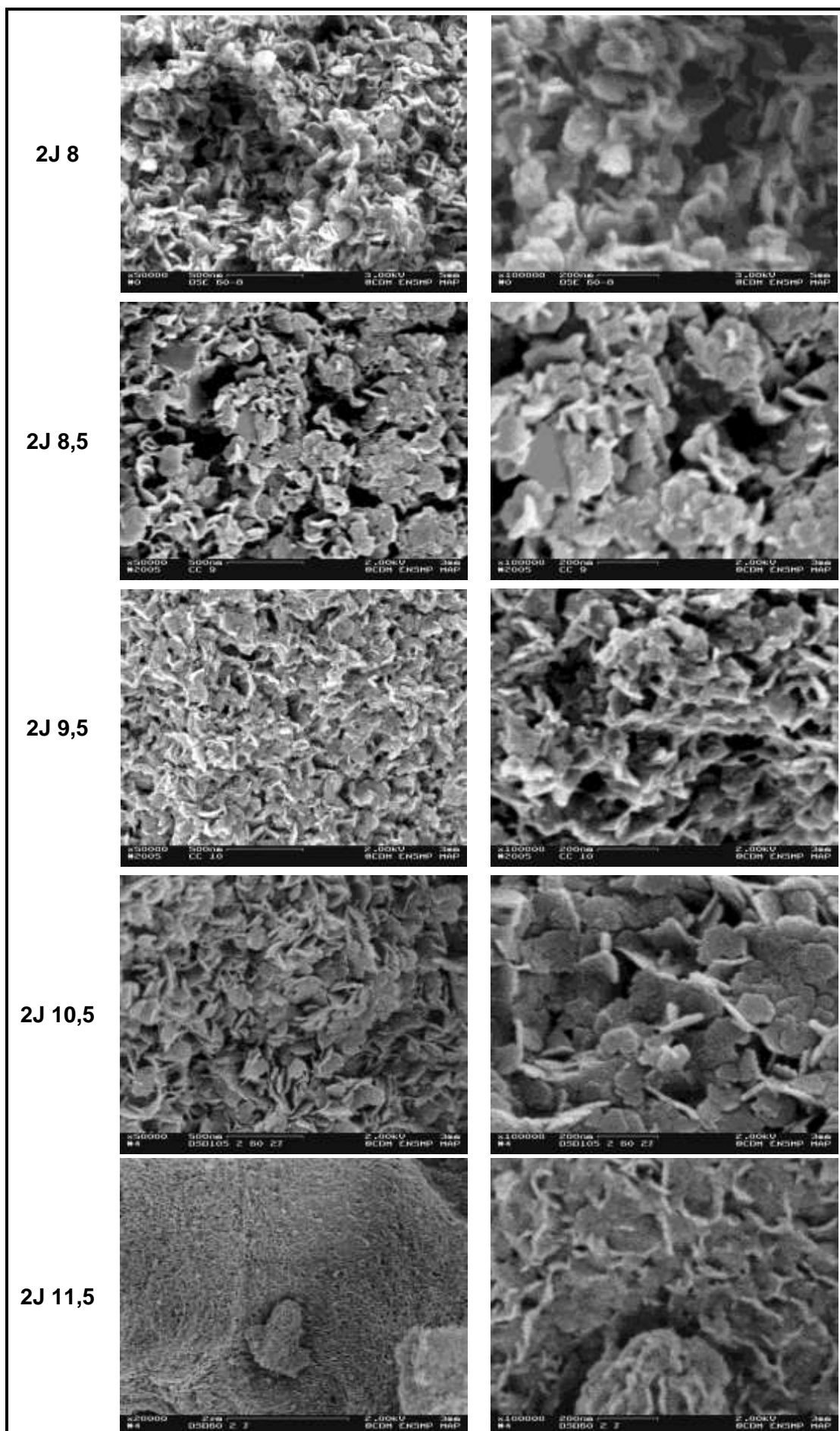


Figure II-24 MEB de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtenus en mode *double jet* à 60°C pour différents pH, à partir de $\text{Ni}(\text{DS})_2$.

c) Surface spécifique et porosité

Les mesures de surface spécifique et de porosité par adsorption/désorption d'azote ne donnent pas de résultats exploitables pour les hydroxydes **2J-8,5** et **2J-11,5** sans doute en raison de la forte adsorption de tensioactif à la surface des particules. Celle-ci peut également être responsable des faibles surfaces spécifiques mesurées pour les autres hydroxydes (tab. II-9). Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote, reproduites figure II-25, correspondent à de larges interstices créés par un agencement aléatoire de plaquettes, ce qui corrobore les observations faites par MEB. L'épaisseur déduite à pH=10,5 (comme décrit précédemment pour les sels classiques) est du même ordre de grandeur que la taille des cristallites L_{001} de la phase β mesurées à partir des spectres DRX (formule de Scherrer) (tab. II-8).

Tableau II-9 Surface spécifique S_{BET} , diamètre moyen de pore et épaisseur de plaquette déduits des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des hydroxydes de nickel synthétisés à partir de didodécylsulfate de nickel, à 60°C, en simple jet direct et double jet à pH=8 9,5 et 10,5.

	surface spécifique S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	diamètre moyen de pore (Å)	épaisseur déduite e_{BET} (nm)
<i>d-1J</i>	41	209	12,3
pH 2J			
8	26	223	19,5
9,5	26	189	19,5
10,5	48	220	10,5

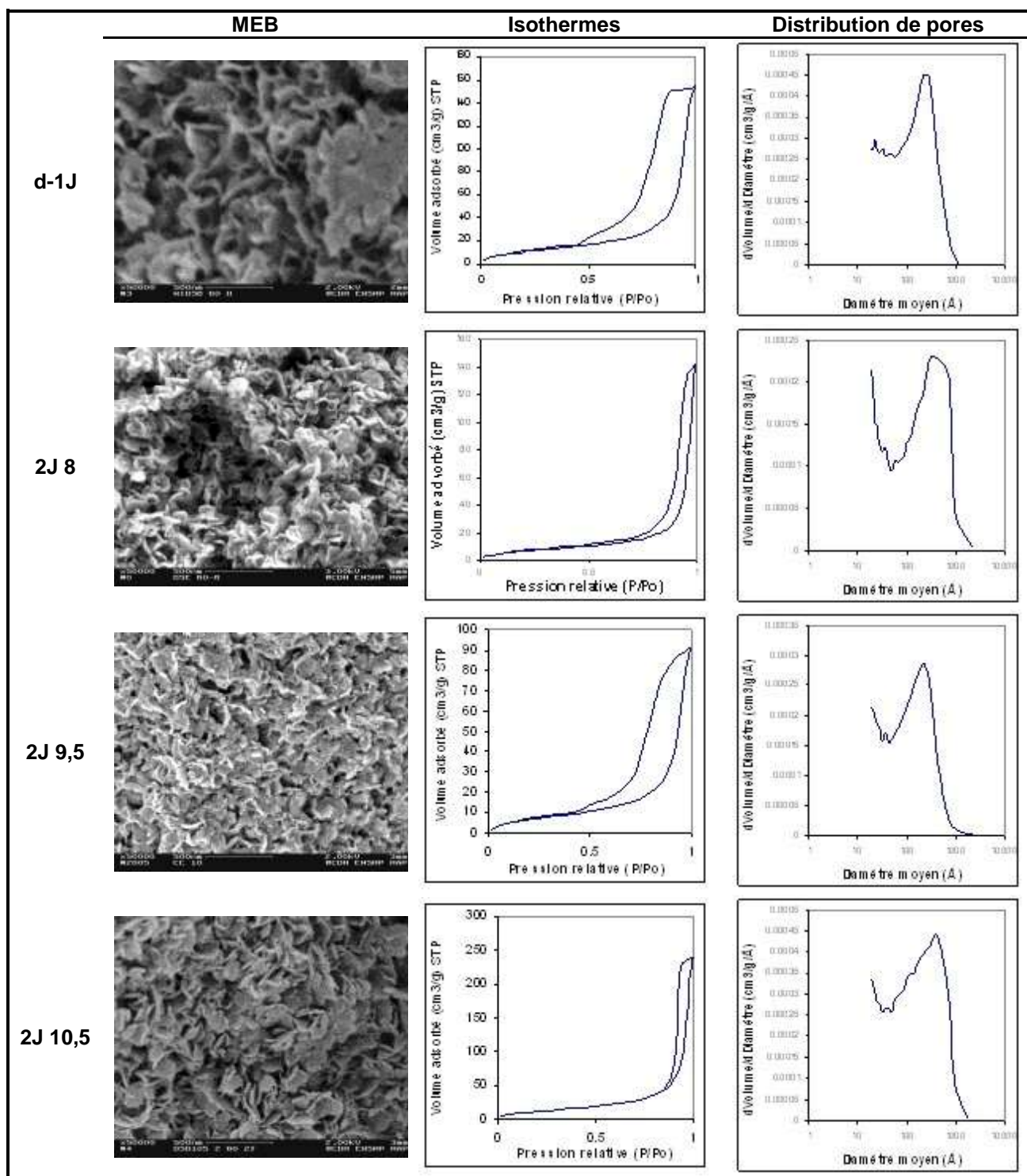
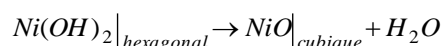


Figure II-25 Clichés MEB, isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution de taille de pore d'hydroxydes de nickel obtenus à 60°C à partir de didodécylsulfate de nickel en *simple jet direct* (d-1J), et en *double jet* (2J) pour différents pH de synthèse.

3. Calcination en oxyde NiO

L'oxyde de nickel NiO (structure type NaCl) est connu pour ses propriétés électroniques, catalytiques [24, 25], électrochromiques et magnétiques [26-28]. Il est également un semi-conducteur de type *p* [29] et est ainsi employé dans des cellules photovoltaïques nouvelle génération [30]. Il peut être obtenu par décomposition thermique de l'hydroxyde de nickel :



Goodman propose en 1958 un mécanisme homogène, avec une perte d'eau uniforme dans tout le cristal [24]. Les molécules d'eau sont formées à partir de couches adjacentes d'hydroxydes, puis éliminées à travers l'espace interfeuillelet par diffusion. D'après Cronan *et al.* [24], le départ d'eau s'accompagne d'une réduction de la distance entre deux feuillet d'oxygène ainsi que d'un glissement des plans de Ni, aboutissant à la structure cubique de NiO.

Les calcinations ont été réalisées au laboratoire sous air, à 400°C durant 6 heures (montée en température comprise). Nous présentons ici les résultats relatifs aux oxydes obtenus à partir des hydroxydes de nickel synthétisés à 60°C, à partir des sels classiques (nitrate et sulfate) et du didodécylsulfate de nickel. La perte de masse après traitement est donnée en pourcentage dans le tableau II-10. Elle est due au départ de l'eau adsorbée et insérée dans la structure des hydroxydes (entre 100°C et 200°C) et à la transformation en NiO (entre 300°C et 350°C). Elle est d'environ 20 % pour une phase β bien cristallisée [19, 31] et supérieure à 33 % pour une phase α [31-33]. Cette valeur est intermédiaire pour une phase β interstratifiée et comprises entre 25 % et 33 % [2, 19]. Les valeurs que nous obtenons sont en accord avec la nature cristallographique des hydroxydes synthétisés.

Nous retrouvons les principales caractéristiques morphologiques des hydroxydes : grandes plaques mosaïques (plus dentelées) à $pH < 10$ et particules plutôt isotropes d'environ 30 nm à $pH \geq 10,5$ pour le cas nitrate ($pH = 11,5$ exclusivement pour le cas sulfate) (fig. II-26 et II-27). Ces dernières sont individualisées et se dispersent facilement dans l'eau. Il peut être très intéressant de disperser de manière homogène des nanoparticules d'oxyde au sein d'une matrice, dans le but d'améliorer certaines propriétés d'usage (électroniques ou catalytiques par exemple).

Tableau II-10 Perte de masse (%) après calcination (6h, 400°C) des hydroxydes de nickel obtenus à 60°C à partir de la base forte NaOH et des sels de nitrate, de sulfate et de didodécylsulfate de nickel.

Précurseur :	<i>d-IJ</i>	<i>i-IJ</i>	2J pour différents pH					
			8	8,5	9,5	10	10,5	11,5
Ni(NO ₃) ₂	22,7	26,6	22,2	21,1	21,8	24,4	25,6	24,3
NiSO ₄	19,3	23,2	24,3	18,1	18,4	-	25,1	22,6
Ni(DS) ₂	27,6	-	43,1	39,5	39,8	-	21,8	32,0

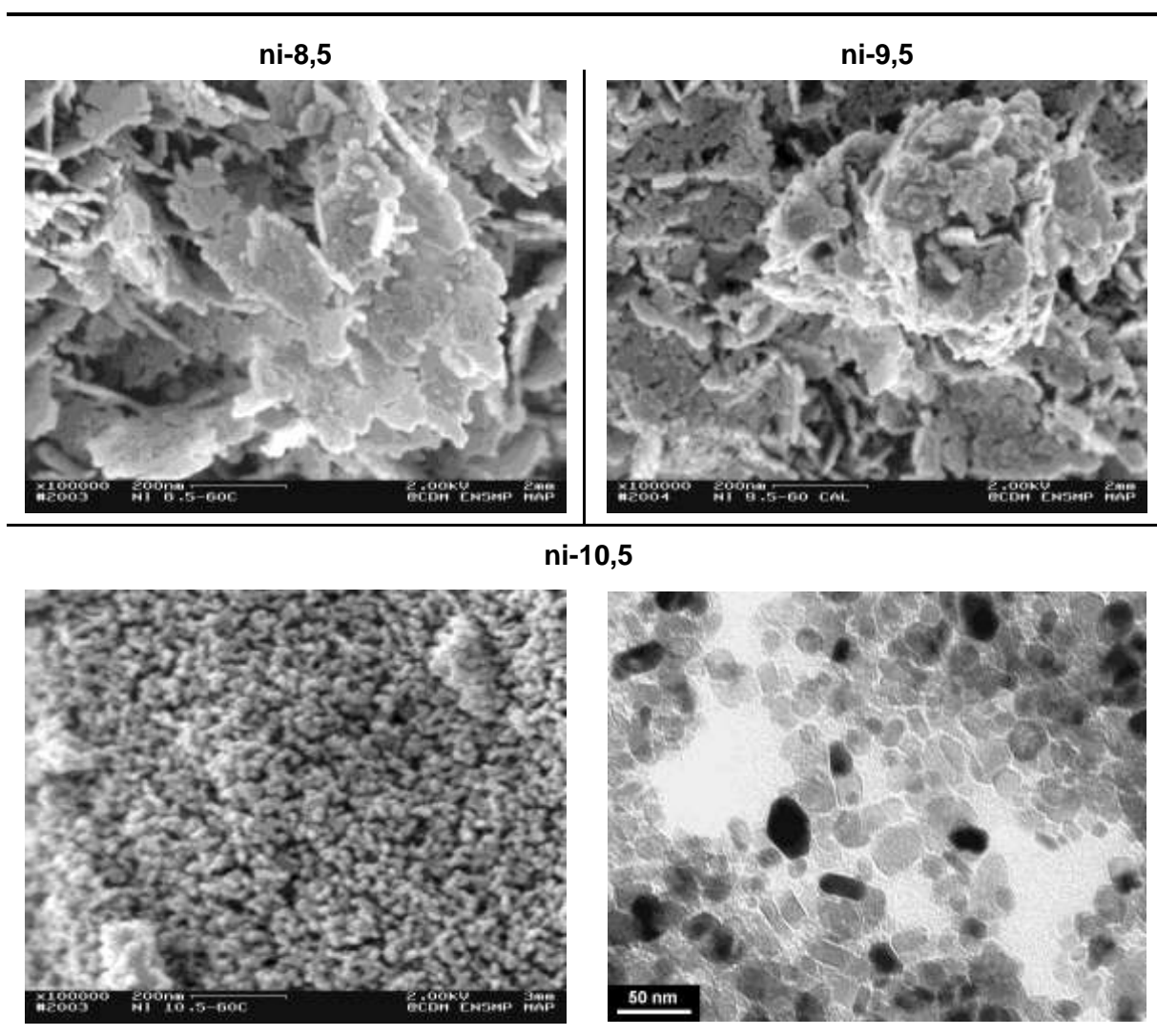


Figure II-26 Clichés MEB et MET d'oxydes de nickel NiO obtenus après calcination d'hydroxydes de nickel Ni(OH)₂ synthétisés à 60°C en mode *double jet* pH=8 ; 9,5 et 10,5 à partir de nitrate de nickel.

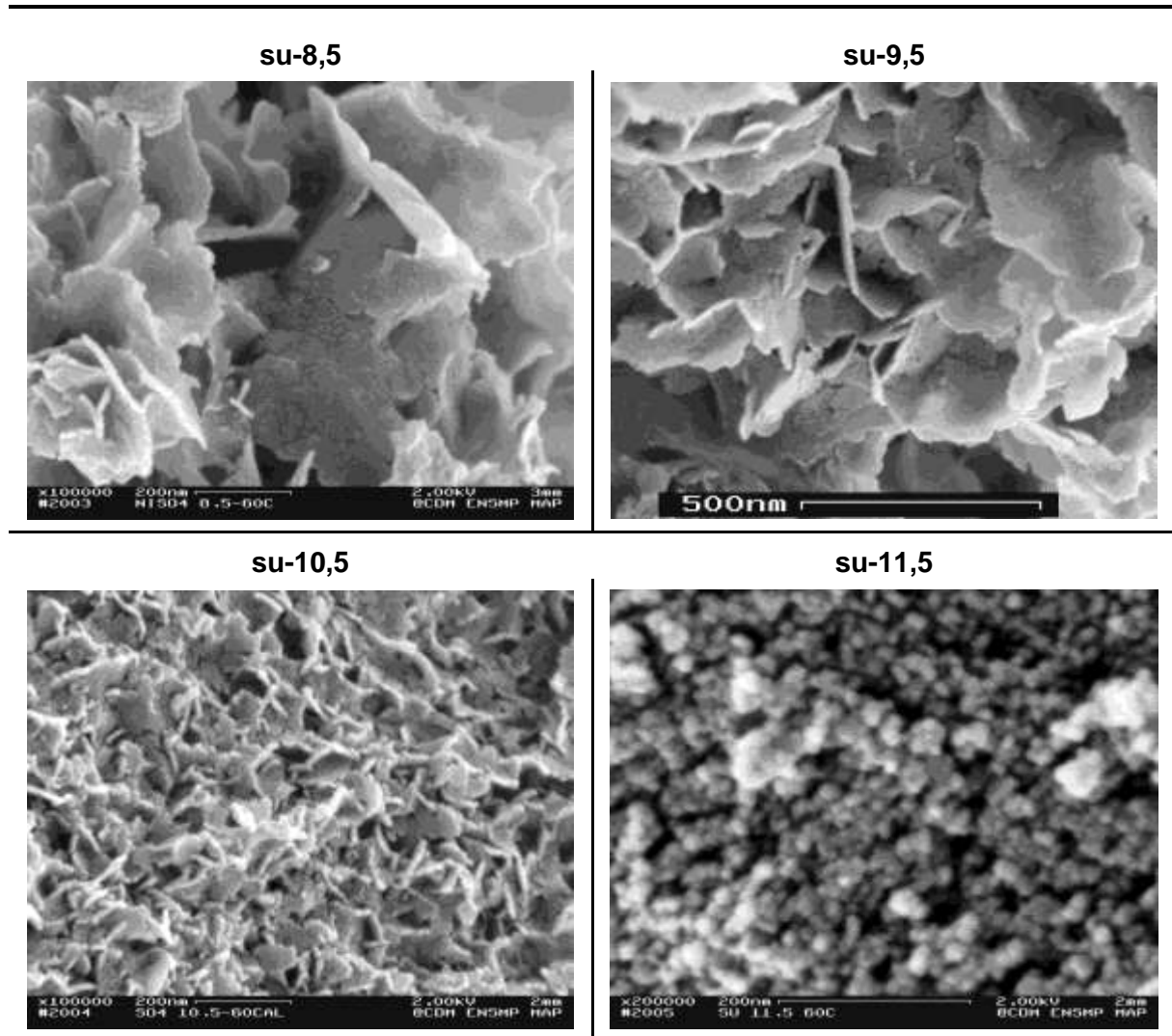


Figure II-27 Clichés MEB d'oxydes de nickel NiO obtenus après calcination d'hydroxydes de nickel Ni(OH)₂ synthétisés à 60°C en mode *double jet* pH=8 ; 9,5 10,5 et 11,5 à partir de sulfate de nickel.

4. Discussions

La taille et la forme finale des particules résultent de la combinaison d'effets cinétiques et thermodynamiques. En effet, une forme d'équilibre peut être évaluée pour des conditions données (température, pH, phase cristalline). Cependant, les cinétiques de nucléation et de croissance et le mûrissement éventuel, régis par les sursaturations locales et globales, vont permettre ou non de l'atteindre. Nous traitons de ces deux effets dans un premier temps. Puis, nous essaierons de déterminer les différences liées à l'emploi du tensioactif fonctionnalisé nickel et leurs impacts sur la cristallinité et sur la morphologie des hydroxydes précipités.

a) Forme d'équilibre et effets de surface

Les groupes hydroxyles de surface présentent des propriétés acido-basiques qui participent aux caractéristiques de surface du solide dispersé dans l'eau. Le comportement des particules dans les dispersions est largement dominé par ces caractéristiques. Par exemple, les forces qui s'exercent à la surface influent sur la croissance. Les interactions entre les surfaces de particules distinctes régissent l'agrégation des particules, et leur interaction avec les ions et les molécules en solution conditionne les phénomènes d'adsorption ou de greffage [34]. Le modèle de complexation multisites (MUSIC) permet d'évaluer simplement les constantes d'affinité pour les protons des groupes OH en fonction de la nature cristallographique de la surface. Le modèle et les calculs appliqués à l'hydroxyde de nickel sont détaillés en annexe A et nous ne présentons ici que les conclusions à 60°C (fig. II-28). Les faces basales ne portent que des groupes OH tricoordinés au nickel et les faces latérales sont composées de groupes mono et dicoordinés de même densité. Dans le domaine étudié, les bases ne sont pas chargées ($Ni_3 - OH^0$). Pour $6,9 < pH < 12,5$ les sites monocoordinés sont positifs et les dicoordinés négatifs. Ceci est cohérent avec un point de charge nulle $pH=10,7$ à 60°C donné dans la littérature [35]. Même si les faces latérales sont globalement positives à $pH < PCN$ et négatives à $pH > PCN$, elles portent des sites de charge opposée dans l'intervalle $6,9 < pH < 12,5$. Au-delà de $pH=12,5$ les faces latérales ne portent que des charges négatives. Notons que la forme d'équilibre attendue dans le domaine pH exploré est celle de plaquettes.

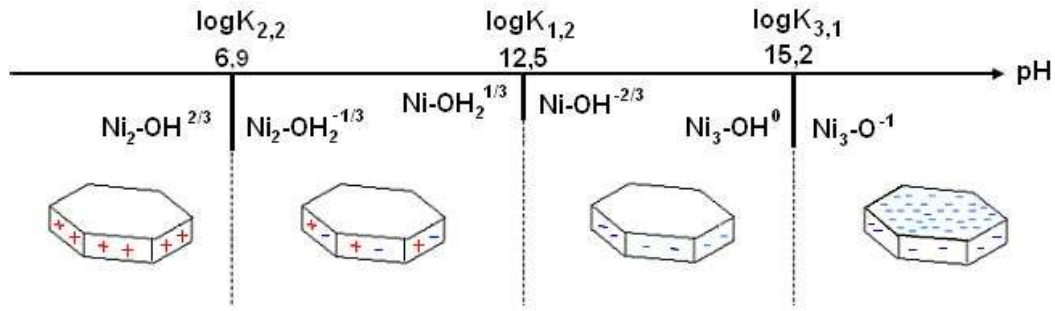


Figure II-28 Variation des charges de surface des groupes mono, di et tricoordinés selon les constantes de protonation calculées d'après le modèle MUSIC

Froidefond *et al.* [22, 36] rapportent la synthèse d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ (brucite) à $60^\circ C$, à partir de NaOH et pour un pH variant entre 10 et 12. D'après MUSIC, les bases (001) ont une charge nulle, alors que les faces latérales (110) et (100) portent une charge notable lorsque le pH s'écarte du PCN=12. Les auteurs rapportent que la taille des particules est d'autant plus importante que le pH de précipitation s'écarte du PCN. Même si les faces basales présentent la tension interfaciale la plus faible dans le domaine de pH exploré, la charge des autres faces augmente lorsque le pH s'éloigne du PCN et, par conséquent la tension de surface diminue. Le développement de ces faces est favorisé et la taille des particules augmente. Ils ont également observé cet effet dans le cas de la boehmite ($\gamma-AlOOH$). En transposant au cas de l'hydroxyde de nickel, de type brucite, la taille des particules augmente lorsque le pH s'éloigne de 10,7. On s'attend donc à des particules 2D plus étendues lorsque le pH décroît de 10,5 vers 8.

Dans le cas des sels classiques, les grandes surfaces synthétisées à $8 \leq pH \leq 9,5$ révèlent en MEB un aspect mosaïque (fig. II-29), particulièrement marqué à partir de sulfate de nickel et rappelant les effets d'attachement orienté ou aléatoire.* Cela peut s'expliquer par une approche facile des particules entre elles (faces basales neutres) et un agencement par les arêtes induit par les charges de signe opposé portées par deux plaquettes différentes. Ce phénomène est exacerbé dans les synthèses à partir de sulfate. Le sulfate adsorbé peut jouer le rôle de pont entre deux particules. Lorsque le pH croît, cette agrégation orientée est perturbée, sûrement par la densité croissante des charges négatives. Une autre cause peut être une adsorption plus faible des anions. Les particules observées en MEB pour $pH=10,5$ (10 pour le nitrate) sont en effet plus petites et bien dissociées les unes des autres (fig. II-29). Pour $pH > 10,5$ la taille nanométrique des objets peut être d'une part le résultat d'une nucléation

* Présentés dans le chapitre I- Introduction, section A-1d.

plus forte, au détriment de la croissance par l'apport d'espèces monomères, et d'autre part d'un attachement orienté inhibé (même s'il existe des sites positifs sur les arêtes, ces dernières sont globalement négatives et se repoussent).

Dans l'intervalle $6,9 < \text{pH} < 10,7$ les arêtes sont globalement positives, ce qui favorise l'adsorption des anions en solution. L'interaction électrostatique du tensioactif (tête chargée négativement) avec la surface en construction est alors plus forte, suffisamment pour bloquer la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ à $\text{pH} \leq 9,5$ qui a lieu soit par dissolution/reprécipitation, soit par exfoliation de l'eau interfeuillet. Cet effet d'inhibition a déjà été observée en présence d'autres additifs organiques [12, 37].

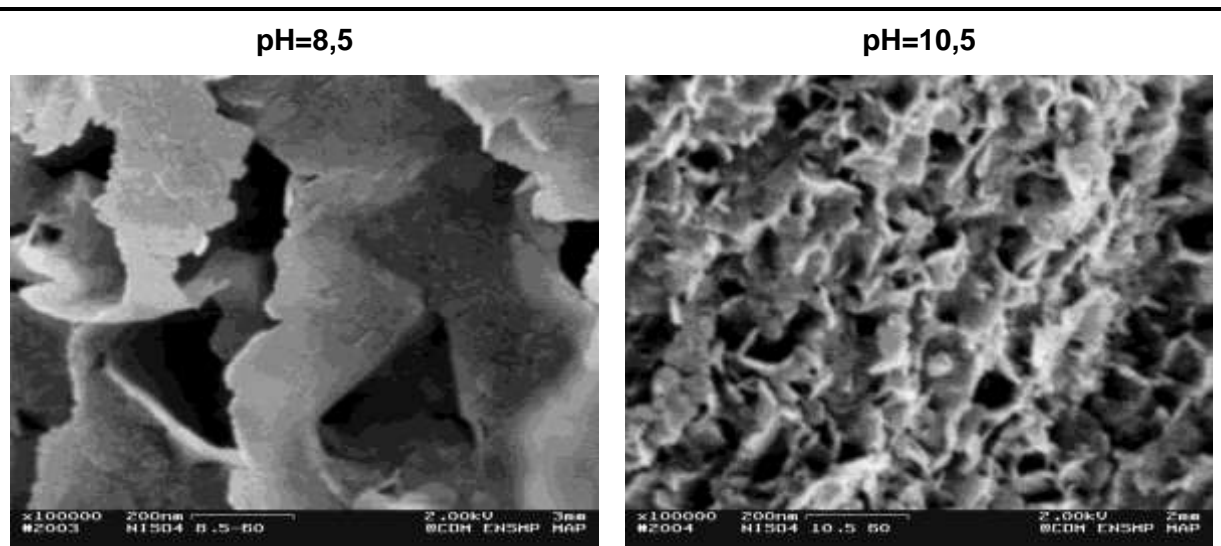


Figure II-29 Clichés MEB d'hydroxyde de nickel synthétisé à 60°C à partir de sulfate de nickel en double jet pH=8,5 et 10,5.

b) Effets cinétiques

La sédimentation naturelle des particules au cours de la croissance est compensée par l'agitation du volume du réacteur par une turbine. Ainsi, la distribution des sursaturations dans le réacteur dépend des phénomènes de macromélange (à l'échelle du réacteur) et de micromélange (à l'échelle moléculaire, au niveau des zones d'injection).^{*} L'influence de ces phénomènes de mélange est d'autant plus importante que les cinétiques de précipitation sont rapides et qu'il existe des points d'injection en réactifs [38, 39]. Finalement, entrent en

^{*} Définition et évaluation des temps de macro et micromélange en annexe D.

compétition les cinétiques de la réaction chimique, de la cristallisation (nucléation et croissance) et celles des mélanges. D’après les données relatives à notre système, nous trouvons un temps de macromélange $t_M=3$ s et de micromélange $t_m=0,3$ s.

Dans le but d’évaluer l’influence des phénomènes de mélange, nous utilisons le modèle à alimentation ségréguée [38]. Le réacteur peut être divisé en plusieurs zones idéales où les concentrations en réactifs diffèrent : les zones d’injection du nickel (V_1 , débit d’ajout Q_1), de la soude (V_2 , débit d’ajout Q_2) et le volume agité du réacteur ($V_3=V_{tot}-V_1-V_2$) (fig. II-30). Le fluide entrant dans le réacteur agité est supposé rester ségrégué un certain temps sous forme d’un “nuage” qui se dissout progressivement dans la masse (macromélange, t_M). Simultanément, des phénomènes de micromélange ont lieu entre les zones ségréguées et la masse (t_{m1} et t_{m2}) ou entre les zones elles-mêmes (t_{m12}).

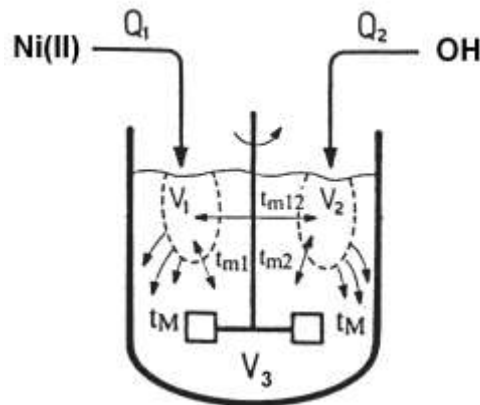
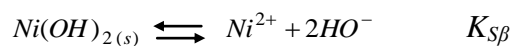


Figure II-30 Modèle à alimentation ségréguée [38].

Les temps de micromélange t_{m1} et t_{m2} sont considérés égaux à t_m et t_{m12} nul (pas de transfert direct entre les deux zones d’injection). Les équations définissant ce modèle sont données en annexe D et nous présentons ici les principaux résultats. Nous ne nous intéressons qu’aux premières minutes de l’injection des réactifs, où la nucléation a déjà lieu (milieu opaque) et ne considérons pas la consommation des réactifs par la croissance. Nous évaluons la sursaturation en considérant l’équilibre suivant* :



$$S = \frac{(Ni^{2+})(OH^-)^2}{K_{S\beta}}$$

* La constante de solubilité K_S est définie à partir des données présentées en section II-A : $K_{S\beta} = \frac{K_e K_{S0\beta}}{K_{H1} K_{H2}}$.

Le rapport des vitesses de nucléation J_N aux deux pH extrêmes (11,5 et 8) est évalué comme suit, à partir de l'expression générale donnée en introduction* :

$$\frac{J_{N11,5}}{J_{N8}} = \exp \left[-B_{\text{hom}} \left(\frac{1}{(\ln S_{11,5})^2} - \frac{1}{(\ln S_8)^2} \right) \right]$$

La sursaturation dans les volumes V_1 et V_2 est évaluée pour chaque pH de synthèse à 60°C et sont semblables que ce soit en présence de nitrate ou de sulfate de nickel. Nous occultons la zone 2 dans l'hypothèse où t_{m12} est nul et que le nickel est réellement consommé soit dans V_1 soit dans V_3 avant de pouvoir diffuser dans V_2 . A partir de ces hypothèses et à un pH donné, la sursaturation dans V_1 est légèrement supérieure et croît plus vite que celle dans V_3 . A pH=11,5 on obtient $\ln S_{11,5} = 28$ et 27 dans V_1 et V_3 respectivement ; à pH=8 $\ln S_8 = 12$ et 11 dans V_1 et V_3 respectivement. Nous pouvons dire que la nucléation, même si elle est amorcée dans la zone d'injection du nickel, se passe dans V_3 où se forme la majorité des germes ($V_3/V_1 \approx 2 \cdot 10^3$). Puis la sursaturation devient trop faible pour la nucléation et la croissance des germes a lieu dans V_3 de façon homogène. De plus, en choisissant $B_{\text{hom}} = 200$, le rapport $J_{N11,5}/J_{N8}$ est d'environ 3. A même quantité de matière, plus le nombre de germes formés est grand, plus la taille finale des particules est faible, si l'on ne considère que la croissance de ces nuclei et non pas les phénomènes d'agglomération, d'attachement orienté ou de mûrissement. Ceci est cohérent avec la diminution de la taille des particules "élémentaires" avec un pH de synthèse croissant, observée à 60°C à partir de nitrate et de sulfate de nickel.

* Voir chapitre I- Introduction, section A-1b.

c) Effet de fonctionnalisation

Rappelons tout d'abord que la fonctionnalisation supprime la présence en solution de petits anions (sulfates, nitrates) susceptibles de s'insérer entre les feuillets ou de s'adsorber en surface. Ceci pourrait expliquer en partie les différences de cristallinité entre les phases β obtenues avec les sels classiques (phases mal cristallisées β_{bc} et intrestratifiées) et le didodécylsulfate de nickel (plus grandes tailles de cristallite pour la phase β obtenue à pH=10,5).

D'après Jolivet *et al.* [34] seuls les complexes de charge nulle sont capables de se condenser de manière non limitée pour aboutir au solide.* L'initiation du processus est l'hydroxylation donnant l'espèce neutre $Ni(OH)_2(H_2O)_4^0$, notée également $Ni(OH)_2^0$. La condensation de ces précurseurs de charge nulle donne des dimères, dans lesquels les ligands hydroxo pontants, faiblement polarisés, peuvent augmenter leur coordinence en formant des tétramères plans. Ces derniers s'associent entre eux (départ d'eau) pour former les feuillets de la structure lamellaire de type brucite $Mg(OH)_2$.

Defontaine *et al.* [40] ont étudié la précipitation d'hydroxyde de nickel par l'addition de soude NaOH dans une solution de chlorure de nickel $NiCl_2$ et pour différents taux d'hydrolyse $R=[HO^-]/[Ni^{2+}]$. Chaque échantillon est analysé par EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), par SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*) et par microscopie électronique en transmission (MET). Le recoupement de ces techniques a permis de mettre en évidence l'existence de fines aiguilles pour les faibles taux d'hydrolyse $R \leq 0,6$. A partir de $R=0,7$ les fibres sont plus épaisses et apparaissent en plus des plaquettes qui deviennent prédominantes lorsque R croît, jusqu'à être la seule morphologie en présence à la stoechiométrie $R=2$. Le mécanisme proposé implique la formation de tétramères plans, qui se condensent par olation (octaèdres de nickel à arêtes communes) dans une seule direction pour former de longues chaînes (fig. II-31a). Dans cette configuration, le nombre de premiers voisins nickel est de 4. Puis ces fibres s'agrègent latéralement, formant des fibres plus épaisses et dans ce cas le nombre moyen de Ni premiers voisins est de 5 (fig. II-31b). Ceci est cohérent avec les mesures EXAFS qui donnent un nombre de premiers voisins Ni inférieur à 6 pour $R \leq 1,2$ et

* Voir chapitre I- Introduction section A-3c.

qui ne s'explique pas par la seule présence de tétramères ni par un effet de dilution. Lorsque R augmente, le mécanisme de croissance 2D aboutissant aux feuillets de la structure brucite est favorisé et coexiste avec le mécanisme 1D précédemment décrit. Les auteurs envisagent également la possibilité d'une reconstruction de fractions de fibres en plaquettes. Cependant, certains anions peuvent significativement influencer sur les étapes de condensation et ainsi ajuster les caractéristiques du solide. Le rôle spécifique des ions chlorures a été mis en évidence dans l'obtention de TiO_2 brookite en milieu acide chlorhydrique concentré [41]. Le complexe $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$, dont le domaine de formation coïncide avec la zone de prédominance de la brookite, semble en être le précurseur puisqu'en dehors de ce domaine, la phase TiO_2 rutile est obtenue (phase thermodynamiquement stable). Les ions chlorures doivent orienter les étapes initiales de condensation et être éliminés à un stade plus avancé. Mais leur présence en solution est indispensable pour garder la phase brookite qui, en leur absence, se transforme en rutile par dissolution/recristallisation.

Soler-Illia *et al.* [42] ont relié l'existence de l'espèce polynucléaire $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ à l'obtention d'une morphologie 2D. Ils proposent un modèle de condensation bidimensionnelle, initiée par la condensation de ces tétramères par les arêtes (départ de protons) où les oxygènes sont déjà tricoordinés (fig. II-32). Cette condensation de tétramères se poursuit jusqu'à atteindre une taille critique. Puis le développement rapide d'un feuillet $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sur cette amorce, se fait par l'incorporation de monomères. Finalement, les feuillets s'organisent soit de façon turbostratique typique d'une phase α , soit de manière bien orientée menant à une phase β . Cependant, Jolivet [34] rapporte que la condensation de complexes aquohydroxo chargés, aboutissant à la formation d'espèces polynucléaires, est limitée à cause d'une trop grande densité de charge. Celle-ci engendre l'abaissement du caractère nucléophile des ligands hydroxo, ce qui rend la réaction d'olation (substitution nucléophile) impossible.

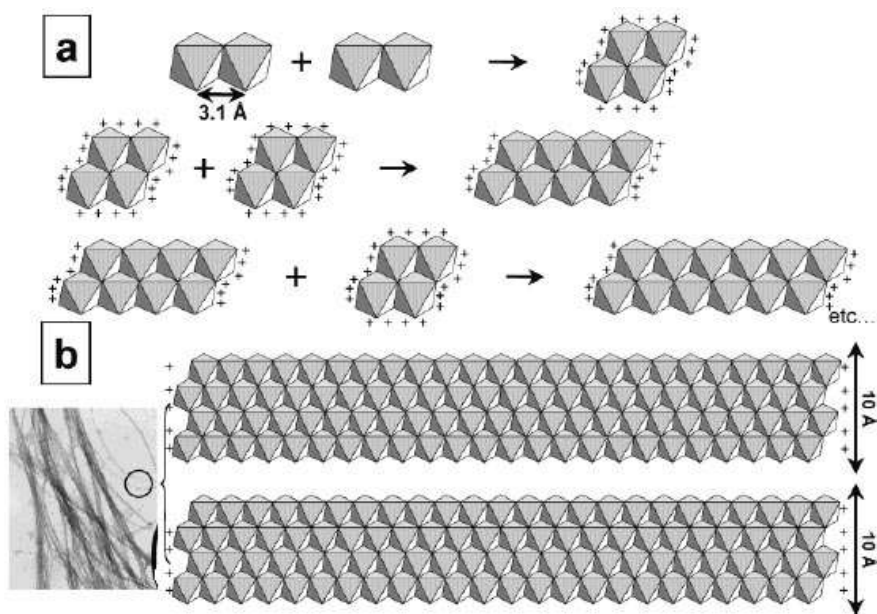


Figure II-31 Mécanisme proposé par Defontaine *et al.* [40] pour décrire l'évolution observée lors de l'hydrolyse de nickel.

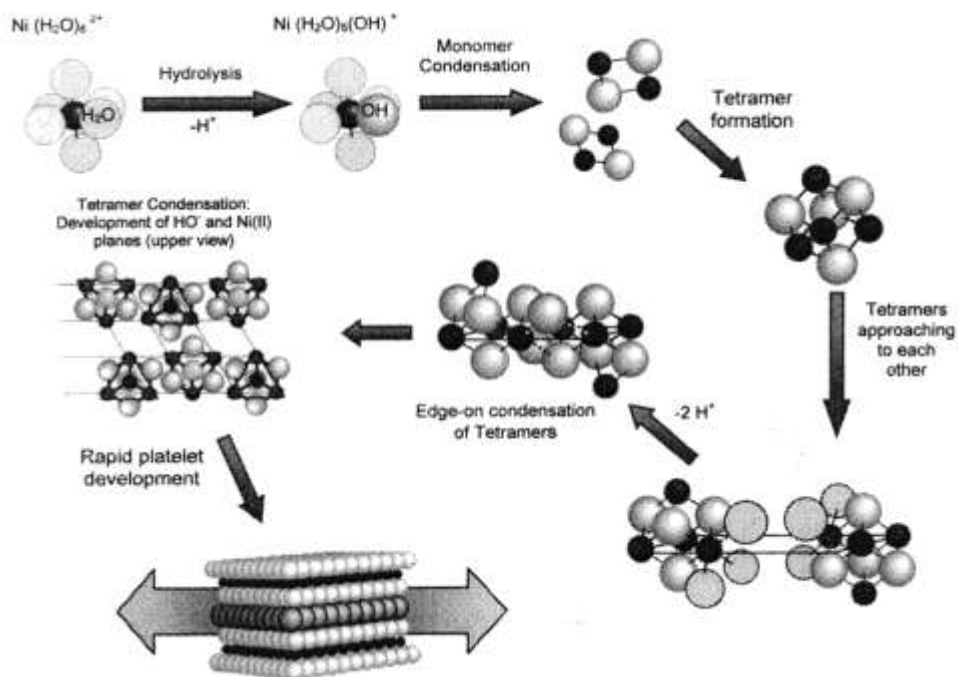


Figure II-32 Schéma des différentes étapes de condensation bidimensionnelle de l'hydroxyde de nickel proposé par Soller-Illia *et al.* [42].

Dans notre étude, les cations métalliques Ni^{2+} sont concentrés en surface des micelles de tensioactif où leur mobilité est plus faible que pour les espèces en solution.* Ainsi, la concentration locale (autour des micelles) en nickel est nettement supérieure à celles des solutions de sulfate ou de nitrate obtenues pour une même quantité de matière dissoute. Comme l'activité du nickel(II) tend vers 1 en surface des micelles, les concentrations en espèces polynucléaires ne sont probablement plus négligeables. Les spéciations à 60°C des espèces mono et polynucléaires des complexes d'hydrolyse du nickel(II) sont reportées figure II-33a (résolution par la méthode de Newton), pour différentes concentrations totales en Ni(II). Le diagramme de prédominance de Ni(II), réparti dans les différents complexes, montre que le domaine en pH de prédominance de $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ s'élargit lorsque $a_{\text{Ni(II)}}$ tend vers 1, ce qui est le cas en présence des micelles (fig. II-33b). Si la précipitation suit le mécanisme décrit par Soller-Illia *et al.*[42], la croissance en plaquette est maintenue vers les pH plus basiques. Si la condensation infinie n'implique que l'espèce neutre $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, l'emploi de $\text{Ni}(\text{DS})_2$ semble influencer sur la cinétique de sa formation. En effet, le taux d'hydrolyse du nickel concentré en surface des micelles croît plus lentement que dans une solution homogène de nitrate ou de sulfate de nickel dissous dans l'eau, car limité par la diffusion des OH^- vers ces surfaces. Ce phénomène semble être confirmé par un rapport molaire $n_{\text{OH}}/2n_{\text{Ni}}$ inférieur dans le cas $\text{Ni}(\text{DS})_2$ par rapport aux sels classiques, excepté à $\text{pH}=11,5$ (tab. II-11). Dans ce cas, l'effet de fonctionnalisation est similaire à celui d'un réservoir de cations métalliques. Ceci peut expliquer l'effet "retard" observé à 25°C où le milieu réactionnel reste limpide ($\text{pH}=8$ et $11,5$) ou à peine turbide ($\text{pH}=8,5$ et $10,5$) après la fin de l'ajout des réactifs, ou devient opaque quelques minutes après le début de l'ajout ($\text{pH}=9,5$).

Notons également que pour $-1,3 \leq \log[\text{Ni}]_{\text{tot}} \leq 0$, l'espèce chargée $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ est prédominante pour $\text{pH} < 10$, ce qui coïncide avec la synthèse d'une phase α contenant des molécules DS^- dans l'espace interfeuillet à $\text{pH} \leq 9,5$. Pour $\text{pH} \geq 10,5$ une phase β est obtenue, qui doit se former directement ou par transformation d'une phase α exempte de tensioactif interlamellaire (comme celles obtenues à 25°C, $\text{pH} \geq 9,5$). Ainsi, le polycation semble être responsable de l'insertion de DS^- lors de la précipitation de la phase α . Cela pourrait également expliquer les différences entre les phases α synthétisées à 25°C à partir de $\text{Ni}(\text{DS})_2$: avec insertion de tensioactif à $\text{pH} < 9,5$ et sans tensioactif dans l'espace interfeuillet pour des pH plus basiques.

* Voir chapitre I- Introduction, section B-5c.

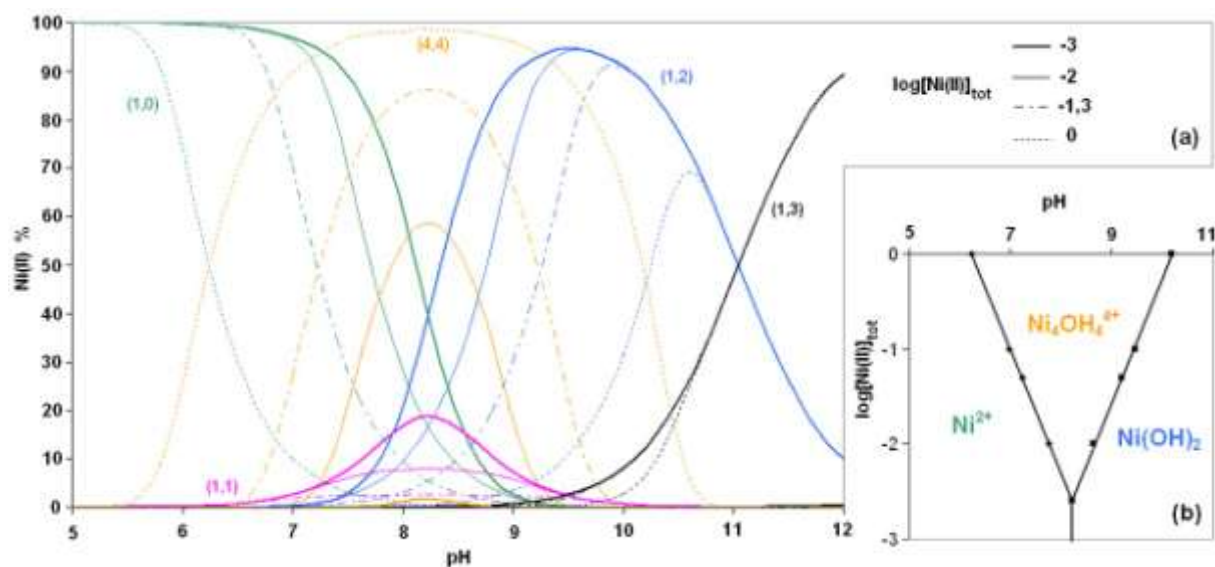


Figure II-33 Spéciation (a) et diagramme de prédominance (b) de Ni(II) dans les produits (x,y) d'hydrolyse $Ni_x(OH)_y^{(2x-y)}$ à 60°C pour différentes concentrations totales en Ni(II).

Tableau II-11 Rapport $n(OH^-)/2n(Ni^{2+})$ en pourcentage de fin de réaction à 60°C pour différents pH de précipitation, à partir de nitrate $Ni(NO_3)_2$, de sulfate $NiSO_4$, et de didodécylsulfate de nickel $Ni(DS)_2$.

pH 2J	$Ni(NO_3)_2$	$NiSO_4$	$Ni(DS)_2$
8	97	106	66
8,5	100	108	67
9,5	96	118	69
10	109	-	-
10,5	106	109	73
11	-	-	74
11,5	208	67	98

E. Conclusions

Le mode *jet direct* ne permet pas une aussi grande liberté dans la nature des produits que le *double jet*. Le *jet direct* favorise la forme cristalline β de l'hydroxyde de nickel, même si à 25°C la structure α est synthétisée à partir de didodécylsulfate de nickel.

A 25°C en mode *double jet*, l'effet de sel est prédominant. A partir de nitrate de nickel, une phase interstratifiée α/β est obtenue quel que soit le pH de synthèse (fig. II-34). A partir de sulfate de nickel, une phase α est synthétisée à $\text{pH} \leq 9,5$ et une phase interstratifiée pour les pH supérieurs. En effet, l'incorporation des anions sulfates est favorisée par rapport aux ions nitrates, ce qui ralentit la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ et est également à l'origine de la faible taille des particules de phase α synthétisées à $\text{pH} < 9,5$. L'effet de stabilisation de la phase α par le tensioactif est effective sur tout le domaine pH exploré, avec une insertion des molécules de tensioactif entre les feuillets d'hydroxyde à $\text{pH} \leq 8,5$.

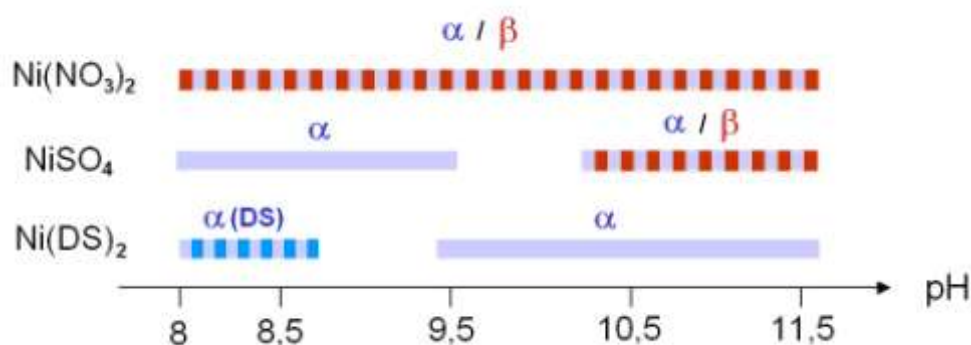


Figure II-34 Variétés polymorphiques suivant le pH d'hydroxydes de nickel synthétisés en double jet à 25°C à partir de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, de sulfate de nickel NiSO_4 et de didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$.

L'étude menée à 60°C en mode *double jet* a permis de mettre en évidence l'influence du pH dans tous les systèmes, avec une rupture de certaines propriétés à $\text{pH} \approx 10$ (fig. II-35). Dans le cas des sels classiques (nitrate et sulfate de nickel), il s'agit essentiellement d'une transition de morphologie. Une phase β interstratifiée, présentant une morphologie en plaquettes, est obtenue pour un pH compris entre 8 et 9,5. A $\text{pH} \geq 10,5$ les phases β_{bc} sont sous la forme d'agrégats mésoporeux. Soulignons un léger effet de l'adsorption des ions sulfates sur la taille et la morphologie des particules (plaquettes plus fines qu'avec le nitrate). En revanche, avec

Ni(DS)₂ il y a persistance d'une morphologie 2D alors que la transition concerne la nature du polymorphe précipité. La phase β présentant le plus haut degré de cristallinité est synthétisée à pH=10,5 et une phase α contenant des molécules de tensioactifs interlamellaires à pH≤9,5. La morphologie en agrégats poreux n'est pas obtenue. Le système à base de tensioactif fonctionnalisé offre une plus grande souplesse, puisqu'à 60°C toutes les variétés polymorphiques peuvent être obtenues par simple contrôle de pH.

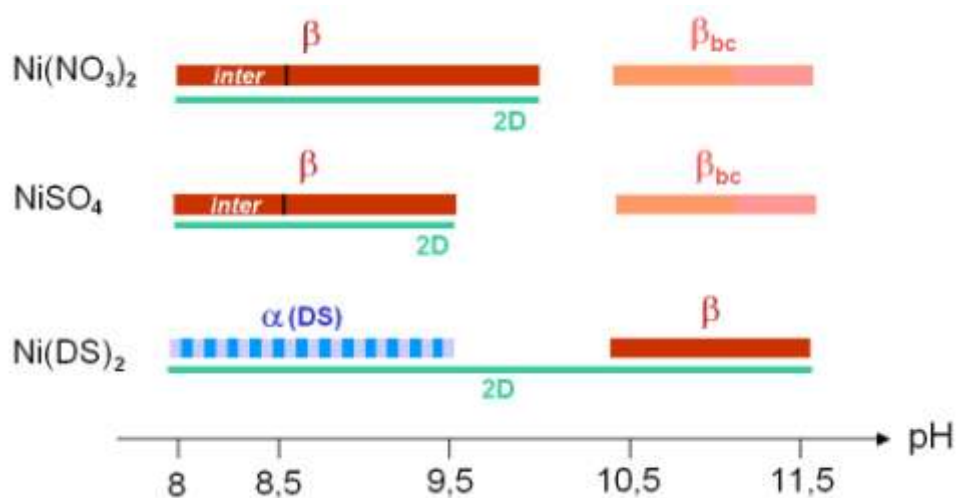


Figure II-35 Variétés polymorphiques et morphologie suivant le pH d'hydroxydes de nickel synthétisés en double jet à 60°C à partir de nitrate de nickel Ni(NO₃)₂, de sulfate de nickel NiSO₄ et de didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂.

F. Bibliographie

- [1] D. Yang, R. Wang, J. Zhang, and Z. Liu, "Synthesis of Nickel Hydroxide Nanoribbons with a New Phase : A Solution Chemistry Approach," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 7531-7533, 2004.
- [2] M. Rajamathi, G. N. Subbanna, and P. V. Kamath, "On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither α nor β ," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, pp. 2293-2296, 1997.
- [3] M. Rajamathi and P. V. Kamath, "On the relationship between α -nickel hydroxide and the basic salts of nickel," *Journal of Power Sources*, vol. 70, pp. 118-121, 1998.
- [4] W. J. Singley and J. T. Carriel, "A new method of studying basic metal salts applied to certain basic salts of nickel," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, pp. 778-781, 1953.
- [5] C. Faure, C. Delmas, and M. Fouassier, "Characterization of a turbostratic α -nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO_4 solution," *Journal of Power Sources*, vol. 35, pp. 279-290, 1991.
- [6] C. F. Baes and R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations," . New York-London-Sydney-Toronto: John Wiley & Sons, 1976.
- [7] N. V. Plyasunova, Y. Zhang, and M. Muhammed, "Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. IV. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Ni^{2+} at 298.15 K," *Hydrometallurgy*, vol. 48, pp. 43-63, 1998.
- [8] W. L. Lim, "Etude cinétique et caractérisation de produits d'une précipitation avec transformation de phase : Application à la synthèse de l'hydroxyde de Cobalt(II) β ," in *Génie des Procédés*. Paris: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000.
- [9] K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*: John Wiley & Sons, INC., New York - London, 1963.
- [10] S. Le Bihan and M. Figlarz, "Croissance de l'hydroxyde de nickel à partir d'un hydroxyde de nickel turbostratique," *Journal of Crystal Growth*, vol. 13/14, pp. 458-461, 1972.
- [11] P. Oliva, J. Leonard, J. F. Laurent, S.A.F.T., C. Delmas, J. J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, and A. d. Guibert, "Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxo-hydroxides," *Journal of Power Sources*, vol. 8, pp. 229-255, 1982.
- [12] P. Genin, A. Delahaye-Vidal, F. Portemer, K. Tekaia-Elhsissen, and M. Figlarz, "Preparation and characterization of α -type nickel hydroxides obtained by chemical precipitation : study of the anionic species," *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 28, pp. 505-518, 1991.
- [13] J. J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, M. Figlarz, B. Beaudoin, and P. Hagenmuller, "A novel nickel(+II) hydroxide obtained by soft chemistry," *Revue de Chimie minérale*, vol. 21, pp. 496-508, 1984.
- [14] A. Clearfield, M. Kieke, J. Kwan, J. L. Coulon, and R.-C. Wang, "Intercalation of Dodecyl Sulfate into Layered Double Hydroxides," *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, vol. 11, pp. 361-378, 1991.

- [15] J. He, B. Li, D. G. Evans, and X. Duan, "Synthesis of layered double hydroxides in an emulsion solution," *Colloid and Surface A : Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 251, pp. 191-196, 2004.
- [16] E. Suoninen, T. Juntunen, H. Juslen, and M. Pessa, "Structure and Ageing of Ni(OH)₂ Precipitated from Sulfate and Chloride Solutions," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 27, pp. 2013-2019, 1973.
- [17] M. Meyer, A. Bée, D. Talbot, V. Cabuil, J. M. Boyer, B. Répetti, and R. Garrigos, "Synthesis and dispersion of Ni(OH)₂ platelet-like nanoparticles in water," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 277, pp. 309-315, 2004.
- [18] A. Patist, S. G. Oh, R. Leung, and D. O. Shah, "Kinetics of micellization : its significance to technological processes," *Colloid Surface A*, vol. 176, pp. 3-16, 2001.
- [19] Q. Song, Z. Tang, H. Guo, and S. L. I. Chan, "Structural characteristics of nickel hydroxides synthesized by a chemical precipitation route under different pH values," *Journal of power sources*, vol. 112, pp. 428-434, 2002.
- [20] R. Acharya, T. Subbaiah, S. Anand, and R. P. Das, "Effect of precipitating agents on the physicochemical and electrolytic characteristics of nickel hydroxide," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 3089-3095, 2003.
- [21] T. N. Ramesh and P. V. Kamath, "Synthesis of nickel hydroxide : Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder," *Journal of Power Sources*, 2005.
- [22] C. Froidefond, "Contrôle morphologique et dimensionnel de particules d'(oxyhydr)oxyde d'aluminium," : Pierre et Marie Curie University, 2001.
- [23] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, J. Tronto, and J. B. Valim, "Chemical, Structural, and Thermal Properties of Zn(II)-Cr(III) Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfated and Sulfonated Surfactants," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 248, pp. 429-442, 2002.
- [24] C. L. Cronan, F. J. Micale, M. Topic, H. Leidheiser, A. C. Zettlemoyer, and S. Popovic, "Surface Properties of Ni(OH)₂ and NiO II. Mechanism for the Thermal Decomposition of Ni(OH)₂ and other Metal Hydroxides," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 55, pp. 546-557, 1976.
- [25] F. J. Micale, M. Topic, C. L. Cronan, H. Leidheiser, and A. C. Zettlemoyer, "Surface Properties of Ni(OH)₂ and NiO I. Water Adsorption and Heat of Immersion of Ni(OH)₂," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 55, pp. 540-545, 1976.
- [26] G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Spectroelectrochemistry of nanostructured NiO," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 3039-3044, 2001.
- [27] I. Bouessay, A. Rougier, B. Beaudoin, and J. B. Leriche, "Pulsed Laser-Deposited nickel oxide thin film as electrochromic anodic materials," *Applied Surface Science*, vol. 186, pp. 490-495, 2002.
- [28] J. L. Garcia-Miquel, Q. Zang, S. J. Allen, A. Rougier, A. Blyr, H. O. Davies, A. C. Jones, T. J. Leedham, P. A. Williams, and S. A. Impey, "Nickel oxide sol-gel films from nickel diacetate for electrochromic applications," *Thin Solid Films*, vol. 424, pp. 165-170, 2003.

- [29] C. L. Carnes, J. Stipp, and K. J. Klabunde, "Synthesis, Characterization, and Adsorption Studies of Nanocrystalline Copepr Oxide and Nickel Oxide," *Langmuir*, vol. 18, pp. 1352-1359, 2002.
- [30] M. Borgstrom, E. Blart, G. Boschloo, E. Mukhtur, A. Hagfeldt, L. Hammarstrom, and F. Odobel, "Sensitized Hole Injection of Phosphorus Porphyrin into NiO : Toward New Photovoltaic Devices," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 22928-22934, 2005.
- [31] M. B. J. G. Freitas, "Nickel hydroxide powder for NiO-OH/Ni(OH)₂ electrodes of the alkaline batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 93, pp. 163-173, 2001.
- [32] M. Dixit, G. Subbanna, and P. V. Kamath, "Homogeneous precipitation from solution by urea hydrolysis : a novel chemical route to the a-hydroxides of nickel and cobalt," *J. Mater. Chem*, vol. 6, pp. 1429-1432, 1996.
- [33] P. V. Kamath, G. H. A. Therese, and J. Gopalakrishnan, "On the Existence of Hydrotalcite-Like Phases in the Absence of Trivalent Cations," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 128, pp. 38-41, 1997.
- [34] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes*: CNRS Editions, 1994.
- [35] P. H. Tewari and A. B. Campbell, "Temperature Dependence of Point of Zero Charge of Cobalt and Nickel Oxides and Hydroxides," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 55, pp. 531-539, 1976.
- [36] J.-P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc, and P. Euzen, "Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, pp. 3281-3288, 2004.
- [37] P. V. Kamath, J. Ismail, M. F. Ahmed, G. N. Subbanna, and J. Gopalakrishnan, "Stabilization of α -Nickel Hydroxide in the presence of organic additives : chemical route to bulk synthesis," *J. Mater. Chem.*, vol. 3, pp. 1285-1287, 1993.
- [38] J. Villiermaux, *Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs.*, 1993.
- [39] A. Mersmann, *Crystallization Technology Handbook*. New York Basel Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1995.
- [40] G. Defontaine, L. J. Michot, I. Bihannic, J. Ghanbaja, and V. Briois, "Synthesis of NiGa Layered Double Hydroxides. A Combined Extended X-ray Absorption Fine Structure, Small-Angle X-ray Scattering, and Transmission Electron Microscopy Study. 1. Hydrolysis in the Pure Ni²⁺ System," *Langmuir*, vol. 19, pp. 10588-10600, 2003.
- [41] J. P. Jolivet, "Du complexe en solution au solide : un thème d'enseignement en chimie inorganique ?," *L'Actualité Chimique*, 2005.
- [42] G. J. d. A. A. Soler-Illia, M. Jobbágy, A. E. Regazzoni, and M. A. Blesa, "Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkanization. Precipitation mechanism," *Chem. Mater.*, vol. 11, pp. 3140-3146, 1999.

III. Système Base Faible Complexante

III. SYSTÈME BASE FAIBLE COMPLEXANTE	139
A. Synthèses homogènes	140
B. Complexation en présence d'ammoniac	141
C. Synthèses d'hydroxydes de nickel(II)	144
1. Mode opératoire	144
2. A partir de nitrate et de sulfate de nickel(II)	146
3. A partir de didodécylsulfate de nickel	149
4. Discussions	178
5. Conclusions	185
D. Synthèses d'hydroxydes de cobalt et d'hydroxydes de nickel dopés au cobalt	186
1. Hydroxyde de cobalt à partir de nitrate de cobalt	187
2. Hydroxyde de cobalt à partir de didodécylsulfate de cobalt $\text{Co}(\text{DS})_2$	190
3. Hydroxyde de nickel dopé au cobalt	195
4. Conclusions	201
E. Conclusion	202
F. Bibliographie	203

A. Synthèses homogènes

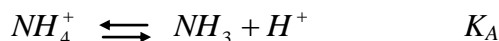
Les méthodes de synthèse où l'un des réactifs est libéré progressivement au cours de la réaction sont propices à l'obtention de particules homogènes en forme et en taille. La sursaturation augmente lentement et uniformément dans tout le volume réactif, avec comme résultat un meilleur contrôle de la composition du milieu et une meilleure reproductibilité, contrairement à l'ajout d'une base forte générant de fortes sursaturations locales dans la zone de jet [1, 2].

L'une des possibilités est de générer la base progressivement et *in situ*. La décomposition thermique de l'urée $(NH_2)_2CO$ illustre bien ce cas. Par élévation de la température (vers $90^\circ C$), l'urée se décompose en ions ammonium (NH_4^+) et carbonates (CO_3^{2-}) , en passant par l'intermédiaire cyanate d'ammonium (OCN^-) qui se retrouve inséré dans l'espace interfeuillet d'hydroxyde de nickel α [2-4].

Une deuxième voie possible est de complexer le cation métallique dans un premier temps, puis de le libérer graduellement. L'ammoniac est connu pour ses propriétés complexantes vis-à-vis de certains cations métalliques (métaux de transition). Merlin *et al.* [5] font appel pour la première fois au complexe nickelo-ammine, obtenu en ajoutant un excès d'ammoniac à une solution de nitrate de nickel. L'ammoniac est ensuite chassé soit par ébullition sous pression atmosphérique ou réduite, soit par entraînement à la vapeur d'eau. L'hydroxyde ainsi synthétisé développe une surface spécifique mesurée par la méthode BET de $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Carlach [6] a étudié la synthèse d'hydroxyde de nickel par décomplexation thermique de l'ammoniac en système fermé (avec ou sans régulation de pH) et par entraînement de l'ammoniac en réacteur gaz-liquide. Le système fermé en solution diluée de nickel aboutit à des particules β microniques en forme de roses des sables. La régulation en pH (soude) améliore le rendement et conduit aux mêmes objets mais plus agglomérés. La méthode par dégazage donne des particules arrondies de $10 \mu\text{m}$ à $20 \mu\text{m}$, de phase β en présence de chlorures et α en présence de carbonates. La voie de précipitation développée dans ce chapitre couple la base complexante ammoniac à notre précurseur original $Ni(DS)_2$ associant le cation métallique Ni^{2+} au tensioactif dodécylsulfate $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ (DS^-).

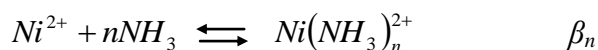
B. Complexation en présence d'ammoniac

L'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH , 30% dans l'eau) est notre source d'ammoniac NH_3 qui est une base faible dans l'eau, caractérisée par l'équilibre avec les ions ammonium NH_4^+ :



L'évolution de la constante d'acidité en fonction de la température, à force ionique nulle, est donnée par la relation $pK_A = \frac{2692,6}{T(K)} + 0,2148$ [7]. A 25°C le pK_A vaut 9,25 et cette valeur est abaissée à 8,30 pour une température de 60°C .

En milieu aqueux, le cation Ni^{2+} est sous la forme d'un complexe hexa-aquo $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ stable.* L'espèce NH_3 dispose d'une orbitale moléculaire non liante, doublement occupée et qui joue le rôle de ligand monodentate. Dans la série spectrochimique, le ligand NH_3 est plus fort que H_2O car plus polarisable (le doublet non liant est plus directionnel, donc le recouvrement est plus important et la stabilisation par l'effet du champ des ligands est plus forte) [8]. Ainsi, les molécules d'eau de la première sphère de coordination du cation métallique sont remplacées par l'ammoniac. L'édifice polyatomique peut comporter jusqu'à six ligands et former en milieu concentré ($>2\text{N}$) le complexe octaédrique nickelo-hexammine (II) $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ violet [9]. L'existence de ce complexe a été mise en évidence par la présence du nickelo-hexammine solide dans de telles solutions concentrées [8]. De même que dans le cas des complexes aqua-hydroxo (chapitre I), les complexes $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ sont notés $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$. Les équilibres peuvent être exprimés en fonction des constantes globales de formation β_n :



A partir des valeurs de ces constantes globales, données dans la littérature pour différentes températures comprises entre 25°C et 200°C [10, 11], Carlach [6] a établi leur variation en fonction de la température, de la forme $\log \beta_n = \frac{a_n}{T(K)} + b_n$. Les valeurs des coefficients a_n , b_n et des constantes déduites sont regroupées dans le tableau III-1. Ces valeurs sont comparées à

* Voir chapitre I- Introduction section A-3b.

celles obtenues antérieurement par Bjerrum [8] en solution diluée et dans une solution NH_4NO_3 2N à 25°C. Il y a un bon accord dans le cas de solutions concentrées en ammoniac.

Tableau III-1 Constantes globales de formation β_n ($n \in [0-6]$) déterminées par Bjerrum [8], et évaluées par régression linéaire à 25°C et 60°C [6].

T (°C)	25		60			
	Bjerrum [8]		Carlach [6]			
Ref.	solution diluée	NH_4NO_3 2N				
$\log \beta_1$			a_n	1812,9	2,90	2,26
			b_n	-3,2		
$\log \beta_2$	4,87	5,11	a_n	3007,1	5,19	4,13
			b_n	-4,9		
$\log \beta_3$			a_n	4266,5	6,96	5,46
			b_n	-7,4		
$\log \beta_4$	7,62	8,11	a_n	5380,7	8,20	6,30
			b_n	-9,9		
$\log \beta_5$			a_n	6414,5	8,99	6,73
			b_n	-12,5		
$\log \beta_6$	8,24	8,97	a_n	7820,5	9,05	6,29
			b_n	-17,2		

Hebert [12] a étudié la complexation de cations métalliques par l'ammoniac et a établi que la présence de complexes mixtes de type $Ni(OH)_m(NH_3)_n^{2-m}$ est négligeable. A 25°C, dans une solution sous saturée (pas de solide), l'espèce prépondérante à $pH < 5$ est Ni^{2+} . Pour un pH compris entre 6 et 9, les complexes comportant 1 à 5 ligands NH_3 se succèdent. Puis, l'espèce majoritaire devient $Ni(NH_3)_6^{2+}$ pour $pH > 9$. Les complexes aqua-hydroxo sont quasi inexistants [6]. Cela rejoint l'étude menée par Bjerrum [8] sur la formation des complexes métal-ammines en solution aqueuse, où est mise en évidence la succession de tous les états de coordination des complexes jusqu'à obtention de l'hexammine $Ni(NH_3)_6^{2+}$. La substitution d'eau par NH_3 dans la première sphère de coordinence du cation peut être suivie par spectroscopie UV-visible. A partir de solutions NH_4NO_3 2N à 23°C, dont la proportion de chaque complexe a été déterminée au préalable, Bjerrum [8] a estimé la longueur d'onde d'absorption caractéristique de chaque complexe. Le maximum d'adsorption, à 660 nm pour le complexe aquo $Ni(H_2O)_6^{2+}$, est déplacé vers les plus courtes longueurs d'onde à mesure que le nombre de ligands NH_3 croît, avec un maximum d'intensité pour $n_{NH_3} = 4$ (fig. III-1).

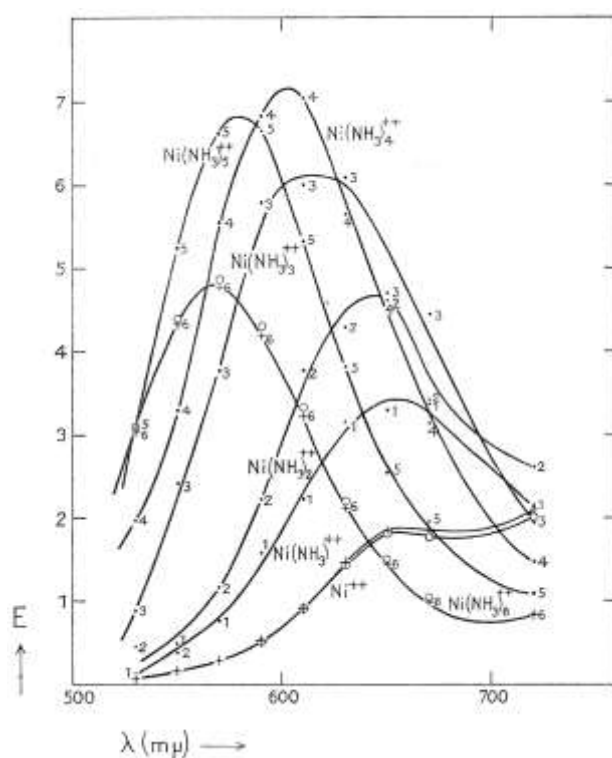


Figure III-1 Spectres d'absorption estimés d'ions nickelo-ammine $Ni(NH_3)_n^{2+}$ avec $n \in [1-6]$, dans une solution NH_4NO_3 2N à 23°C [8].

En présence de solide, la concentration totale en nickel(II) en solution varie en fonction du pH,^{*} ce qui influe sur la répartition des complexes ammoniacués du nickel. La concentration totale en nickel en solution, en fonction du pH, a été calculée pour différentes concentrations en NH₃ à 25°C et 60°C (fig. III-2). Comme NH₃ est un ligand plus fort que H₂O, la concentration en nickel en solution est plus grande en présence d'ammoniac que dans le cas [NH₃]=0. La courbe de solubilité présente deux minima, l'un vers pH=7 et l'autre pour pH>12, alors que dans le cas sans ammoniac il n'y a qu'un seul plateau de minimum de solubilité s'étendant sur 9<pH<12. Le maximum local de solubilité est centré sur pH≈9,5 à 25°C et pH≈8,5 à 60°C. A une température donnée, l'augmentation de la concentration en NH₃ réduit les domaines de minimum de solubilité et donc d'apparition du solide. Pour une quantité donnée en NH₃, une élévation de température quant à elle abaisse la solubilité du nickel.

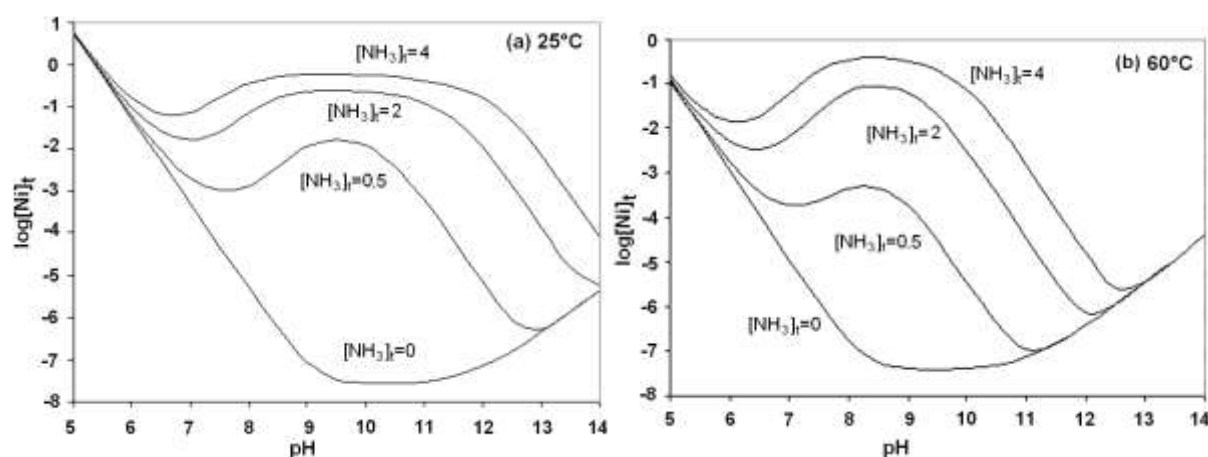


Figure III-2 Courbes de solubilité de β -Ni(OH)₂ en fonction du pH, pour différentes concentrations en ammoniac total [NH₃]_t=0, 0,5, 2 et 4 M, à 25°C (a) et 60°C (b).

C. Synthèses d'hydroxydes de nickel(II)

1. Mode opératoire

Les synthèses sont réalisées sous hotte, dans un réacteur d'un litre à double enveloppe, à fond hémisphérique et équipé de contre-pales en Téflon®.[†] Le milieu réactionnel est agité à 400 trs.min⁻¹ par une turbine à quatre pales inclinées à 45°. Le sel de nickel, dissous dans 600 ml d'eau millipore, est placé en fond de cuve. La synthèse procède en deux temps. Premièrement

^{*} Voir chapitre II- Système Base Forte, section A.

[†] Description du réacteur en annexe D.

à 25°C, la base diluée dans 400 ml d'eau distillée est ajoutée à la solution de nickel à raison de 10 ml.min⁻¹ (pompe péristaltique). L'ammoniac NH₃ complexe alors les ions Ni²⁺. Dans un second temps, la température est élevée à 60°C. L'ammoniac est progressivement éliminé via les transferts solution-atmosphère jusqu'à obtention de l'hydroxyde de nickel (fig. III-3). Le suivi de température et de pH est assuré par un pH-stat (MeterLab PHM290). Les précipités ainsi obtenus sont lavés à l'eau distillée par centrifugation, puis lyophilisés.

Nous avons écarté la méthode de bullage afin d'éviter la création d'une interface supplémentaire et en raison de la présence de tensioactif en solution (mousse). Nous avons choisi la décomplexation thermique, puisqu'une élévation de température diminue la solubilité des complexes nickelo-ammines. Notre réacteur n'étant pas fermé de manière totalement hermétique, le déplacement de l'équilibre n'est pas seulement dû à l'élévation de la température, mais également à l'évaporation de l'ammoniac. Ainsi, nous ne pouvons pas discriminer l'effet de température de celui de la diminution de la concentration en NH₃. Toutefois, nous avons une idée du taux d'évaporation de l'ammoniac dans l'eau à la principale température étudiée (60°C) par des mesures en mélange eau-ammoniac. En outre, en raison des spécificités de la synthèse avec tensioactif, l'élimination de NH₃ s'avère cruciale pour le contrôle du système (transformation d'un composé intermédiaire par décomplexation).

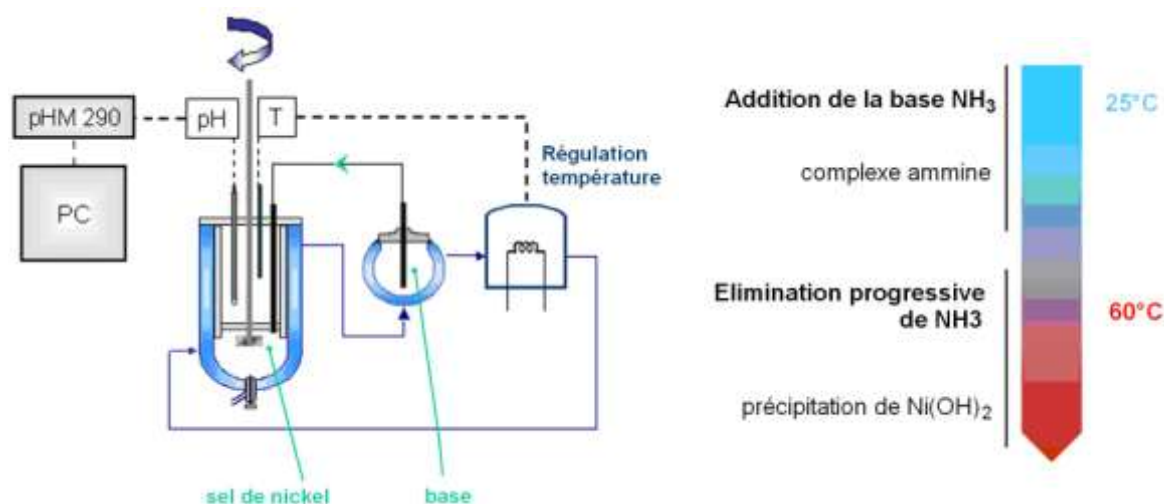


Figure III-3 Banc de précipitation utilisé pour la précipitation d'une base faible complexante l'ammoniac NH₃ (gauche). Schématisation des deux étapes de synthèse par décomplexation de NH₃ (droite).

2. A partir de nitrate et de sulfate de nickel(II)

Ces deux précipitations à partir de sels dits classiques servent de base de comparaison avec l'emploi du tensioactif fonctionnalisé nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$.

Les quantités mises en jeu sont $5 \cdot 10^{-2}$ mol de nickel et 80 ml d'ammoniaque, soit 1,184 mol de NH_3 , complétés à 400 ml avec de l'eau distillée.

L'étape 1 dure le temps de l'ajout (environ 40 minutes) alors que l'étape 2 s'étale sur 23 heures. Dès les premiers instants d'addition de la base, un précipité vert apparaît. Ceci correspond au premier minimum de solubilité de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pour un $\text{pH} < 8$ (fig III-2). Puis, lorsque le pH atteint la valeur 9, ce précipité se dissout jusqu'à ce que le milieu devienne bleu limpide. Ainsi, tout le nickel en solution est sous la forme du complexe bleu nickelo-hexammine $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. Lors de la deuxième étape de chauffage (60°C), le précipité vert apparaît progressivement. Les courbes de pH et de température relatives à ces deux synthèses sont reproduites figure III-4.

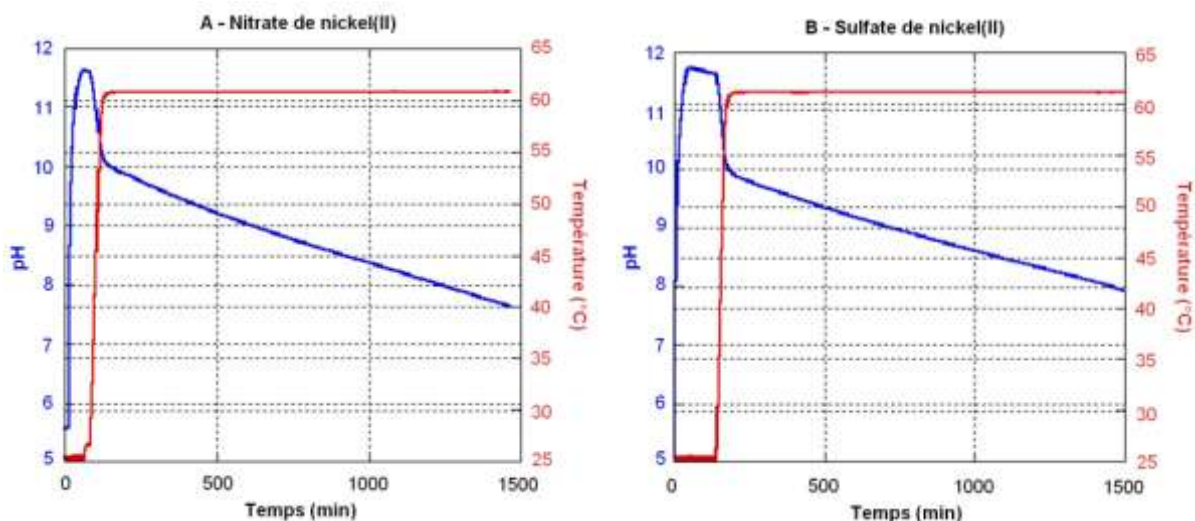


Figure III-4 Evolution du pH et de la température lors de la précipitation d'hydroxyde de nickel par décomplexation d'ammoniac, à partir de nitrate de nickel (A) et de sulfate de nickel (B).

a) Cristallinité

Comme le montrent les diffractogrammes figure III-5, les hydroxydes de nickel β contiennent des défauts de croissance, ce qui est déduit de l'élargissement à la base des raies (101) et (102). Le produit obtenu à partir de nitrate de nickel est interstratifié (pics supplémentaires autour de la raie (001)). Les longueurs de cohérence déduites des largeurs à mi-hauteur (formule de Scherrer) suivant les directions [001] et [110] sont $L_{001} = 17$ nm et $L_{110} = 21$ nm dans le cas nitrate de nickel, $L_{001} = 15$ nm et $L_{110} = 28$ nm pour le sulfate de nickel. Remarquons que les tailles des cristallites sont supérieures à celles des β -Ni(OH)₂ obtenus par ajout de la base forte NaOH.* Ceci est en accord avec les résultats de Ramesh *et al.* [13] où le degré de cristallinité de β est supérieur lors de la précipitation par élimination de NH₃ (sous vide, température ambiante) par rapport à une précipitation par ajout de base forte. Acharya *et al.* [14] et Meyer *et al.* [15] font la même observation pour des précipitations réalisées par ajout de base forte ou d'ammoniac.

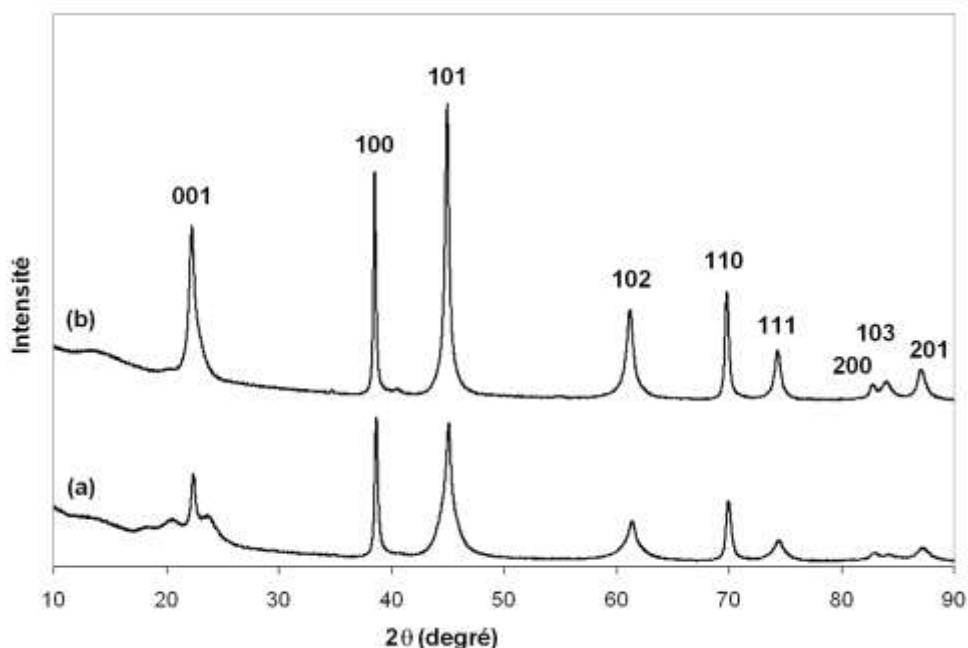


Figure III-5 Diffraction des rayons X d'hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation d'ammoniac à partir de nitrate de nickel (a), et de sulfate de nickel (b).

* Voir chapitre II- Système Base Forte, section D-1a.

Les spectres IR (fig. III-6) confirment qu'il s'agit de phases β et indiquent la présence d'anions nitrates fortement liés au nickel* ($\nu_3=1500\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3'=1300\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2=1000\text{ cm}^{-1}$) et de sulfates unidendates (région autour de 1100 cm^{-1}). La bande à 1380 cm^{-1} est due aux interactions anion-K (pastillage des hydroxydes dispersés dans une matrice KBr).

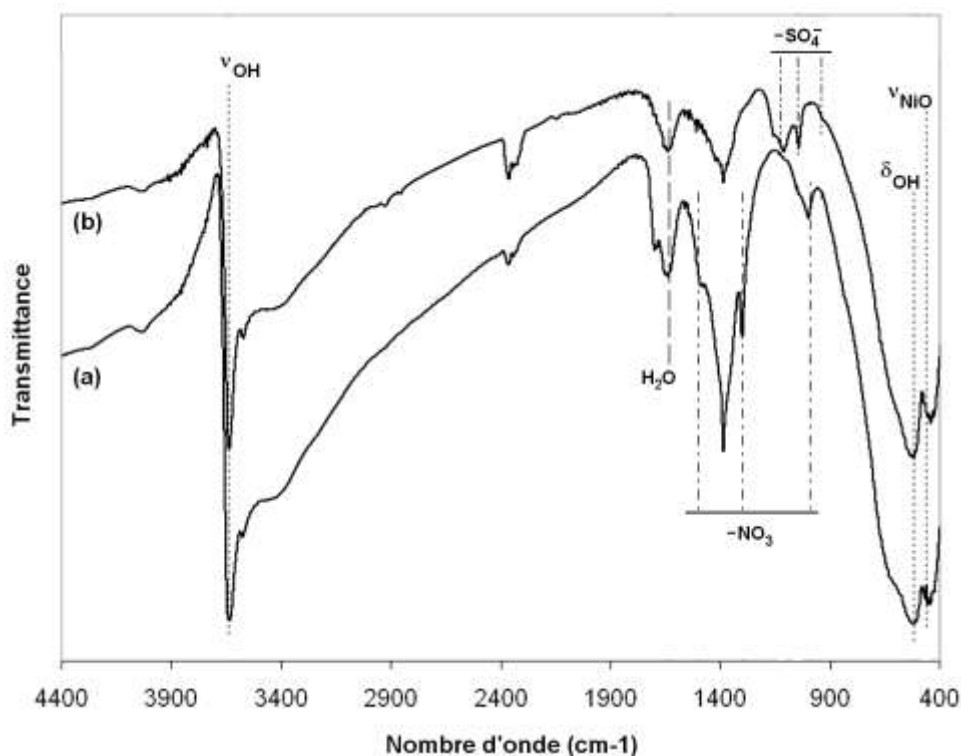


Figure III-6 Spectres IR d'hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation d'ammoniac à partir de nitrate de nickel (a) et de sulfate de nickel (b).

b) Morphologie

Il y a une grande similitude entre les hydroxydes de nickel synthétisés à partir de nitrate et de sulfate de nickel. D'après la microscopie électronique à balayage (MEB), les échantillons sont homogènes, constitués de particules d'environ $10\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre (fig. III-7a et c) et possèdent une structure en éponge résultant de l'interconnexion de plaquettes (fig. III-7b, d). La taille des particules finales, due aux effets hydrodynamiques, est du même ordre de grandeur que la taille des paquets de fluide déterminée par la microéchelle de Kolmogorov ($28\text{ }\mu\text{m}$ à 60°C).[†]

* $\Delta\nu_3=200\text{ cm}^{-1}$, au lieu de 145 cm^{-1} pour des nitrates faiblement liés [16] (voir annexe C).

[†] Voir annexe D.

L'analyse de surface par adsorption/désorption d'azote (d'après le modèle BET)* indique une surface développée de $31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans le cas nitrate, et de $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans le cas sulfate.

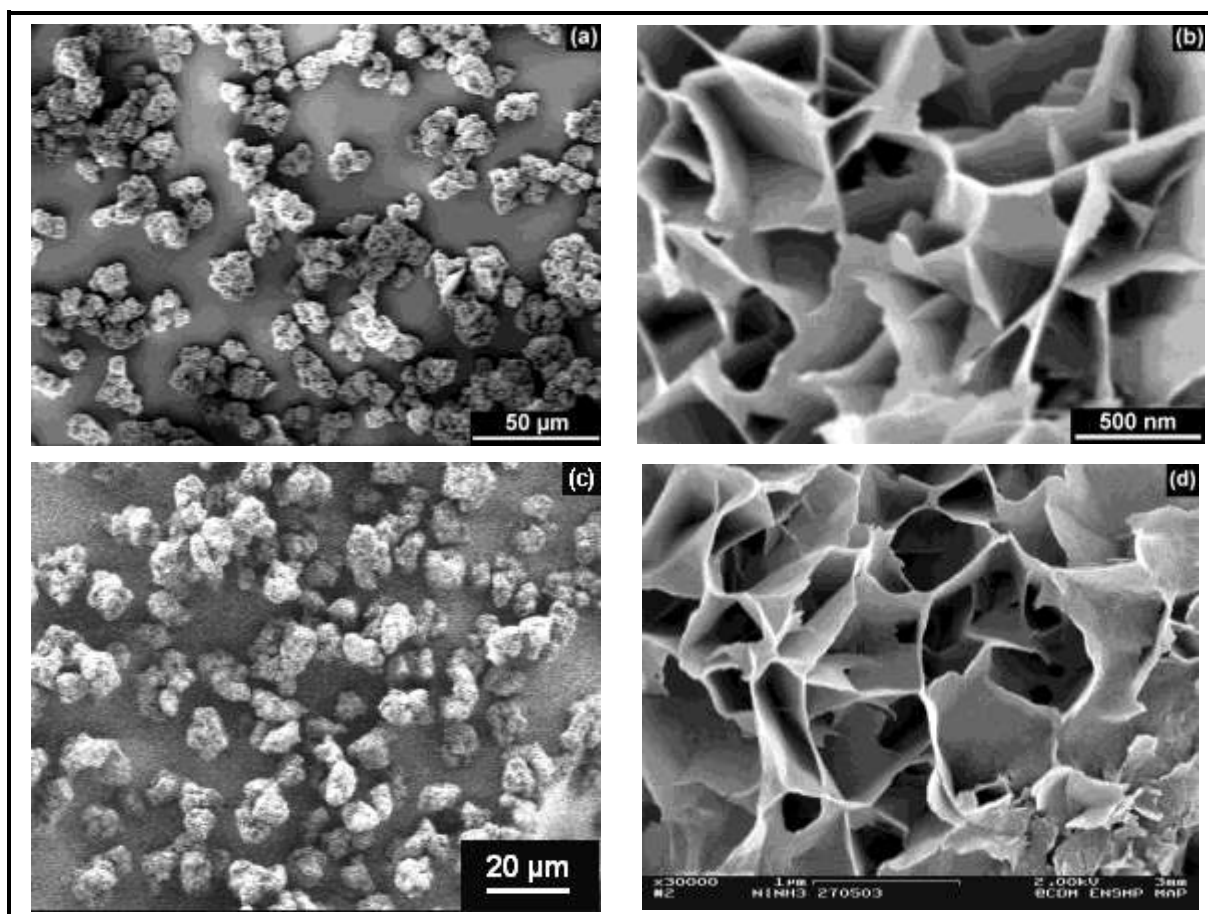


Figure III-7 Clichés MEB de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ obtenus par décomplexation d'ammoniac à partir de sulfate de nickel (a et b), et de nitrate de nickel (c et d).

3. A partir de didodécylsulfate de nickel

Une première différence notable, en présence de didodécylsulfate de nickel, a lieu lors de la première étape d'ajout de la base à 25°C . L'évolution du milieu réactionnel est illustrée par des photos du réacteur prises à différents temps (fig III-8). Le réacteur contient initialement le sel de nickel dissous dans de l'eau distillée (III-8a). Dès les premiers instants, le milieu se trouble et devient vert pâle, signe d'une première précipitation d'hydroxyde de nickel (III-8b). Avec l'augmentation de la concentration en ammoniac, le premier précipité se dissout et le milieu devient bleu pâle puis bleu foncé (III-8c), sans jamais redevenir limpide. La viscosité de la suspension augmente jusqu'à obtention soudaine d'un gel blanc figé. Ce gel se

* Voir annexe E- Texture des Solides.

transforme en quelques minutes en un solide violet (III-8d), dont les grains sont parfaitement bien agités dans un milieu limpide et non visqueux. Nous avons pu vérifier, en centrifugeant un prélèvement et en analysant le surnageant par spectroscopie UV-visible, qu'il n'y a pas de nickel(II) dissous en quantité détectable en solution. La base continue d'être ajoutée, sans modifier de façon visible ce solide intermédiaire violet. Ce dernier peut facilement être récupéré par filtration et n'est pas soluble dans l'eau à température ambiante. Durant la deuxième étape de chauffage, l'ammoniac est progressivement évaporé, la suspension devient bleue (III-8e) puis verte (III-8f), évolution qui témoigne de la formation d'hydroxyde de nickel.

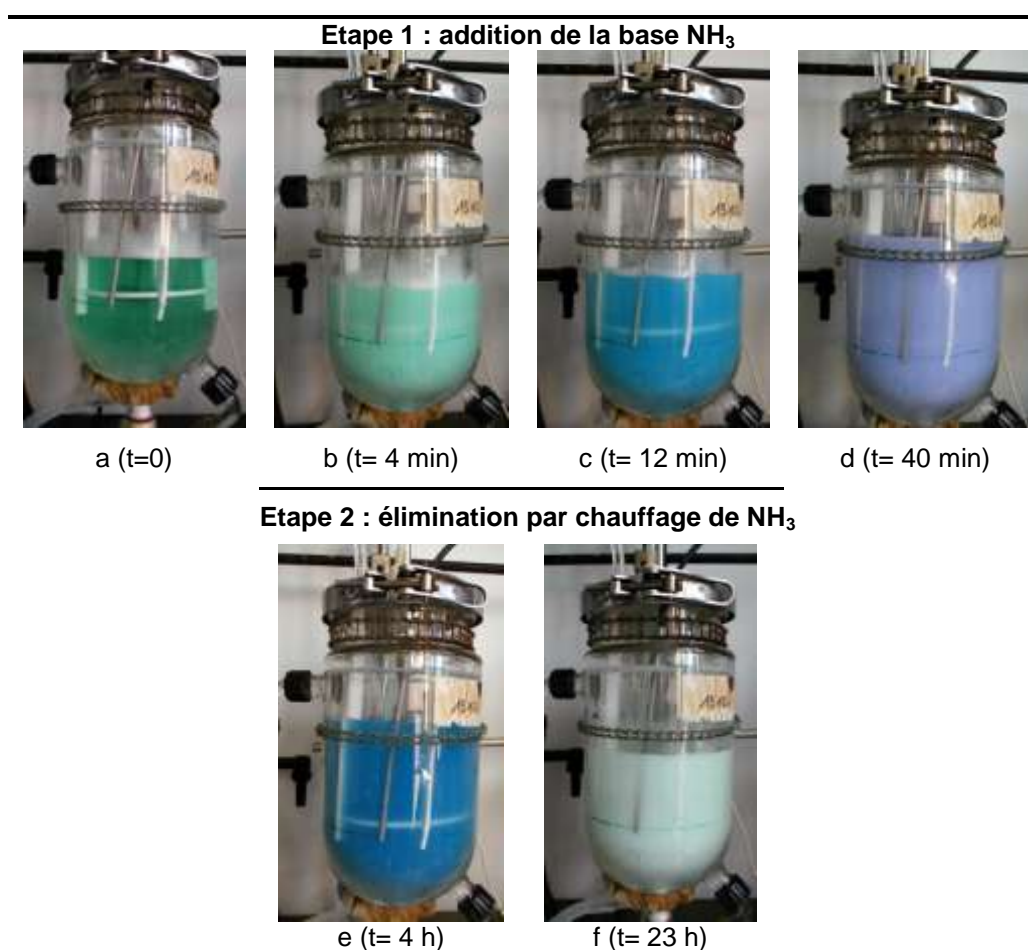


Figure III-8 Evolution de l'aspect du milieu réactionnel lors de l'addition de la base complexante NH₃ (40 min à 25°C) et lors de sa décomplexation thermique (60°C), en présence de didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂.

Dans un premier temps, nous étudions l'hydroxyde de nickel obtenu dans les mêmes conditions qu'avec les sels classiques, nitrate et sulfate de nickel. Puis, nous détaillons les effets de certains paramètres de synthèse, comme la température des étapes 1 et 2 et les concentrations des réactifs.

a) Synthèse de référence

Le mode opératoire est le même que pour les synthèses à base de nitrate et de sulfate de nickel (section C-2 : $n_{\text{Ni}}=5.10^{-2}$ mol, $X_{\text{NH}_3}=80$ ml, étape 1 à 25°C et décomplexation à 60°C), à la différence près que le milieu réactionnel est laissé trois heures à 25°C après la fin de l'ajout de la base, avant de changer la consigne de température à 60°C.

(1) Cristallinité

Il s'agit d'une phase β bien cristallisée : les raies (001) et (101) sont de même intensité et les bases des pics (001), (101), (102) et (111) ne sont pas élargies (fig. III-9). De plus, les longueurs de cohérence* $L_{001}=54$ nm et $L_{110}=42$ nm sont nettement plus grandes que dans le cas le nitrate (17 nm, 21 nm) ou sulfate (15 nm, 28 nm). Ces longueurs sont également inversées par rapport au cas général d'hydroxyde de nickel cristallisé sous forme d'objets 2D, où L_{110} est supérieure à L_{001} . C'est ce que nous avons obtenu dans le cas d'une base forte (NaOH) quel que soit le sel de départ† et par décomplexation de NH_3 à partir de nitrate et de sulfate de nickel, où les particules résultent de l'enchevêtrement de plaquettes (fig. III-7).

De même que pour les sels classiques de nickel, le degré de cristallinité de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ est supérieur à celui synthétisé à partir de soude.† Cependant, ce dernier est nettement supérieur à celui attendu pour des synthèses menées à cette température en présence d'ammoniac. Le Bihan *et al.* [17] donnent une épaisseur de cristallite d'environ 10 nm et une taille de l'ordre de 20 à 30 nm selon le plan de base (001) dans le cas d'un hydroxyde de nickel β résultant du vieillissement d'une forme α , précipitée en présence d'ammoniaque. En effet, il existe toujours des défauts d'empilement de la structure brucite qui conduisent à un élargissement des raies (hkl) où $l \neq 0$ [18].‡ Généralement, des conditions hydrothermales sont nécessaires pour synthétiser une phase β bien cristallisée, sous forme de plaquettes monocristallines de quelques centaines de nanomètres de diamètre et d'épaisseur autour de 20 nm [19-22].

Le spectre IR (fig. III-10) met en évidence une assez faible quantité de tensioactif adsorbé en surface qui est éliminé après un second lavage à l'eau distillée (dialyse).

* Seule la taille de cristallite est à l'origine de l'élargissement des pics de diffraction (le diagramme de Williamson-Hall est une droite horizontale, voir annexe B section 4d).

† Voir chapitre II- Système Base Forte, section D-2a.

‡ Voir annexe B- Diffraction des Rayons X.

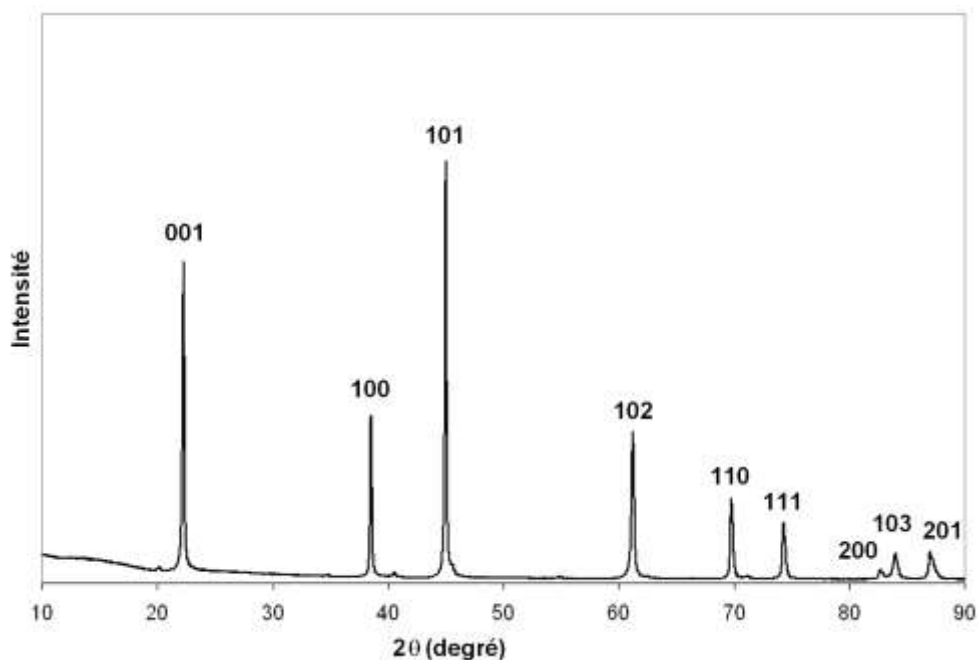


Figure III-9 Diffraction des rayons X de l'hydroxyde de nickel β synthétisé par décomplexation à 60°C d'ammoniac, à partir de didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$.

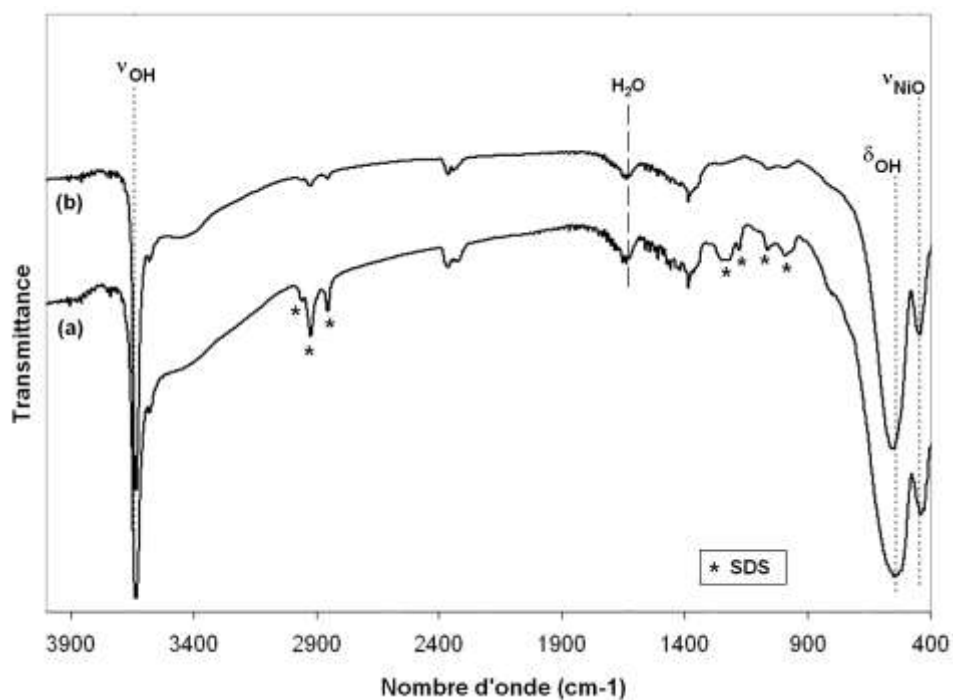


Figure III-10 Spectre IR de l'hydroxyde de nickel β synthétisé par décomplexation d'ammoniac à 60°C à partir de didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$ (a), après dialyse (b).

(2) Morphologie

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'apprécier la grande homogénéité (taille et morphologie) de l'échantillon (fig. III-11a). Par opposition au cas sans tensioactif, les particules sont de taille submicronique (≈ 200 nm) et de forme cylindrique (base quasi-circulaire). Les particules de phase β bien cristallisées sont généralement hexagonales, mais des plaquettes circulaires individualisées ont été synthétisées à partir d'ammoniac en conditions hydrothermales (fig. II-18e et I-22c, section I-B2) [22]. De plus, les faces latérales sont "rugueuses", laissant penser qu'*a priori* les objets sont constitués de l'empilement de nanodisques (fig. III-11b). Certaines particules sont également accolées les unes aux autres par les bases circulaires, formant ainsi des chaînes de 3 ou 4 unités (fig. III-11b, c).

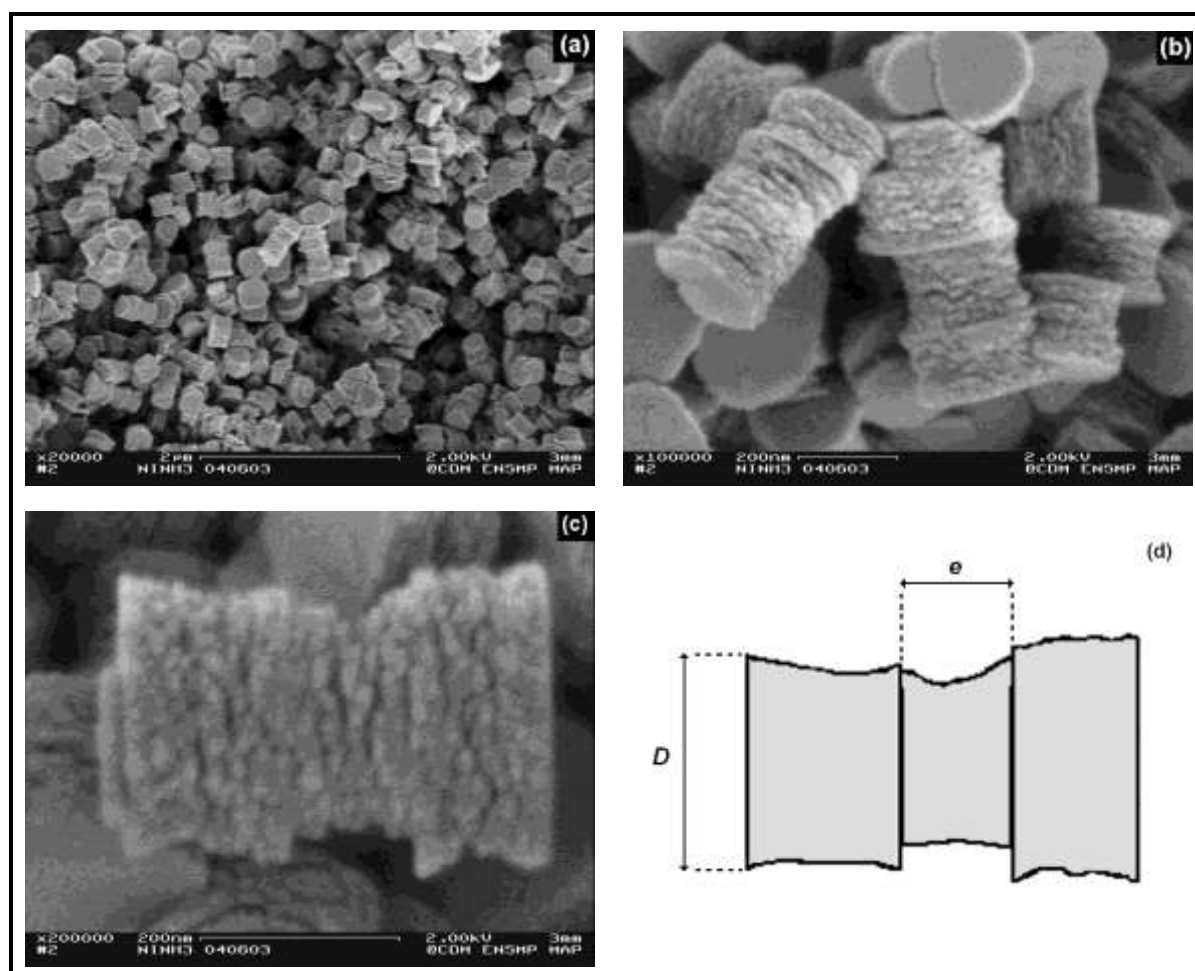


Figure III-11 Clichés MEB de l'hydroxyde de nickel β synthétisé par décomplexation d'ammoniac à 60°C à partir de didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$ (a, b et c), et représentation des deux longueurs caractéristiques D =diamètre et e =épaisseur sur le schéma de chaîne de trois objets du cliché c (d).

Pour des objets d'une telle taille, la microscopie électronique en transmission (MET) est tout indiquée pour observer plus en détail la surface des cylindres et leur structure interne. Les dimensions caractéristiques D et e (fig. III-11d) des cylindres ont été mesurées sur une centaine de particules. L'épaisseur moyenne e est de 203 ± 33 nm (écart type) pour un diamètre de base de $D=301 \pm 42$ nm. De plus le rapport de ces deux longueurs caractéristiques est d'environ 1,53 ($\pm 0,33$) (fig. III-12). Certains cylindres présentent un léger rétrécissement à mi-hauteur, induisant un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe du cylindre, ce qui pourrait être l'indice d'une croissance à partir d'un point (ou disque) central et dans les deux directions selon cet axe. Les objets déposés sur la tranche forment des alignements de 3 à une dizaine de cylindres. Cet alignement semble se faire par continuité de bord. Cette organisation est peut-être le résultat d'une minimisation d'énergie de "marche" d'un objet à un autre. Ce phénomène suppose que la tension de surface des contours des bases est élevée, ce qui peut expliquer la régularité des "empilements" à toutes les échelles et le fait que les bases sont circulaires.

Il semble *a priori* que les particules sont constituées de fines plaquettes quasi circulaires et parfaitement empilées les unes sur les autres (fig. III-13 et III-14). Malheureusement, cet "empilement" n'est observable que sur les bords, en raison d'une trop grande densité électronique au cœur des objets. La figure III-15 montre le détail de cette surface observée au MET haute résolution, ainsi que le traitement d'image indiquant les variations d'intensité le long de la section bleue. L'épaisseur des lamelles en surface est d'environ 5 nm.

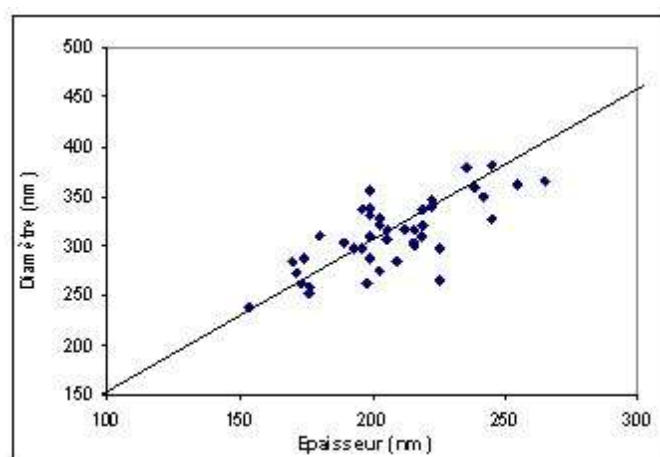


Figure III-12 Diamètre et épaisseur mesurés à partir des clichés MET des cylindres de l'hydroxyde de nickel β synthétisé par décomplexation de l'ammoniac à 60°C à partir de $\text{Ni}(\text{DS})_2$.

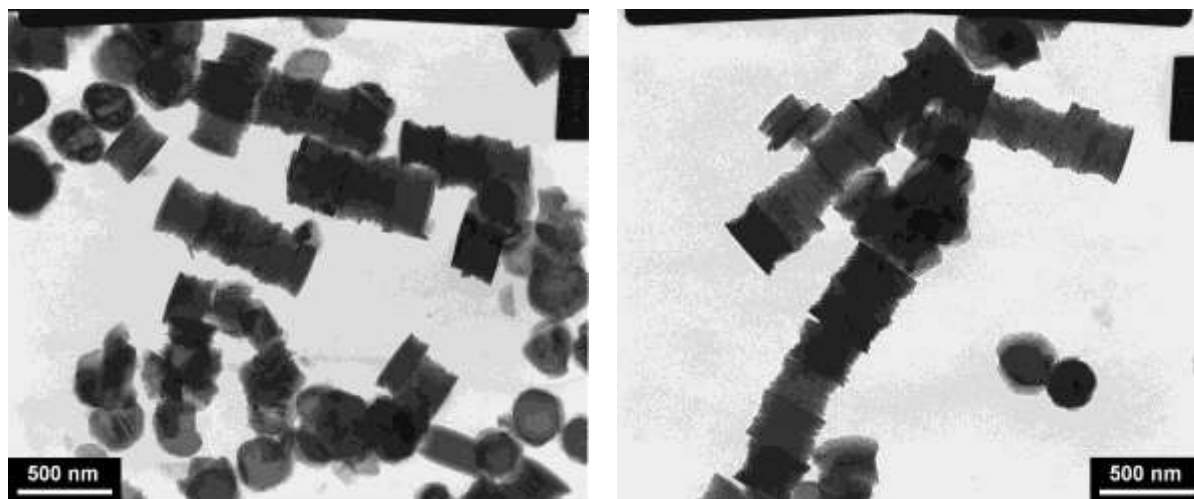


Figure III-13 Images MET en champ clair de l'hydroxyde de nickel β synthétisé par décomplexation de l'ammoniac à 60°C à partir de didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$.

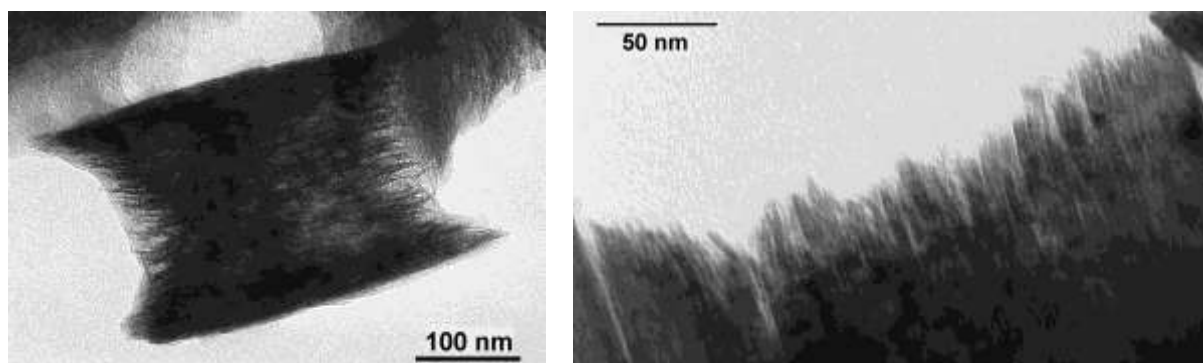


Figure III-14 Images MET en champ clair de détails de surface de l'hydroxyde de nickel β synthétisé par décomplexation d'ammoniac à 60°C à partir de didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$.

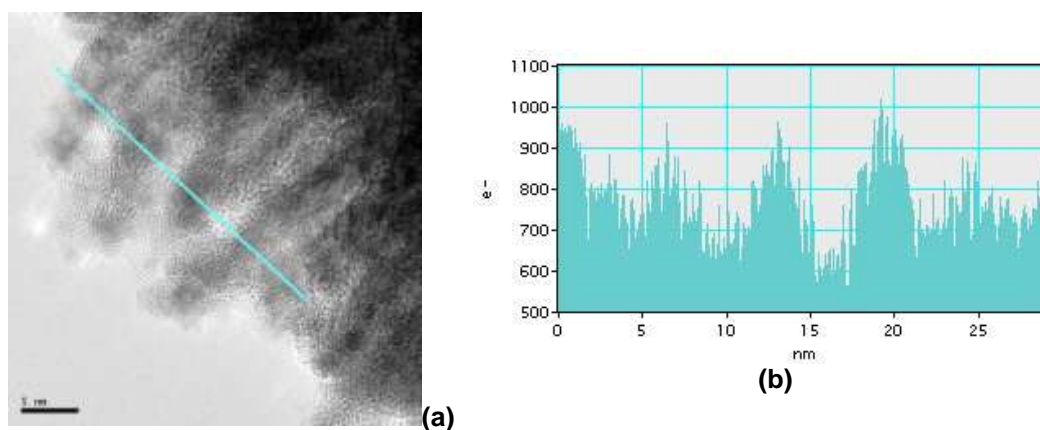


Figure III-15 Détail de surface observé par MET haute résolution (modèle Tecnaï) de l'hydroxyde de nickel β synthétisé par décomplexation d'ammoniac à 60°C à partir de didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$.(a), traitement d'image indiquant les variations d'intensité sur la section tracée sur l'image MET (b).

La diffraction d'électrons en aire sélectionnée (SAED) a été faite sur des cylindres isolés et posés sur la grille soit sur une base circulaire, soit sur la tranche. Dans ce cas, les différents faisceaux diffractés ou transmis sont focalisés dans le plan focal de l'objectif. Ce mode permet de sélectionner une portion de l'objet à l'aide d'un diaphragme et d'observer la figure de diffraction (de Fraunhofer) ne provenant que de la plage sélectionnée. La diffraction faite perpendiculairement à une base correspond à une symétrie hexagonale attendue pour la phase β (fig. III-16c). Cela révèle que le plan perpendiculaire à cette surface, ou axe de révolution d'un cylindre, est l'axe \bar{c} suivant la direction [001]. Cela est confirmé par la diffraction électronique d'une particule disposée sur la tranche (fig. III-16b). Généralement, les monocristaux donnent des diffractions en points, alors que les objets polycristallins donnent des diffractions en anneaux. *A priori*, les cylindres ne sont pas monocristallins mais les diffractions obtenues reflètent le haut degré de cristallinité de la phase β et les grandes longueurs de cohérence déduites des DRX. L'homogénéité au sein de chaque particule est également confirmée par les observations faites en 'champ noir' (fig. III-17). Pour cela, un rayon diffracté est sélectionné en mode diffraction électronique, par exemple celui indexé 001, pour former l'image MET. Sur celle-ci, les régions qui diffractent selon la direction choisie apparaissent claires. Si l'orientation locale d'un cristal est différente, le contraste est sombre. L'aspect des cylindres observés en champ noir est relativement uniforme.

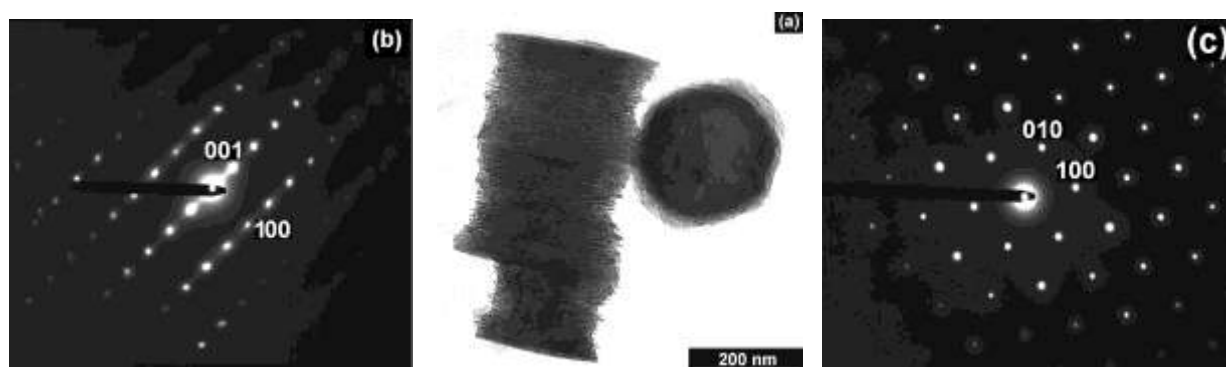


Figure III-16 Image MET en champ clair de β -Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation d'ammoniac (a) et diffraction d'électrons en aire sélectionnée SAED de cylindres posés sur la tranche (b), sur la base (c).

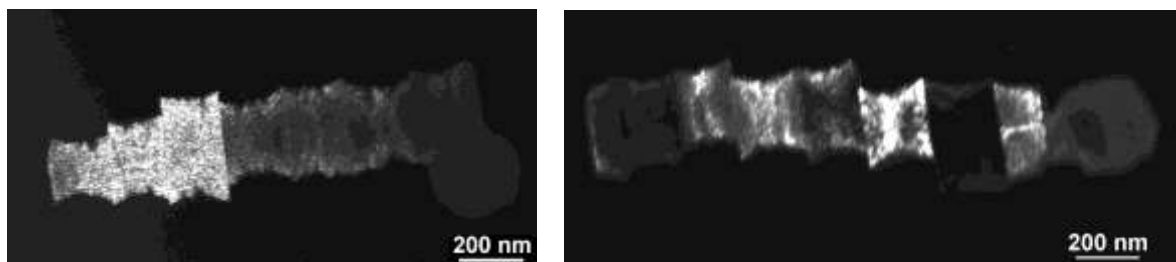


Figure III-17 Images MET en champ noir de β -Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation d'ammoniac.

Il est remarquable que la longueur de cohérence suivant l'axe \bar{c} mesurée en DRX, $L_{001} = 54$ nm, ne correspond ni à l'épaisseur d'un cylindre (environ 200 nm), ni à celle des lamelles apparentes en périphérie (5 nm). Par conséquent, malgré l'apparence de lamelles empilées, l'existence d'un cœur cristallin doit être envisagée.

(3) Discussion

Cette morphologie est originale pour l'hydroxyde de nickel. Il est possible de trouver dans la littérature quelques exemples présentant des similitudes.

Liang *et al.* [22] décrivent la synthèse en conditions hydrothermales (200°C) d'hydroxyde de nickel β bien cristallisé, à partir d'acétate de nickel ($Ni(CH_3COO)_2$ 0,090 M), d'ammoniac (0,194 M) et pour un pH compris entre 7,5 et 9,6. En présence de polyéthylène glycol PEG, des monocristaux 2D (fig. III-18e) ainsi que des empilements d'environ 50 nm de plaquettes (fig. III-18f) sont obtenus au bout de 33 heures. En l'absence d'additif et après 5 heures de synthèse, deux morphologies coexistent : des plaquettes hexagonales monocristallines et des nanobâtons (fig. III-18b), alors que pour des durées plus longues seules les plaquettes subsistent. Par analogie avec nos cylindres, surtout les plus fins obtenus à 90°C (section C-3c), nous pouvons nous demander si les nanobâtons observés ne seraient pas des plaquettes empilées et déposées sur la tranche, ou des monocristaux présentant un large domaine selon l'axe \bar{c} .

De même pour les particules précipitées à partir d'oxalate de nickel NiC_2O_4 et de soude NaOH à 160°C pendant 12 heures (fig. III-19a) [21]. D'après les auteurs, les deux morphologies présentes sont dues à l'effet template des ions oxalates $C_2O_4^{2-}$, ligands bidentates. Le complexe qu'ils forment avec le cation métallique M est plan, et deux molécules d'eau se placent perpendiculairement (fig. III-19c). Ces complexes $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$

forment des réseaux dans une direction de l'espace ou deux, précurseurs des bâtons et des plaquettes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ résultant de l'échange rapide des molécules d'eau et plus lent des oxalates, par les ions hydroxydes HO^- . Les auteurs attribuent la similitude en taille des objets 1D et 2D à la rapide transformation des bâtons en plaques.

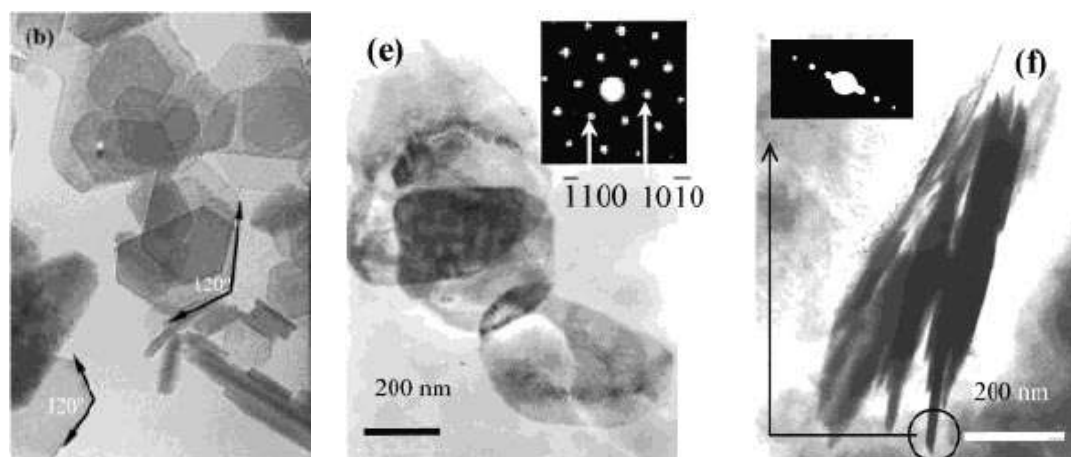


Figure III-18 Image en champ clair par microscopie électronique en transmission d'hydroxyde de nickel β synthétisé à partir d'acétate de nickel (0,090 M) et d'ammoniaque (0,194 M) en condition hydrothermale (200°C) pendant 5 heures (b) et en présence de polyéthylène glycol pendant 33 heures (e, f) [22].

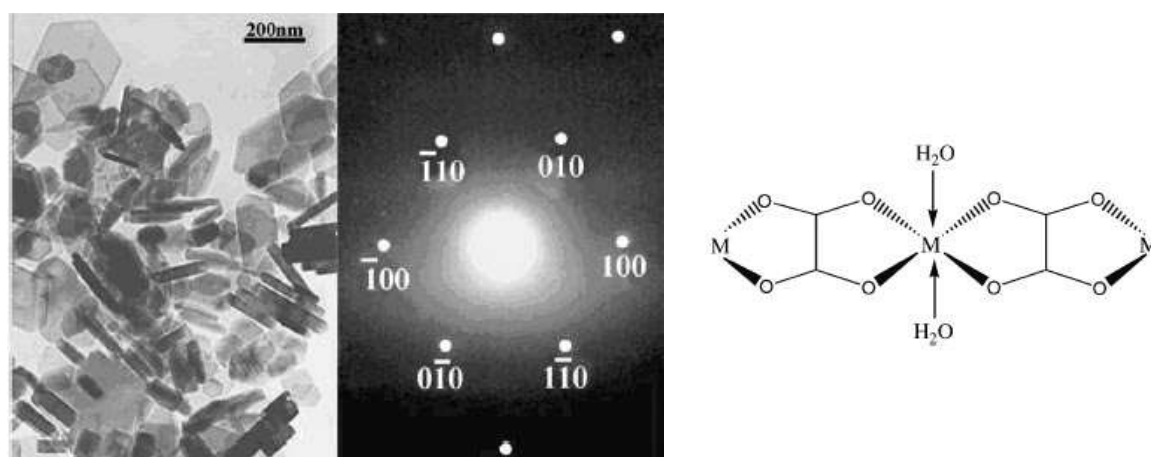


Figure III-19 Image en champ clair et diffraction électronique en aire sélectionnée SAED par microscopie électronique en transmission d'hydroxyde de nickel β synthétisé à partir d'oxalate de nickel et de soude en condition hydrothermale (160°C , 12 h) (a), et schéma de complexes $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) [21].

Il est intéressant de se pencher sur d'autres matériaux présentant une morphologie similaire. Taubert *et al.* [23-25] décrivent la synthèse d'oxyde de zinc en solution aqueuse et en présence de copolymère dibloc dont la nature permet de contrôler la morphologie, la taille et la distribution de taille des particules. L'emploi de poly(éthylène oxyde-bloc-styrène sulfonique) P(EO-b-SSH) conduit à des empilements d'une longueur de $1 \mu\text{m}$ (fig III-20b). L'observation de ces objets par MEB laisse penser à une morphologie lamellaire résultant de

l'empilement de disques. Il s'avère que ces objets sont en réalité constitués d'un cœur allongé monocristallin, sur lequel le copolymère s'est adsorbé via le bloc hydrophobe P(SSH), le bloc hydrophile P(EO) se plaçant perpendiculairement à la surface. Puis, la croissance ne se poursuit que dans les interstices non occupés par le polymère, engendrant l'apparition de lamelles en périphérie de la colonne monocristalline (fig. III-20c). La formation première de cette colonne semble naturelle puisqu'en l'absence d'additif, de longs prismes et des aiguilles plus fines sont synthétisées (fig. III-20a). Généralement, ZnO présente une direction de croissance privilégiée selon l'axe \bar{c} (zincite JCPDS 01-1136, type würtzite hexagonal, P_{63mc} , $a=3,242 \text{ \AA}$ et $c=5,176 \text{ \AA}$).

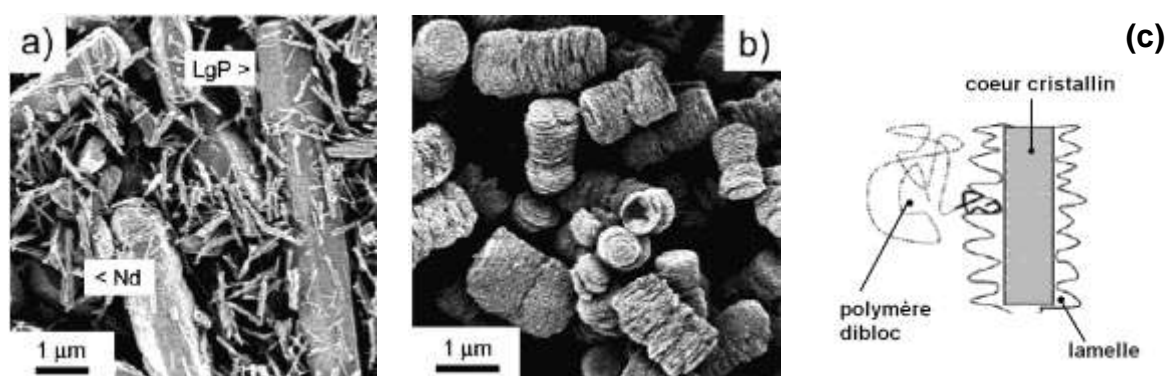


Figure III-20 Oxyde de zinc précipité en solution aqueuse sous forme de longs prismes (LgP) et d'aiguilles (Nd) sans additif (a), sous forme d'empilements en présence du copolymère dibloc P(EO-b-SSH) (b) et schéma de la structure interne des empilements (c).

Le cas de l'hydroxyde de nickel est très différent. La structure cristalline est de type CdI_2 , décrite par l'empilement selon l'axe \bar{c} de feuillets constitués d'octaèdres NiO_6 reliés par les arêtes. Contrairement à ZnO, la croissance selon l'axe \bar{c} est moins favorisée que perpendiculairement à cette direction. Ainsi, une morphologie 2D est généralement obtenue, comme des plaquettes hexagonales de 40 nm d'épaisseur dans le cas de la phase β synthétisée à partir d'une base forte, ou des plaques interconnectées à partir de sulfate et de nitrate de nickel par décomplexation thermique de l'ammoniac. La formation d'une colonne d'environ 200 nm de longueur n'est donc pas privilégiée comme dans le cas de ZnO. D'autre part, le phénomène d'adsorption d'un copolymère dibloc sur un objet de 1 μm de long est différent de celui d'une molécule tensioactive plus petite ($\sim 21 \text{ \AA}$) qu'est le dodécylsulfate, sur des objets de 200 nm. Les courtes chaînes peuvent difficilement servir de *template* pour des croissances latérales en lamelles fines et très régulières telles qu'observées.

Ces deux modèles extrêmes - à savoir un empilement de disques fins et une colonne centrale monocristalline supportant des lamelles - ne satisfaisant pas totalement aux caractéristiques de notre produit (structure cristalline, DRX, SAED), nous pouvons imaginer une organisation intermédiaire. Certaines observations MET suggèrent qu'un cylindre se divise en plusieurs sous-unités extrêmement bien organisées au cœur et finissant en lamelles (fig. III-21). Leur épaisseur varie entre 40 nm et 70 nm, ce qui est de l'ordre de grandeur des longueurs de cohérence L_{001} (54 nm) déduits de l'élargissement des pic de DRX, via la formule de Scherrer. Puis ces sous-unités s'orientent les unes par rapport aux autres, avant de se souder entre elles et donner une particule homogène, ce qui expliquerait la diffraction électronique en point et les contrastes en champ sombre. La dissolution en milieu acide chlorhydrique concentré (1 M) des nanoparticules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ étaye cette hypothèse. Les lamelles de surface disparaissent en premier et chaque cylindre est divisé en sous-parties, le plus souvent deux, d'environ 130 nm (fig. III-22). L'organisation interne d'un cylindre et l'agencement des particules entre elles suggèrent une organisation multi-échelle selon un axe (fig. III-23). La première échelle est celle des lamelles d'environ 5 nm d'épaisseur. L'empilement d'une dizaine de lamelles par mise en commun des bases et par un attachement orienté* pourrait expliquer les larges domaines de cohérence ($L_{001}= 54$ nm et $L_{110}= 42$ nm) mesurés en DRX. En effet, l'organisation en éventail montrée figure III-21 est un cas rare, mais suppose l'existence de cette échelle 2. L'empilement selon l'axe \bar{c} de ces plaquettes de 50 nm d'épaisseur donne les cylindres (échelle 3) et se poursuit même à une quatrième échelle observable en MEB et en MET, puisque des cylindres ont tendance à s'aligner entre eux pour former des chaînes (fig. III-11, III-13 et III-17).

De plus, nous obtenons après calcination (400°C, 6 heures, air) l'oxyde de nickel NiO (c.f.c., Fm3m, JCPD 04-0835) de même morphologie, en cylindres, que l'hydroxyde de départ.

* Phénomène d'attachement orienté décrit en introduction, section A-1d.

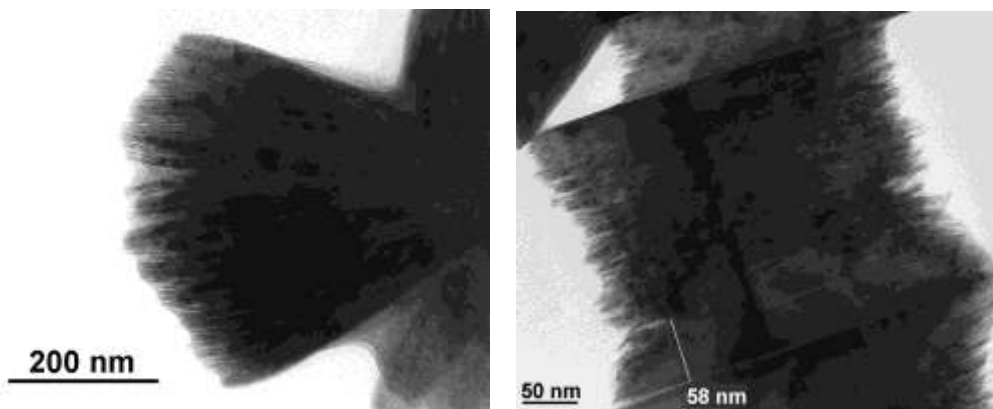


Figure III-21 Images MET de détails de surface de β -Ni(OH)₂ précipité par décomplexation d'ammoniac.

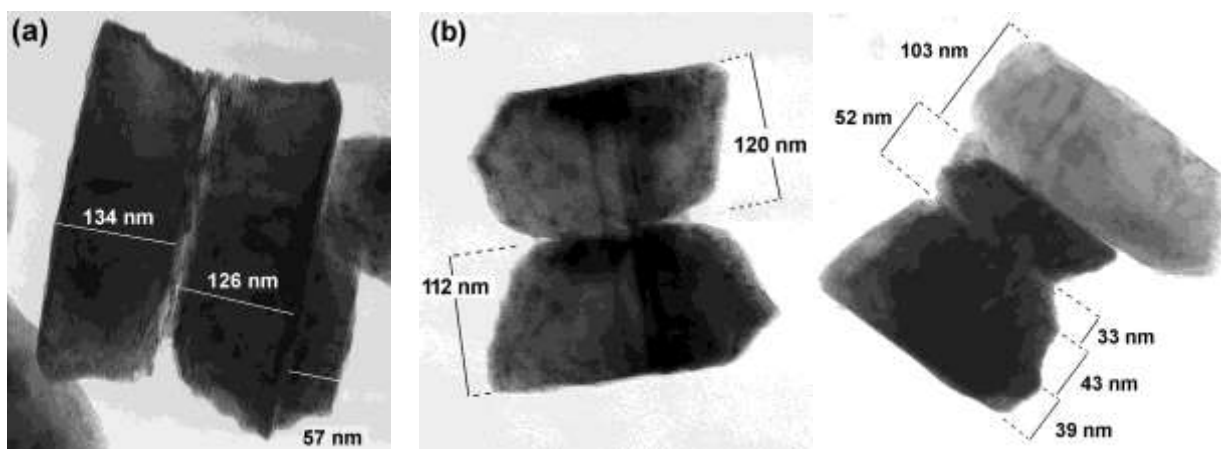


Figure III-22 Cylindres d'hydroxyde de nickel laissés dans une solution d'acide chlorhydrique (1M) 10 minutes (a) et 20 minutes (b).

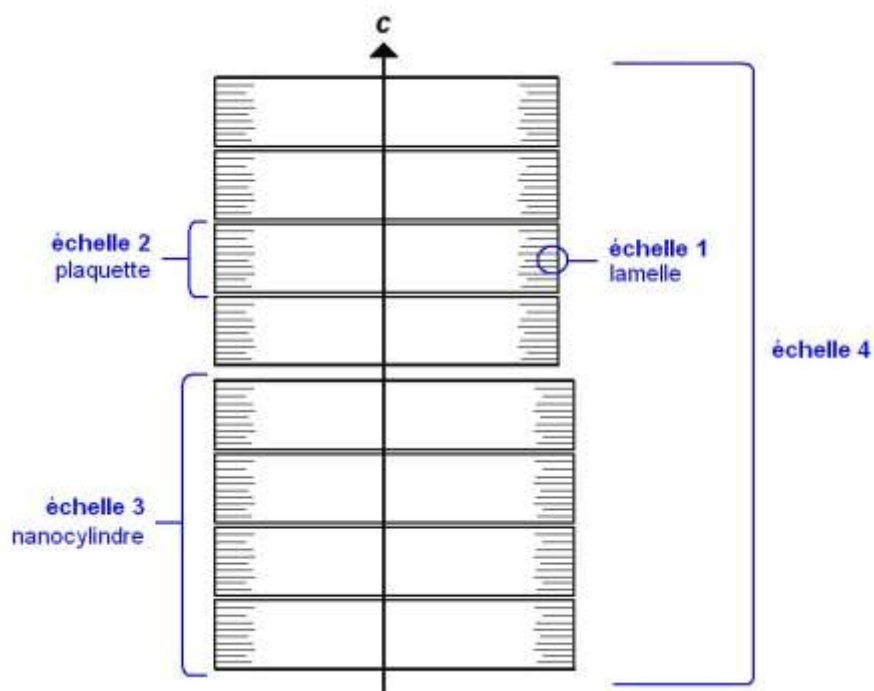


Figure III-23 Représentation schématique de l'organisation multiéchelle supposée dans la formation des cylindres d'hydroxyde de nickel β .

b) Effets de concentration

Nous avons cherché à déterminer si la proportion en ammoniac par rapport au nickel, ainsi que la concentration totale en réactifs avec un rapport Ni/NH₃ constant, modifiaient la nature cristalline et/ou la morphologie de l'hydroxyde de nickel. Le protocole est le même que décrit précédemment pour la synthèse de référence,^{*} avec une élévation de température dès la fin de l'ajout d'ammoniac (au lieu d'attendre 3 heures). De plus, les mêmes changements de couleur et de texture du milieu réactionnel sont observés, exception faite du cas ($n_{Ni}=0,01$ mol / $X_{NH_3}=6$ ml) où le solide intermédiaire violet n'est pas formé.

(I) Cristallinité

Pour une quantité donnée en nickel (0,05 mol), nous avons fait varier la quantité d'ammoniac ajoutée X_{NH_3} (NH₄OH, 30%, $d=0,900$) entre 20 ml et 160 ml (verticale à $n_{Ni}=0,05$ mol sur la figure III-24). Pour ces deux valeurs extrêmes, une phase α est synthétisée (fig. III-25). Nous obtenons pour $X_{NH_3}=30$ ml une phase α avec des traces de β , puis pour $45 \text{ ml} \leq X_{NH_3} \leq 120$ ml une phase β unique. La phase β synthétisée à $X_{NH_3}=120$ ml est celle qui présente le plus de défauts de croissance dans cette série, ce qui se traduit par un pic (001) moins intense que (101) et un élargissement à la base des pics (101) et (102).[†] Pour les phases β , la distance L_{110} décroît légèrement lorsque la concentration en base augmente, alors que L_{001} passe par un maximum, devenant supérieure à L_{110} pour $X_{NH_3}=60$ ml et 80 ml (fig. III-28a). Cette inversion a déjà été observée pour l'expérience de référence à base de didodécylsulfate de nickel.

L'effet de la concentration totale en réactifs, en gardant un rapport n_{NH_3}/n_{Ni} constant pour deux valeurs (23 et 9), est visible sur les deux diagonales figure III-24 ($n_{NH_3}/n_{Ni}=9$ expérience de référence à $n_{Ni}=0,01$ mol/ $X_{NH_3}=6$ ml, et $n_{NH_3}/n_{Ni}=23$ à $n_{Ni}=0,05$ mol/ $X_{NH_3}=80$ ml). Sur la diagonale inférieure ($n_{NH_3}/n_{Ni}=9$), la même évolution est observée que sur la verticale ($n_{Ni}=0,05$ mol) : phase α pour la plus faible concentration (0,01 mol/6 ml) puis, en milieux plus concentrés (0,025 mol/15 ml et 0,050 mol/30 ml) mélange de phases α et β (en faible quantité), enfin phase β pure bien cristallisée au delà de ces valeurs (fig. III-26). Sur la

^{*} **étape 1** : ajout à 25°C en 40 minutes de 80 ml de NH₄OH (30%, $d=0,900$) dilués dans 320 ml d'eau distillée, à 600 ml d'eau distillée contenant $n_{Ni(II)}=0,05$ mol placés en fond de réacteur ; **étape 2** : décomplexation par chauffage à 60°C durant 23 h.

[†] Voir annexe B, section 4b.

seconde diagonale ($n_{\text{NH}_3}/n_{\text{Ni}}=23$), une phase β est toujours obtenue, que l'on multiplie par 1,5 ou par 2 les concentrations de référence (0,05 mol/80 ml) (fig. III-27). Dans les deux cas, les tailles des cristallites décroissent lorsque la concentration totale augmente (tab. III-2) et présentent la même inversion $L_{110} < L_{001}$ (fig. III-28b et c).

Les pics supplémentaires observés dans la région $2\theta < 30^\circ$ pour certaines phases α sont attribuables à la présence de tensioactif (non interlamellaire) (fig. III-25 et III-26). Les tailles des cristallites pour ($\text{Ni}=0,05 \text{ mol}/X_{\text{NH}_3}=160 \text{ ml}$), calculées à partir des raies (003) et (110), sont semblables à celles d'hydroxydes α obtenus à partir de nitrate de nickel et d'ammoniac par Le Bihan *et al.* [17] ($L_{001}=3 \text{ nm}$ et $L_{10}\approx L_{11}=8 \text{ nm}$) et Genin *et al.* [26] ($L_{001}\approx 1 \text{ nm}$) et L_{110} est plus grande pour $X_{\text{NH}_3}=20 \text{ ml}$ (tab. III-2).

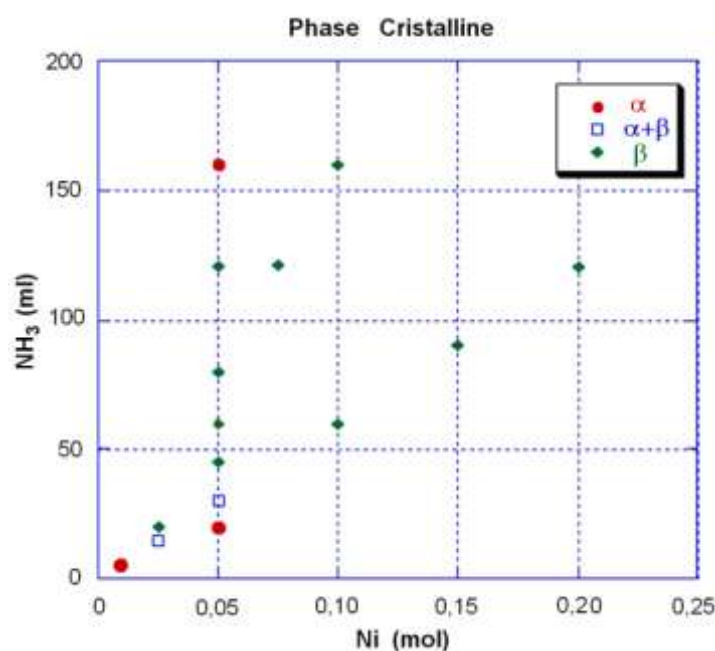


Figure III-24 Structure cristalline des hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C, pour différentes quantités en nickel et en base.

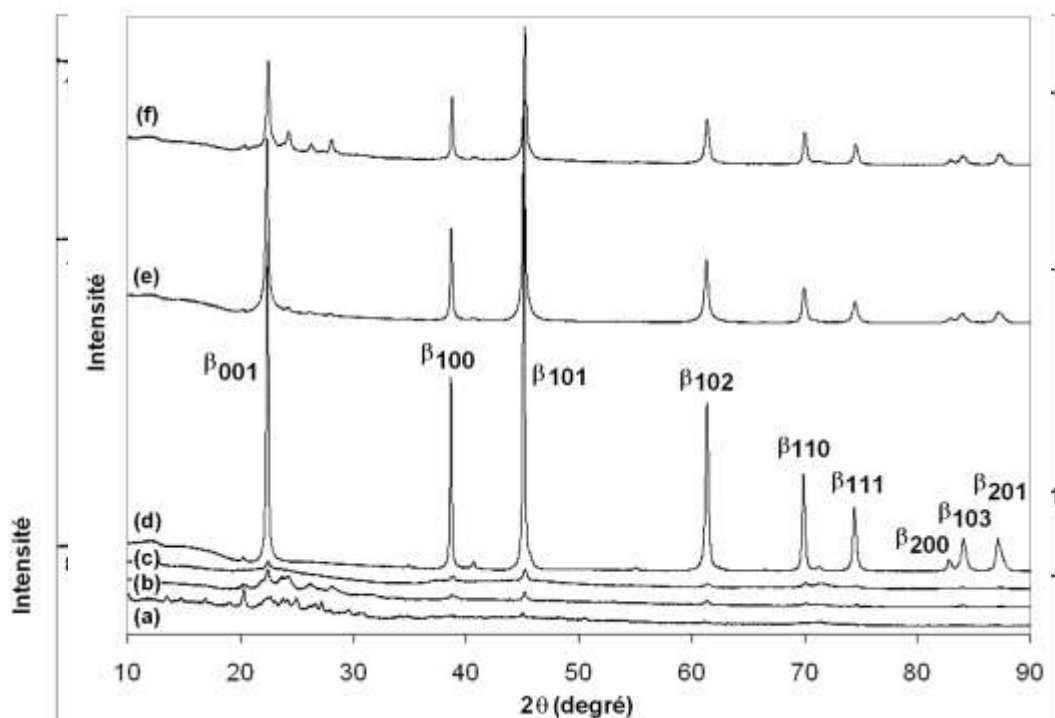


Figure III-26 DRX des hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation de l'ammoniac à 60°C avec $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{Ni}}=9$ et pour différentes concentrations totales : Ni=0,01 mol/ $X_{\text{NH}_3}=6$ ml (a), 0,025/15 (b), 0,05/30 (c), 0,10/60 (d), 0,15/80 (e), 0,20/120 (f).

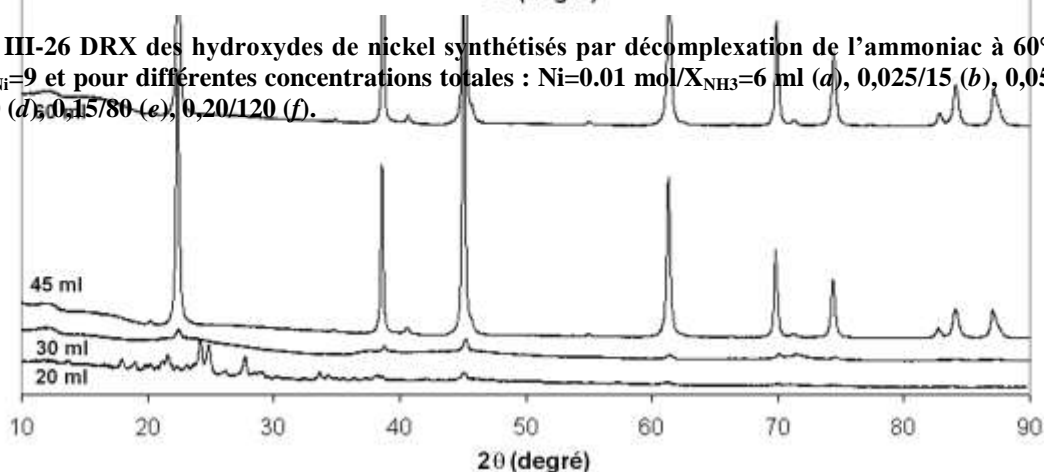


Figure III-25 DRX des hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C pour Ni=0,05 mol fixe et $30 \text{ ml} \leq X_{\text{NH}_3} \leq 120 \text{ ml}$.

Tableau III-2 Taille des cristallites suivant [001] et [110] des $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C à partir de sels classiques et de Ni(DS)_2 , pour différentes concentrations en réactifs.

Sel :	SO ₄		NO ₃		Ni(DS) ₂								
	Ni (mol)		X _{NH₃} (ml)		L ₀₀₁ (nm)		L ₁₁₀ (nm)						
	0,05	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15	0,20						
	80	20	45	60	80	120	120	60	160	90	120		
	15	17	23	34	51	51	26	39	47	33	36	34	
	28	21	29	39	37	39	30	36	40	20	28	30	

Tableau III-3 Taille des cristallites suivant [001] et [110] des hydroxydes de nickel α synthétisés par décomplexation de l'ammoniac à 60°C à partir de Ni(DS)₂ pour différentes concentrations en ammoniac.

Ni (mol)	0,05	
X _{NH3} (ml)	20	160
L ₀₀₃ (nm)	-	2
L ₁₁₀ (nm)	25	10

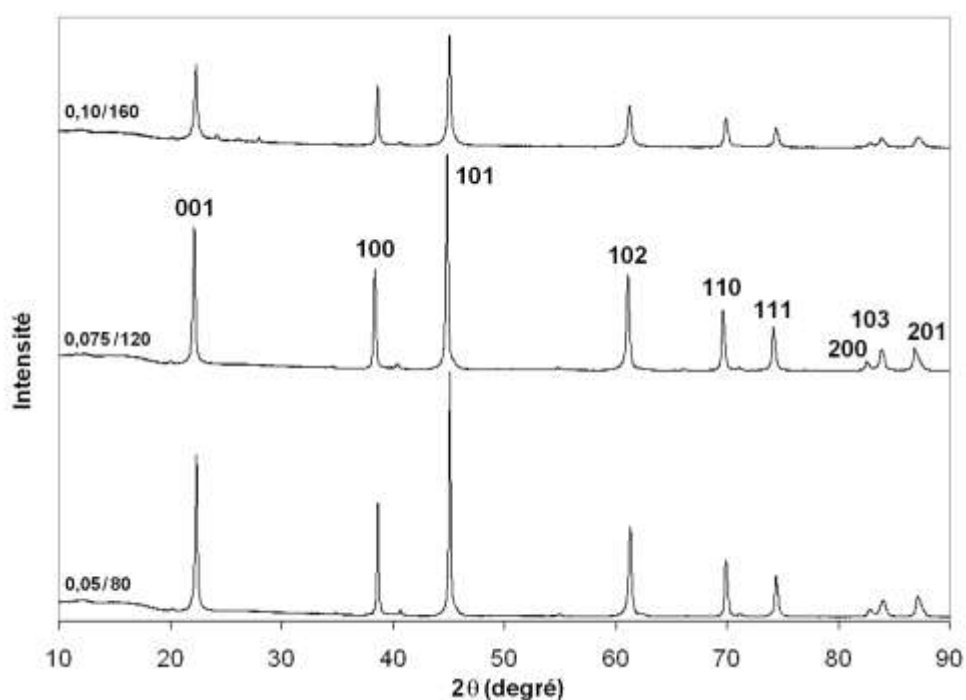


Figure III-27 DRX des hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation de l'ammoniac à 60°C avec $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{Ni}}=23$ et pour différentes concentrations totales : Ni(mol)/X_{NH3}(ml).

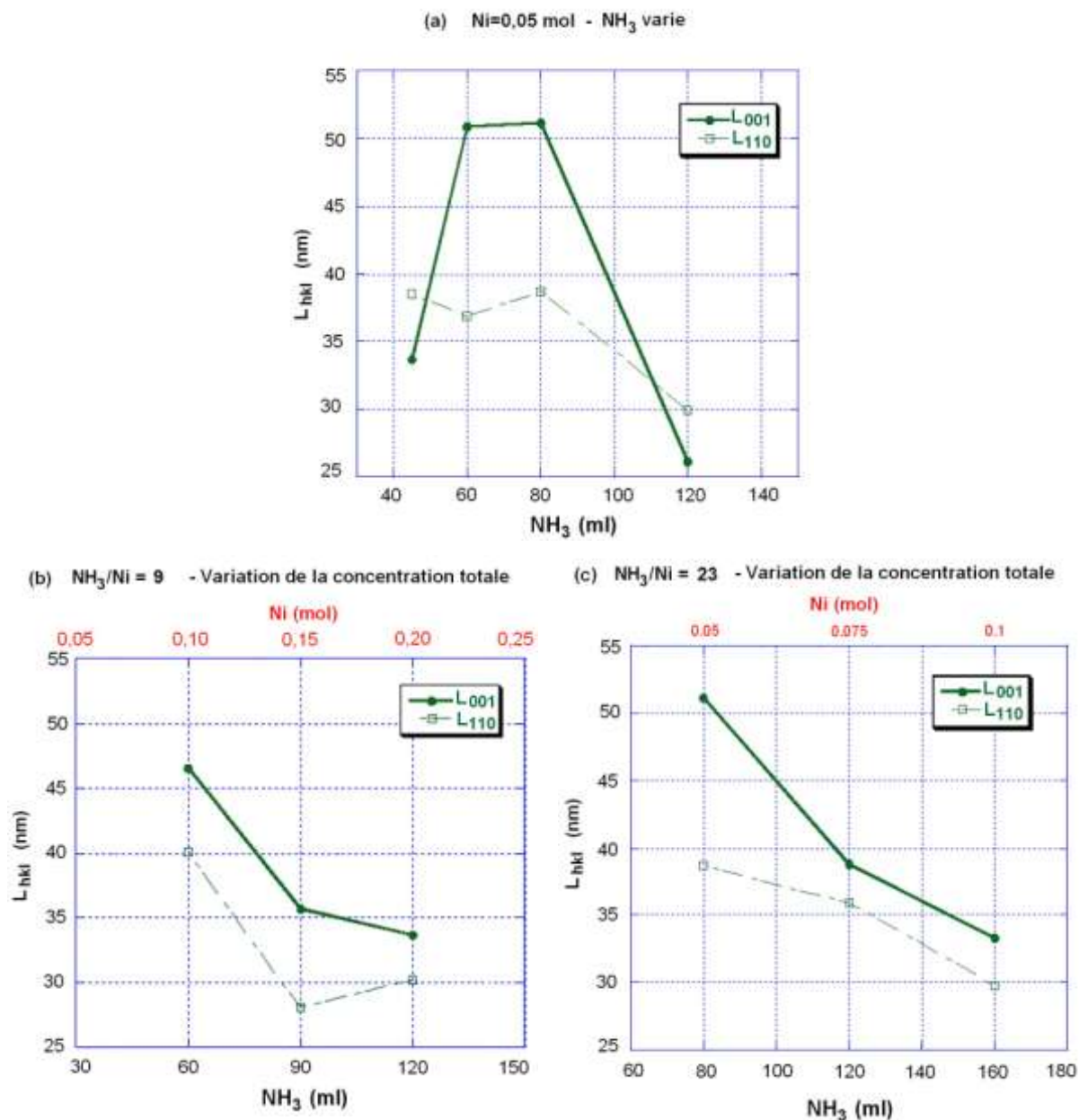


Figure III-28 Longueurs de cohérence selon les directions $[001]$ et $[110]$ déduites des DRX des $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ synthétisés par décomplexation d'ammoniac, pour Ni=0,05 mol fixe et $30 \text{ ml} \leq \text{NH}_3 \leq 120 \text{ ml}$ (a), et Ni/NH₃ fixe pour différentes concentrations totales (b et c).

(2) Morphologie

Les hydroxydes de nickel β présentent la même morphologie en cylindres (symbolisés par des disques verts figure III-29) que l'hydroxyde de référence présenté dans la section précédente, à l'exception des synthèses ($Ni=0,05 \text{ mol}/X_{NH_3}=120\text{ml}$ et $0,10 \text{ mol}/160 \text{ ml}$) où la forme régulière et le haut degré d'organisation sont perdus, même si un caractère d'empilement subsiste* (symbolisés par des disques quadrillés verts figure III-29). Ces deux hydroxydes ont également des domaines cristallins plus petits que les autres phases β (tab. III-3). Les dimensions caractéristiques (diamètre D , épaisseur e) des cylindres dépendent des concentrations en nickel et en ammoniac. L'augmentation de la concentration totale en réactif et de la proportion en base par rapport au nickel tend à rendre les objets plus grands et "isotropes" ($D \approx e$, le diamètre des cercles fig. III-29 est proportionnel aux valeurs moyennes de D et de e). Cependant, les distributions en taille, surtout pour le diamètre, s'élargissent (fig. III-30a, III-31a III-32a) excepté dans le cas ($0,075 \text{ mol}/120 \text{ ml}$) où les particules sont mieux calibrées par rapport à ($0,05 \text{ mol}/80 \text{ ml}$) (fig. III-32a).

De plus, un rétrécissement symétrique du diamètre des cylindres est observé pour deux conditions de synthèse : ($Ni=0,05 \text{ mol}/X_{NH_3}=80 \text{ ml}$) et lorsque les concentrations sont multipliées par un facteur 1,5 ($0,075 \text{ mol}/120 \text{ ml}$). Dans les deux cas, le rapport du diamètre des bases (maximal) sur celui du diamètre à mi-hauteur ou "ceinture" (minimal) est constant et égal à 1,3 (fig. III-32b).

En revanche, les phases α sont sous forme de bâtonnets microniques et d'épaisseur environ 100 nm (fig. III-33, tab. III-5), mis à part dans le cas ($0,01/6 \text{ ml}$) où l'on obtient des masses informes.

* Voir photos en annexe F, figure F-9.

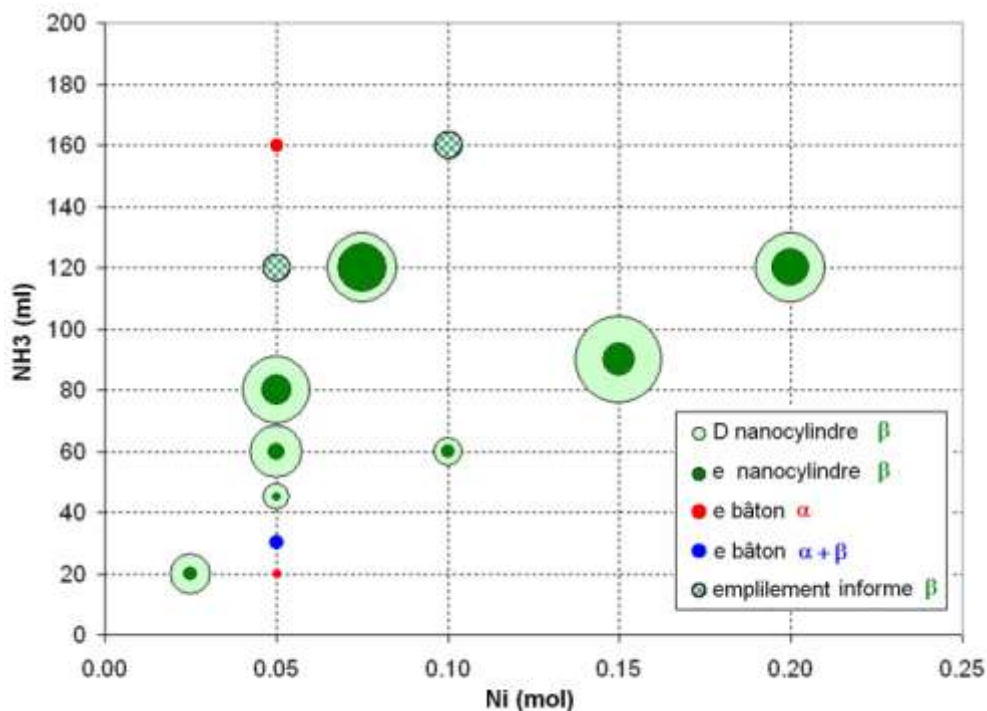


Figure III-29 Morphologies obtenues pour les hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C ; les diamètres sont proportionnels aux valeurs moyennes des diamètres D et des épaisseurs e des particules, excepté dans le cas des empilements informels β .

Tableau III-4 Diamètre D et épaisseur e moyennes des β -Ni(OH)₂ synthétisés par décomplexation thermique de l'ammoniac à 60°C pour différentes concentrations en réactifs.

Ni (mol)	0,025	0,05			0,075	0,10	0,15	0,20
X_{NH_3} (ml)	20	45	60	80	120	60	90	120
e (nm)	92 ± 25	57 ± 16	104 ± 27	210 ± 88	356 ± 60	92 ± 21	237 ± 64	271 ± 41
D (nm)	298 ± 52	204 ± 51	390 ± 106	489 ± 100	507 ± 107	216 ± 78	639 ± 117	517 ± 153

Tableau III-5 Epaisseur e moyenne des α -Ni(OH)₂ synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C pour différentes concentrations en réactifs.

Ni (mol)	0,05		
X_{NH_3} (ml)	20	30	160
e (nm)	58 ± 13	101 ± 32	97 ± 36

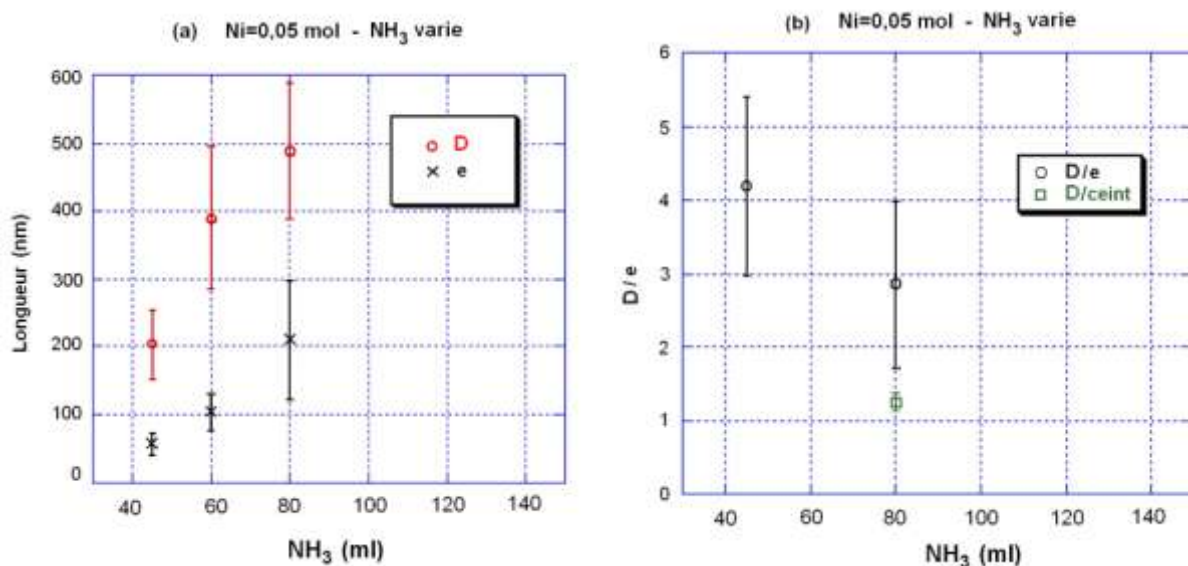


Figure III-30 Diamètres moyens D , épaisseurs moyennes e (a), et rapports diamètre sur épaisseur, et diamètre sur diamètre minimal noté *ceinture* (b) des β -Ni(OH)₂ synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C, pour Ni=0,05 mol fixe et $30 \text{ ml} \leq \text{NH}_3 \leq 120 \text{ ml}$.

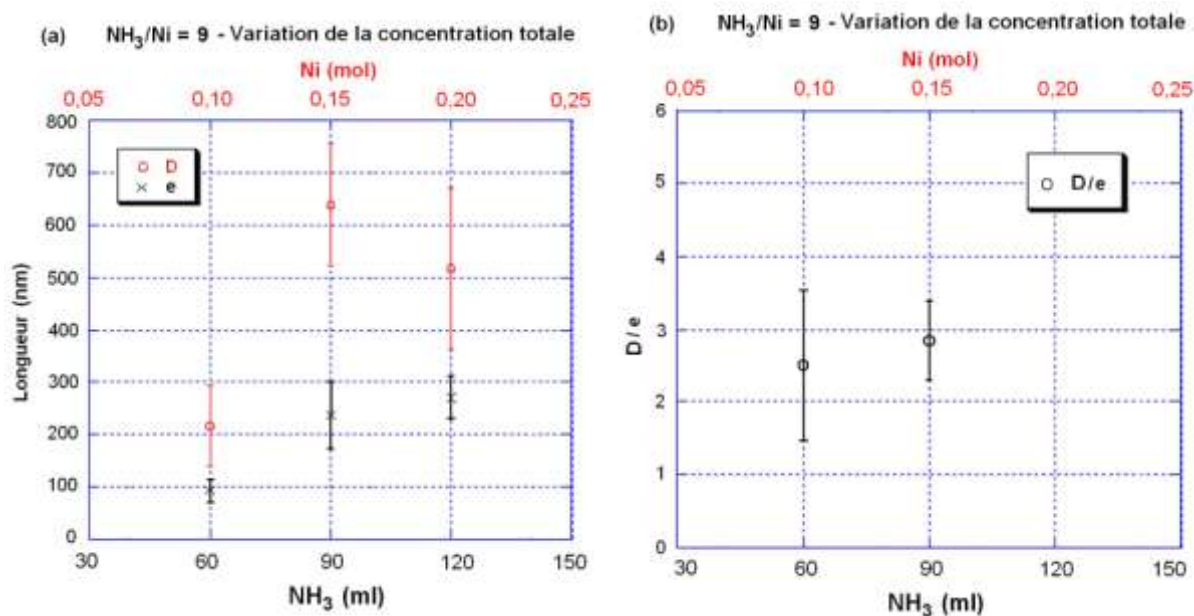


Figure III-31 Diamètres moyens D , épaisseurs moyennes e (a), et rapports diamètre sur épaisseur (b) des β -Ni(OH)₂ synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C, NH₃/Ni fixe et égal à 9 pour différentes concentrations totales.

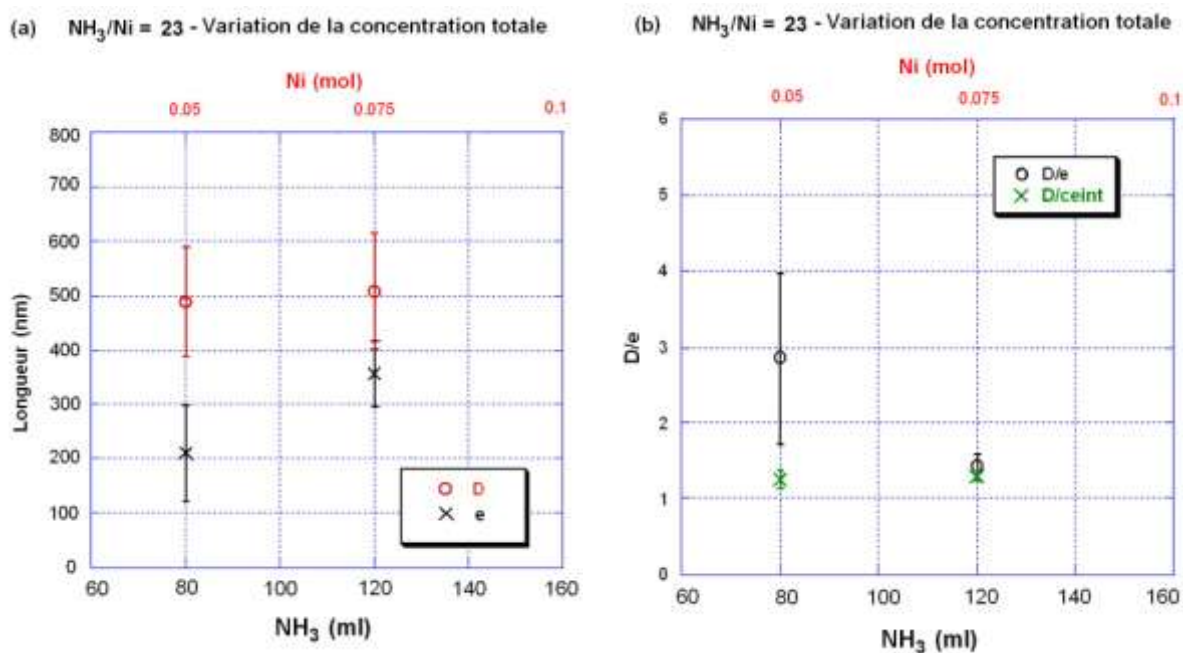


Figure III-32 Diamètres moyens D , épaisseurs moyennes e (a) et rapports diamètre sur épaisseur et diamètre sur ceinture (b) des $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C , NH_3/Ni fixe et égal à 23 pour différentes concentrations totales.

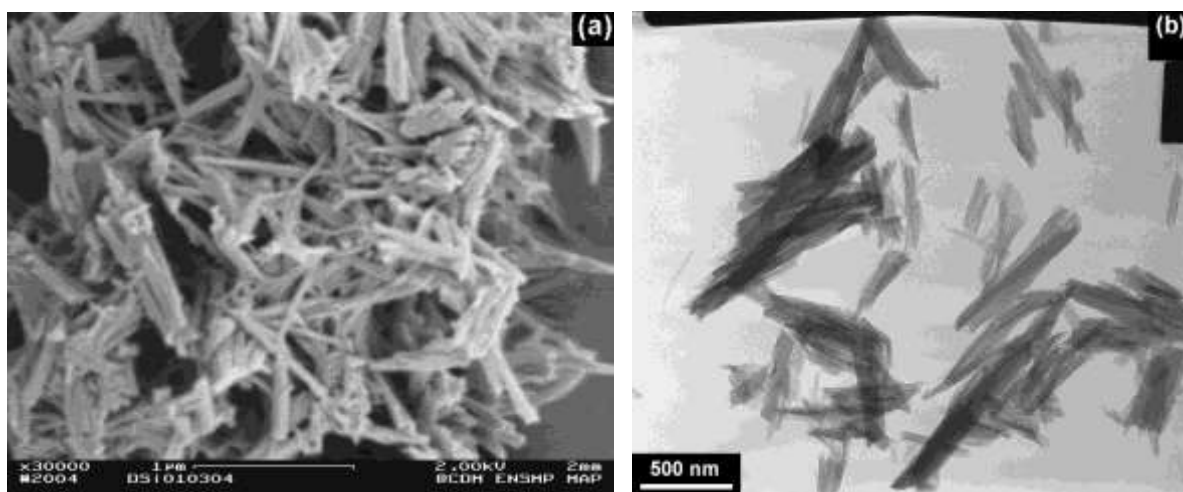


Figure III-33 MEB (a) et MET (b) d'hydroxyde de nickel α synthétisé par décomplexation d'ammoniac à (160 ml) 60°C à partir de didodécylsulfate de nickel Ni(DS)_2 (0,05 mol).

(3) Discussions

Une division en sous-unités est visible sur certains cylindres β -Ni(OH)₂ précipités dans les conditions (Ni=0,075 mol/X_{NH3}=120 ml), de même que l'alignement de plusieurs objets par mise en commun des bases circulaires (fig. III-34). Ces caractéristiques peuvent être expliquées par l'orientation multiéchelle suggérée dans le cas de la synthèse de référence à partir de Ni(DS)₂ (section C-3a3). Cependant, l'épaisseur des sous-unités est supérieure à la taille des cristallites selon l'axe \bar{c} (L_{001} =39 nm).

L'épaisseur des particules obtenues dans les conditions (Ni=0,05 mol/X_{NH3}=60 ml) est bien calibrée (\approx 100 nm) contrairement au diamètre. Les bases n'ont pas un contour aussi régulier que dans les autres cas et ont un aspect mosaïque d'après les observations par microscopie électronique en transmission (MET) (fig. III-35a et b). Cette disparité entre le diamètre et l'épaisseur est également remarquable en microscopie électronique à balayage (MEB) (fig. III-35c). Ces observations donnent à penser que l'hydroxyde a précipité en un lieu confiné, bidimensionnel et d'épaisseur variant peu autour de 100 nm. En effet, la synthèse en milieu confiné de particules de CdS permet un contrôle d'épaisseur par la forme du gabarit ou *template* (bicouche eau-octylamine) [27]. Mais dans ce cas, les plaquettes polycristallines de CdS ont également un diamètre bien calibré (\approx 100 nm), peut-être dû au confinement mais l'action du *template* sur cette dimension est moins claire. L'aspect morcelé des bases peut être l'empreinte laissée par un attachement orienté par les faces latérales de cylindres, suivi d'un lissage partiel du contour extérieur par mûrissement.

Il n'y a pas de corrélation entre les évolutions des tailles D et e des cylindres et celles des domaines cristallins L_{001} et L_{110} . Il semble y avoir un optimum, tant dans le rapport base/nickel que dans la concentration totale en réactifs, pour synthétiser des hydroxydes de nickel β sous forme de cylindres bien calibrés. Même si l'élévation des concentrations tend dans un premier temps à augmenter les tailles des particules, la forme régulière en cylindre et le haut degré d'organisation interne sont perdus au-delà de certaines valeurs. Soulignons également qu'en l'absence de la formation du solide violet durant l'ajout de la base (cas Ni=0,01 mol/X_{NH3}=6 ml), nous n'obtenons ni des empilements plus ou moins bien organisés, ni des bâtonnets caractéristiques d'une phase α .

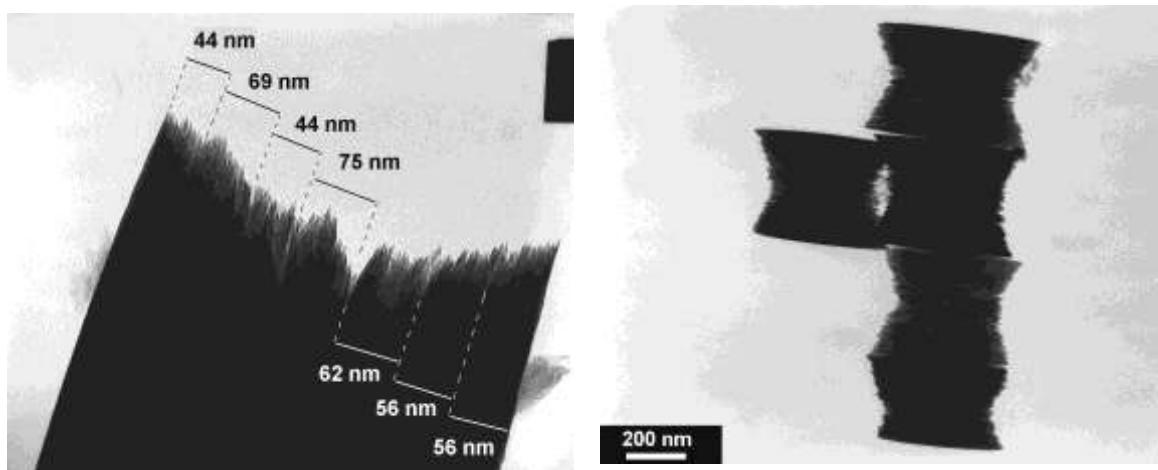


Figure III-34 Clichés MET de particules de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ précipité par décomplexation d'ammoniac à 60°C dans les conditions $\text{Ni}=0,075$ mol et $X_{\text{NH}_3}=120$ ml.

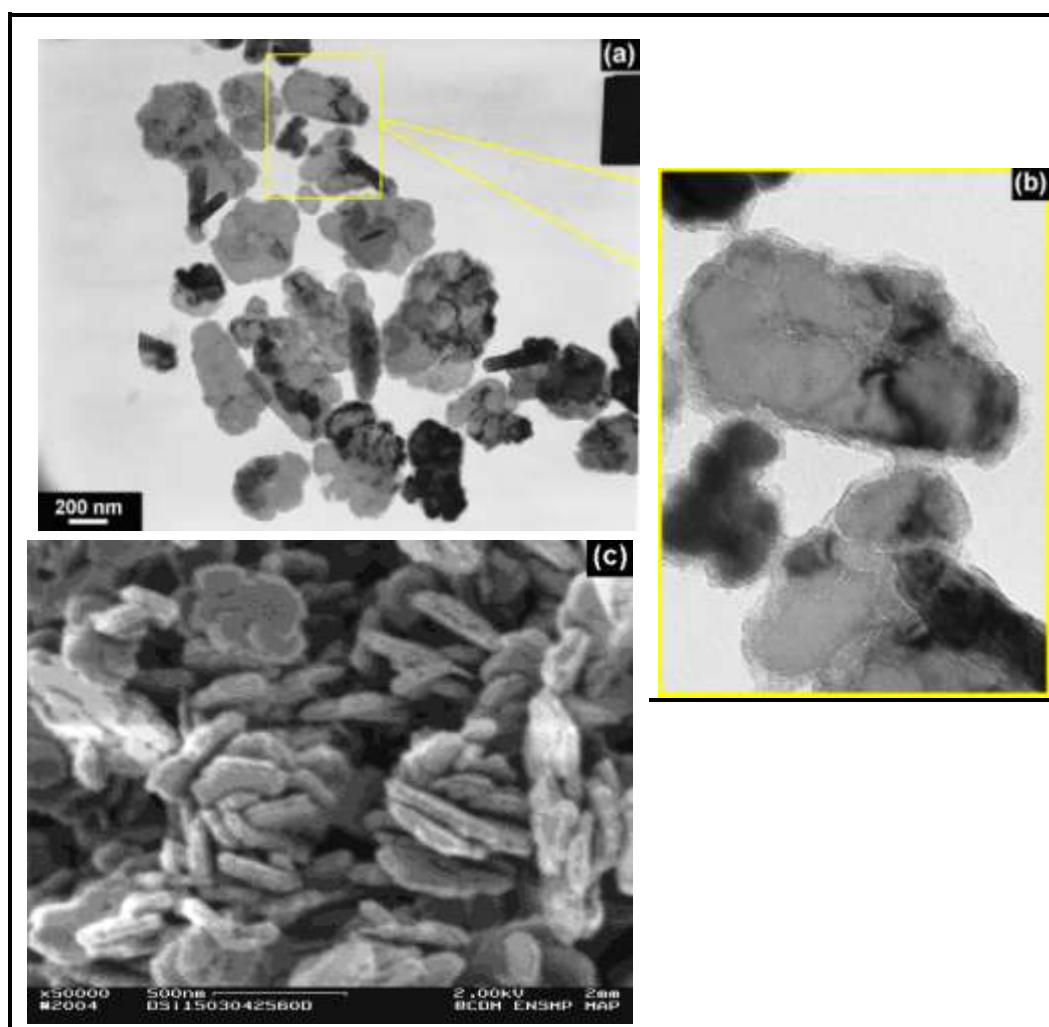


Figure III-35 Clichés MET (*a* et *b* zoom d'une zone de *a*) et MEB (*c*) de particules de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ précipité par décomplexation d'ammoniac à 60°C dans les conditions $\text{Ni}=0,05$ mol et $X_{\text{NH}_3}=60$ ml.

c) Effet de température

L'expérience de référence* a été reproduite pour une élévation de température (étape 2) dès la fin de l'ajout de l'ammoniaque, à 40°C et à 90°C. La synthèse à 40°C a duré 50 heures, car le milieu réactionnel était encore bleu (opaque) après 30 heures de réaction. Ces deux conditions de précipitation sont notées **25-40°C** et **25-90°C** dans la suite du texte. Deux autres synthèses ont été menées totalement (étapes 1 et 2) à 60°C et à 90°C. Elles sont référencées par **60°C** et **90°C**.

(1) Cristallinité

L'hydroxyde obtenu à **25-40°C** est une phase α , même si la durée de synthèse est particulièrement longue (fig. III-36). La présence de tensioactif (non interlamellaire) explique les pics supplémentaires observés dans la région $2\theta < 30^\circ$. Les phases β précipitées à **25-90°C**, **60°C** et **90°C** sont particulièrement bien cristallisées, ce qui est révélé par des pics de diffraction (*001*) et (*101*) de même intensité pour les produits **60°C** et **90°C** (fig. III-37). Les tailles de cristallites (formule de Scherrer) sont reportées tableau III-6. et sont similaires pour les phases β obtenues à **25-60°C**, **25-90°C**, **60°C** et **90°C** : les distances L_{001} et L_{110} font d'environ 50 nm et 40 nm respectivement et sont inversées par rapport au cas classique ($L_{001} < L_{110}$).

Tableau III-6 Taille des cristallites suivant [001] et [110] des hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation d'ammoniac à partir de Ni(DS)₂ pour différentes températures.

Ni (mol)	0,05				
X _{NH3} (ml)	80				
Température (°C)	25-40	25-60	25-90	60	90
L ₀₀₁ (nm)	7	51	49	52	49
L ₁₁₀ (nm)	9	39	40	38	38

* **étape 1** : ajout en 40 minutes de 80 ml de NH₄OH (30%, d=0,900) dilués dans 320 ml d'eau distillée à 600 ml d'eau distillée contenant $n_{Ni}=0,05$ mol placés en fond de réacteur ; **étape 2** : décomplexation par chauffage durant 23 h

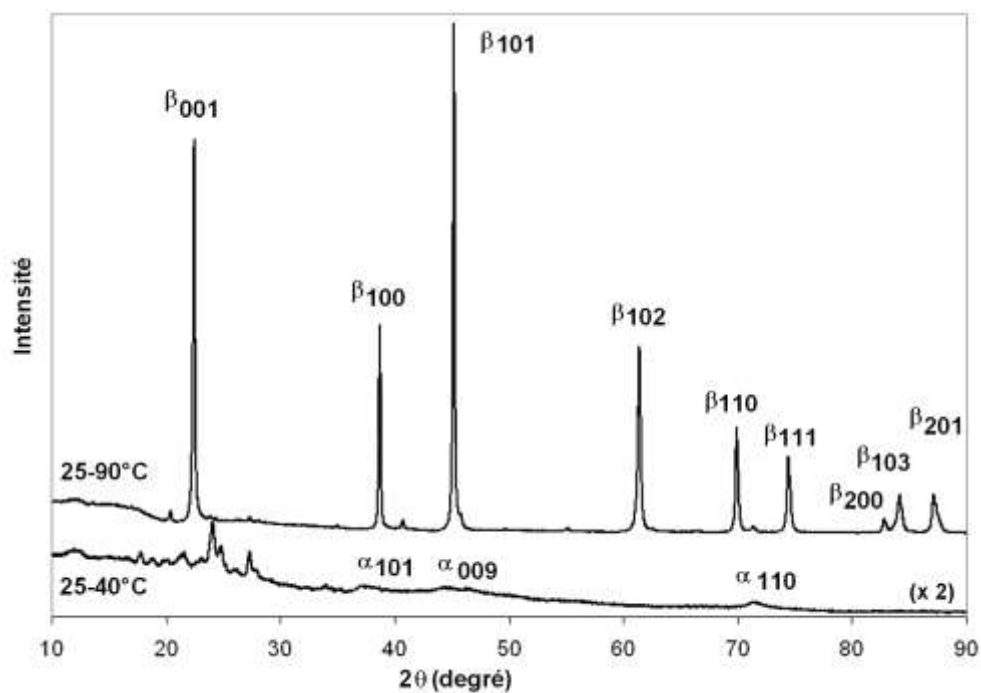


Figure III-36 DRX des hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation de l'ammoniaque pour deux températures d'étape 2 : 40°C et 90°C.

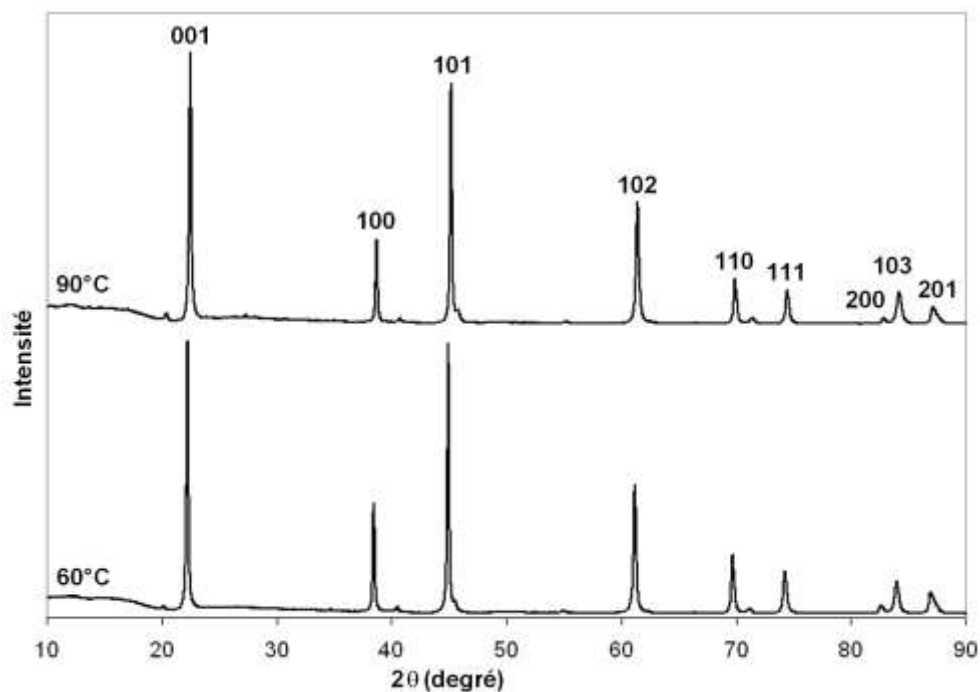


Figure III-37 DRX des hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation de l'ammoniaque pour deux températures de synthèse (étapes 1 et 2) : 60°C et 90°C.

(2) Morphologie

La phase α synthétisée à **25-40°C** est sous forme de films fins agglomérés, sans organisation bien définie ni de nanostructure régulière (fig. III-39), ce qui rappelle les phases α précipitées en présence d'ammoniac rapportées dans la littérature [17, 26, 28]. Cette morphologie est en revanche bien différente de celle en bâtonnet (100 nm \times 1 μ m) obtenue à partir de Ni(DS)₂ pour différentes concentrations en ammoniacque.*

Les phases β quant à elles sont semblables à celles obtenues précédemment (cylindres nanostructurés) (fig. III-39). Les particules **25-90°C** présentent un léger rétrécissement de diamètre à mi-hauteur et le rapport du diamètre de la base sur cette valeur minimale vaut 1,1. De plus, les bases sont légèrement facettées, décrivant un hexagone.† Lorsque l'ajout de la base est fait à 25°C, une température de décomplexation de 90°C engendre des cylindres aux tailles caractéristiques plus grandes et une dispersion en taille plus étroite qu'à 60 °C (fig. III-38). En revanche, diamètre et épaisseur diminuent selon la série **25-60°C > 60°C > 90°C**.

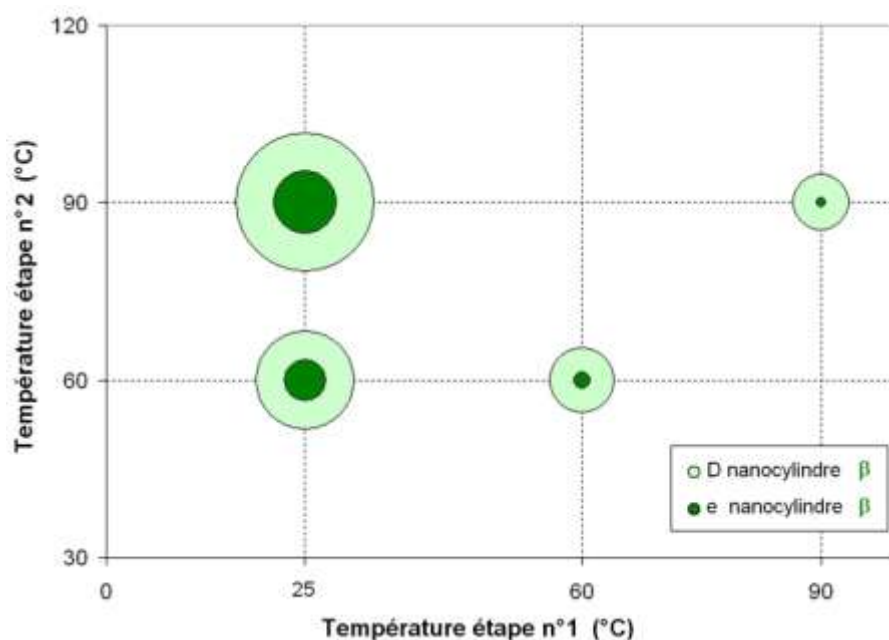


Figure III-38 Morphologie, diamètres moyens et épaisseurs moyennes d'hydroxydes de nickel β synthétisés par décomplexation thermique de l'ammoniac, pour différentes températures d'étapes 1 et 2.

* Voir figure III-33 et annexe F figure F-16.

† Voir également photos MET en annexe D.

Tableau III-7 Diamètre D et épaisseur e moyennes des β -Ni(OH)₂ synthétisés par décomplexation thermique d'ammoniac pour différentes températures de synthèse.

Température (°C) :	25-60	25-90	60	90
D (nm)	489 ± 100	682 ± 128	324 ± 82	281 ± 47
e (nm)	210 ± 88	318 ± 48	86 ± 16	60 ± 13

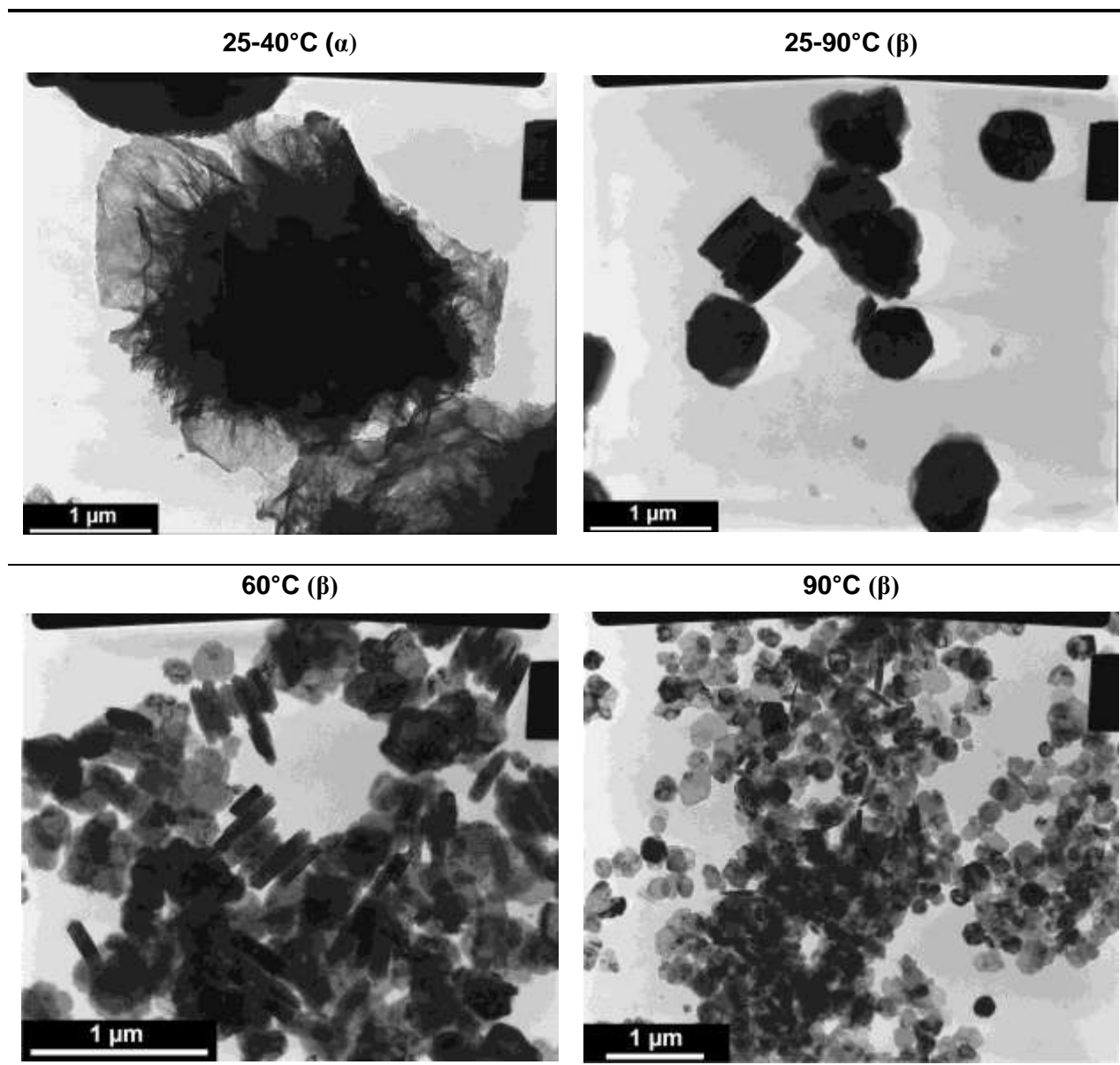


Figure III-39 Clichés MET d'hydroxyde de nickel synthétisés par décomplexation d'ammoniac, avec une étape 2 à 40 °C et 90°C (étape 1 à 25°C), et pour une température constante (étape 1 et 2) à 60°C et 90°C.

(3) Conclusion

Une température supérieure à 40°C est nécessaire pour obtenir une phase β . L'élévation de température produit deux effets opposés sur la taille des particules de β -Ni(OH)₂, selon qu'elle concerne l'étape 2 seule, ou toute la synthèse étape 1 incluse. L'augmentation de la température de l'étape 2, de 60°C à 90°C, engendre des objets plus larges et plus épais et diminue la largeur de la distribution des tailles. A l'inverse, l'augmentation de la température d'étape 1, de 25°C à 90°C, réduit le diamètre et l'épaisseur des particules. Il semble donc que la morphologie finale dépende de la vitesse d'élimination de l'ammoniac complexant (étape 2) ainsi que de la formation du composé violet intermédiaire (étape 1).

4. Discussions

L'emploi de Ni(DS)₂ conduit dans la plupart des cas à la formation d'un solide intermédiaire violet. Hebert [12] a étudié la formation et la stabilité des complexes nickelo-ammines, par addition de différentes quantités d'ammoniac sur de l'hydroxyde de nickel préalablement précipité (période d'équilibre de 7 jours). Il a observé la formation de cristaux mauves en surface de Ni(OH)₂, en fort excès d'ammoniac et pour des pH voisins de $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ (courbe en pointillé fig. III-40). Ces cristaux étant instables hors de la solution mère, il déduit des conditions de formation la composition $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ avec $\text{X}=\text{ClO}_4^-$ (sel de départ) ou HO^- . Il rapporte également une étude antérieure, menée par R. Pâris (1951 - 1955), sur des solutions ammoniacales d'hydroxydes de nickel en présence de 50 % d'éthanol. En refroidissant à -20°C une solution aquo-alcoolique saturée à température ambiante, il obtient des aiguilles mauves, instables hors de la solution d'équilibre et qui évoluent par perte d'ammoniac en un produit bleu, puis en hydroxyde de nickel. Pâris attribue la formule $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ à ce solide [9]. Les sels de nickelo-hexammine comme le dithionate $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{S}_2\text{O}_6$, le thiosulfate $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{S}_2\text{O}_3$, le tétrathionate $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{S}_4\text{O}_6$ et le β -naphtalène sulfonate $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SO}_6\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ sont sous forme de cristaux bleu-violet. Les nitrosulfates de naphtalène et de benzène sont des composés cristallins très peu solubles dans l'eau et dans les solvants organiques usuels. Le thiosulfate de nickelo-aquopentamine $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{S}_2\text{O}_3$ est sous forme de feuilles bleues [9]. Dans notre cas, le pH de la solution au moment où apparaît le composé violet est compris entre 10 et 11. A cet instant, le

rapport quantité de NH_3 introduit sur celle de nickel présent en solution est toujours supérieur à 6. Il doit donc s'agir d'un composé proche de ceux observés par Hebert et Pâris, mais contenant du tensioactif qui le stabilise puisqu'il peut être filtré et conservé dans un récipient fermé, au réfrigérateur, afin d'éviter l'évaporation de NH_3 .

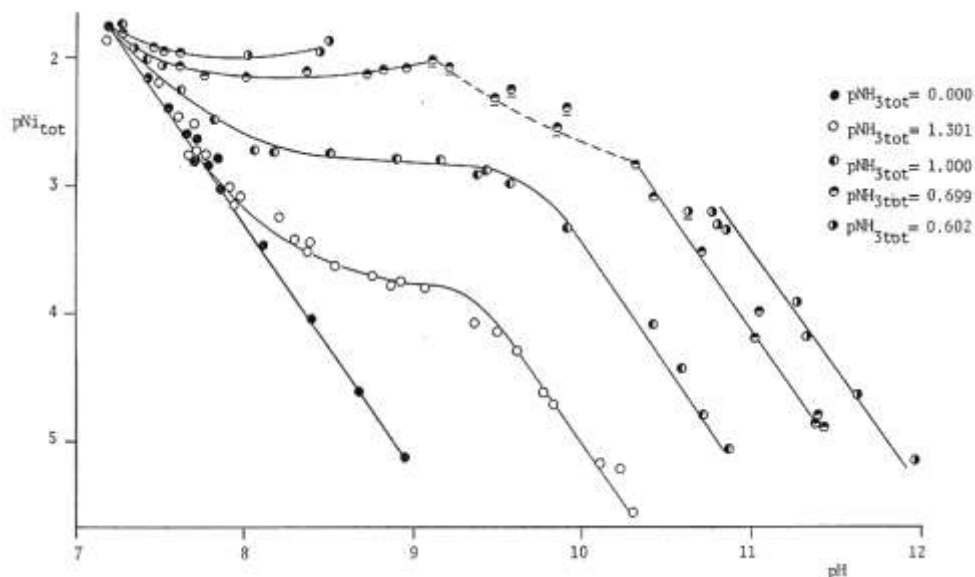


Figure III-40 Courbes de solubilité de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en fonction du pH et en présence de différents excès d'ammoniaque ; l'apparition de cristaux violets est matérialisée par les pointillés [12].

Nous pouvons supposer que la composition du solide violet diffère selon les concentrations en réactifs. Nous comparons ici des composés violets formés à 25°C à partir de 0,05 mol de nickel et en présence d'une quantité variable en ammoniaque : X_{NH_3} = 60 ml, 80 ml, 120 ml et 160 ml. Les résultats de l'analyse élémentaire* sont reportés dans le tableau III-8. La proportion de deux molécules de tensioactif pour un atome de nickel est à peu près respectée dans tous les cas ($\text{S}/\text{Ni} \approx 2$). La teneur en azote semble augmenter avec la quantité en base ajoutée, mais ces valeurs ne sont pas reproductibles et ne nous permettent pas d'établir la composition exacte de chaque composé, du type $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$ avec $n=4, 5$ ou 6. Nous remarquons que les spectres de diffraction des rayons X (DRX)[†] à 60 ml et 80 ml sont similaires (fig. X). Ceux à 120 ml et 160 ml diffèrent des deux premiers par l'augmentation ou la diminution de l'intensité de certains pics, phénomène particulièrement marqué à 160 ml. Les conditions 60 ml et 80 ml conduisent à des cylindres nanostructurés β , celle à 120 ml

* Effectuées par le Service Central d'Analyse, CNRS (Vernaison).

[†] L'acquisition est plus rapide que pour les hydroxydes (vitesse de $0,2860^\circ.\text{s}^{-1}$ au lieu de $0,0286^\circ.\text{s}^{-1}$), car le composé peut évoluer sous le faisceau en raison de l'évaporation d'ammoniaque, entraînant un changement de couleur (vers le bleu).

aboutit à une phase β informe même si un aspect d'empilement subsiste et des bâtonnets α sont obtenus avec 160 ml (fig. III-41). Cela conforte l'idée selon laquelle la structure du solide intermédiaire dépend des conditions de formation, ce qui a une incidence sur la nature cristallographique et la morphologie de l'hydroxyde synthétisé. En revanche, les spectres IR (fig. III-42) des quatre produits sont identiques.*

Tableau III-8 Nombres d'atome de soufre S, d'azote N et de carbone C relatifs à un atome de nickel Ni, déduits des analyses élémentaires (Service Central d'Analyse CNRS) de composés violets obtenus pour Ni=0,05 mol et différentes quantités en ammoniac : X_{NH3}= 60 ml, 80 ml, 120 ml, 160 ml.

X _{NH3} (ml) :	n relatif (par rapport à Ni)			
	60	80	120	160
Ni	1	1	1	1
S	2,2	2,4	2,0	2,1
N	8,8	4,2	8,3	5,8
C	25			

Ce composé intermédiaire violet paraît indispensable à la précipitation de cylindres (phase β) ou de bâtonnets micrométriques (phase α) puisque aucune de ces morphologies n'est obtenue dans le cas (Ni=0,01 mol/ X_{NH3}=6 ml) où ce solide violet n'est pas formé. Non seulement les conditions de sa formation (étape 1 : ajout de la base), mais également celles de sa transformation (étape 2 : décomplexation thermique) semblent contrôler les caractéristiques des hydroxydes de nickel.

Par exemple, une phase α est synthétisée pour la plus faible proportion en ammoniac (0,05 mol/ X_{NH3}=20 ml, $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{Ni}}=5,8$) et la plus élevée (0,05 mol/ 160 ml, $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{Ni}}=47$). Le premier cas peut s'expliquer par un déficit en hydroxyle, puisqu'en augmentant la quantité en base ajoutée de 20 ml à 45 ml la phase β (traces) apparaît, puis devient la seule phase précipitée pour 45 ml \leq X_{NH3} \leq 120 ml. Dans le deuxième cas, une partie de l'ammoniac complexe le nickel (solide violet). L'ammoniac qui est en excès se retrouve dans le surnageant et est éliminé probablement en premier lors du chauffage. Dans le cas (0,05 mol/ 160 ml), la

* L'attribution des bandes d'absorption IR est détaillée en annexe C- Spectroscopie Infrarouge, section 3c.

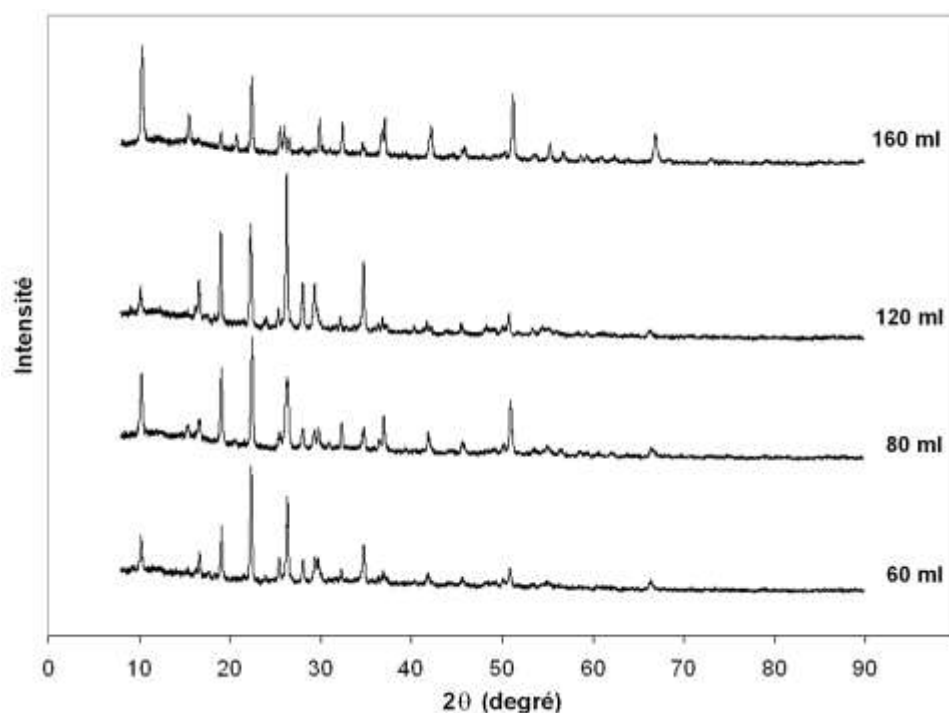


Figure III-41 Spectres DRX de composés violets obtenus à 25°C à partir de Ni=0,05mol pour différentes quantités en ammoniaque : X_{NH_3} =60 ml, 80 ml, 120 ml et 160 ml.

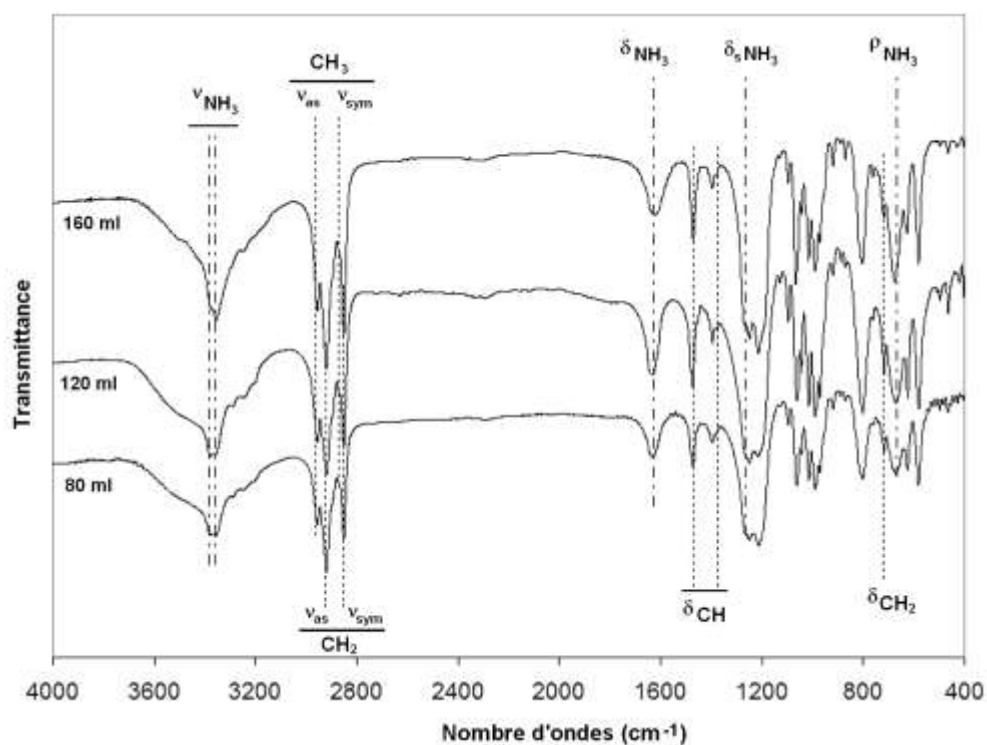


Figure III-42 Spectres IR de composés violets obtenus à 25°C à partir de Ni=0,05mol pour différentes quantités en ammoniaque : X_{NH_3} =60 ml, 80 ml, 120 ml et 160 ml.

quantité en ammoniac dans le surnageant est plus importante, ce qui “retarde” la décomplexation du composé violet qui aurait le temps d’évoluer, à teneur en ammoniac constante, induisant l’obtention d’une phase α . Cette hypothèse est également étayée par l’observation suivante : dans les conditions (0,05 mol/ 80 ml, $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{Ni}}=23$), une étape 1 à 25°C allant jusqu’à 5 heures mène à une phase β , alors qu’une phase α est obtenue pour une étape 1 beaucoup plus longue (143 h). Ce qui signifie que le composé violet évolue également à température ambiante.

Nous pouvons d’autre part considérer les effets antagonistes de la température de l’étape 1 et de l’étape 2. Une augmentation de la température de la formation du produit violet (de 25°C à 90°C) réduit les diamètres et les épaisseurs des cylindres β (fig. III-38). Dans la synthèse à 90°C, nous n’obtenons pas un solide intermédiaire de même couleur qu’à 25°C ou 60°C, mais bleu clair, sûrement en raison d’une quantité plus faible en NH_3 incorporé. En revanche, en partant *a priori* du même solide intermédiaire (même concentration en réactifs, étape 1 à 25°C), l’élévation de 60°C à 90°C de la température d’élimination de l’ammoniac tend à augmenter la taille des objets (fig. III-38). Un composé violet synthétisé dans les mêmes conditions ($n_{\text{Ni}}=0,05$ mol, $X_{\text{NH}_3}=80$ ml, 25°C) est filtré, redispersé dans de l’eau distillée puis l’étape 2 de synthèse procède classiquement (60°C). Dans ce cas, l’apparition d’hydroxyde de nickel est accélérée (visible dès 30 min à 60°C) ce qui tend à prouver que l’ammoniac contenu dans le solide violet est en équilibre avec la solution et que l’élimination de l’ammoniac est principalement à l’origine de la transformation du composé violet. L’hydroxyde synthétisé est une phase β présentant des tailles de cristallites de $L_{001}=15$ nm et $L_{110}=26$ nm, non inversées par rapport au cas classique. Nous retrouvons une structure en empilement, mais moins régulière et moins compacte en comparaison des cylindres β obtenus dans les mêmes conditions de synthèse et sans modification de la solution mère du composé violet (fig. III-43). Ainsi, la vitesse de transformation de cet intermédiaire a une influence sur la cristallinité et sur la morphologie de l’hydroxyde précipité.

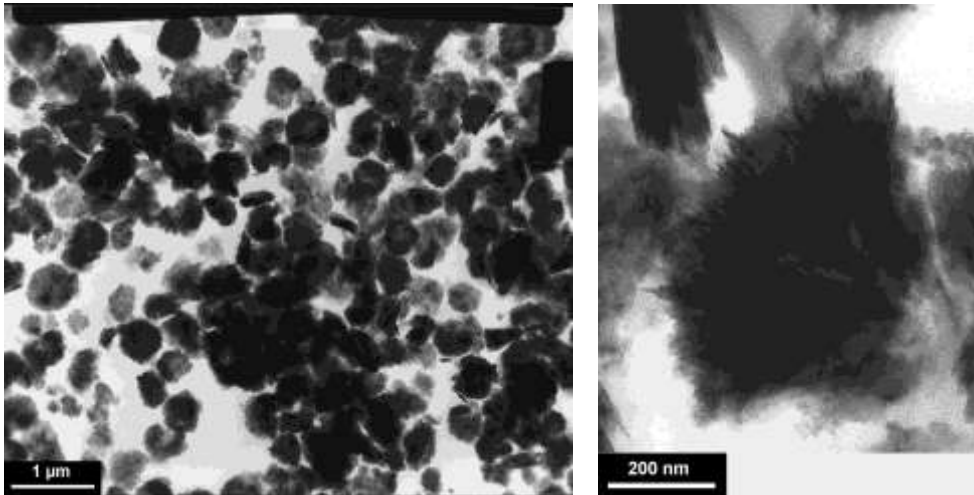
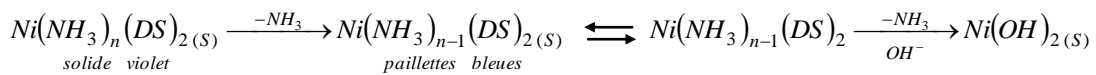


Figure III-43 Clichés MEB d'hydroxyde de nickel β synthétisé par décomplexation thermique (60°C) de l'ammoniac après redispersion du solide intermédiaire violet dans de l'eau distillée.

Soulignons que ce composé violet n'est pas transformé directement en hydroxyde de nickel (vert), mais que de fines paillettes bleues moins denses que le solide violet précèdent l'obtention du produit final. Pâris décrit la même évolution dans la transformation hors solution mère d'aiguilles mauves, de composition supposée $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, en hydroxyde de nickel [12]. De plus, la couleur violette est souvent caractéristique de composés hexammines et les complexes penta ou tétrammines sont en général bleus. Le scénario suivant nous paraît le plus probable. Le solide intermédiaire violet $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n(\text{DS})_2$ ($n=6$ ou 5 et $\text{DS}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$), très peu soluble à 25°C , semble jouer le rôle de réservoir de nickel. L'élimination progressive de NH_3 , dans la solution déplace l'équilibre de complexation et le composé violet doit perdre des ligands. Il se décomplexe en $\text{Ni}(\text{NH}_3)_{(n-1)}(\text{DS})_2$ plus soluble (paillettes bleues) où le tensioactif est progressivement substitué par des groupes hydroxyles $\text{Ni}(\text{NH}_3)_{(n-1)}(\text{DS})_{2-x}(\text{OH})_x$. L'élimination de NH_3 doit se faire simultanément puisque d'après Hebert [12] les complexes mixtes de type $\text{Ni}(\text{OH})_m(\text{NH}_3)_n^{2-m}$ sont quasi inexistantes et que l'on ne reforme pas de $\text{Ni}(\text{DS})_2$ en solution. Finalement, après décomplexation et substitution complètes, on obtient l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$.



La synergie Ni(II)/dodécylsulfate/ NH_3 semble particulière à ce système. Deux autres tests ont été menés en remplaçant le dodécylsulfate de sodium (SDS) par de l'octylsulfate (SOS) et du dodecylbenzenesulfonate de sodium (DBS). Dans les deux cas, nous n'avons pas pu

fonctionnaliser le tensioactif en suivant la procédure utilisée pour Ni(DS)₂. Les synthèses ont alors été réalisées en dissolvant le tensioactif (0,1 mol) et du nitrate de nickel (0,05 mol) en fond de cuve (600 ml). En présence de SDS, le solide intermédiaire violet est formé et nous obtenons des cylindres, mais l'échantillon est moins homogène que celui obtenu à partir du tensioactif fonctionnalisé Ni(DS)₂. En revanche, le solide violet n'apparaît pas avec les deux autres tensioactifs. A partir de SOS, nous obtenons une phase β ($L_{001}=16$ nm et $L_{110}=24$ nm) sous la forme de larges plaques assez épaisses (~600 nm×100 nm) mais n'avons plus de nanostructure régulière en cylindres (fig. III-44a). En présence de DBS, les particules, de phase α , sont plus lâches et informes (fig. III-44b).

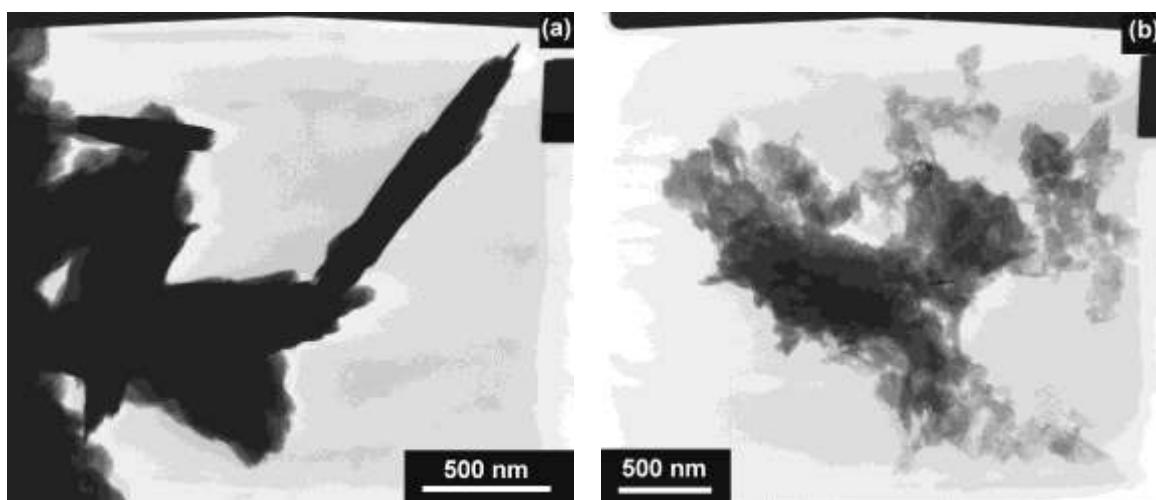


Figure III-44 Cliché MEB d'hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation thermique d'ammoniac (60°C) à partir de nitrate de nickel (0,05 mol) et d'octylsulfate de sodium (0,10 mol) (a) ou de dodécylbenzènesulfonate de sodium SDBS (0,10 mol) (b).

5. Conclusions

La synthèse par décomplexation thermique de l'ammoniac permet la précipitation d'hydroxydes de nickel α ou β homogènes en taille et en forme, quel que soit le sel de départ. Les phases β sont particulièrement bien cristallisées et contiennent peu de défauts.

La morphologie des particules β -Ni(OH)₂ synthétisées à partir des sels classiques (nitrate et sulfate) est contrôlée par l'hydrodynamique du système, puisque leur diamètre est du même ordre de grandeur que la microéchelle de Kolmogorov,^{*} c'est-à-dire des petits paquets de fluide (ou tourbillons) dus à la turbulence créée par l'agitation.

Les synthèses faisant intervenir le tensioactif fonctionnalisé nickel Ni(DS)₂ sont beaucoup plus complexes (formation d'intermédiaires solides) et conduisent à des morphologies originales pour l'hydroxyde de nickel : cylindres nanométriques (phase β) et bâtonnets micrométriques (phase α). La taille finale des particules n'est plus gouvernée par l'hydrodynamique, mais les diamètres des cylindres β , variant entre 200 nm et 700 nm, sont comparables à ceux des plaquettes fines généralement précipitées pour une phase β .[†] Même s'il n'y a pas de corrélation entre la variation des grandeurs caractéristiques des cylindres β -Ni(OH)₂ et celles des domaines cristallins (déduits des DRX), la croissance des cristallites selon l'axe \bar{c} est nettement favorisée. En effet, la taille des cristallites selon \bar{c} (L_{001}) devient supérieure à celle perpendiculaire à cet axe (L_{110}), alors que la tendance naturelle de l'hydroxyde de nickel est une croissance 2D selon les feuillettes Ni(OH)₂ ($L_{001} < L_{110}$). Ceci peut être mis en parallèle avec l'obtention de cylindres "épais" et d'un alignement favorisé selon l'axe \bar{c} observé à différentes échelles, par rapport aux plaquettes 2D "classiques". La nature et la morphologie du polymorphe synthétisé semblent contrôlées par la température de décomplexation de l'ammoniac, par la proportion de NH₃ par rapport au nickel et par la concentration totale en réactifs. Ces paramètres de synthèse influent sur la composition du solide intermédiaire violet, de formule supposée $Ni(NH_3)_n(DS)_2$ ($n=5/6$), peu soluble à 25°C, ainsi que sur sa décomplexation en paillettes bleues ($n=5/4$) plus solubles où le tensioactif est substitué par des OH pour donner finalement l'hydroxyde de nickel.

* Voir annexe D- Hydrodynamique du réacteur.

† Voir chapitre I- Introduction, section B-2.

D. Synthèses d'hydroxydes de cobalt et d'hydroxydes de nickel dopés au cobalt

Le cobalt ($\text{Co}^{27} : [\text{Ar}]3d^74s^2$) précède le nickel dans la classification périodique et forme également dans l'eau un complexe hexacoordiné $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. De même, il existe deux phases cristallines α et β de l'hydroxyde de cobalt(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$, dont les caractéristiques sont très proches de celles du nickel [29, 30]. La phase β , de couleur rose, est de type brucite avec les paramètres de maille $a=b=3,183 \text{ \AA}$ et $c=4,652 \text{ \AA}$ (JCPDS 30-0443). L'hydroxyde de cobalt(II) α , de couleur bleue, est turbostratique. Contrairement à $\text{Ni}(\text{OH})_2$, l'hydroxyde de cobalt(II) est facilement oxydable à l'air en oxyhydroxyde de cobalt CoOOH , ce qui s'accompagne d'un changement de couleur (brun pour une phase β ou vert pour une phase α) [31, 32]. Cette oxydation peut être évitée par synthèse sous atmosphère inerte (azote, argon) ou par ajout d'un additif organique (acide citrique, fructose, lactose) [33].

L'hydroxyde et l'oxyde de cobalt sont employés comme pigments dans les peintures. L'oxyde est également utilisé dans la mise en forme des électrodes de batteries alcalines en tant que conducteur électronique. De plus, l'insertion du cobalt comme dopant dans la structure de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ stabilise la phase α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (l'insertion de Co^{3+} empêche la transformation en phase β en milieu alcalin KOH) [31, 32]. Elle améliore également son comportement électrochimique, pour un taux de substitution par rapport à Ni compris entre 10 % et 20% [34-36].*

Dans un premier temps, nous présentons la synthèse d'hydroxyde de cobalt à partir de nitrate de cobalt(II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, que nous comparons ensuite à l'emploi de tensioactif fonctionnalisé cobalt $\text{Co}(\text{DS})_2$. Dans un second temps, nous étudions la substitution du nickel par le cobalt pour différentes proportions, toujours à partir de tensioactifs fonctionnalisés nickel(II) et cobalt(II).

* Voir le chapitre IV- Application Electrochimique.

1. Hydroxyde de cobalt à partir de nitrate de cobalt

Les conditions expérimentales sont identiques à celles des synthèses d'hydroxyde de nickel à partir de nitrate et de sulfate de nickel,* avec un courant d'azote dans le but d'éviter l'oxydation des précipités. Lors de l'étape d'ajout d'ammoniac à 25°C, un premier précipité bleu est formé (phase α), puis le milieu réactionnel est à nouveau limpide, tout le cobalt étant sous la forme du complexe $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ de couleur orange. Après décomplexation thermique de l'ammoniac (60°C) et filtration sur verre fritté, un précipité brun est obtenu.

a) Cristallinité

La diffraction RX correspond à une phase β bien cristallisée (fig. III-45). Les pics supplémentaires, marqués d'un astérisque, correspondent à un hydroxynitrate de cobalt $\text{Co}_5(\text{O}_{9,48}\text{H}_{8,52})\text{NO}_3$ (JCPDS 46-605). Ce dernier est de structure hexagonale, avec les paramètres de maille $a=b=3,09 \text{ \AA}$ et $c=23,01 \text{ \AA}$. La taille des cristallites de $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ selon les directions $[001]$ et $[110]$, déduites en appliquant la formule de Scherrer, sont de 46 nm et 31 nm respectivement. L'insertion d'anions, en milieu concentré en nitrates, a déjà été observée dans la synthèse de $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ [37]. Comme dans le cas des $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ présentant les plus larges domaines cristallins, ces longueurs vérifient : $L_{001} > L_{110}$.

En spectroscopie IR (fig. III-46), les bandes correspondant à une phase $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ sont bien identifiées (3630 cm^{-1} , 505 cm^{-1} et 440 cm^{-1}) ainsi que celle de l'eau (1630 cm^{-1}), celles assez faibles d'ions nitrates libres (1370 cm^{-1} et 1065 cm^{-1}) de l'hydroxynitrate de cobalt et d'ions nitrates en interaction avec le potassium résultant du pastillage de la poudre dans une matrice KBr (1385 cm^{-1}).

* **étape 1** : ajout à 25°C en 40 minutes de 80 ml de NH_4OH (30%, $d=0,900$) dilués dans 320 ml d'eau distillée, à 600 ml d'eau distillée contenant $n_{\text{Co(II)}}=0,05 \text{ mol}$ placés en fond de réacteur ; **étape 2** : décomplexation par chauffage à 60°C durant 23 h.

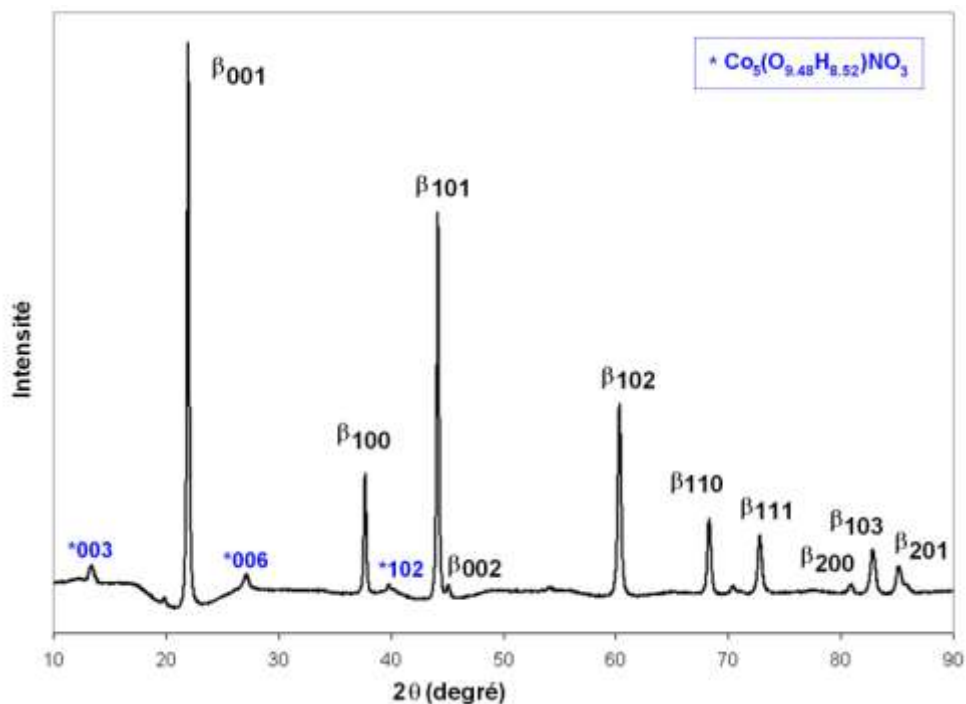


Figure III-45 DRX d'hydroxyde de cobalt β synthétisé à partir de nitrate de cobalt par décomplexation de l'ammoniaque à 60°C.

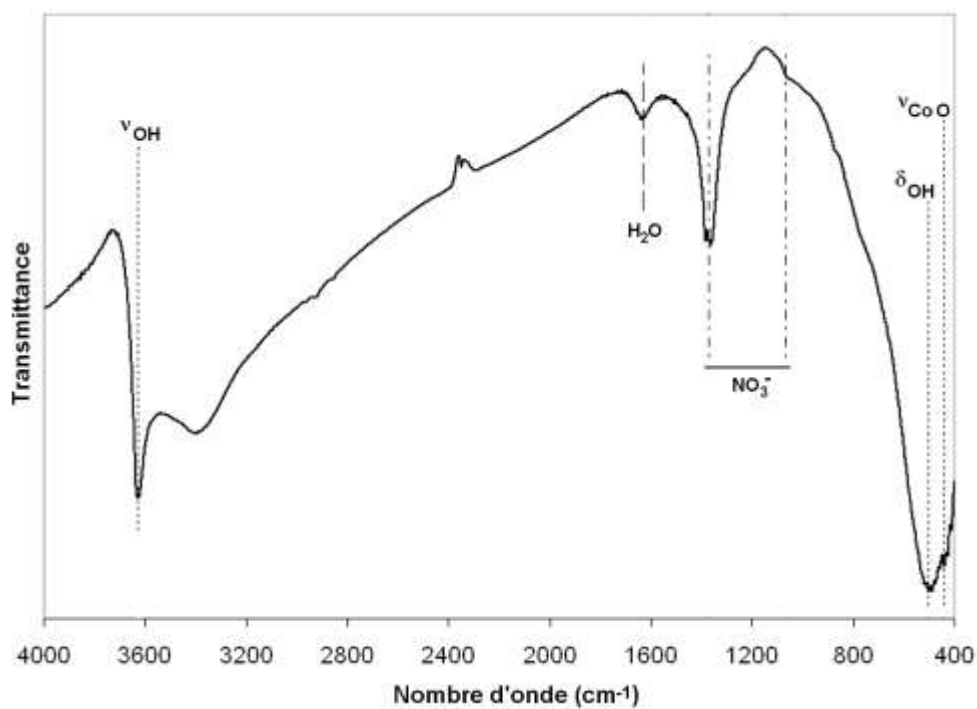


Figure III-46 Spectre IR d'hydroxyde de cobalt β synthétisé à partir de nitrate de cobalt par décomplexation de l'ammoniaque à 60°C.

b) Morphologie

Une seconde synthèse a été réalisée pour une étape 2 de 3 heures. L'hydroxyde de cobalt β présente les mêmes caractéristiques (DRX et IR) que celui obtenu après 23 heures. Dès 3 heures, les particules ont atteint leur taille finale ($\approx 5 \mu\text{m}$) (fig. III-47). Elles sont constituées de plaques de 50 nm à 70 nm d'épaisseur et interconnectées, formant un quadrillage régulier en carré ou en losange.* De plus, on distingue en surface des grains, de 20 à 30 nm de diamètre, qui après 23 heures de réaction recouvrent intégralement la surface des particules. Ce mûrissement, sûrement par dissolution-recristallisation en surface, donne l'illusion de densité pour les particules obtenues à 23 h, alors qu'elles sont creuses. C'est un phénomène fréquemment rencontré dans la synthèse de sphères microniques de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ou $\text{Co}(\text{OH})_2$.

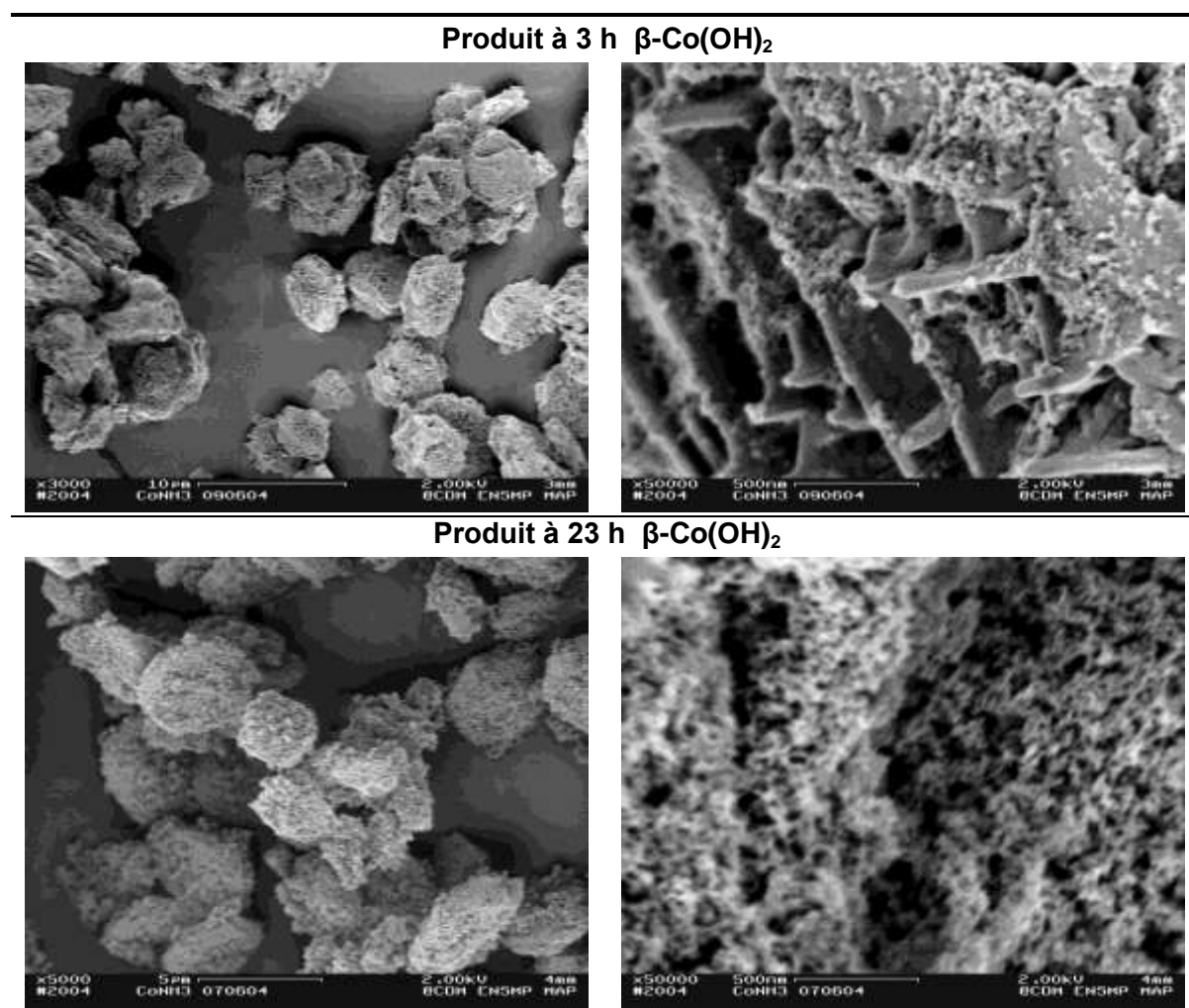


Figure III-47 MEB d'hydroxydes de cobalt synthétisés par décomplexation d'ammoniaque à 60°C à partir de nitrate de cobalt : après une étape 2 de 1 heure et après 23 heures de réaction.

* Voir photos MEB placées en annexe F.

2. Hydroxyde de cobalt à partir de didodécylsulfate de cobalt $\text{Co}(\text{DS})_2$

Le tensioactif didodécylsulfate de cobalt $\text{Co}(\text{DS})_2$, de couleur rose, est préparé de la même manière que le didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$.^{*} La procédure de synthèse de l'hydroxyde est identique à celle utilisant le nitrate de cobalt et sous courant d'azote. Deux synthèses sont réalisées, pour une étape 2 de 23 h et de 1 h. Lors de l'ajout de la base à 25°C, apparaît en premier un précipité bleu (phase α) qui devient vert, puis gris-mauve sans qu'il y ait complète dissolution du précipité bleu, contrairement au cas nitrate. En fin de seconde étape (60°C) le solide est vert.

a) Cristallinité

Les spectres DRX des produits finaux (23 h et 1 h) sont reproduits figure III-48. Il s'agit dans les deux cas d'une phase α comportant des couches de tensioactifs interlamellaires. La longueur L_{110} calculée en appliquant la formule de Scherrer est de 9 Å. Pour le produit (1 h), les pics situés dans l'intervalle $10^\circ < 2\theta < 35^\circ$ correspondent à une monocouche de tensioactifs "tête-bêche", située entre les feuillettes d'hydroxyde α distants de $d=26,3$ Å.[†] Une telle auto-organisation de dodécylsulfate interlamellaire a déjà été observée dans la littérature pour des hydroxydes doubles lamellaires ($d=26,3$ Å)[‡] ainsi que pour les hydroxydes de nickel α que nous avons synthétisés à partir de $\text{Ni}(\text{DS})_2$ et en présence de soude NaOH, à 25°C $8 \leq \text{pH} \leq 8,5$ d'une part et à 60°C $8 \leq \text{pH} \leq 9,5$ d'autre part.[§] Le produit (23 h) présente, quant à lui, deux sortes de DS interlamellaires de distances respectives $d=27,0$ Å (carrés rouges dans le figure III-48) et $d=30,1$ Å (cercles bleus). La présence du tensioactif rend le précipité hydrophobe, contrairement à celui précipité à partir de nitrate de cobalt. Les spectres IR des deux produits (fig. III-49) correspondent bien à une phase α turbostratique et confirment la présence de molécules de tensioactif (DS).

L'intercalation est partielle dans les hydroxydes de nickel, mais ici elle est facilitée par la présence de cations trivalents Co^{3+} (précipité de couleur brune) qui confèrent aux feuillettes une charge positive. On notera que l'oxydation en Co^{3+} est beaucoup plus facile dans les systèmes

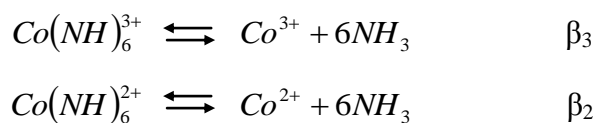
* Voir chapitre I- Introduction, section B-5c.

† Calculée en faisant la moyenne $1/(n-2)(3d_{009} + 4d_{0012} + \dots + nd_{003n})$.

‡ Voir chapitre I- Introduction, section B4.

§ Voir chapitre II- Système Base Forte, sections C-3 et D-2a

fortement complexés par l'ammoniac. En effet, la complexation abaisse le potentiel redox : $E^0(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+})=0,1 \text{ V} < E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})=1,77 \text{ V}$ [38] et le complexe Co(III) est plus stable que le complexe Co(II). Comparons pour cela les deux équilibres :



Ces deux équilibres existent toujours et les deux couples redox ont, à l'équilibre, le même potentiel et mettent en jeu le même nombre d'électron. En appliquant la loi de Nernst nous obtenons : $\log(\beta_2/\beta_3) = (E^0 - E^{0'})/0,06$ soit $\beta_3 = 10^{-29,3} \beta_2$, ce qui signifie que le complexe $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ est beaucoup plus stable que $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

La chimie d'intercalation a connu un essor remarquable depuis les travaux de Gamble *et al.* dans les années 1970, mettant en lumière l'augmentation de la température critique du supraconducteur 2H-TaS₂ par intercalation d'amines [39, 40]. Elle est à la base de nouveaux matériaux, les matériaux hybrides lamellaires (MHL), à l'interface chimie du solide et chimie moléculaire. L'ossature est constituée de feuillets inorganiques, neutres ou chargés, séparés par des espèces organiques. De manière générale, les composés hybrides à espèces moléculaires intercalées sont caractérisés par l'existence de faibles interactions entre les deux réseaux (type Van der Waals, liaisons hydrogène, électrostatique). En revanche, lorsque les espèces organique et inorganique sont liées de manière covalente, une synergie des propriétés des deux réseaux est possible. L'utilisation de molécules bifonctionnelles permet d'établir une véritable connexion entre les feuillets. Ainsi, des MHL ferromagnétiques ont été synthétisés par échange anionique (1 jour à température ambiante) à partir de sels basiques $\text{M}_2(\text{OH})_3(\text{X}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$, avec $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ et $\text{X}=\text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$ [39-44]. La nature de l'anion de grande taille inséré (longueur de chaîne aliphatique, liaisons saturées et insaturées) et la distance inter-planaire des couches inorganiques résultante permettent de moduler les propriétés magnétiques des MHL. A la différence des feuillets d'hydroxyde $\text{M}(\text{OH})_2$ type brucite, les cations métalliques sont hexacoordinés, soit à 4 oxygènes des groupes $(\text{OH})^-$ équatoriaux et 2 oxygènes provenant des ions nitrates $(\text{NO}_3)^-$, soit à 5 $(\text{OH})^-$ et 1 $(\text{NO}_3)^-$ en position axiale [39, 41, 42]. A notre connaissance, l'intercalation de tensioactif entre des feuillets d'hydroxydes type brucite ne fait l'objet d'aucune étude citée dans la littérature.

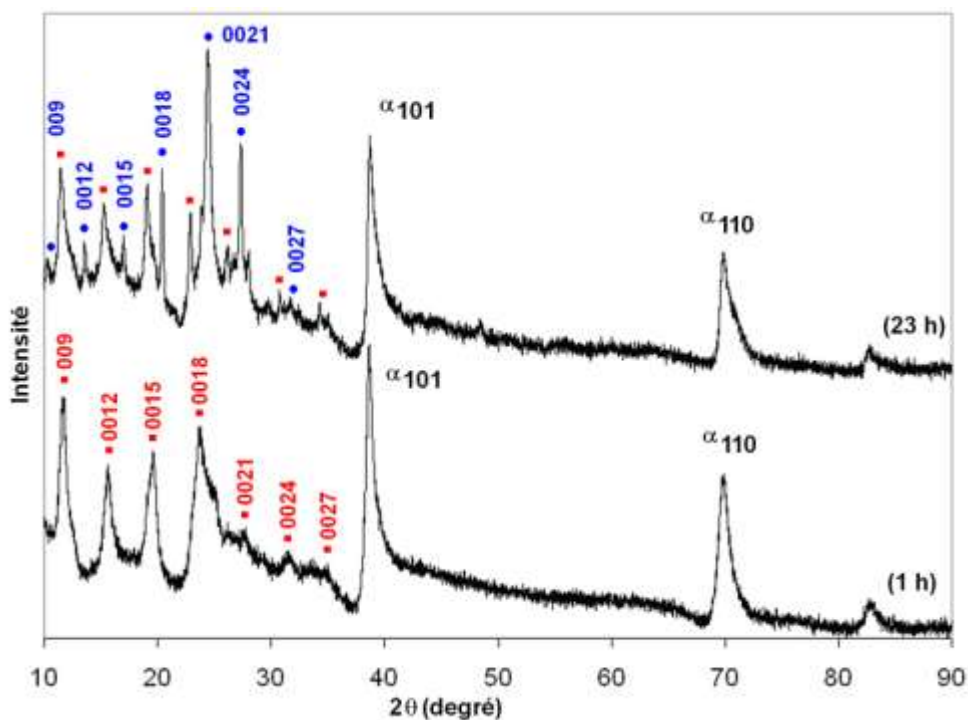


Figure III-48 DRX d'hydroxydes de cobalt α , avec du tensioactif interlamellaire (■ $d=26,3$ Å, et ● $d=27,0$ Å), synthétisés à partir de didodécylsulfate de cobalt $\text{Co}(\text{DS})_2$ par décomplexation de l'ammoniaque: après une étape 2 à 60°C d'une heure (1h) et de 23 heures (23h).

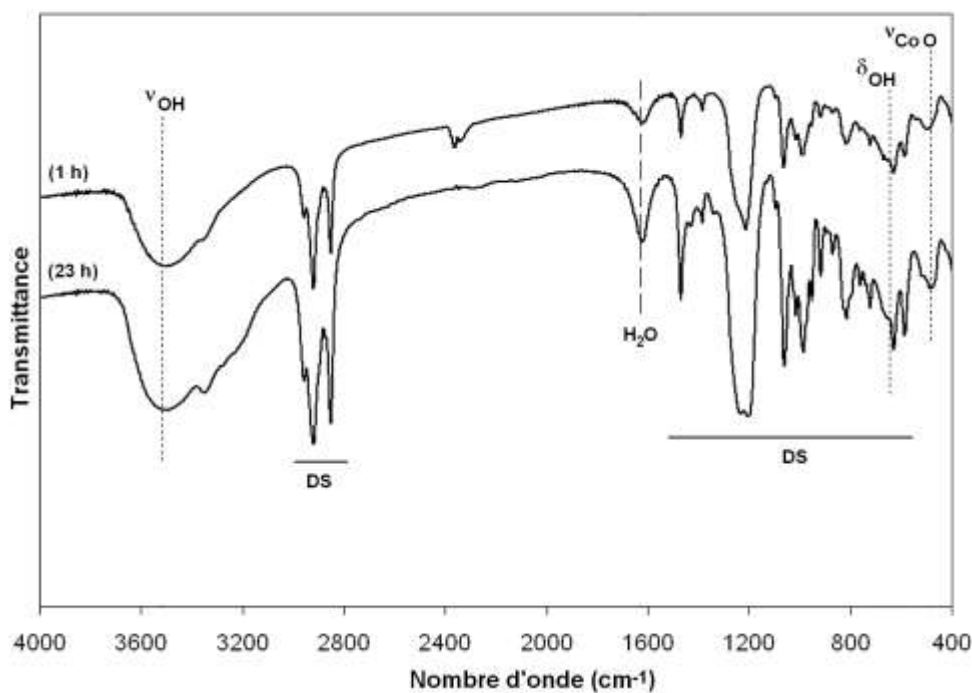
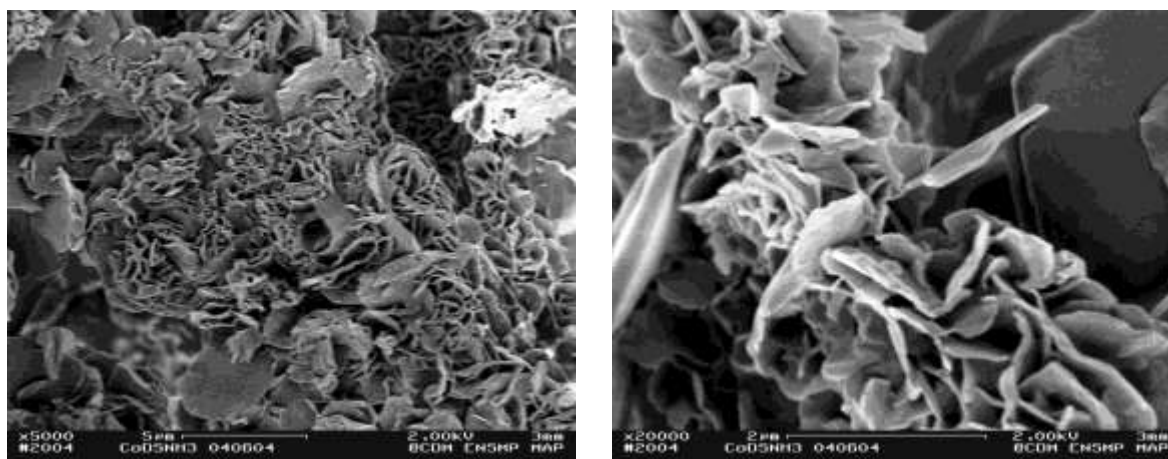


Figure III-49 Spectres IR d'hydroxydes de cobalt α , avec du tensioactif interlamellaire, synthétisés à partir de didodécylsulfate de cobalt $\text{Co}(\text{DS})_2$ par décomplexation de l'ammoniaque: après une étape 2 à 60°C d'une heure (1h) et de 23 heures (23h).

b) Morphologie

Le produit (1 h) est constitué de grandes plaques micrométriques, d'épaisseur comprise entre 50 nm et 100 nm et agglomérées de façon aléatoire (fig. III-50). En revanche, le produit (23h) est homogène et présente une morphologie originale pour l'hydroxyde de cobalt(II). Les particules semblent résulter d'un agencement régulier des plaques observées après une heure de réaction à 60°C, sous forme de "rosaces" régulières de 3 µm. Suite à la formation de plaques micrométriques (échelle 2), une organisation 3D régulière est mise en place (échelle 2). Contrairement au cas nitrate, le vieillissement de 23 heures n'aboutit pas à la formation d'une couche compacte de nanograins en surface des particules. Ceci peut être dû à l'insertion et à l'adsorption en surface du tensioactif qui bloque les phénomènes de redissolution.

Produit à 1 h α -(DS)



Produit à 23 h α -(DS)

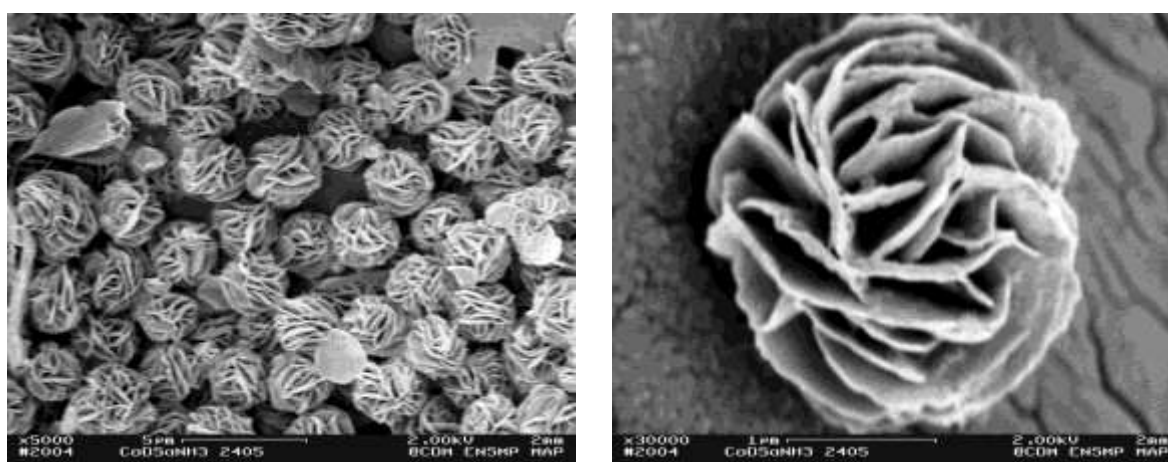


Figure III-50 Clichés MEB d'hydroxydes de cobalt synthétisés à partir de nitrate de cobalt par décomplexation d'ammoniaque : après une étape 2 à 60° C d'une heure (1h) et de 23 heures (23h).

3. Hydroxyde de nickel dopé au cobalt

Des synthèses* ont été réalisées pour différentes proportions en cobalt par rapport au nickel, à savoir 5% 10% 20 % et une valeur extrême à 50%, en gardant constante la quantité totale en ions métalliques (0,05 mol). Les produits résultants sont notés **NiCo5**, **NiCo10**, **NiCo20** et **NiCo50**. L'insertion effective du cobalt est vérifiée par diffraction des rayons X (DRX) et son impact sur la morphologie du précipité final par microscopie électronique.

a) Cristallinité

Le spectre DRX d'un hydroxyde de nickel β contenant jusqu'à 20% de cobalt [31] est similaire à celui d'un β -Ni(OH)₂ pur. Dans notre cas (fig. III-51), les spectres **NiCo5** et **NiCo10** correspondent à une phase β -Ni(OH)₂ bien cristallisée. D'après la formule de Scherrer, les tailles des domaines cristallins sont de $L_{001}= 36$ nm et $L_{110}= 31$ nm pour **NiCo5**, et de $L_{001}= 25$ nm et $L_{110}= 30$ nm pour **NiCo10**. Pour **NiCo5**, L_{001} est supérieure à L_{110} , alors que l'ordre "normal" $L_{001}<L_{110}$ est retrouvé pour **NiCo10** qui contient légèrement plus de défauts de croissance (élargissement de la base des pics (101) et (102) plus prononcé). L'absence de pic de diffraction d'une phase d'hydroxyde de cobalt β "pure" (fig. III-45), ou d'une phase α contenant du tensioactif interlamellaire (fig. III-48), tend à prouver que le cobalt est bien inséré dans la structure de l'hydroxyde de nickel pour ces deux taux de substitution.

En revanche, des phases α comportant du tensioactif interlamellaire, notées α (DS), sont synthétisées en présence de 20% et 50% de cobalt (fig. III-52). Pour l'hydroxyde **NiCo20**, la distance interlamellaire est de $d=25,6$ Å,[†] ce qui est légèrement inférieur à celles obtenues pour les hydroxydes α (DS) de cobalt ($d=26,3$ Å) ou de nickel ($d=26,6$ Å synthétisé avec une base forte[‡]). Le spectre DRX de **NiCo50** comporte deux séries de pics, associées aux distances $d=25,9$ Å (semblable à **NiCo20**) et $d=27,1$ Å proche de celle observée pour une phase α -Co(DS). Nous en déduisons que le cobalt est bien inséré comme dopant dans l'hydroxyde **NiCo20** à un taux très proche de 20% et qui semble maximal dans notre système

* **étape 1** : ajout à 25°C en 40 minutes de 80 ml de NH₄OH (30%, d=0,900) dilués dans 320 ml d'eau distillée, à 600 ml d'eau distillée contenant $n_{Ni(II)+Co(II)}=0,05$ mol placés en fond de réacteur ; **étape 2** : décomplexation par chauffage à 60°C durant 23 h.

[†] Calculée en faisant la moyenne $1/(n-2)(3d_{009} + 4d_{0012} + \dots + nd_{003n})$.

[‡] Voir chapitre II- Système Base Forte, sections C-3 et D-2a pour α -Ni(DS) et section D-2a pour α -Co(DS).

(pic supplémentaire et peu intense à $d=4,54$ Å révélant la présence d'une phase α (DS) d'hydroxyde de cobalt). L'hydroxyde **NiCo50** quant à lui est constitué de ce même hydroxyde de nickel dopé au cobalt ($d=25,7$ Å) et d'une phase α (DS) d'hydroxyde de cobalt, résultant de la différence entre le cobalt inséré dans la matrice Ni(OH)_2 (proche de 20%) et celui introduit (50%) (tab. III-9).

Les spectres IR des hydroxydes **NiCo5** et **NiCo10** (fig. III-53) présentent bien les caractéristiques d'hydroxyde de nickel β (3630 cm^{-1} , 5540 cm^{-1} et 440 cm^{-1}) alors que les bandes d'absorption des produits **NiCo20** et **NiCo50** (large bande à 3520 cm^{-1} due aux OH liés, 658 cm^{-1} et 520 cm^{-1}) correspondent à une phase α . La présence de tensioactif, adsorbé (phases α et β) ou inséré (α uniquement), est également observée par cette méthode.

Tableau III-9 Distances d (Å) relatives aux pics de diffraction des RX des hydroxydes α synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C , à partir de Co(DS)_2 , et de mélanges Ni(DS)_2 et Co(DS)_2 avec 20% (NiCo20**) et 50% (**NiCo50**) de cobalt.**

(hkl)	d (Å)		
	α -Co(DS) (1h)	α -NiCo20	α -NiCo50
009	8,80	8,52	8,99 8,64
0012	6,58	6,41	6,79 6,47
0015	5,25	5,13	5,42 5,19
0018	4,36	4,55 4,27	4,52 4,30
0021	3,74	3,67	3,87 3,70
0024	3,29		
α-101	2,70	2,64	2,70 2,64
α-015		2,34	
α-110	1,56	1,52	1,56 1,52

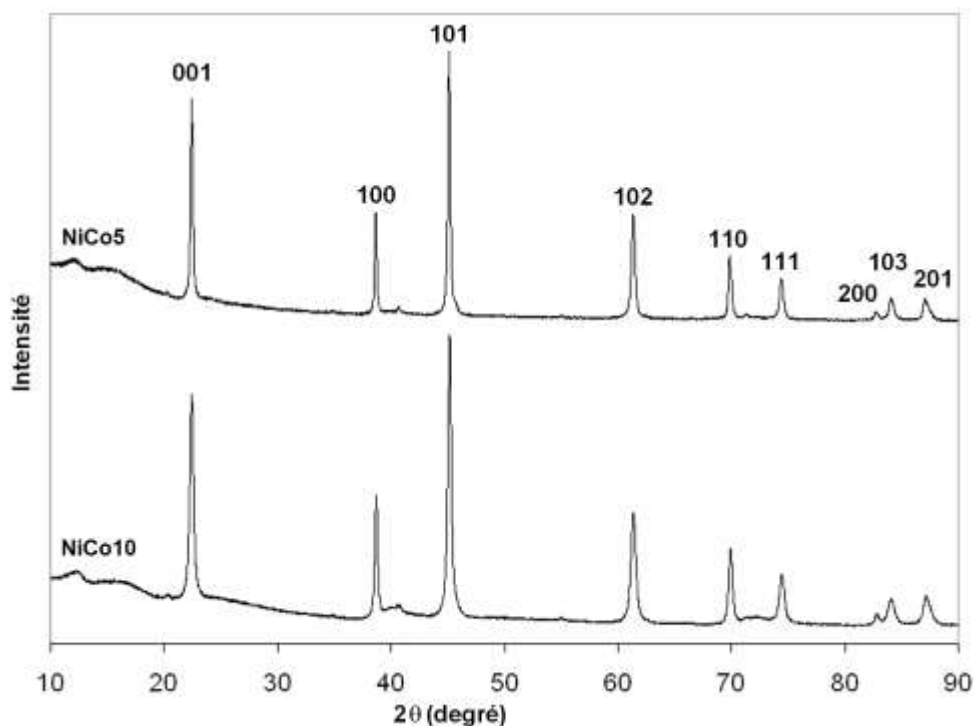


Figure III-51 DRX d'hydroxydes de nickel synthésés par décomplexation d'ammoniaque à 60°C, à partir d'un mélange de didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂ et de cobalt Co(DS)₂ en différentes proportions : 5% en cobalt (NiCo5), et 10% en cobalt (NiCo10).

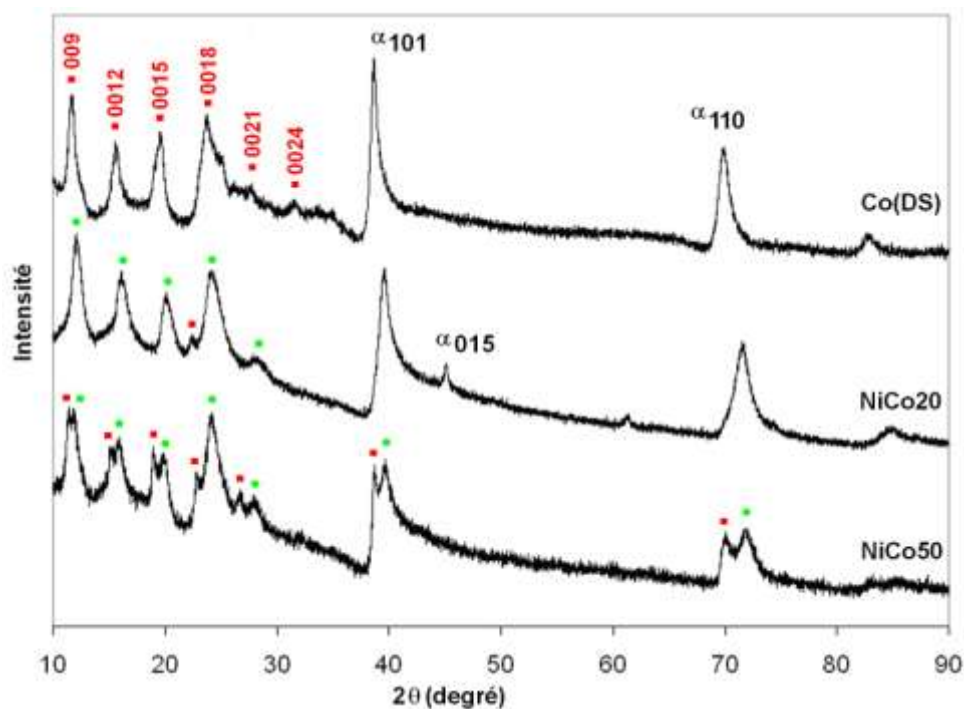


Figure III-52 DRX d'hydroxydes de nickel et cobalt α synthésés par décomplexation d'ammoniaque à 60°C à partir de didodécylsulfate de cobalt Co(DS)₂, et d'un mélange Ni(DS)₂ et Co(DS)₂ en différentes proportions : 20% en cobalt (NiCo20), et 50% en cobalt (NiCo50).

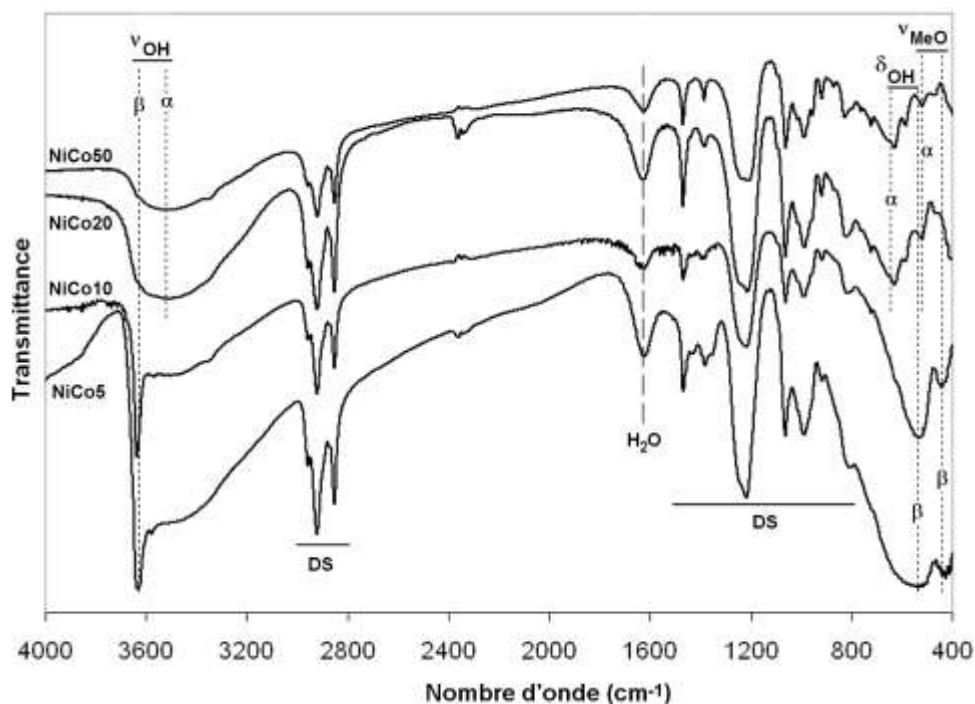


Figure III-53 IR d'hydroxydes de nickel et de cobalt synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C, à partir d'un mélange de $\text{Ni}(\text{DS})_2$ et de $\text{Co}(\text{DS})_2$ pour différentes teneurs en cobalt : 5% (NiCo5), 10% (NiCo10), 20% (NiCo20), et 50% (NiCo50).

b) Morphologie

Les échantillons **NiCo5** et **NiCo10** sont sous forme de cylindres, plus réguliers et plus petits que ceux obtenus en l'absence de cobalt (tab. III-10). Dans le cas 5%, coexistent avec les cylindres d'environ 200 nm de diamètre, quelques objets plus petits, plus hauts que larges ($D \approx 100 \text{ nm} < e$) et constituées de deux unités "collées" par une base (zoom fig. III-54). Les particules de **NiCo10** ont un diamètre légèrement inférieur et sont nettement plus fines que dans le cas **NiCo5**. Rappelons que L_{001} vaut 36 nm dans le cas **NiCo5** et 25 nm pour **NiCo10**.

Les particules **NiCo20** et **NiCo50** sont des plaquettes, dont le diamètre est proche des cylindres **NiCo10** et qui ne possèdent pas une structure d'empilement (vérifié par MET). De grands feuillets (grossissement à 20000 fig. III-54), rares dans **NiCo20** et assez fréquents dans **NiCo50**, sont également présents. Leur aspect rappelle celui des particules $\alpha\text{-Co}(\text{DS})$ synthétisées dans les mêmes conditions à partir de $\text{Co}(\text{DS})_2$, ce qui est en accord avec les deux phases détectées par DRX.

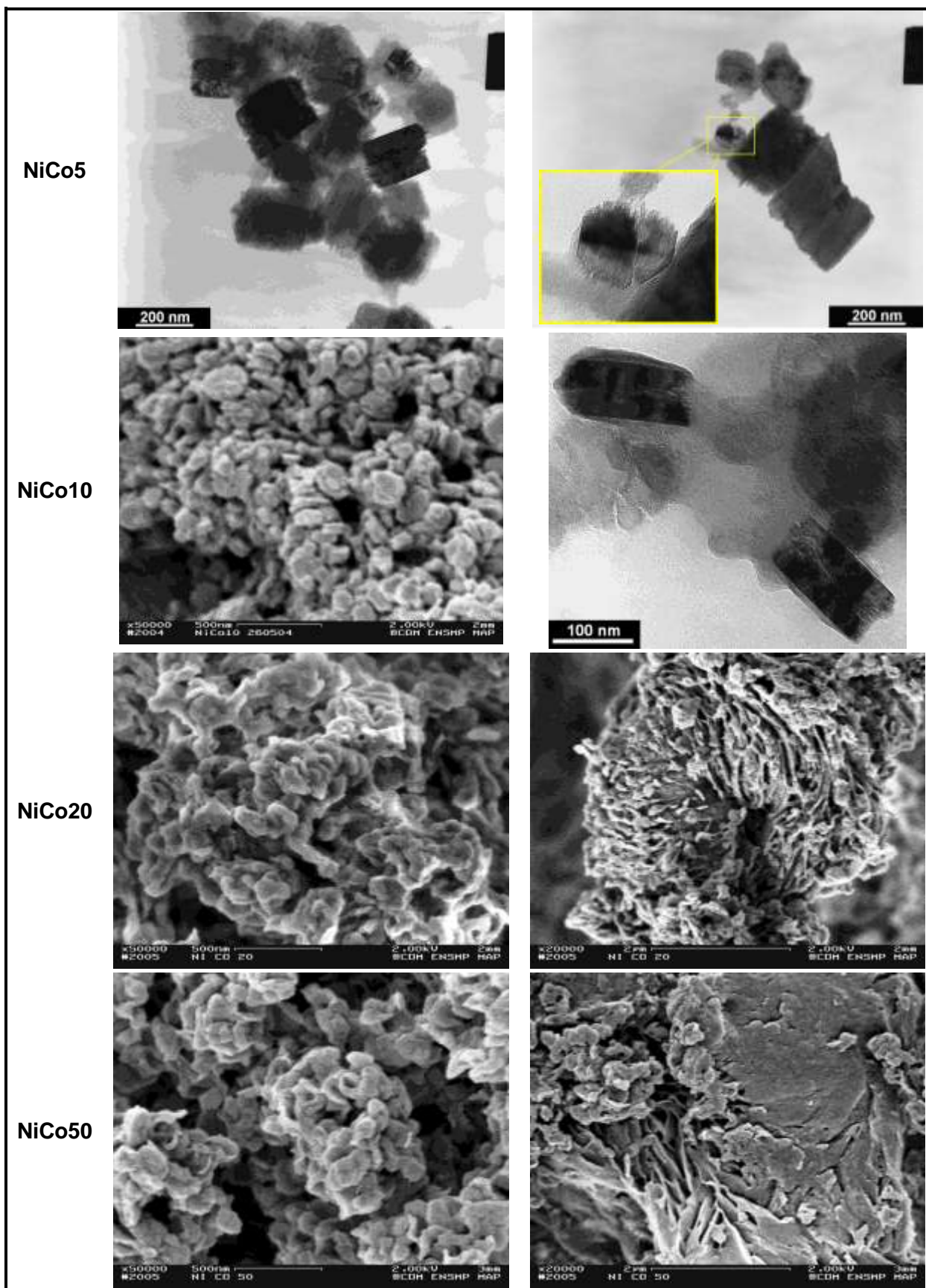


Figure III-54 MET et MEB d'hydroxydes de nickel et de cobalt synthésés par décomplexation d'ammoniac à 60°C, à partir d'un mélange de Ni(DS)₂ et de Co(DS)₂ pour différentes teneurs en cobalt : 5% (NiCo5), 10% (NiCo10), 20% (NiCo20), et 50% (NiCo50).

Tableau III-10 Diamètre D et épaisseur e moyennes des phases β synthétisés par décomplexation d'ammoniaque à 60°C, à partir d'un mélange de didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂ et de cobalt Co(DS)₂ en différentes proportions : 0%, 5% en cobalt, et 10% en cobalt.

Proportion en cobalt (%) :	0	5	10
D (nm)	489 ± 100	184 ± 59	166 ± 45
e (nm)	210 ± 88	120 ± 35	73 ± 11

c) Conclusion

Pour un taux de cobalt inférieur ou égal à 10%, son insertion dans la matrice β -Ni(OH)₂ est effective et une morphologie en cylindres structurés (caractère d'empilement) est obtenue. Par rapport à un hydroxyde de nickel synthétisé dans les mêmes conditions opératoires et sans cobalt, les dimensions caractéristiques des particules diminuent avec le taux de substitution. Pour un taux supérieur ou égal à 20% en cobalt, un mélange de phases α -NiCo sous forme de plaquettes et de α -Co (pour Co>20%) sous forme de grands feuillets, toutes deux contenant du tensioactif interlamellaire, est obtenu. Dans ce cas, la morphologie en objets "épais" et nanostructurés est perdue et la phase α -Co(DS) semble être fortement stabilisée par la présence du tensioactif interlamellaire.

4. Conclusions

Comme dans le cas du nickel, la taille finale des particules synthétisées à partir de sel classique (nitrate) semble être contrôlée par l'hydrodynamique du système. En revanche, l'emploi du tensioactif fonctionnalisé $\text{Co}(\text{DS})_2$ dans la synthèse par décomplexation d'ammoniac, par effets couplés de chauffage et d'évaporation, mène à des particules plus petites (3 μm), monodisperses et présentant une structure interne bien organisée.

Cependant, des différences sont manifestes entre le nickel et le cobalt. Pour le premier, nous obtenons une phase β ne contenant pratiquement pas de défauts, sans tensioactif inséré et sous forme de cylindres nanométriques présentant une structure d'empilement, pouvant résulter d'une organisation multiéchelle selon l'axe \vec{c} .^{*} Dans le cas cobalt, une phase α précipite dès le début de la deuxième étape de décomplexation (60°C), dans laquelle une monocouche de tensioactif "tête-bêche" se retrouve incorporé entre les feuillets d'hydroxyde. Cette insertion est probablement facilitée par la présence de cation trivalent Co^{3+} , qui confère une charge positive aux feuillets brucitiques, et elle stabilise ainsi cette phase α . Il serait donc intéressant de modifier notre équipement et notre protocole expérimental, afin de prévenir totalement l'oxydation de Co^{2+} , voir si l'insertion de tensioactif est toujours possible et si nous obtenons une phase α en présence de tensioactif fonctionnalisé cobalt.

* Dans les conditions de synthèse choisies comme référence : 0,05 mol de cation métallique, 80 ml d'ammoniaque, étape 1 à 25°C et étape 2 à 60°C (23 h).

E. Conclusion

La voie de synthèse étudiée dans ce chapitre repose sur la complexation de cations métalliques par l'ammoniac et sur la décomplexation par élévation de la température (diminution de la solubilité des complexes et élimination du ligand NH_3 via les échanges avec l'atmosphère). Elle permet d'obtenir des produits homogènes et relativement monodisperses.

A partir de sels classiques de nickel (nitrate et sulfate) et de cobalt (nitrate), nous obtenons des hydroxydes de phase β bien cristallisés. Les particules sont plutôt isotropes, de quelques microns (cobalt) à la dizaine de microns (nickel) et résultent de l'interconnection de plaquettes qui dans le cas cobalt se recouvrent progressivement de nanograins. La morphologie de ces hydroxydes β est principalement contrôlée par l'hydrodynamique du système.

En présence du tensioactif fonctionnalisé, le système devient plus complexe avec la formation de solides intermédiaires. Ce phénomène est d'autant plus remarquable avec le nickel où un composé intermédiaire violet a pu être isolé. A la fois les conditions de formation de ce solide (concentrations en réactifs, température) et celle de sa décomplexation influent sur la nature cristalline, la morphologie et la taille des particules obtenues. Ainsi, nous avons synthétisé des morphologies originales pour les hydroxydes étudiés : cylindres (≈ 200 nm) de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ particulièrement bien cristallisés, bâtonnets (100 nm \times $1\mu\text{m}$) d'une phase α d'hydroxyde de nickel et roses ($3\mu\text{m}$) constituées de plaques interconnectées d'hydroxyde de cobalt α contenant du tensioactif interlamellaire. Les cylindres de Ni(OH)_2 sont particulièrement bien calibrés et ont tendance à s'aligner par mise en commun des bases. Par la maîtrise de cet agencement, on peut imaginer construire des chaînes, constituées de nano-objets, de longueur contrôlée.

F. Bibliographie

- [1] E. Matijevic, "Monodispersed Metal (Hydrous) Oxides - A Fascinating Field of Colloid Science," *Acc. Chem. Res.*, vol. 14, pp. 22-29, 1981.
- [2] G. J. d. A. A. Soler-Illia, M. Jobbágy, A. E. Regazzoni, and M. A. Blesa, "Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkalization. Precipitation mechanism," *Chem. Mater.*, vol. 11, pp. 3140-3146, 1999.
- [3] M. Dixit, G. Subbanna, and P. V. Kamath, "Homogeneous precipitation from solution by urea hydrolysis : a novel chemical route to the a-hydroxides of nickel and cobalt," *J. Mater. Chem.*, vol. 6, pp. 1429-1432, 1996.
- [4] M. Akinc, N. Jongen, J. Lemaître, and H. Hofmann, "Synthesis of nickel hydroxide powders by urea decomposition," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, pp. 1559-1564, 1998.
- [5] A. Merlin and S. Teichner, "Chimie Minérale. - Sur la préparation et l'évolution thermique de l'hydroxyde de nickel," *C. R. Acad. Sci.*, vol. 236, pp. 1892-1894, 1953.
- [6] P. Carlach, "Précipitation homogène ou polyphasique par décomplexation thermique : Application à la synthèse d'hydroxydes de nickel à partir de solutions ammoniacales," . Paris: Ecole des Mines de Paris, 2003, pp. 318.
- [7] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 80th Edition ed: CRC Press, 2000.
- [8] J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Theory of the Reversible Step Reactions*. Copenhagen: P. Haase and Son, 1941.
- [9] P. Pascal, J. Amiel, C. Duval, R. Duval, P. Job, and A. Michel, *Nouveau traité de Chimie Minérale. Complexes du fer, du cobalt et du nickel*, vol. XVIII. Paris: Masson et C^{ie}, 1959.
- [10] E. Hogfledt, *Stability constants of metal-ion complexes*, vol. n°21: Pergamon Press, 1982.
- [11] S. Zhong and M. T. Hepworth, "A calculation method for determining equilibria in metal-ammonia-water systems," *Hydrometallurgy*, vol. 38, pp. 15-37, 1995.
- [12] J. Hebert, "Formation et stabilité de complexes simples et mixtes de cuivre(II), cobalt(II), nickel(II), mercure(II) et indium(II), avec les ligands OH⁻ et NH₃," : Université Laval, 1968.

- [13] T. N. Ramesh and P. V. Kamath, "Synthesis of nickel hydroxide : Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder," *Journal of Power Sources*, 2005.
- [14] R. Acharya, T. Subbaiah, S. Anand, and R. P. Das, "Effect of precipitating agents on the physicochemical and electrolytic characteristics of nickel hydroxide," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 3089-3095, 2003.
- [15] M. Meyer, A. Bée, D. Talbot, V. Cabuil, J. M. Boyer, B. Répetti, and R. Garrigos, "Synthesis and dispersion of Ni(OH)₂ platelet-like nanoparticles in water," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 277, pp. 309-315, 2004.
- [16] M. Rajamathi and P. V. Kamat, "On the relationship between α -nickel hydroxide and the basic salts of nickel," *Journal of Power Sources*, vol. 70, pp. 118-121, 1998.
- [17] S. Le Bihan, J. Guenot, and M. Figlarz, "Sur la cristallogénèse de l'hydroxyde de nickel," *C.R.Acad.Sc.Paris*, vol. 270, pp. 2131-2133, 1970.
- [18] C. Delmas and C. Tessier, "Stacking faults in the structure of nickel hydroxide : a rationale of its high electrochemical activity," *J. Mater. Chem.*, vol. 7(8), pp. 1439-1443, 1997.
- [19] N. Sac Epée, B. Beaudoin, V. Pralong, T. Jamin, J.-M. Tarascon, and A. Delahaye-Vidal, "Self-Discharge of the Nickel Electrode in the Presence of Hydrogen I. Textural Study," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146 (7), pp. 2376-2381, 1999.
- [20] R. Acharya, T. Subbaiah, S. Anand, and R. P. Das, "Preparation, characterization and electrolytic behaviour of β -nickel hydroxide," *Journal of Power Sources*, vol. 109, pp. 494-499, 2002.
- [21] X. L. Li, J. F. Liu, and Y. D. Li, "Low-temperature conversion synthesis of M(OH)₂ (M = Ni, Co, Fe) nanoflakes and nanorods," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 80, pp. 222-227, 2003.
- [22] Z.-H. Liang, Y.-J. Zhu, and X.-L. Hu, " β -Nickel Hydroxide Nanosheets and Their Thermal Decomposition to Nickel Oxide Nanosheets," *J. Phys.Chem. B*, vol. 108, pp. 3488-3491, 2004.
- [23] A. Taubert, G. Glasser, and D. Palms, "Kinetics and Particle Formation Mechanism of Zinc Oxide Particles in Polymer-Controlled Precipitation from Aqueous Solution," *Langmuir*, vol. 18, pp. 4488-4494, 2002.

- [24] A. Taubert, D. Palms, Ö. Weiss, M.-T. Piccini, and D. N. Batchelder, "Polymer-Assisted Control of Particle Morphology and Particle Size of Zinc Oxide Precipitated from Aqueous Solution," *Chem. Mater.*, vol. 14, pp. 2594-2601, 2002.
- [25] A. Taubert, C. Kübel, and D. C. Martin, "Polymer-Induced Microstructure Variation in Zinc Oxide Crystals Precipitated from Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 2660-2666, 2003.
- [26] P. Genin, A. Delahaye-Vidal, F. Portemer, K. Tekaiia-Elhsissen, and M. Figlarz, "Preparation and characterization of α -type nickel hydroxides obtained by chemical precipitation : study of the anionic species," *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 28, pp. 505-518, 1991.
- [27] J. A. Adair and E. Suvaci, "Morphological control of particles," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 5, pp. 160-167, 2000.
- [28] S. Le Bihan and M. Figlarz, "Croissance de l'hydroxyde de nickel à partir d'un hydroxyde de nickel turbostratique," *Journal of Crystal Growth*, vol. 13/14, pp. 458-461, 1972.
- [29] M. Rajamathi, P. V. Kamath, and R. Seshadri, "Chemical synthesis of α -cobalt hydroxide," *Materials Research Bulletin*, vol. 35, pp. 271-278, 2000.
- [30] T. N. Ramesh, M. Rajamathi, and P. V. Kamath, "Ammonia induced precipitation of cobalt hydroxide : observation of turbostratic disorder," *Solid State Sciences*, vol. 5, pp. 751-756, 2003.
- [31] C. Faure, C. Delmas, and P. William, "Preparation and characterization of cobalt-substituted α -nickel hydroxides stable in KOH medium. Part I. α' -Hydroxide with an ordered packing," *Journal of Power Sources*, vol. 35, pp. 249-261, 1991.
- [32] C. Faure, C. Delmas, and P. William, "Preparation and characterization of cobalt-substituted α -nickel hydroxides stable in KOH medium. Part II. α' -Hydroxide with a turbostratic structure," *Journal of Power Sources*, vol. 35, pp. 263-277, 1991.
- [33] W. L. Lim, "Etude cinétique et caractérisation de produits d'une précipitation avec transformation de phase : Application à la synthèse de l'hydroxyde de Cobalt(II) β ," in *Génie des Procédés*. Paris: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000.
- [34] C. Delmas, "The Effect of Cobalt on the Chemical and Electrochemical Behaviour of the Nickel Hydroxide Electrode," *Solid State Ionics*, pp. 135-145, 1992.

- [35] A. Cressent, V. Pralong, A. Audemer, J.-B. Leriche, A. Delahaye-Vidal, and J.-M. Tarascon, "Electrochemical performance comparison between β -type mixed nickel cobalt hydroxides prepared by various synthesis routes," *Solid State Science*, vol. 3, pp. 65-80, 2001.
- [36] V. Pralong, Y. Chabre, A. Delahaye-Vidal, and J. M. Tarascon, "Study of the contribution of cobalt additive to the behavior of the nickel oxyhydroxide electrode by potentiodynamic techniques," *Solid State Ionics*, vol. 147, pp. 73-84, 2002.
- [37] R. Xu and H. C. Zeng, "Mechanistic Investigation on Salt-Mediated Formation of Free-Standing Co_3O_4 Nanocubes at 95°C ," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 926-930, 2003.
- [38] J. Sarrazin and M. Verdagner, *L'oxydoréduction*: Ellipses, 1991.
- [39] V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, and R. Ziessel, "Molecular magnets: Hybrid organic-inorganic layered compounds with very long-range ferromagnetism," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 178-180, pp. 1533-1553, 1998.
- [40] C. Hornick, P. Rabu, and M. Drillon, "Hybrid organic-inorganic multilayer materials: influence of $[\pi]$ electrons as magnetic media in a series of bridged-layer compounds $\text{M}_2(\text{OH})_{4-x}\text{Ax}/2$ ($\text{M}=\text{Cu}(\text{II})$ or $\text{Co}(\text{II})$, $\text{A}=\text{dicarboxylate anion}$)," *Polyhedron*, vol. 19, pp. 259-266, 2000.
- [41] S. Rouba, P. Rabu, E. Ressouche, L.-P. Regnault, and M. Drillon, "Ferromagnetism in 1d and 2d triangular nickel(II) -based compounds," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 163, pp. 365-372, 1996.
- [42] V. Laget, M. Drillon, C. Hornick, P. Rabu, F. Romero, P. Turek, and R. Ziessel, "Copper hydroxide based organic/inorganic ferromagnets," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 262-263, pp. 423-427, 1997.
- [43] P. Rabu, J. M. Rueff, Z. L. Huang, S. Angelov, J. Souletie, and M. Drillon, "Copper(II) and cobalt(II) dicarboxylate-based layered magnets: influence of $[\pi]$ electron ligands on the long range magnetic ordering," *Polyhedron*, vol. 20, pp. 1677-1685, 2001.
- [44] P. Rabu, Z.-L. Huang, C. Hornick, and M. Drillon, "Magnetism of $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ hydroxide-based spin layers bridged by saturated or unsaturated dicarboxylate anions," *Synthetic Metals*, vol. 122, pp. 509-515, 2001.

I. ELECTROCHIMIE : APPLICATION AUX ELECTRODES A BASE DE NICKEL

IV. ELECTROCHIMIE : APPLICATION AUX ELECTRODES A BASE DE NICKEL	207
A. Un peu d'histoire	208
B. Propriétés électrochimiques de l'hydroxyde de nickel	211
1. Diagramme de Bode	211
2. Discussion	213
C. Cyclage électrochimique	215
1. Conditions expérimentales	215
2. Résultats	218
3. Conclusion	232
D. Bibliographie	233

A. Un peu d'histoire

Au cours de ses études sur les matériaux conducteurs et le “fluide électrique”, Volta observa l'apparition de charges opposées sur deux métaux différents mis en contact. C'est ainsi qu'il conçut en 1800 une colonne formée de l'empilement de rondelles d'argent et de zinc séparées par des cartons humides : la première pile était inventée. La description par Volta de sa pile déclencha une vague de recherches nouvelles sur l'électricité, et marqua la naissance de l'électrochimie proprement dite. Jusqu'à une certaine époque, tous les générateurs étaient primaires, c'est-à-dire non rechargeables. Cependant, l'idée d'un générateur rechargeable fit son apparition dès 1803 avec les prototypes d'accumulateurs mis au point par Nicolas Gautherot et Ritter à partir de lames de platine et d'argent. En 1859, le physicien français Gaston Planté inventa la première batterie d'accumulateurs (6 éléments de 2 volts chacun) constitués du couple oxydoréducteur dioxyde de plomb/plomb dans une solution d'acide sulfurique $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb}$ [1].

Quelques définitions [2]...

Générateur électrochimique : fournit de l'électricité à partir de deux réactions électrochimiques réalisées sur deux électrodes baignant dans un électrolyte.

Générateur primaire, ou pile : décharge son énergie électrique sans avoir la possibilité de revenir à l'état initial car au moins une des réactions électrochimique n'est pas réversible.

Générateur secondaire, ou accumulateur : peut subir après décharge les réactions inverses, et être ainsi rechargé.

Les inconvénients de la batterie au plomb (poids, fragilité, liquide corrosif) conduisirent au développement de l'accumulateur alcalin, nommé ainsi car l'électrolyte est une solution alcaline, qui possède une plus grande énergie massique et une durée de vie plus longue. L'électrode d'hydroxyde de nickel, découverte en 1897 par le Suédois Waldmar Jünger, a fait l'objet de nombreuses études de la part des électrochimistes et des fabricants de batteries. En 1947, les travaux de Neumann conduisirent à une batterie complètement étanche Ni//Cd. Depuis, les accumulateurs alcalins à base de nickel (Ni//Cd, Ni//Fe, Ni//Zn, Ni//H₂) sont largement utilisés, depuis les appareils portables aux satellites géostationnaires, en passant par les systèmes de démarrage des moteurs d'avion. Les raisons du succès des batteries alcalines résident dans leur aptitude à fonctionner à fort régime (charge et décharge rapides), leur

longévité et leur faible coût de production. Dans les années 1990, un besoin accru dû au développement fulgurant du marché des équipements portables a conduit à l'émergence de nouvelles technologies comme les batteries Ni//Hydruure métallique [3]. L'avantage de ces accumulateurs est de posséder une densité d'énergie massique importante. Fin 1999, Ford a choisi pour sa voiture électrique "Think City" les batteries Ni//Cd produites par la société SAFT en raison de leur densité de courant (pour l'accélération), leur longévité (six à huit ans ou 100 000 kilomètres) et leur robustesse [4]. Ce véhicule possède une autonomie de 85 kilomètres avec une vitesse maximum de 90 km.h^{-1} , et le chargement d'une batterie dure environ 8 heures.

Qualités d'une pile [2]...

Fiabilité : caractérise les possibilités d'une pile d'être utilisée au moment précis où l'on en a besoin.

Longévité ou conservation : qualité d'une pile en état de marche longtemps après sa fabrication et après des conditions de stockage quelconques.

Capacité : quantité d'électricité stockée absolue (en C ou Ah($Q=it$)), massique (Ah/kg) ou volumique (Ah/dm³).

Energie : quantité d'électricité disponible, proportionnelle à la tension et à la quantité des produits réagissant introduits dans la pile (massique Wh/kg, volumique Wh/dm³).

Puissance : énergie fournie par unité de temps (massique W/kg, volumique W/dm³), aptitude à fournir des courants plus ou moins importants.

Simplicité d'emploi

Prix

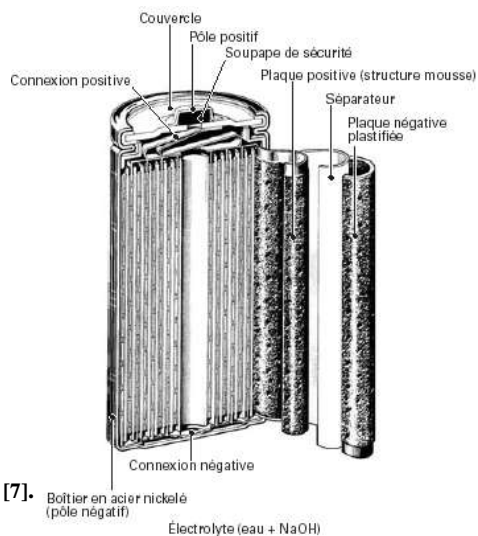
Encore portée par l'effervescence des années 1990, la recherche est axée sur de nouveaux systèmes électrochimiques, notamment dans le domaine des accumulateurs Li-ion. Mais une part importante de celle-ci est dédiée à une meilleure compréhension des phénomènes chimiques, dans le but d'optimiser les systèmes commerciaux utilisant des technologies datant même du XIX^{ème} siècle. Par exemple, le développement d'une nouvelle batterie Ni//Zn pour scooter électrique, stable durant 1000 cycles (comparer aux caractéristiques présentées dans l'encadré page suivante), a reçu le prix Euréka Lillehammer 2005 qui récompense les projets européens contribuant à l'amélioration de l'environnement [5]. Les enjeux d'aujourd'hui sont l'amélioration de la puissance, de la fiabilité et du prix des systèmes existants via des modifications mineures des matériaux et des procédés.

Quelques accumulateurs alcalins à électrode positive $Ni(OH)_2$ [6]...

Ni//Cd : énergie (55 Wh/kg) et puissance (1kW/kg) élevées, grande longévité (1000-5000 cycles)

mais coût élevé, effet mémoire et toxicité du cadmium

applications : démarrage véhicule, démarrage aviation, véhicule urbain, systèmes solaires dans applications spatiales, portable, éclairage de sécurité



Ni//Zn : énergie élevée (60 Wh/kg) mais faible longévité (200-300 cycles) et redéposition du zinc sous forme de dendrites responsables de court-circuits

applications : véhicule et bus urbains

Ni//H₂ : électrolyse de l'eau provoquée à la surcharge de la batterie

application : industrie spatiale

Ni//MH : bonnes capacités massique et volumique / Ni//Cd mais corrosion au niveau des hydrures (formation d'oxydes) lors de la décharge

applications : portable, industrie spatiale, véhicule électrique

Le diagramme de Ragone permet de comparer les dispositifs de stockage d'énergie et de déterminer le plus adapté à une application. Il donne la puissance spécifique (W/kg) en fonction de l'énergie spécifique du dispositif (Wh/kg) (échelle log-log) et un exemple de diagramme de Ragone est donné figure IV-1 [8].

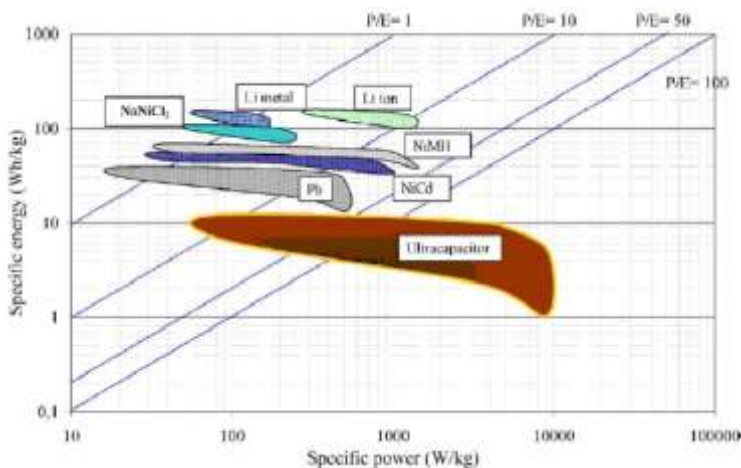
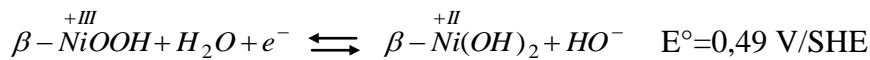


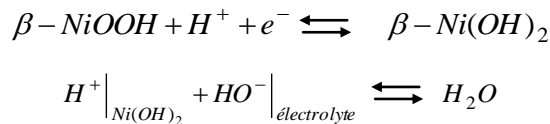
Figure I-1 Diagramme de Ragone (P/E représente le rapport puissance sur énergie) [8].

B. Propriétés électrochimiques de l'hydroxyde de nickel

L'hydroxyde de nickel(II), sous la forme cristalline β , est le matériau actif des électrodes positives de certaines batteries alcalines, c'est-à-dire le matériau permettant de stocker l'énergie dans l'électrode. L'électrode négative peut être à base de cadmium, de zinc ou encore d'argent. Un électrolyte alcalin, généralement à base de KOH, assure le transport des ions entre les deux électrodes. Le produit de décharge est β -Ni(OH)₂, noté β (II) qui, à la recharge, s'oxyde pour donner l'oxy-hydroxyde β -NiOOH noté β (III). Théoriquement, 1 électron est échangé par atome de nickel [9 , 10] :



Cette réaction électrochimique a lieu à la jonction d'un conducteur ionique et d'un conducteur électronique, c'est-à-dire à l'interface Ni(OH)₂/NiOOH où ni H₂O ni HO⁻ ne sont présents. Les protons migrent de l'interface β (III)/ β (II) vers l'électrolyte via l'espace interfeuillet de Ni(OH)₂. Cette réaction est dite topotactique, car elle se fait à l'état solide par intercalation/désintercalation d'un proton [9 , 10, 11] :



La décharge est le processus favorisé thermodynamiquement. La cinétique des échanges d'électrons est souvent limitative. De plus, les cinétiques de diffusion des espèces prenant part aux réactions redox imposent également des limitations en courant.

1. Diagramme de Bode

Bode [12] a montré que les cycles de charge et de décharge sont plus complexes, et impliquent un plus grand nombre de phases. Le diagramme dit de Bode (fig. IV-2) illustre la succession des différentes transformations de phases à l'électrode de nickel :

- la phase β (II) (état déchargé) présente une structure lamellaire de type CdI₂, résultant de l'empilement selon l'axe \bar{c} de feuillets NiO₂ composés d'octaèdres NiO₆ partageant des arêtes (empilement AB des couches oxygénées). La phase cristallise

dans le système trigonal (groupe d'espace $P\bar{3}m1$). La maille hexagonale a pour paramètres $a=3,12 \text{ \AA}$ et $c=4,61 \text{ \AA}$.

- la forme oxydée (état chargé) de $\beta(\text{II})$ est l'oxyhydroxyde $\beta\text{-NiOOH}$, noté $\beta(\text{III})$. Il dérive de l'hydroxyde $\beta(\text{II})$ par départ d'un proton et d'un électron. La structure est constituée de feuillets NiO_2 , et les paramètres de maille sont $a=2,82 \text{ \AA}$, $c=4,70 \text{ \AA}$. La distance Ni-Ni intra-feuillet, représentée par le paramètre de maille a , est plus faible que celle de $\beta(\text{II})$, en raison d'une diminution du rayon ionique du nickel. La distance inter-feuillet (paramètre c) légèrement plus grande résulte d'une répulsion plus forte, après le départ de protons, entre les atomes d'oxygène des feuillets NiO_2 adjacents [13]. Dans les accumulateurs utilisant le couple $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$, l'insertion ou le départ de protons induit peu de modifications à la structure hôte. Ceci est à l'origine de leur aptitude à fonctionner à fort régime (charge et décharge rapides) et de leur longévité [11].
- la forme γ est obtenue à partir de $\beta(\text{III})$ par surcharge. La formule générale est $A_xH_y(H_2O)_zNiO_2$ (x, y et $z \leq 1$). Elle contient des ions alcalins A (K^+ , Na^+) dans l'espace inter-feuillet, et l'état d'oxydation du nickel est supérieur à 3 (entre 3,4 et 3,75). Lors de la surcharge, $\beta(\text{III})$ s'oxyde par départ d'électrons (Ni^{3+} donnant Ni^{4+}) et de protons. De l'eau s'intercale dans l'espace inter-feuillet, des protons s'échangent avec des cations alcalins entraînant une augmentation de la distance interfeuillet. Ces phénomènes s'accompagnent d'un glissement des feuillets conduisant à une maille cristallographique rhomboédrique. La structure peut être décrite en considérant une maille hexagonale comportant trois feuillets d'oxyhydroxyde, l'empilement oxygéné étant de type ABCCA (P3) [14]. Les paramètres hexagonaux sont $a=2,82 \text{ \AA}$, $c=20,65 \text{ \AA}$, la distance Ni-Ni est de $2,86 \text{ \AA}$ [13, 15] et des sites de l'espace interfeuillet sont trigonaux prismatiques [16].
- lors de la décharge, la forme γ se transforme réversiblement en hydroxyde de nickel α en délivrant théoriquement un plus grand nombre d'électrons que lors de la transition $\beta(\text{III}) \rightarrow \beta(\text{II})$, faisant espérer une capacité théorique plus grande. Mais, en milieu alcalin, la forme α est instable et mûrit en $\beta(\text{II})$ [17, 18]. Des efforts particuliers ont été menés pour synthétiser une forme α qui serait stable en milieu alcalin.

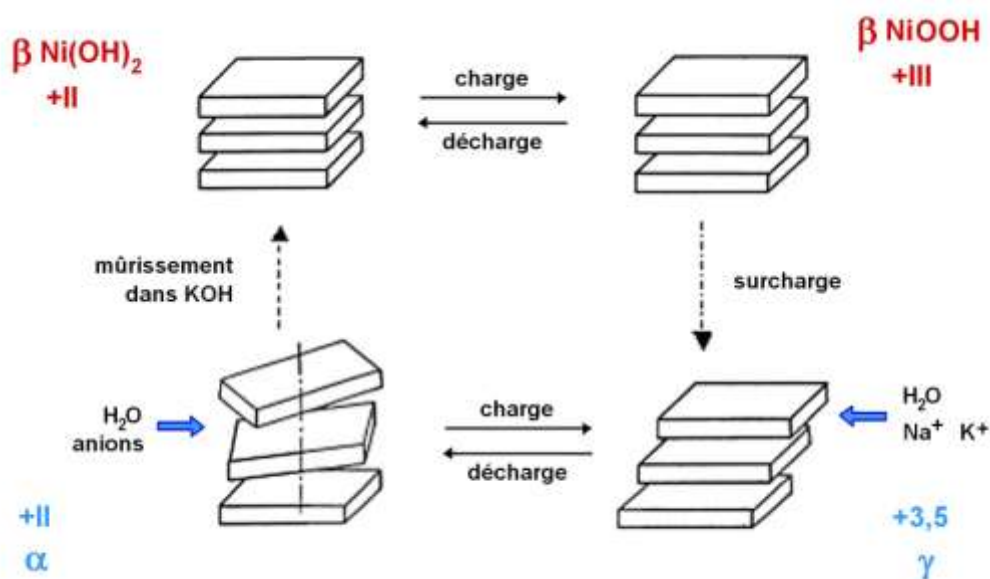


Figure I-2 Diagramme de Bode illustrant les différentes phases impliquées dans le cycle charge/décharge d'une électrode positive à base de nickel. Les parallélépipèdes représentent les feuillets de NiO₂.

2. Discussion

L'évolution en cyclage des performances d'une électrode à base d'hydroxyde de nickel s'explique par :

- la transformation chimique de α en $\beta(\text{II})$,
- les contraintes mécaniques subies par le matériau dues à la modification de la distance inter-feuillet lors des transformations $\beta(\text{III}) \rightarrow \gamma$,
- des perturbations structurales et stœchiométriques induites par l'introduction d'ions alcalins dans la masse active.

Lors des cycles charge/décharge de l'accumulateur, tout le nickel au sein de l'électrode positive ne revient pas à un degré d'oxydation Ni(II) mais à un degré d'oxydation moyen de 2,3. L'activité électrochimique de l'hydroxyde de nickel peut être améliorée en augmentant le coefficient de diffusion des protons qui est directement lié à la microstructure [19].

Le couple γ/α offre plusieurs avantages. Il échange jusqu'à 1,5 électrons par atome de nickel, ce qui permet d'envisager une plus grande capacité massique de charge. De plus, le transfert redox γ/α a une cinétique plus rapide que le couple $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$. Si le transfert de protons est la réaction cinétiquement déterminante dans les réactions de charge-décharge au sein du couple $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$, la différence de cinétique souligne l'importance du rôle de l'eau inter-feuillet

comme agent de transport de charges dans le couple γ/α [13, 20]. De plus, ces formes hydratées minimisent les contraintes mécaniques dues à l'expansion de l'électrode lors de la transformation $\beta(\text{III}) \rightarrow \gamma$, si toutefois le cyclage est bloqué sur ce couple et qu'il ne se forme pas de $\beta(\text{II})$ [9, 21]. Une forme α raisonnablement stable en milieu alcalin conférerait donc aux accumulateurs à base de nickel une plus grande capacité de charge et un transfert redox plus rapide.

La substitution d'ions nickel par des ions trivalents a permis d'obtenir des matériaux plus performants. Une substitution par le fer stabilise le couple α/γ au cours des cycles et donne un potentiel élevé. Une substitution par le cobalt améliore la chargeabilité et la conductivité [9, 21-23]. Quant au manganèse, il induit une interstratification du matériau (répartition de feuillettes α , $\beta(\text{II})$ et $\beta(\text{III})$ au sein d'un même grain), ce qui minimise les contraintes mécaniques lors des cycles de charge et de décharge. Cela induit une bonne chargeabilité et stabilise la capacité de décharge au cours du temps [9, 21].

La forme et la taille des particules semblent être également déterminantes. Par exemple, un hydroxyde α constitué de sphères d'un diamètre compris entre 2 et 5 μm montre une meilleure capacité de décharge que des particules de 30 μm aux contours moins réguliers [20]. Un hydroxyde de nickel β sous forme de sphères nanométriques (de 10 nm à 40 nm de diamètre) possède un coefficient de diffusion de protons plus élevé, une réversibilité et une capacité de décharge (381 mA.h/g) meilleures que des sphères de 2 μm à 12,5 μm de diamètre [24]. De façon générale, une grande surface développée, un haut degré de porosité et des particules de petites tailles sont en faveur d'une capacité de charge élevée et d'une bonne activité électrochimique [20, 24, 25].

C. Cyclage électrochimique

Nous avons étudié le comportement électrochimique de différents hydroxydes de nickel dont la synthèse est décrite dans les chapitres précédents. Ces tests ont été menés à bien au sein du groupe “Ionique du Solide” de l’Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) en étroite collaboration avec Liliane Guerlou-Demourgues.

1. Conditions expérimentales

a) Élaboration des électrodes

Dans un premier temps, l’hydroxyde de nickel (environ 300 mg) est broyé manuellement avec du graphite (50% de la masse en matériau actif) et du téflon® (1% de la masse totale). L’hydroxyde de nickel possède une très faible conductivité électronique (semi-conducteur de type p [26]) due en partie à la longue distance Ni-Ni=3,12Å [13]. Du graphite est donc ajouté afin d’assurer une bonne conductivité électronique au sein de l’électrode. Le téflon permet une bonne tenue mécanique qui facilite les manipulations ultérieures. Ce mélange est ensuite empâté sur les faces d’une mousse de nickel ($1 \times 4 \text{ cm}^2$). Cet assemblage est ensuite mis sous presse (2 tonnes pendant 1 minute) pour réaliser un meilleur contact électrique entre le matériau actif et la mousse. L’électrode est enveloppée dans un papier séparateur, puis placée dans une cellule (deux supports plastiques perforés) permettant la cohésion de l’électrode durant les cycles (fig. IV-3). Enfin, cette électrode positive est positionnée entre deux électrodes de cadmium dans un récipient en téflon®, contenant l’électrolyte (KOH, 5M).

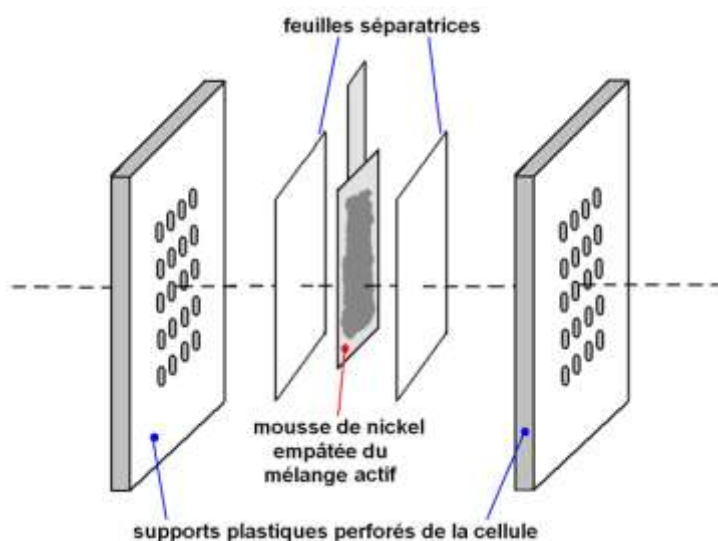


Figure I-3 Représentation éclatée du montage d’une électrode à base d’hydroxyde de nickel.

b) Principe des cyclages

Un cycle correspond à une succession charge/décharge, alors que le terme cyclage définit l'ensemble des cycles subis par une électrode. Les réactions électrochimiques de base se produisant dans la batterie Ni//Cd sont les suivantes (SHE désigne l'électrode standard à hydrogène) [27] :

- Electrode négative: $Cd + 2HO^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2e^-$ $E^0 = -0,809V / SHE$
- Electrode positive: $2NiOOH + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + 2HO^-$ $E^0 = 0,490V / SHE$

La seconde demi-équation indique qu'une mole d'électrons est échangée par mole de nickel, dans le cas d'une phase β pure (pour le couple γ/α environ 1,5 moles d'électrons sont échangées par mole de Ni).

Les tests électrochimiques sont galvanostatiques, c'est-à-dire à intensité I constante. Les cyclages sont réalisés à un régime $C/5$, ce qui signifie que l'intensité du courant appliqué permet d'échanger la capacité théorique de 1 Faraday par mole en 5 heures. Il est donc nécessaire d'évaluer la capacité Q de chaque électrode, c'est-à-dire la quantité théorique d'électricité stockée, et d'en déduire la valeur de I requise pour cycliser à un régime $C/5$:

$$I(mA) = \frac{Q(mA.h)}{t(h)}$$

$$Q(mA.h) = n(e^-) \times \frac{F}{3600} = n_{Ni} \times \frac{F}{3600} = \frac{m_P \times w_{Ni} \times w_P}{M} \times \frac{F}{3600}$$

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

n_{Ni} : nombre de moles de nickel

m_P : masse de la pâte (mélange matériau actif, graphite, téflon) (g)

w_{Ni} : pourcentage massique en nickel dans le matériau actif

w_P : pourcentage massique en matériau actif dans la pâte

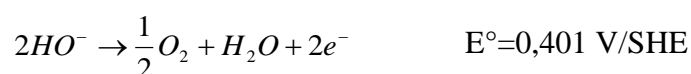
M : masse molaire de Ni (58,71 g.mol⁻¹)

F : constante de Faraday (96500 C)

Les pourcentages en Ni au sein des matériaux actifs ont été déterminés par absorption atomique. L'évolution de la batterie au cours des cycles est donnée par le suivi du potentiel E (V) en fonction du temps : la figure IV-4a représente les 50 premiers cycles subis par une

électrode positive à base de nickel [28]. Le demi-potentiel $V_{1/2}$ (potentiel à mi-décharge) et le nombre d'électrons échangés (NEE) sont également calculés pour chaque cycle à partir de la courbe de décharge.

L'hydroxyde de nickel étant le matériau à l'état déchargé, tous les tests commencent par une charge de 20 heures (régime C/10) en guise d'activation du matériau, suivie d'une décharge (C/5) jusqu'à atteindre la valeur 0,9 V. La première partie de la courbe de charge (fig. IV-4b) correspond à l'oxydation du matériau, $\beta(\text{II}) \rightarrow \beta(\text{III})$ et/ou $\alpha \rightarrow \gamma$. La seconde partie, vers $E=1,4$ V, correspond à l'oxydation de l'électrolyte aqueux, produisant un dégagement d'oxygène [11] :



Lorsque ce "mur de l'oxygène" est atteint, une partie de l'énergie fournie n'est plus utilisée pour oxyder le matériau. En raison de cette réaction parasite, nous fixons le temps de charge à six heures, au lieu des cinq heures théoriques, en vue d'obtenir une oxydation la plus complète possible de l'hydroxyde de nickel. Comme la décharge $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$ a lieu pour une tension supérieure à celle du couple γ/α (1,25 V contre 1,18 V), les deux phénomènes peuvent être séparés sur les courbes de décharge, où l'on observe deux vagues successives. La dérivée dt/dV en fonction de V des courbes de décharge permet de mieux distinguer les deux couples mis en jeu, matérialisés par deux pics bien distincts, et de suivre leur évolution au cours des cycles.

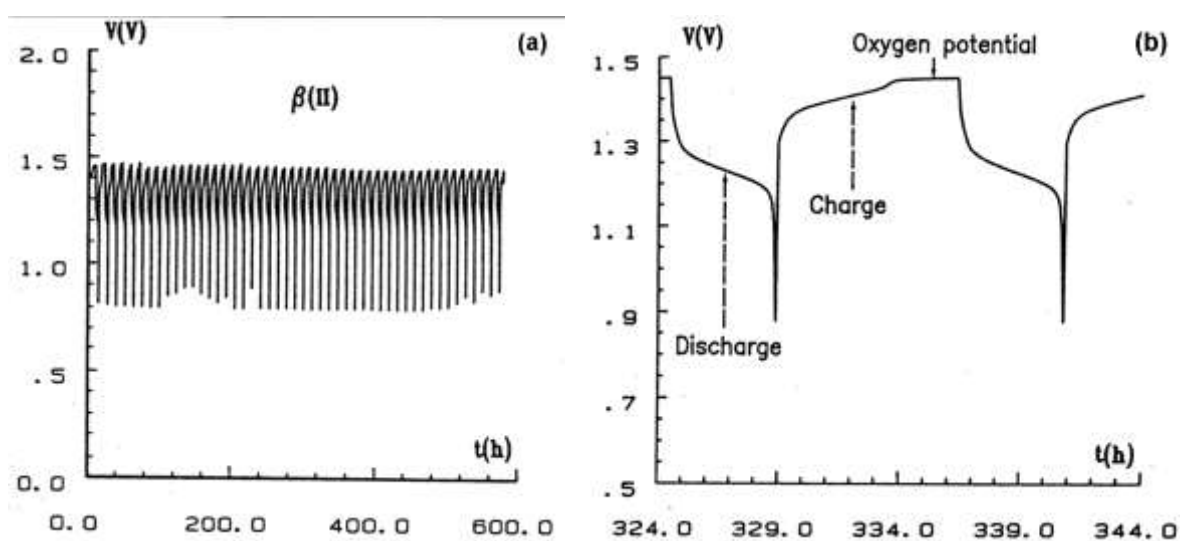


Figure I-4 Evolution du potentiel $E(V)$ en fonction du temps sur 50 cycles (a), et détail d'un cycle d'une phase β montrant le mur d'oxygène lors de la charge (b) [28].

2. Résultats

a) Hydroxydes de nickel synthétisés avec NaOH

Nous comparons les hydroxydes de nickel synthétisés en présence de la base forte NaOH à 60°C, en double jet (2J) et pH contrôlé, à partir de nitrate de nickel (pH=8,5 et 10,5) et de sulfate de nickel (pH=8,5 et 11,5). Les principales caractéristiques structurales et morphologiques de ces hydroxydes de nickel sont rappelées dans le tableau IV-1.

Tableau I-1 Phase cristalline, dimension des cristallites selon les directions [001] et [110], morphologie et surface spécifique (BET) des hydroxydes de nickel synthétisés en présence de NaOH à 60°C en mode double jet, à partir de nitrate et de sulfate de nickel.

	pH	phase	L_{001} nm	L_{110} nm	morphologie	Surface spécifique BET $m^2 \cdot g^{-1}$
nitrate	8,5	β_{inter}^*	5,7	20,0	plaquettes	97
	10,5	$\beta_{bc}^\#$	2,5	12,1	agrégats mésoporeux	215
sulfate	8,5	β_{inter}	6,0	15,5	plaquettes	83
	11,5	β_{bc}	2,1	10,6	agrégats mésoporeux	211

* *inter* = phases β et α interstratifiées (voir chapitre II, section D-1,a).

bc = *badly crystallized*, phase β mal cristallisée.

Au moins deux électrodes ont été montées pour la plupart des matériaux actifs. Par souci de clarté, nous ne présentons ici qu'une électrode représentative du matériau testé. Les courbes donnant le nombre d'électrons échangés (NEE) et le demi potentiel ($V_{1/2}$) au cours des cycles permettent de comparer les électrodes entre elles (fig. IV-5). La marge d'erreur d'une mesure de NEE est d'environ $0,1 e^-$. Sont également présentées les dérivées $dt/dV(V)$ sur lesquels nous nous appuyons pour interpréter le comportement des électrodes au cours des cycles. Les cinquante premiers cycles de chaque électrode, les 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles ainsi que les dérivées $dt/dV(V)$ des décharges correspondantes sont placés en annexe G.

(1) Cas nitrate

Les courbes montrant l'évolution du nombre d'électrons échangés NEE et du demi-potentiel $V_{1/2}$ sont présentées figure IV-5. Les performances obtenues pour **ni-8,5** sont intéressantes car

le NEE ($\sim 0,75 e^-$) est comparable à celui obtenu pour un hydroxyde de nickel sphérique de référence ($0,8 e^- - 0,9 e^-$), testé dans les mêmes conditions [29]. L'augmentation du NEE lors des deux ou trois premiers cycles est due à l'activation progressive de toute la matière attribuable à un "broyage électrochimique" (fig. IV-5a). Le demi-potentiel $V_{1/2}$ de l'électrode **ni-8,5** (autour de 1,23 V) est intermédiaire entre les valeurs attendues pour $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$ pur (1,25 V) et γ/α (1,18 V), ce qui suggère une coexistence des deux couples de cyclage. Cette observation est confirmée par l'allure des dérivées $dt/dV(\text{V})$ (fig. IV-6). En effet, on observe deux pics bien séparés aux potentiels vers 1,25 V et 1,19 V. Au fil des cycles, l'intensité du pic à plus bas potentiel semble s'accroître, ce qui suggère l'augmentation de la teneur en γ/α et justifie l'augmentation progressive du NEE au cours des cycles.

Le NEE de l'électrode **ni-10,5** est légèrement inférieur à celui de **ni-8,5**. Ce comportement pourrait être attribué à la texture poreuse responsable d'une moins bonne répartition de l'additif conducteur que pour les plaquettes **ni-8,5**. L'activation en début de cyclage est d'autre part moins importante pour **ni-10,5**, les particules étant au départ plus petites que dans le cas **ni-8,5** (tab. IV-1). L'augmentation progressive du NEE et la décroissance régulière des demi-potentiels (de 1,24 V jusqu'à environ 1,21 V) vont dans le sens d'une augmentation de la quantité de couple γ/α impliqué au détriment de $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$. Cette tendance est clairement mise en évidence par les courbes dérivées de la figure IV-6, qui montrent une augmentation de la contribution du pic γ/α concomitante à une diminution de celle du pic $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$ au cours des cycles.

Nous avons testé un autre additif, un noir de carbone commercial (noir d'acétylène Y50A), dont les particules sont plus petites que le graphite (plaques micrométriques). Il n'y a pas de différence significative entre les deux électrodes **ni-8,5NdC** et **ni-10,5NdC**. Le NEE décroît rapidement de $0,6 e^-$ à $0,3 e^-$ lors des 20 premiers cycles (fig. IV-5a). Dans le même temps, le demi-potentiel atteint rapidement 1,25 V indiquant que seul le couple $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$ intervient dans le cyclage (fig. IV-5b). Cette observation est confirmée par les courbes dt/dV qui montrent la présence d'un seul pic centré vers 1,25 V. La faible valeur de NEE suggère que seule une petite fraction de la matière active travaille effectivement et est donc correctement recouverte d'additif conducteur.

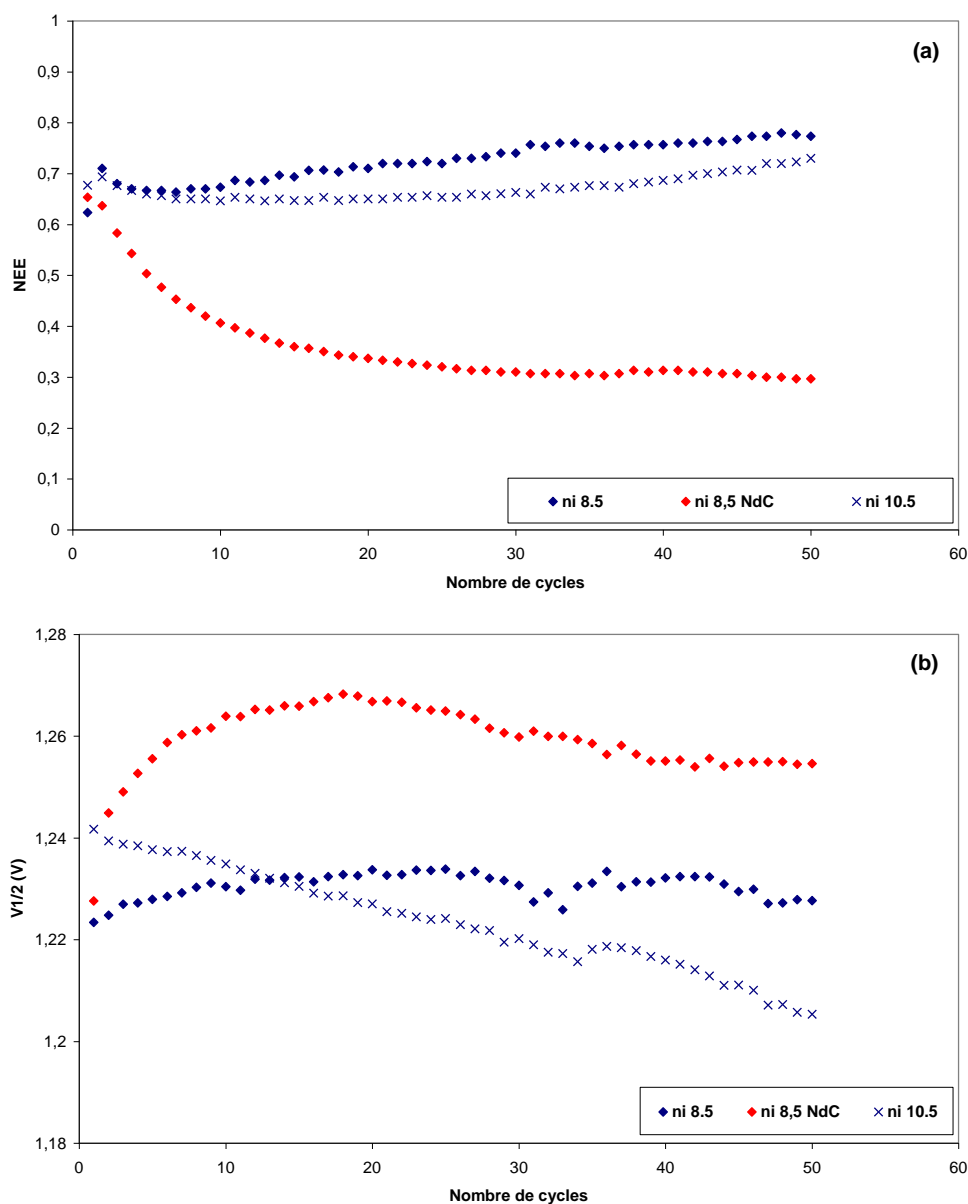


Figure I-5 Nombre d'électrons échangés NEE (a) et demi-potential $V_{1/2}$ (b) des électrodes à base d'hydroxydes de nickel synthétisés en présence de NaOH (2J, 60°C, pH=8,5 et 10,5) à partir de nitrate de nickel. Le graphite est utilisé comme additif conducteur, excepté dans les cas "NdC" où il est remplacé par du noir de carbone.

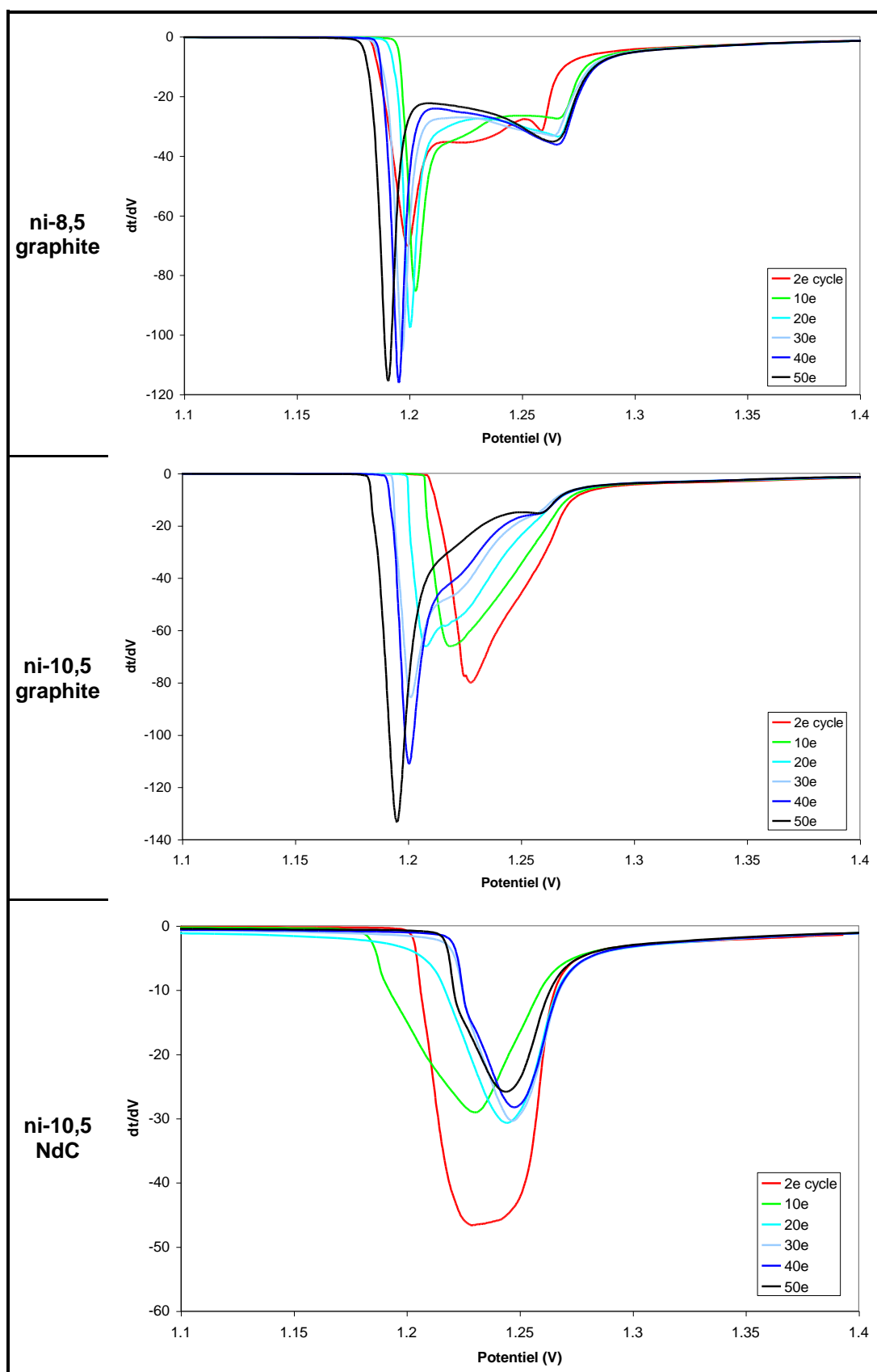


Figure I-6 Dérivées dt/dV en fonction du potentiel (V) des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e décharges des électrodes à base d'hydroxydes de nickel synthétisés en 2J 60°C à pH=8,5 et pH=10,5 à partir de nitrate de nickel. L'additif conducteur est soit le graphite, soit un noir de carbone commercial "NdC" (noir d'acétylène Y50A).

(2) Cas sulfate

Le NEE est légèrement plus élevé dans le cas **su-8,5** que dans le cas **ni-8,5**. Hui *et al.* [30] ont également obtenu une meilleure capacité pour un hydroxyde de nickel synthétisé à partir de sulfate de nickel en comparaison de nitrate de nickel (précipitation à 70°C, soude NaOH, pH compris entre 12,0 et 12,2). Dans notre étude, cela peut s'expliquer par un degré d'interstratification plus fort dans le cas sulfate par rapport au cas nitrate.* La présence de sulfate entre les feuillets de l'hydroxyde de départ peut favoriser l'apparition et la stabilisation du couple γ/α .

Ainsi que le montre l'augmentation très nette du NEE aux premiers cycles (fig. IV-7a), le phénomène d'activation est plus marqué pour **su-8,5** que pour **su-11,5** ce qui est attribuable à des particules de plus grande taille dans le premier cas. Pour les deux électrodes, le NEE croît et $V_{1/2}$ diminue au cours des cycles, suggérant que la proportion en phases γ/α augmente au détriment de $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$. $V_{1/2}$ étant plus faible pour **su-11,5**, la proportion en γ/α est vraisemblablement plus importante que pour **su-8,5**. En effet, comme le montre la figure IV-8, la contribution de $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$ reste plus importante comparée à celle de γ/α dans le cas **su-8,5**. Elle semble même avoir quasiment disparu après 50 cycles pour **su-11,5**. Le fait que le système γ/α est favorisé pour **su-11,5** peut résulter des défauts plus nombreux et des cristallites plus petits de l'hydroxyde de départ **su-11,5** par rapport au cas **su-8,5** (tab. IV-1).*

Song *et al.* [19] ont étudié l'influence du pH de précipitation sur la capacité de décharge de l'hydroxyde de nickel β . Les synthèses sont réalisées à 60°C, à partir de sulfate de nickel, de soude NaOH, de l'agent complexant NH_4OH et pour trois valeurs de pH : 7,25 10,5 et 11,5. L'hydroxyde obtenu à pH=7,25 présente le degré de cristallinité le plus faible, celui à pH=10,5 le plus fort et à pH=11,5 il est légèrement inférieur au précédent. Malheureusement, nous n'avons pas de renseignement sur la morphologie des particules. La capacité de décharge vaut 180, 217 et 245 mAh.g^{-1} pour les valeurs croissantes de pH. Les auteurs relient cette évolution à celle des tailles des cristallites, à la proportion des défauts et des anions adsorbés. Nous obtenons des capacités de décharge du même ordre de grandeur : 198 mAh.g^{-1} pour **su-8,5** (β_{inter}) et 213 mAh.g^{-1} pour **su-11,5** (valeur plus faible pour **su-8,5** malgré un NEE plus grand en raison d'un pourcentage massique de Ni plus faible)

* Voir spectres DRX chapitre II-Système Base Forte, section D-1,a.

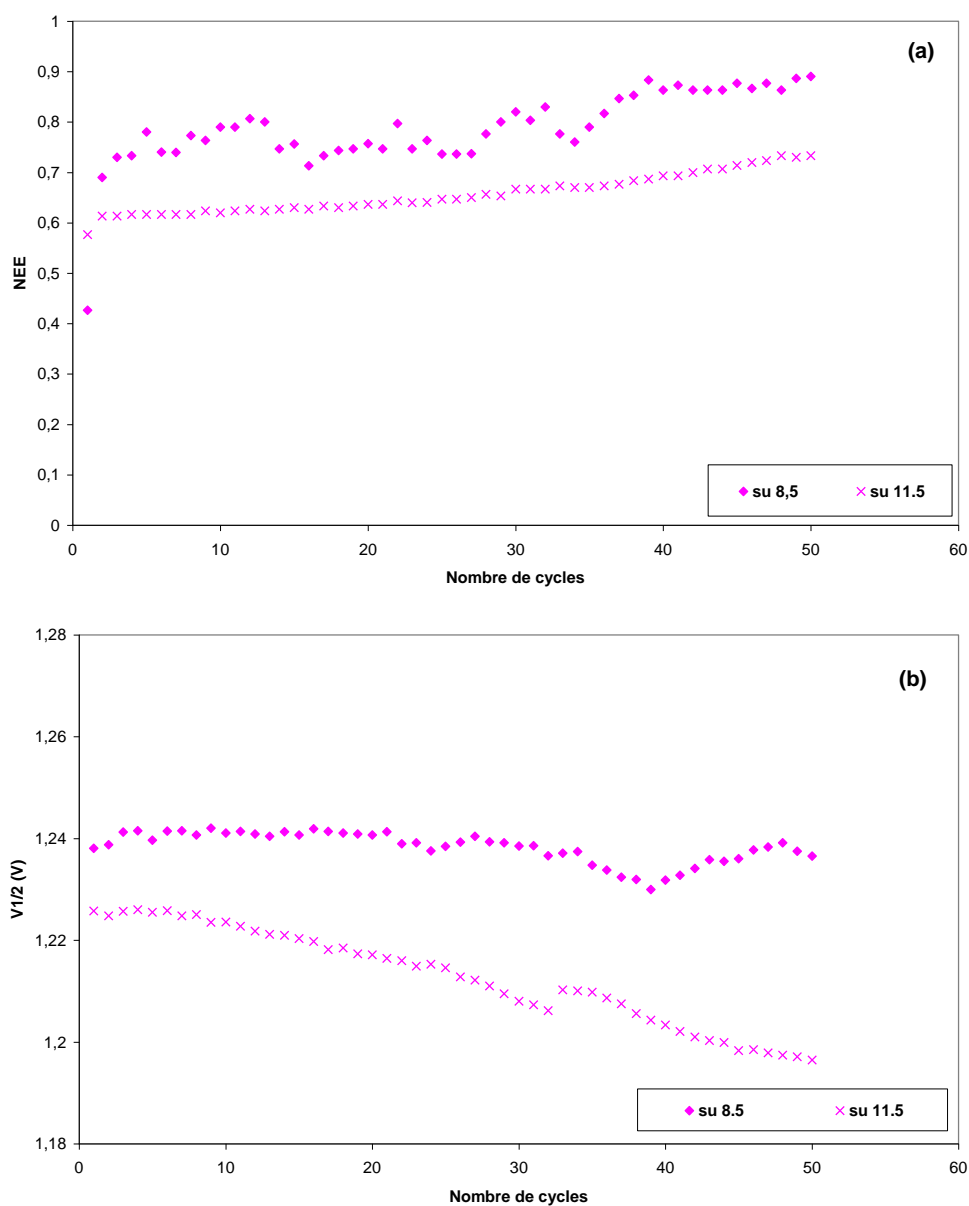


Figure I-7 Nombre d'électrons échangés NEE (a) et demi potentiel $V_{1/2}$ (b) des électrodes à base d'hydroxydes de nickel synthétisés en présence de NaOH (2J, 60°C, pH=8,5 et 11,5) à partir de sulfate de nickel. Le graphite est utilisé comme additif conducteur.

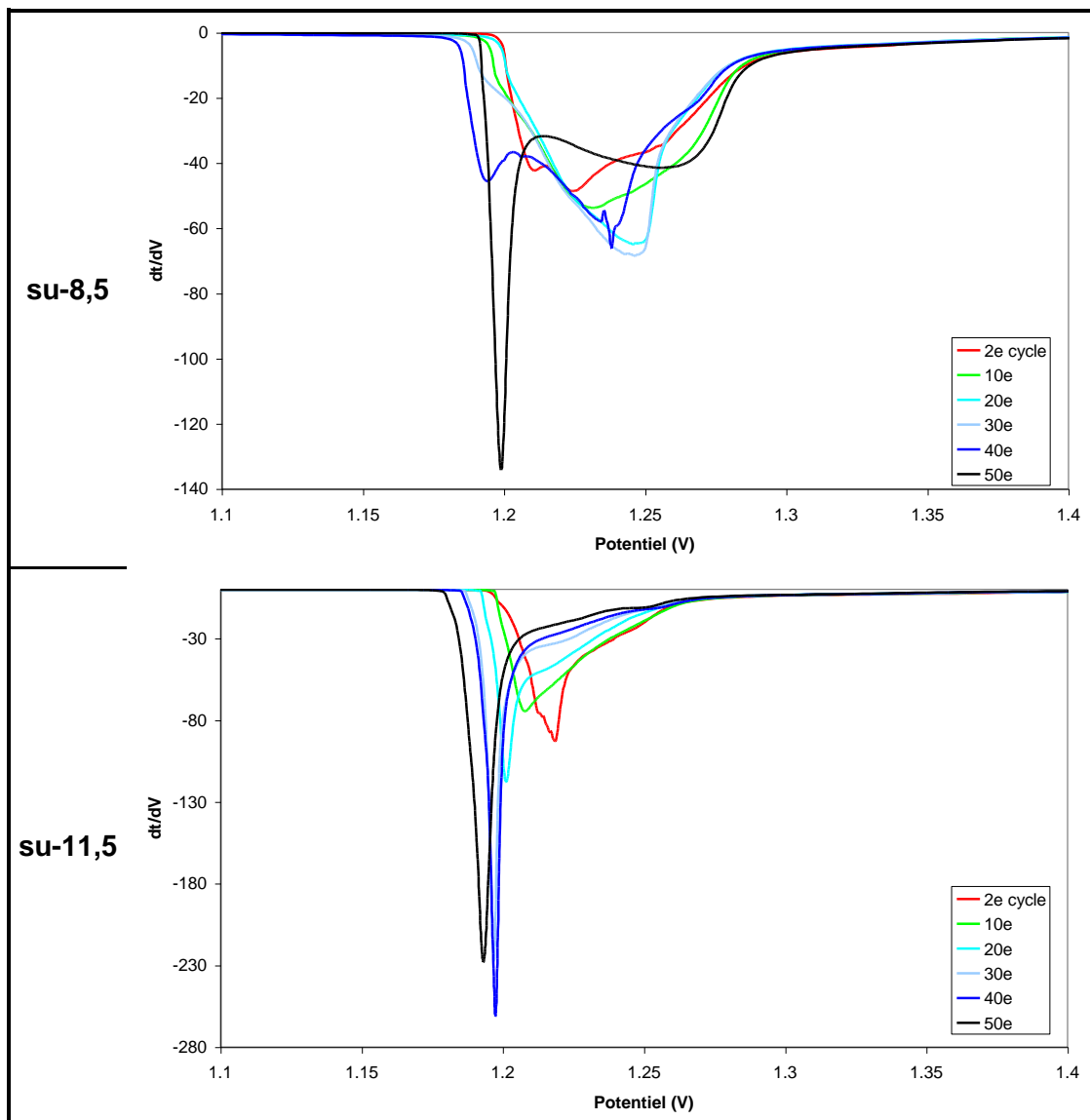


Figure I-8 Dérivées dt/dV en fonction du potentiel (V) des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e décharges des électrodes à base d'hydroxydes de nickel synthétisés en 2J 60°C à partir de sulfate de nickel à pH=8,5 et 11,5.

(3) Conclusions

Nous obtenons des performances intéressantes pour les matériaux préparés à partir de la soude, les meilleurs NEE étant obtenus par **ni-8,5** et **su-8,5** ($0,75 e^-$ et $0,85 e^-$) ce qui est proche de la valeur de référence ($0,8 e^-$ à $0,9 e^-$) donnée par un $Ni(OH)_2$ sphérique de référence et testé dans les mêmes conditions.

Les matériaux sous la forme de plaquettes conduisent à de meilleurs NEE que leurs homologues agrégats mésoporeux. La conduction électronique au sein de l'électrode semble être le facteur déterminant et fortement dépendant de la taille des particules primaires (cristallites) d'hydroxyde de nickel et surtout de la texture des particules secondaires résultant de leur agglomération. L'additif conducteur doit alors pouvoir recouvrir le plus complètement possible la surface des particules secondaires et permettre ainsi un acheminement optimal des électrons. C'est la raison pour laquelle les industriels utilisent des billes creuses de $Ni(OH)_2$ "enrobées" d'additif conducteur, notamment dans les applications qui demandent une forte puissance.

Dans le cas des nanograins agglomérés, il est vraisemblable qu'une partie de la matière active au cœur des agrégats ne soit pas accessible électriquement, ce qui conduit à un NEE plus faible que pour les plaquettes. L'évolution lors du cyclage vers une plus grande quantité de système γ/α , supposée améliorer le NEE [9, 20, 21], ne suffit pas à contrebalancer la conduction électronique moins bonne.

D'après les tests nitrates, le noir de carbone est moins efficace en tant que conducteur que le graphite dans nos conditions d'élaboration d'électrode : le NEE est nettement inférieur et le système électrochimique reste "bloqué" sur le couple $\beta(III)/\beta(II)$. Ce phénomène est surprenant et reste inexplicé. En effet, une faible partie du matériau actif participe réellement au cyclage et doit donc être en forte surcharge, ce qui favorise l'apparition de la phase γ .

La conduction électronique semblant être le facteur déterminant des performances de l'électrode, une amélioration notable pourrait être apportée par l'emploi d'additif à base de cobalt et par la mise au point de méthodes d'enrobage spécifiques à l'hydroxyde de nickel par ces additifs. Cela permettrait d'exploiter les qualités intrinsèques du matériau actif puisqu'un

plus grand nombre d'électrons échangés est attendu pour le couple γ/α [9, 20, 21] et qu'une grande surface disponible favorise la diffusion des protons [20, 24].

b) Hydroxydes de nickel par décomplexation de NH_3

Dans cette section sont comparés les hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation thermique de l'ammoniac à 60°C, à partir de nitrate de nickel et de didodécylsulfate de nickel. Les principales caractéristiques des matériaux testés sont résumées dans le tableau IV-2.

Tableau I-2 Phase cristalline, dimension des cristallites selon les directions [001] et [110], morphologie (épaisseur e et diamètre D mesurés par MEB et par MET) et surface spécifique (BET) des hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation thermique de l'ammoniac à 60°C, à partir de nitrate de nickel et de didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$ pour différentes quantités en base.

	NH_3 (ml)	phase	L_{001} (nm)	L_{110} (nm)	morphologie	Surface spécifique BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Nitrate	80	β	17	21	objets de 10 μm constitués en surface de plaquettes interconnectées	30,6
	80	β	51	39	cylindres nanostructurés : $e=210 \pm 88 \text{ nm} / D=489 \pm 100 \text{ nm}$	1,1
$\text{Ni}(\text{DS})_2$	120	β	26	30	sans organisation bien définie	-
	160	α	2	10	bâtonnets de 100 nm \times 600 nm	12,7

De même que précédemment, le nombre d'électrons échangés NEE et le demi-potentiel $V_{1/2}$ au cours des cinquante premiers cycles sont discutés. L'évolution des différents couples redox $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$ et γ/α est décrite à l'aide des dérivées $dt/dV(V)$ tracées pour les 2^{ème}, 10^{ème}, 20^{ème}, 30^{ème}, 40^{ème} et 50^{ème} décharges. Les cinquante premiers cycles ainsi que les courbes de charge et de décharge des 2^{ème}, 10^{ème}, 20^{ème}, 30^{ème}, 40^{ème} et 50^{ème} cycles sont placés en annexe G.

(1) Cas nitrate

En fin de cyclage, l'électrolyte est noir car une grande partie de l'électrode s'est désagrégée. En effet, la morphologie peu dense du matériau offre une grande surface de contact avec

l'électrolyte, propice à sa dissolution. Ce phénomène explique la forte diminution du nombre d'électrons échangés NEE au cours des cycles (de $0,77 e^-$ à $0,42 e^-$) (fig. IV-9a).

Le demi-potentiel $V_{1/2}$ décroît également, de $1,25 V$ à $1,20 V$ (fig. IV-9b), sûrement en raison d'un effet de polarisation. En effet, la décharge correspond à l'intercalation de protons. La surface disponible diminue avec la dissolution du matériau et la limitation imposée par la diffusion des H^+ provoque une accumulation en surface des protons. Ainsi, des gradients de concentration en protons se créent et le potentiel de surface est plus faible qu'à l'équilibre. Cela revient à cycliser à un régime plus fort (C/n , avec $n < 5$) le matériau restant. Cet effet de polarisation est bien visible sur les courbes de dérivée (fig. IV-10) où les deux pics sont décalés vers les valeurs plus faible en potentiel.

(2) Cas didodécylsulfate

Le NEE est particulièrement faible (entre $0,3 e^-$ et $0,4 e^-$) pour l'électrodes **DS-80** (fig. IV-9a). Le demi-potentiel évolue entre $1,25 V$ et $1,27 V$ (fig. IV-9b). Les courbes dérivées sont complexes (fig. IV-10) et une étude DRX approfondie serait nécessaire à l'interprétation des phénomènes à l'origine d'un troisième pic sur ces courbes. Néanmoins, la teneur en $\beta(III)/\beta(II)$ est plus forte au 2^{ème} cycle puis diminue en faveur du couple γ/α . Les effets de la substitution du graphite par le noir de carbone commercial sont les mêmes que pour la section précédente : le NEE est nettement plus faible et le système évolue vers le couple $\beta(III)/\beta(II)$ exclusivement. Cela est déduit du demi-potentiel ($V_{1/2}$ augmente au début du cyclage puis est constant à $\sim 1,26 V$) et de l'allure des courbes dérivées dt/dV (fig. IV-10).

En ce qui concerne **DS-120**, le phénomène d'activation est le plus important. Le NEE augmente significativement lors des 15 premiers cycles pour se stabiliser à la plus forte valeur de cette série, à savoir $0,75 e^-$ (fig. IV-9a), proche de celle obtenue pour un hydroxyde de nickel sphérique de référence ($0,8 e^- - 0,9 e^-$). Dans le même temps, le demi-potentiel est particulièrement élevé et subit l'évolution inverse : il décroît de $1,28 V$ jusqu'à atteindre un plateau à $1,26 V$ (fig. IV-9b). D'après les courbes dérivées (fig. IV-11), la teneur en γ/α semble légèrement augmenter au cours des cycles. Au 2^{ème} cycle, le NEE est proche de celui de **DS-80** (même si $V_{1/2}$ est nettement supérieur) ce qui laisse supposer que le matériau a subi des transformations importantes, sûrement morphologiques, au cours des dix premiers cycles.

L'électrode **DS-160** est la seule dont le matériau de départ est un hydroxyde de nickel α . Le NEE augmente légèrement lors des quatre premiers cycles (activation), décroît de $0,63 e^-$ à $0,47 e^-$, puis croît de nouveau à partir du 25^{ème} cycle (fig. IV-9a). Le demi-potentiel quant à lui subit les variations inverses (fig. IV-9b). Ceci est cohérent avec l'évolution des courbes $dt/dV(V)$: entre le 2^{ème} et 10^{ème} cycle, le système passe en $\beta(III)/\beta(II)$, puis par surcharge à partir du 30^{ème} cycle il est réorienté vers le couple γ/α (fig. IV-11).

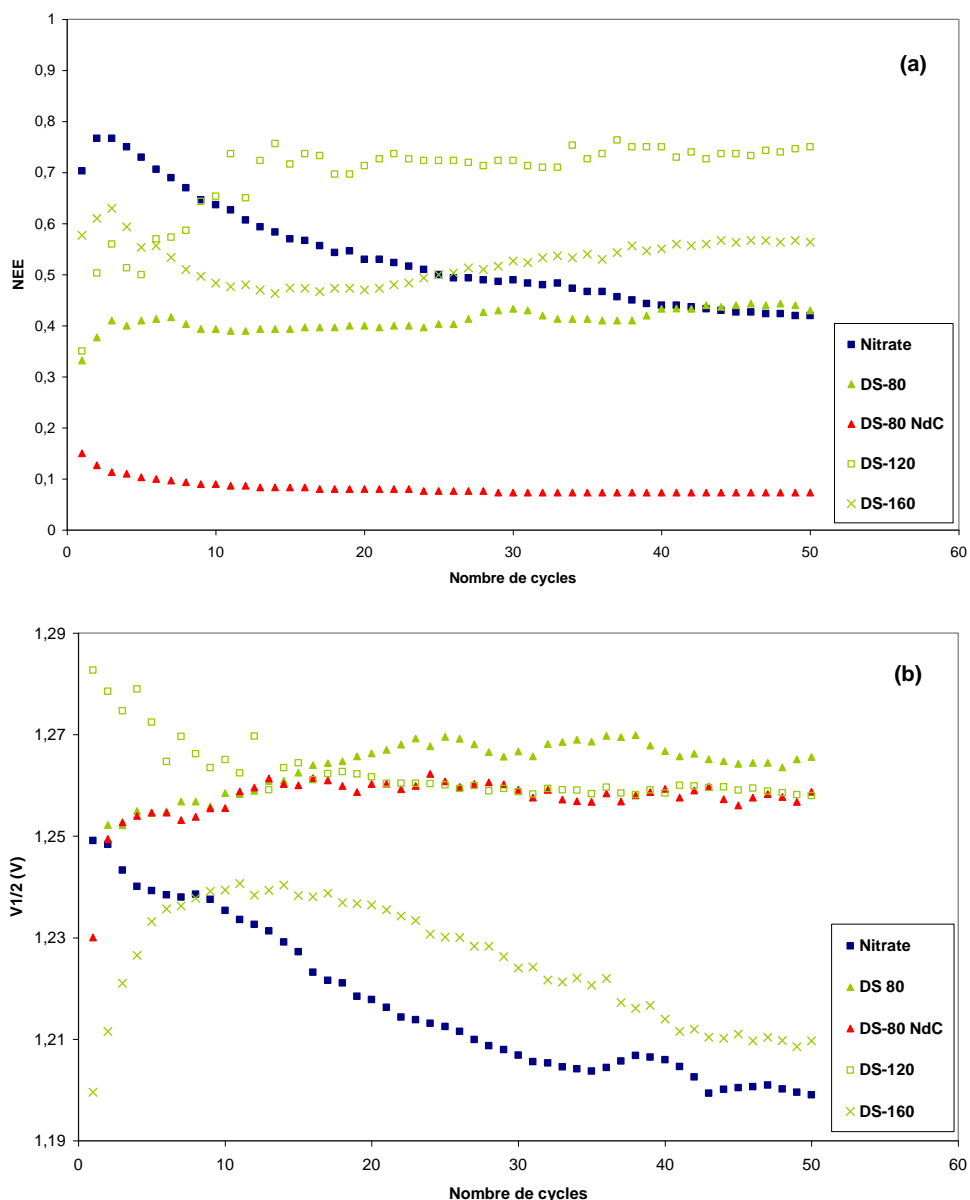


Figure I-9 Nombre d'électrons échangés NEE (a) et demi potentiel $V_{1/2}$ (b) des électrodes à base d'hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation thermique de l'ammoniac à 60°C, à partir de nitrate de nickel et de didodécylsulfate de nickel $Ni(DS)_2$ pour différentes quantité en base. Le graphite est utilisé comme additif conducteur, excepté dans le cas "NdC" où il est remplacé par du noir de carbone.

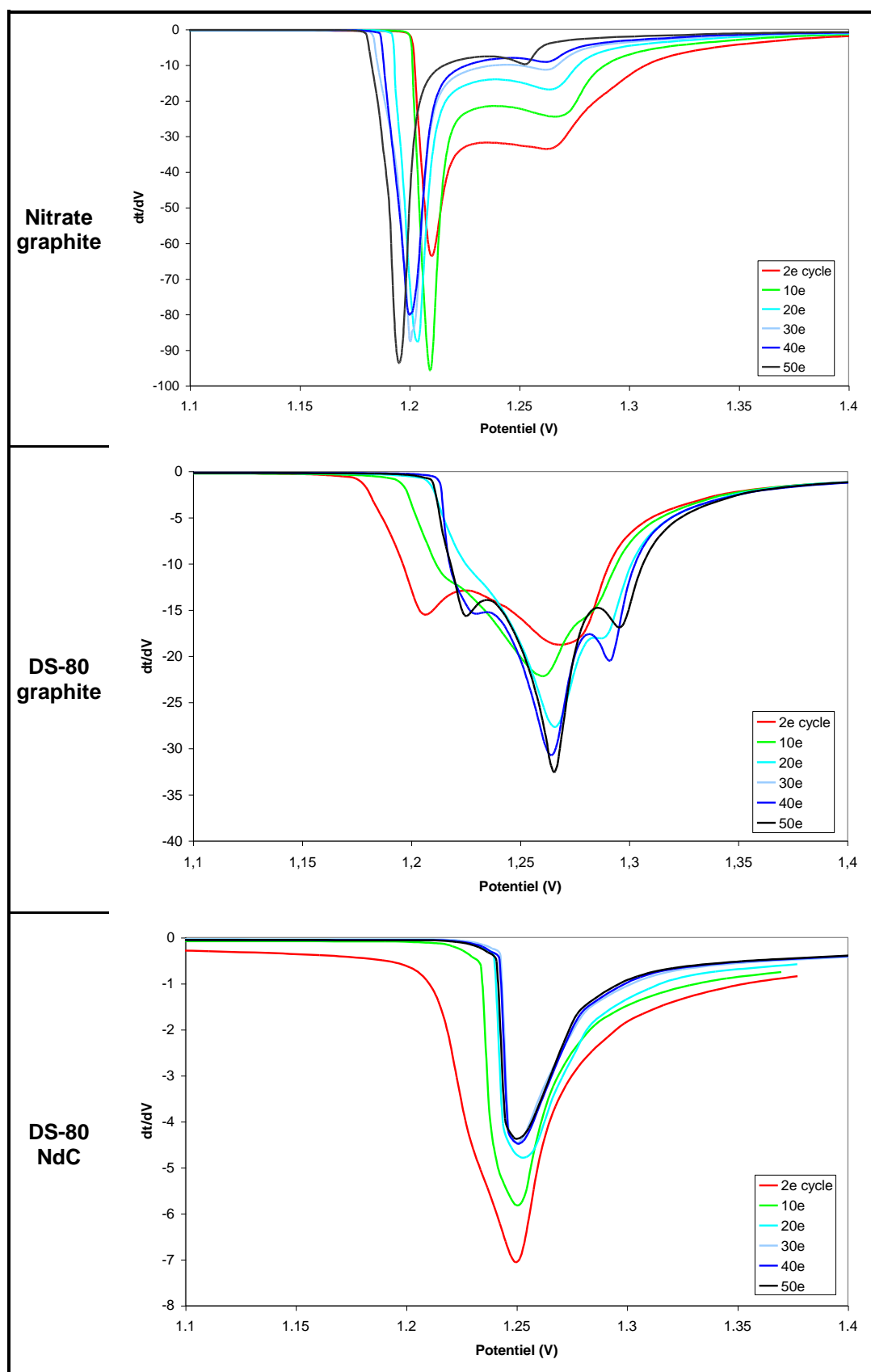


Figure I-10 Dérivées $dt/dV(V)$ des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e décharges des électrodes à base d'hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation thermique de l'ammoniac à 60°C, à partir de nitrate de nickel et de didodécylsulfate de nickel et pour $X_{NH_3}=80$ ml. L'additif conducteur est soit le graphite, soit un noir de carbone commercial "NdC" (noir d'acétylène Y50A).

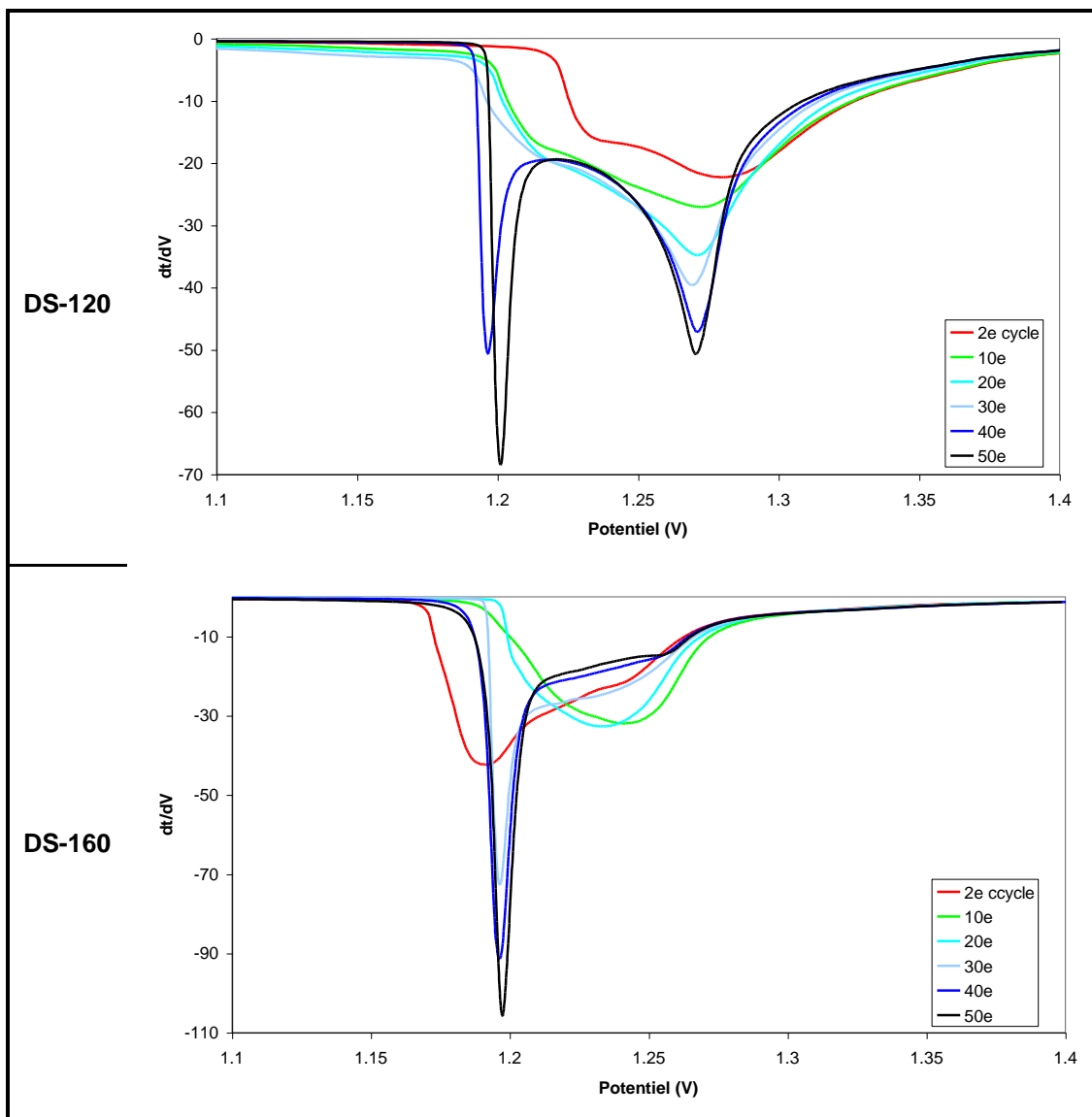


Figure I-11 Dérivées $dt/dV(V)$ des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e décharges des électrodes à base d'hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation thermique de l'ammoniac à 60°C, à partir de didodécylsulfate de nickel et pour $X_{NH_3}=120$ ml et 160 ml. L'additif conducteur est le graphite.

(3) Conclusions

La morphologie du β -Ni(OH)₂ synthétisé à partir de nitrate de nickel (particules de quelques microns constituées de plaquettes interconnectées) n'est pas appropriée pour l'élaboration d'électrode positive, puisque le matériau se dissout dans l'électrolyte au cours des cycles.

Après une forte activation durant les 10 premiers cycles, l'électrode **DS-120** conduit au meilleur NEE (0,75 e⁻). Cela peut être dû à une morphologie adaptée au conducteur électronique. Même si l'on retrouve une sorte d'empilement, les contours ne sont pas définis et la forme n'est pas régulière contrairement aux cylindres plus compacts et plus petits. De plus, la diffraction des rayons X révèle une quantité plus importante de défauts de déformation et des cristallites plus petits pour **DS-120** (hydroxyde de départ).^{*} En effet, les protons au voisinage des fautes d'empilement sont déstabilisés et donc plus facilement désintercalés.[†] Mais lors de la décharge suivante, une réintercalation dans ce site est plus difficile. Cela conduit à un nickel trivalent résiduel responsable d'une meilleure conductivité électronique locale [31]. C'est pour cela que l'élargissement des raies (*10l*), reflet de la présence de défauts dans l'hydroxyde, a été associé à une amélioration de l'activité électrochimique [32, 33].

Les électrodes **DS-80** et **DS-160** présentent un NEE assez faible. Ceci est peut-être dû à un mauvais recouvrement, des cylindres β d'une part et des bâtonnets α d'autre part, par le graphite. La surface de contact est sûrement plus réduite sur les parties latérales des cylindres, qui représentent une part importante de l'aire totale des particules. De plus, l'hydroxyde de départ **DS-80** est une phase β bien cristallisée contenant très peu de défauts.[‡] Ainsi, le faible NEE observés pour cette électrode peut être également attribué à un nombre insuffisant de défauts.

^{*} Voir chapitre III- Système Base faible complexante, section C-3,b1.

[†] Voir chapitre I- Introduction, section B-1,a.

[‡] Voir chapitre III- Système Base faible complexante, section C-3,a1.

3. Conclusion

Nous avons comparé le comportement électrochimique d'électrodes positives à base d'hydroxydes de nickel synthétisés dans notre laboratoire. Ceux synthétisés en base forte à partir de sels classiques (nitrate et sulfate) sont de deux sortes : plaquettes d'hydroxyde de nickel de phases α et β interstratifiées (β_{inter}) et agrégats de nanograins d'une phase β mal cristallisée (β_{bc}). Avec une base faible complexante, l'ammoniac, nous avons obtenu des particules β d'une dizaine de microns constituées de plaquettes interconnectées à partir de nitrate de nickel $Ni(NO)_3$ d'une part, des cylindres β , des empilements informes β et des bâtonnets α à partir de didodécylsulfate de nickel $Ni(DS)_2$ d'autre part.

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les électrodes à base de plaquettes β_{inter} synthétisées à partir de soude et pour les empilements informes β précipités par décomplexation thermique d'ammoniac. Ceci peut d'une part s'expliquer par un meilleur contact particule/additif conducteur (graphite). En effet, les plaques de graphite peuvent facilement s'intercaler entre des plaquettes de $Ni(OH)_2$. En revanche, le recouvrement du matériau actif par l'additif conducteur est plus faible dans le cas de nanograins fortement agglomérés ou de cylindres épais. Une observation par microscopie électronique à balayage permettrait d'apprécier cet agencement particule secondaire/additif conducteur. D'autre part, la présence de défauts est en faveur d'un meilleur comportement électrochimique, ce qui est souligné à de nombreuses reprises dans la littérature. Ce phénomène est également à l'origine d'un faible nombre d'électrons échangés dans le cas des cylindres β . Néanmoins, les qualités intrinsèques du matériau actif seules (nombre de défauts, taille de cristallite, surface développée) ne permettent pas de garantir le comportement final de l'électrode. En effet, les plaquettes β_{inter} ont un NEE plus grand que les nanoparticules β_{bc} . Les performances d'une électrode dépendent donc non seulement des qualités de chaque constituant, mais surtout de leur interaction déterminante pour la conduction électronique. Ainsi, la conduction électronique pourrait être améliorée par l'emploi d'additif à base de cobalt et par la mise au point de méthodes d'enrobage spécifiques à l'hydroxyde de nickel par cet additif. De plus, le dopage par Co^{3+} améliore la chargeabilité et la conductivité des électrodes. Le système $M(DS)_2$ favorise le dopage car les micelles ne sont pas ségréguées (mélange intime des cations). Il serait donc intéressant de tester les hydroxydes de nickel dopés au cobalt (10% et 20%, voir chapitre III)

D. Bibliographie

- [1] P. Bianco, *De la pile Volta à la conquête de l'espace - deux siècles d'électrochimie 1799-1999*: Publications de l'Université de Provence, 1998.
- [2] E. Universalis, : France S.A., 1996.
- [3] Y. Morioka, S. Narukawa, and T. Itou, "State-of-the-art of alkaline rechargeable batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 100, pp. 107-116, 2001.
- [4] N. D. I.-÷. NiDI, "Une voiture électrique pour la ville," in *Nickel Magazine*, 2001.
- [5] "Une batterie rechargeable, respectueuse de l'environnement," in *eurekaNews*, vol. automne, 2005.
- [6] A. Press, "Encyclopedia of Physical Science and Technology," , vol. 2, second edition ed: Harcout Brace Jovanovich.
- [7] J. ROBERT and J. ALZIEU, "Accumulateurs. Accumulateurs à oxyde de nickel," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. D 3 353, pp. 1-13.
- [8] M. Conte, P. P. Prosini, and S. Passerini, "Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials," *Materials Science and Engineering B*, vol. 108, pp. 2-8, 2004.
- [9] C. Delmas, "The Effect of Cobalt on the Chemical and Electrochemical Behaviour of the Nickel Hydroxide Electrode," *Solid State Ionics*, pp. 135-145, 1992.
- [10] A. K. Shukla, S. Venugopalan, and B. Hariprakash, "Nickel-based rechargeable batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 100, pp. 125-148, 2001.
- [11] R. A. Huggins, H. Prinz, M. Wohlfahrt-Mehrens, L. Jorissen, and W. Witschel, "Proton insertion reactions in layered transition metal oxides," *Solid State Ionics*, vol. 70/71, pp. 417-424, 1994.
- [12] H. Bode, K. Dehmelt, and J. Witte, "Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode - I. Über das nickel(II)-hydroxidhydrat," *Electrochimica Acta*, vol. 11, pp. 1079-1087, 1966.
- [13] P. Oliva, J. Leonard, J. F. Laurent, S.A.F.T., C. Delmas, J. J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, and A. d. Guibert, "Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxo-hydroxides," *Journal of Power Sources*, vol. 8, pp. 229-255, 1982.

- [14] C. Faure, C. Delmas, and P. William, "Preparation and characterization of cobalt-substituted α -nickel hydroxides stable in KOH medium. Part I. α' -Hydroxide with an ordered packing," *Journal of Power Sources*, vol. 35, pp. 249-261, 1991.
- [15] J. J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, M. Figlarz, B. Baudouin, and P. Hagenmuller, "A novel nickel(+II) hydroxide obtained by soft chemistry," *Revue de Chimie minérale*, vol. 21, pp. 496-508, 1984.
- [16] C. Faure, C. Delmas, and P. William, "Preparation and characterization of cobalt-substituted α -nickel hydroxides stable in KOH medium. Part II. α' -Hydroxide with a turbostratic structure," *Journal of Power Sources*, vol. 35, pp. 263-277, 1991.
- [17] S. Le Bihan, J. Guenot, and M. Figlarz, "Sur la cristallogénèse de l'hydroxyde de nickel," *C.R.Acad.Sc.Paris*, vol. 270, pp. 2131-2133, 1970.
- [18] S. Le Bihan and M. Figlarz, "Croissance de l'hydroxyde de nickel à partir d'un hydroxyde de nickel turbostratique," *Journal of Crystal Growth*, vol. 13/14, pp. 458-461, 1972.
- [19] Q. Song, Z. Tang, H. Guo, and S. L. I. Chan, "Structural characteristics of nickel hydroxides synthesized by a chemical precipitation route under different pH values," *Journal of power sources*, vol. 112, pp. 428-434, 2002.
- [20] R. Acharya, T. Subbaiah, S. Anand, and R. P. Das, "Effect of preparation parameters on electrolytic behaviour of turbostratic nickel hydroxide," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 81, pp. 45-49, 2003.
- [21] L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, "Electrochemical behaviour of the Manganese-Substituted Nickel Hydroxydes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, pp. 561-566, 1996.
- [22] A. Cressent, V. Pralong, A. Audemer, J.-B. Leriche, A. Delahaye-Vidal, and J.-M. Tarascon, "Electrochemical performance comparison between β -type mixed nickel cobalt hydroxides prepared by various synthesis routes," *Solid State Science*, vol. 3, pp. 65-80, 2001.
- [23] V. Pralong, Y. Chabre, A. Delahaye-Vidal, and J. M. Tarascon, "Study of the contribution of cobalt additive to the behavior of the nickel oxyhydroxide electrode by potentiodynamic techniques," *Solid State Ionics*, vol. 147, pp. 73-84, 2002.
- [24] H. Zhou and Z. Zhou, "Preparation, structure and electrochemical performances of nanosized cathode active material Ni(OH)₂," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 1909-1914, 2005.

- [25] P. V. Kamath and G. N. Subbanna, "Electroless nickel hydroxide : synthesis and characterization," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 22, pp. 478-482, 1992.
- [26] C. C. Yang, "Synthesis and characterization of active materials of Ni(OH)₂ powders," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 1071-1081, 2002.
- [27] R. A. Meyers, "Encyclopedia of Physical Science and Technology," , vol. 2, A. Press, Ed., second edition ed. San Diego New York Boston London Sydney Tokyo Toronto: Harcourt Brace Jovanovich, 1996.
- [28] C. Faure, "Caractérisations physico-chimiques et électrochimiques de nouveaux hydroxydes de nickel substitués au cobalt," in *Sciences des Matériaux*. Bordeaux: Université Bordeaux I, 1990.
- [29] C. Tessier, "Une nouvelle approche de la structure de l'hydroxyde de nickel électrochimiquement actif. Effet de la substitution au du zinc au nickel.," . Bordeaux: Université Bordeaux I, 1999.
- [30] L. Hui, D. Yunchang, Y. Jiongliang, and W. Zeyun, "Study of the electrochemical performance of nickel hydroxide," *Journal of Power Sources*, vol. 57, pp. 137-140, 1995.
- [31] C. Delmas and C. Tessier, "Stacking faults in the structure of nickel hydroxide : a rational of its high electrochemical activity," *J. Mater. Chem.*, vol. 7(8), pp. 1439-1443, 1997.
- [32] M. Dixit, G. Subbanna, and P. V. Kamath, "Homogeneous precipitation from solution by urea hydrolysis : a novel chemical route to the a-hydroxides of nickel and cobalt," *J. Mater. Chem.*, vol. 6, pp. 1429-1432, 1996.
- [33] M. Rajamathi and P. V. Kamat, "On the relationship between α -nickel hydroxide and the basic salts of nickel," *Journal of Power Sources*, vol. 70, pp. 118-121, 1998.

Conclusion et perspectives

La précipitation de l'hydroxyde de nickel consiste à faire réagir un sel de nickel(II) (nitrate, sulfate) avec une base forte ou une base permettant une libération lente et homogène d'un des réactifs. D'après les travaux rapportés dans la littérature, la nature du sel et le pH de précipitation influent sur la nature cristalline de l'hydroxyde, menant soit à la phase β bien cristallisée soit à la phase α plus désordonnée et incorporant les anions des sels de départ. La morphologie quant à elle dépend fortement de la nature de la base. Une base forte conduit généralement à des plaquettes d'un diamètre d'une centaine de nanomètres, plus ou moins fines selon la phase α ou β . En voie homogène, comme l'hydrolyse de l'urée, le précipité se présente sous la forme de particules micrométriques, plutôt sphériques et souvent agrégées.

Une première étude menée en présence d'une base forte (NaOH) à 60°C a permis de mettre en évidence l'influence d'un pH régulé sur la morphologie des particules de β -Ni(OH)₂ synthétisées à partir de sels classiques (nitrate et sulfate). A pH < 10, nous obtenons de grandes surfaces résultant de l'attachement de plaquettes d'une centaine de nanomètres. Au delà de pH \approx 10, des agrégats mésoporeux constitués de grains d'environ 30 nanomètres sont synthétisés. Une telle évolution peut être corrélée à des charges de surface de l'hydroxyde propice à l'approche des plaquettes aux plus faibles pH, ainsi qu'à un taux de nucléation croissant avec le pH. L'emploi de dodécylsulfate fonctionnalisé nickel influe sur les premières étapes de nucléation. En effet, les cations métalliques sont localement concentrés en surface des micelles ce qui est en faveur de la formation du tétramère $Ni_4(OH)_4^{4+}$. Le rôle joué par le polycation dans la précipitation n'est pas totalement établi et sujet à controverse, mais il semble néanmoins responsable de l'insertion de tensioactif anionique entre les feuilletts constitutifs d'une phase α , la stabilisant ainsi à pH \leq 9,5 (le même phénomène est observé à 25°C). Une mobilité plus faible des cations en interaction avec les micelles et le rôle de réservoir de nickel que peut jouer le tétramère sont vraisemblablement à l'origine de l'effet retard (quelques minutes à environ une heure) observé à 25°C. Ainsi, la variation du taux de nucléation en fonction du pH doit être moins importante que dans le cas des sels classiques, ce qui peut expliquer l'obtention de particules 2D quel que soit le pH de synthèse.

L'ammoniac forme un complexe avec les ions Ni²⁺ ce qui, couplé au dodécylsulfate (DS), donne un solide intermédiaire original. Par chauffage, l'ammoniac est progressivement

éliminé de ce composé intermédiaire via les transferts solution-atmosphère, amorçant ainsi la précipitation d'hydroxyde de nickel. Les caractéristiques tant cristallines que morphologiques de ce dernier sont liées aux conditions de formation et de décomplexation du solide intermédiaire violet. Contrairement au cas base forte, les effets *template* du tensioactif sont remarquables et permettent l'obtention de morphologies originales pour l'hydroxyde de nickel : phase α sous la forme de bâtonnets microniques et cylindres (~ 300 nm) d'une phase β particulièrement bien cristallisée avec une croissance des cristallites privilégiée selon l'axe \bar{c} . Une morphologie en forme de roses bien calibrées, mais à l'échelle du micron, est obtenue à partir de dodécylsulfate fonctionnalisé cobalt(II).

Les cyclages des électrodes élaborées à partir d'hydroxydes de nickel synthétisés en système base forte ou faible, s'expliquent par le comportement électrochimique du matériau actif mais également par la qualité du réseau qu'il forme avec l'additif conducteur d'électrons. Est bien mis en valeur le fait que les qualités d'un type donné de batterie sont basées sur les différentes propriétés intrinsèques de tous les constituants de l'accumulateur ainsi que de leur interactions. Ainsi, les améliorations du comportement électrochimique des matériaux d'électrode peut intervenir à différents niveaux : recherche technologique (mise en forme des matériaux, optimisation des différents constituants de la batterie), recherche appliquée (modification de matériaux connus par substitutions) et recherche fondamentale (nouveaux matériaux, nouvelles structures, nouveaux principes de stockage de l'énergie).

L'intermédiaire réactionnel obtenu avec le nickel, un solide isolable, ouvre des perspectives de synthèses multiples, par la variété de solvants dans lesquels il peut être redispersé et par le procédé de transformation (température, pression, dégazage). Le système $M^{2+}/NH_3/DS$ apparaît comme générateur de particules nanométriques à micrométriques et très bien contrôlées, avec des spécificités selon la nature du cation. On peut donc imaginer une transposition de ce système à d'autres cations métalliques divalents, d'autres bases comme les amines ou d'autres surfactants. Notre étude était axée sur la synthèse d'hydroxydes de nickel principalement. Mais ce système, couplant un agent complexant un cation de transition à un tensioactif, peut également être appliqué à des réductions en vue de l'obtention de particules métalliques nanostructurées calibrées, d'autant plus que l'agent réducteur hydrazine N_2H_4 est connu pour former des complexes avec le nickel.

I. ANNEXES

A – Surface des (hydr)oxydes

B – Diffraction des rayons X - DRX

C – Spectroscopie Infrarouge

D – Hydrodynamique du réacteur

E – Texture des solides

F – Produits par décomplexation de l'ammoniaque

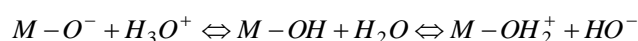
G – Cyclages des électrodes à base d'hydroxydes de nickel

A. Annexe Surface des (hydr)oxydes

A. Surface des (hydr)oxydes	241
1. Caractéristiques globales	242
2. Propriétés selon la nature de la surface	244
a) Modèle de Complexation Multisite MUSIC	244
b) Application à l'hydroxyde de nickel	245
3. Bibliographie	248

1. Caractéristiques globales

La surface d'un solide fraîchement précipité est très réactive vis-à-vis des atomes et des molécules de son environnement. Ainsi, l'adsorption de particules par chimisorption (forte) ou par physisorption (faible) crée une couche supplémentaire sur la surface du solide. La surface des oxydes et des hydroxydes métalliques en solution aqueuse est électriquement chargée et fortement hydratée, ce qui détermine leurs propriétés acido-basiques. La charge électrique de surface est le résultat de l'ionisation au contact de l'eau des groupes hydroxyles :



La densité superficielle *globale* de charge nette, σ_0 , est définie à partir de l'aire totale des particules A ($m^2.l^{-1}$), de la constante de Faraday F ($96500 C.mol^{-1}$) et des concentrations des sites chargés de surface ($mol.l^{-1}$) :

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} \left([M-OH_2^+] - [M-O^-] \right)$$

Comme la charge de surface résulte d'équilibres acido-basiques, elle dépend du pH et de la force ionique de la solution. Le point de charge nulle, PCN, correspond au pH du milieu pour lequel la charge σ_0 est nulle (absence de charge). Il caractérise l'acidité *globale* de la surface : à $pH < PCN$ la surface est positive et à $pH > PCN$ elle est négative. Le PCN dépend de l'état de surface du matériau qui est relié à la structure cristalline, aux différents (post)traitements subis au cours de l'élaboration et à la présence d'espèces adsorbées. C'est la raison pour laquelle il existe dans la littérature différentes valeurs de PCN pour un même matériau. Ce dernier est déterminé expérimentalement par titrage de la quantité d'ions H^+ ou HO^- , consommés après addition de quantités connues dans la suspension des particules, et ce pour différentes concentrations en électrolyte indifférent (non spécifiquement adsorbé). A un pH donné, σ_0 augmente avec la concentration de l'électrolyte par effet d'écrantage. En effet, les ions de l'électrolyte diminuent 1) les répulsions entre les sites chargés de la surface et 2) les répulsions entre la surface et les ions H^+ et HO^- , ce qui facilite l'adsorption et augmente le nombre de sites ionisés. Le PCN est matérialisé par l'intersection des courbes obtenues pour différentes concentrations en électrolyte, puisque qu'en ce point l'électrolyte n'a aucun effet. Le PCN est à distinguer du point isoélectrique PIE qui représente le pH pour lequel les

charges positives et négatives de la surface se compensent exactement ($\sigma_0=0$ mais il existe des sites ionisés).

Les groupes de surface $M-O^-$, $M-OH$ et $M-OH_2^+$ développent de très fortes interactions avec l'eau et exercent un effet structurant très marqué sur celle-ci. Cette couche d'hydratation, appelée couche de Stern, est d'autant plus épaisse que la surface des particules est polaire et que la densité de charge est élevée. C'est le réseau de liaison hydrogène dans tout le liquide et dans la couche de solvatation qui permet la diffusion facile des ions H^+ et HO^- vers la surface. Les forces électrostatiques dues aux charges sur la surface attirent les ions de charge opposée et, selon la nature de ces contre-ions, les interactions avec la surface sont plus ou moins fortes. Les ions à densité de charge relativement faible (Cs^+ , ClO_4^- par exemple) ne pénètrent pas cette couche d'eau fortement structurée. En revanche, certains ions ou molécules peuvent pénétrer la couche de Stern et se lier chimiquement sur des sites. Il s'agit le plus souvent d'anions complexants, de cations facilement hydrolysables ou de molécules neutres qui forment des complexes de coordination avec les groupes de surface. L'adsorption est dans ce cas spécifique, physisorbée si le complexe est à sphère externe, chimisorbée si à sphère interne.

Le PCN de l'hydroxyde de nickel a été déterminé par la méthode décrite précédemment (électrolyte KNO_3 de 1.10^{-3} mol.kg⁻¹ à 1.10^{-2} mol.kg⁻¹) à différentes températures, ainsi que le point isoélectrique par la mesure à différents pH de la mobilité électrophorétique [1]. La valeur du point de charge nulle diminuait avec une élévation en température (tab. A-1).

Tableau A-1 Valeur de PCN mesurés par titrage d'hydroxyde de nickel à différentes températures [1].

Température (°C)	25	40	60	80
PCN	11.20	11.02	10.70	10.50
PIE	11.1			

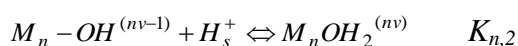
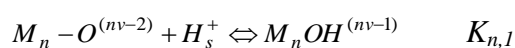
2. Propriétés selon la nature de la surface

Les grandeurs décrites précédemment sont globales et donnent des valeurs moyennes sur toute la particule. Il convient d'analyser plus finement la surface, car la structure des groupes est variable selon la nature cristalline des faces du solide. La distribution des charges à la surface n'est en générale pas homogène en signe et en densité. Le modèle de complexation multisite permet la description *locale* de la surface des colloïdes d'(hydr)oxydes et l'interprétation de leur comportement en solution.

a) Modèle de Complexation Multisite MUSIC

Les cristaux ioniques résultent de l'assemblage d'ions dont les charges opposées se compensent. Pour assurer l'électroneutralité au sein de la structure, la charge d'un cation est neutralisée par l'ensemble des anions premiers voisins. Ainsi, la charge positive du cation est distribuée aux anions coordinés. Pour tenir compte de la géométrie de l'arrangement des ions, Pauling a introduit le concept de *valence formelle de liaison*, $v = \frac{z}{N}$, avec z la charge du cation et N son nombre de coordination [2].

Dans le *volume* du cristal, le degré v de compensation de la charge des ions au sein d'une liaison est parfaitement respecté. En revanche, des singularités apparaissent aux 'frontières' du solide. En effet, la compensation au niveau des anions en *surface* n'est pas toujours exacte. La charge $\delta = nv - p$ (n le nombre de cation, p le nombre de proton du ligand de surface) non compensée sur les atomes d'oxygène leur confère un caractère acido-basique qui dépend de l'environnement immédiat des anions. Leur protonation est décrite par les équilibres :



Le modèle de complexation multisite (MUSIC) permet de calculer de façon simple, à partir de considérations électrostatiques et cristallographiques, les constantes d'acidité $K_{n,p}$. La variation d'enthalpie libre des réactions ci-dessus se compose d'une contribution purement

électrostatique (énergie électrique mise en jeu à l'approche d'un proton vers le groupe de surface) et d'autres chimiques.

$$\Delta G^0 = \Delta G_{el}^0 + \Delta G_{ch}^0 = -RT \ln K$$

En supposant les charges ponctuelles, $Z_H=1$, $Z_O = -2$, $Z_{OH} = -1$ et avec r la distance O(H)-H et L la distance M-H, :

$$\Delta G_{el}^0 = \frac{Z_H Z_{OH} N e^2}{4\pi\epsilon_1 r} + n \frac{Z_H \nu N e^2}{4\pi\epsilon_2 L}$$

$$\log K = \left(-\frac{Z_H Z_{OH} N e^2}{2,3RT 4\pi\epsilon_1 r} - \frac{\Delta G_{ch}^0}{2,3KT} \right) - n \left(\frac{Z_H N e^2}{2,3KT 4\pi\epsilon_2} \right) \frac{\nu}{L} = A - nB \frac{\nu}{L}$$

Le principe de calcul consiste à évaluer le terme électrostatique et à expliciter les paramètres mis en jeu dans la constante $K_{n,p}$ qui suit une loi de type :

$$\log K_{n,p} = A_p - nB \frac{\nu}{L}$$

b) Application à l'hydroxyde de nickel

Dans le cas de l'hydroxyde de nickel, les feuillettes sont constitués d'octaèdres NiO_6 à arêtes communes. Ainsi, la charge +2 de Ni est compensée par celle de 6 OH, d'où $\nu_{Ni} = \frac{1}{3}$.

Réciproquement, la charge de chaque anion HO^- est neutralisée par une fraction de la charge positive de 3 Ni^{2+} . Ceci revient à écrire en toute rigueur $Ni(OH)_{6/3}$.

La distance L est obtenue à partir des données cristallographiques : $d_{Ni-O} = 2,1436 \text{ \AA}$ [3] et $d_{O-H} = 1,06 \text{ \AA}$ [4], d'où $d_{Ni-H} = 2,86 \text{ \AA}$ (fig. A-1). Le paramètre B , inversement proportionnel à la température, vaut 52,7 à 25°C d'où $B_{60^\circ C} = 47,2$. L'estimation des constantes A_p a été faite dans le cas de la gibbsite $Al(OH)_3$, matériau bien défini sur le plan structural et comportant principalement des groupes de surface monocoordinés $-Al(OH)^{-1/2}$. On admet que $K_{n,1}$ et $K_{n,2}$ sont séparés de 13,8 unités de pH comme pour le monomère en solution. On obtient ainsi $A_1=34,06$ et $A_2=20,16$ à 25°C, soit $A_1=30,48$ et $A_2=18,04$ à 60°C. Les domaines de protonation des groupes de surface en fonction du pH peuvent être ainsi établis.

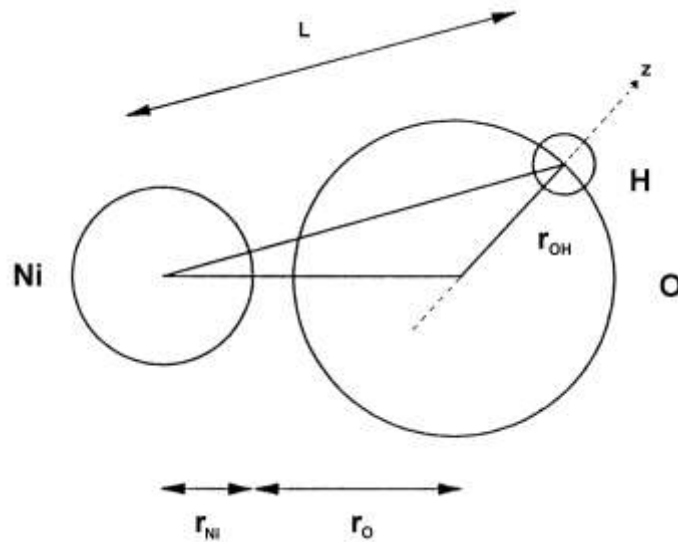


Figure-A-1 Modèle géométrique de la distance Ni-H notée L. Les distances r_{Ni} , r_O et r_{OH} correspondent au rayon du cation, au rayon équivalent de l'oxygène et à la distance O – H.

Les groupes de surfaces de l'hydroxyde de nickel sont de trois natures. Sur la face basale 001 , les groupes OH sont triplement coordonnés aux cations métalliques, avec une densité de $11,8 \text{ sites.nm}^{-2}$. Sur les faces latérales se retrouvent dans les mêmes proportions ($6,9 \text{ sites.nm}^{-2}$) des sites monocoordinés et bicoordinés (fig. A-2).

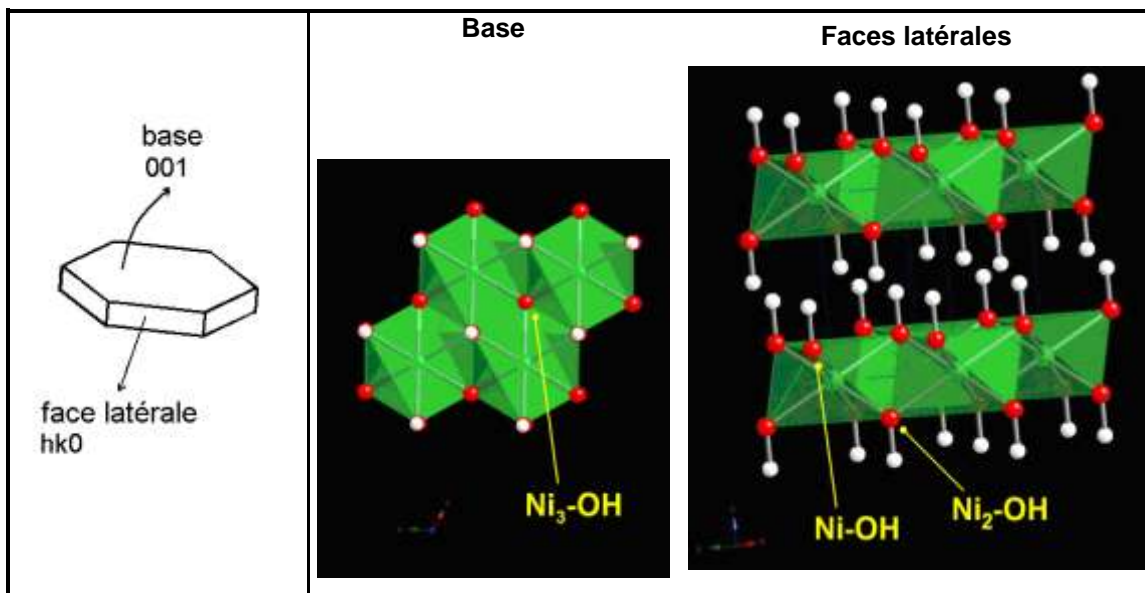
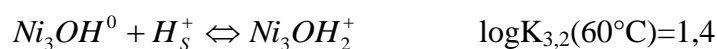


Figure A-2 Représentation schématique d'une particule de $Ni(OH)_2$, et de la structure superficielle des faces 001 et $hk0$. L'hydroxyde de nickel est composé de l'empilement de feuillets constitués d'octaèdres NiO_6 (O est en rouge, H en blanc et Ni est au centre des octaèdres verts CrystalMaker).

Ainsi, les équilibres considérés sont :

base (001)



faces latérales (hk0)

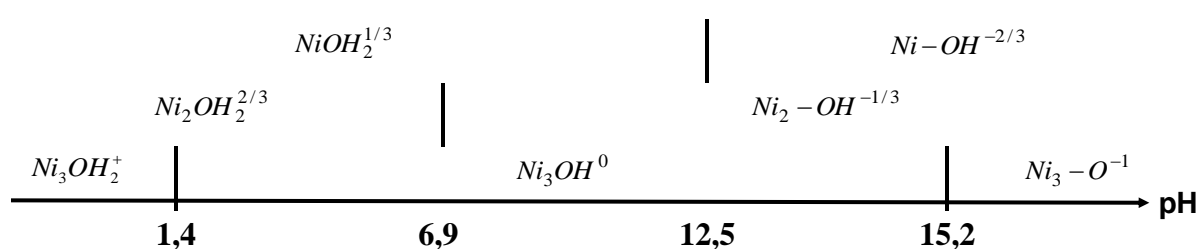
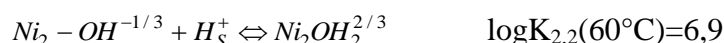
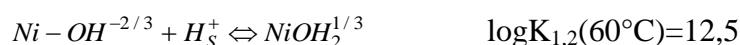


Figure A-3 Domaines de protonation des groupes de surface de l'hydroxyde de nickel à 60°C.

Ainsi, dans le domaine de pH exploré [8-11,5], les faces basales ne sont pas chargées, tandis que les faces latérales présentent des sites monocoordinés chargés positivement $NiOH_2^{1/3}$, et des groupes bicoordinés chargés négativement $Ni_2-OH^{-1/3}$.

Une différence de propriété de surface, entre les bases et les arêtes des plaquettes d'hydroxyde de nickel, a été constatée par Micale *et al.* [5] Les auteurs ont étudié l'adsorption d'eau sur la surface de particules de $Ni(OH)_2$ précipitées en faisant buller NH_3 gazeux dans des solutions de nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2$ de concentration 0,46 M (échantillon A) et 0,086 M (échantillon B). Dans les deux cas, les plaquettes hexagonales observées par microscopie électronique, présentent des diamètres similaires, variant entre 40 nm et 400 nm. Une différence dans les aires spécifiques ($A=17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $B=33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est attribuée à une différence d'épaisseur des plaquettes par les auteurs. Le nombre de molécules d'eau adsorbées formant une monocouche est déterminé à partir du point d'inflexion des isothermes d'adsorption de l'eau à 25°C et estimé à $3,8 \text{ molécule} \cdot \text{nm}^{-2}$ (A) et $3,0 \text{ molécule} \cdot \text{nm}^{-2}$ (B), ce qui est inférieur à la valeur théorique de $9,2 \text{ molécule} \cdot \text{nm}^{-2}$ (basée sur la surface d'une molécule $0,105 \text{ nm}^2$). Ces proportions sont du même ordre de grandeur que le rapport de l'aire développée par les faces

basales hexagonales sur celle des faces latérales. Les auteurs en concluent que les faces basales sont hydrophobes et les surfaces latérales hydrophiles.

3. Bibliographie

- [1] P. H. Tewari and A. B. Campbell, "Temperature Dependence of Point of Zero Charge of Cobalt and Nickel Oxides and Hydroxides," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 55, pp. 531-539, 1976.
- [2] T. Hiemstra, P. Venema, and W. H. V. Riemsdijk, "Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides : The Bond Valence Principle," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 184, pp. 680-692, 1996.
- [3] A. V. Chicagov, "Information-Calculating System on Crystal Structure Data of Minerals," *Kristallographiya*, vol. 35, pp. 610-616, 1990.
- [4] V. C. Farmer, "The infrared spectra of minerals," *Mineralogical Society, Adlard & Son Ltd., Bartholomew Press, Dorking, Surrey*, 1974.
- [5] F. J. Micale, M. Topic, C. L. Cronan, H. Leidheiser, and A. C. Zettlemoyer, "Surface Properties of Ni(OH)₂ and NiO I. Water Adsorption and Heat of Immersion of Ni(OH)₂," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 55, pp. 540-545, 1976.

A. Annexe Diffraction des rayons X – DRX

B.	Annexe Diffraction des rayons X – DRX	249
1.	Les rayons X [1]	250
2.	Solide cristallin	250
3.	Interactions solide cristallin – RX	251
a)	Effets de contraintes	253
b)	Effets de taille	254
c)	Effets de défauts d'empilement	255
4.	Cas des hydroxydes de nickel Ni(OH) ₂	256
a)	Polymorphes α et β-Ni(OH) ₂	256
b)	Défauts d'empilement et interstratification	257
c)	Conditions expérimentales	259
d)	Diagrammes de Williamson-Hall	260
5.	Cas du didodécylsulfate de nickel Ni(DS) ₂	264
6.	Bibliographie	266

1. Les rayons X [1]

Les rayons X (RX) furent découverts en 1895 par le physicien allemand Rontgen. Ils furent nommés ainsi car leur nature exacte était inconnue à l'époque. Cependant, leur pouvoir plus pénétrant que la lumière visible fut rapidement exploité pour observer au moyen de radiographies le corps humain, les métaux et les objets opaques. C'est en 1912 que le phénomène de diffraction des cristaux et la nature ondulatoire des RX furent établis. Alors que la simple radiographie permet d'atteindre des détails micrométriques, la diffraction révèle la structure interne avec une résolution de l'ordre de l'angström ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$).

De même nature que la lumière visible, les RX sont des ondes électromagnétiques mais avec une longueur d'onde plus courte de l'ordre de l'angström. Dans un diffractomètre, les RX sont produits lors de la collision d'un faisceau d'électrons sur une cible métallique. Pour cela, un tube RX contient une source d'électrons et deux électrodes en métal. Le fort voltage (quelques dizaines de kilovolts) maintenu entre les deux électrodes accélère les électrons vers l'anode, qu'ils frappent avec une très forte énergie cinétique. Une grande partie de cette énergie est convertie en chaleur (l'anode cible est refroidie pour éviter sa fusion) et moins de 1% en RX. Ces derniers se composent généralement d'une forte raie $K\alpha$, de la $K\beta$ plus faible et du spectre continu. Pour obtenir un faisceau le plus monochromatique possible, des filtres ne laissant passer que les fortes raies $K\alpha$ sont utilisés.

2. Solide cristallin

Un cristal est un solide composé d'atomes, d'ions ou de molécules décrivant un motif périodique dans les trois directions de l'espace. Les solides cristallins peuvent être mono ou polycristallins, et sont à opposer aux solides amorphes (comme le verre) qui ne présentent pas d'arrangement régulier à grande distance. Le motif unitaire permettant de décrire toute la structure par translation dans les trois directions de l'espace ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$) est la maille, définie par les distances a, b, c et les angles α, β et γ . Il existe sept systèmes cristallins, ou types de maille, subdivisés en 14 réseaux de Bravais selon la place occupée par les atomes au sein de la maille (aux angles, au centre, au centre des bases ou au centre des faces). Les mailles hexagonale et monoclinique sont présentées ci-après (fig. B-1).

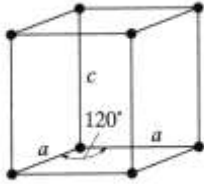
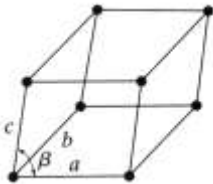
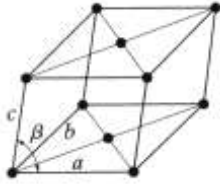
Hexagonal	Monoclinique	
$a=b \neq c$	$a \neq b \neq c$	
$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
réseau de Bravais simple (P)	réseaux de Bravais : simple (P) Base centrée (C)	
		
$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$	

Figure A-1 Systèmes hexagonal et monoclinique [1].

Cette répartition ordonnée est également décrite par des plans parallèles et équidistants, nommés plans réticulaires, contenant tous les atomes, ions ou molécules. Une famille de plans parallèles est notée (hkl) d'après l'indexation de Miller. Les indices de Miller correspondent à l'inverse de la fraction du paramètre de maille à l'intersection du plan avec les axes cristallographiques. Ainsi, un plan (hkl) coupe les axes $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ aux valeurs $a/h, b/k, c/l$. Si le plan est parallèle à l'un des axes, l'indice de Miller est nul. La figure B-2 montre les plans et les distances inter-réticulaires pour différents indices de Miller. Ces distances sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être déterminées grâce à la diffraction des rayons X.

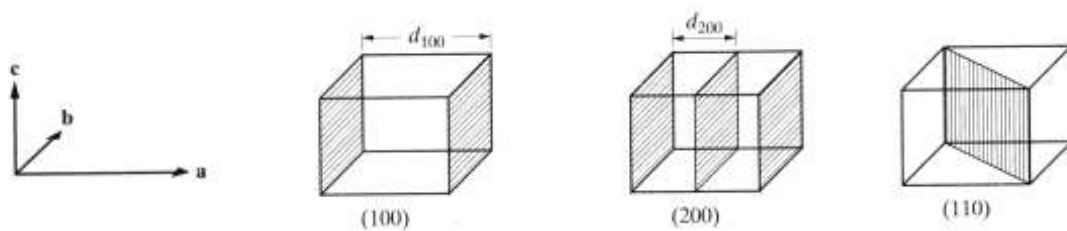


Figure A-2 Plans d'indices de Miller (100) (200) et (110), et distances inter-réticulaires associées [1].

3. Interactions solide cristallin – RX

Minéralogistes et cristallographes étudièrent longtemps la géométrie externe des cristaux, en ayant peu d'informations sur leur structure interne. Ils pensaient néanmoins que les cristaux étaient composés de la répétition périodique d'unités, atomes ou molécules, séparées de 1 à 2

Å. Inspiré par les travaux d'Ewald sur la diffraction des ondes électromagnétiques, le physicien allemand von Laue déduisit en 1912 que si les cristaux étaient constitués d'atomes régulièrement espacés, et si les RX étaient des ondes électromagnétiques de longueurs d'onde de l'ordre de cet espacement, alors la diffraction des RX par les cristaux était possible. Friedrich et Knipping confirmèrent cette hypothèse en faisant diffracter un cristal de sulfate de cuivre, prouvant ainsi la nature ondulatoire des RX et la périodicité des cristaux. Le compte rendu de ces expériences fut considéré avec un grand intérêt par les physiciens anglais W.H. Bragg et son fils W.L. Bragg. Ce dernier établit les conditions nécessaires à la diffraction observées par Laue et son équipe, et l'année suivante résolut les structures de NaCl, KCl et KBr. Soit un faisceau RX monochromatique et parallèle frappant une famille de plans réticulaires (hkl) d'un cristal (fig. B-3). Les rayons diffusés par les atomes interfèrent entre eux, et seuls ceux en phase (interférences constructives) sont diffractés, satisfaisant la condition ou loi de Bragg [1] (différence de marche égale à un nombre entier de longueur d'onde) :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B$$

avec n : ordre de diffraction (entier naturel non nul)

λ : longueur d'onde du faisceau RX, en Å (10^{-10} m)

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires de la famille (hkl), en Å (10^{-10} m)

$2\theta_B$: angle de déviation des RX

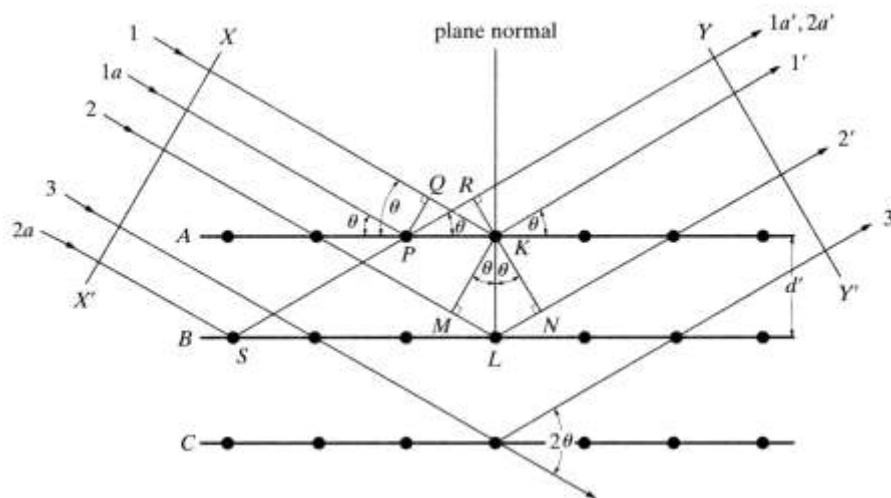


Figure A-3 Diffraction des rayons par un cristal composé de plans parallèles réticulaires A, B, C distants de d [1].

La position des pics de diffraction (2θ) est déterminée par la nature de la maille cristallographique, alors que leur intensité dépend de la position et de la nature des atomes dans la maille. Plusieurs facteurs entrent en jeu dans l'intensité relative des pics, comme par exemple le facteur de structure (qui caractérise la distribution des atomes), le facteur d'absorption ou de température. Par rapport au cas d'un cristal parfait, les pics de diffraction peuvent être "déformés" par la présence de divers types de défauts, au nombre desquels se trouvent les dislocations, les défauts d'empilement, et les cristaux de faible taille ($<1000 \text{ \AA}$).

a) Effets de contraintes

Il existe des macro et microcontraintes. Les premières sont relativement uniformes sur une grande distance et déplacent le pic de diffraction (fig. B-5b). Les secondes varient à l'échelle microscopique, d'un grain à l'autre ou à l'intérieur même d'un grain. Par exemple, un monocristal réel peut présenter une sous-structure ou structure en mosaïque, due à la présence de dislocations délimitant des domaines non contraints (fig. B-4). Dans le cas de microcontraintes (fig. B-5c), l'élargissement *apparent* de raie b résulte de la superposition de déplacements de différentes amplitudes et, peut être relié à la variation de la distance inter-réticulaire $\Delta d/d$ comme suit [1] :

$$b = \Delta 2\theta = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (1)$$

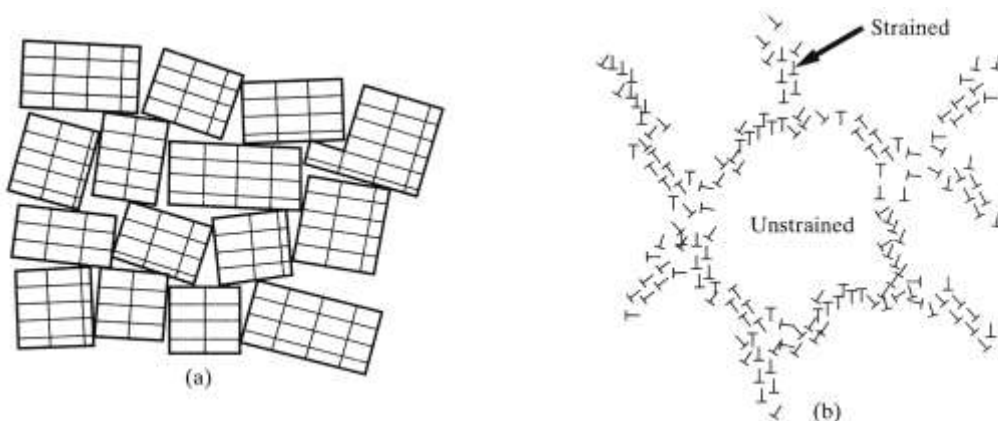


Figure A-4 Schématisation d'une structure en mosaïque d'un cristal réel (a). Domaines délimités par des "murs" de dislocations représentées par le symbole '⊥' (b) [1].

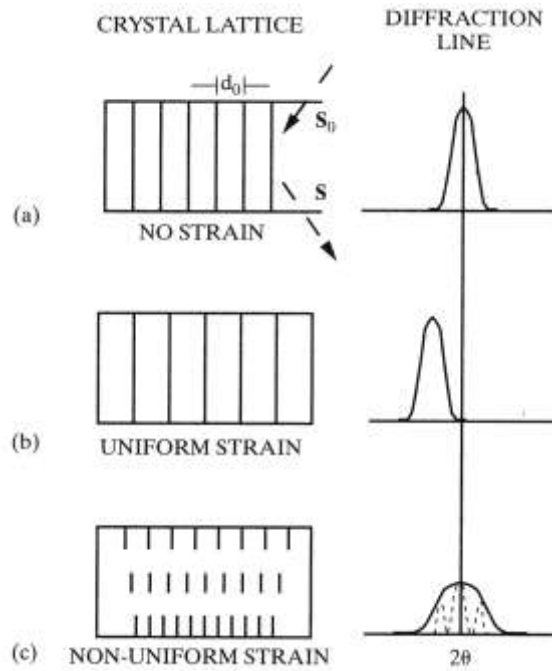


Figure A-5 Effets de contraintes uniformes (b) et non uniformes (c) sur la position et la largeur du pic de diffraction [1].

b) Effets de taille

Une diminution de la taille des grains provoque un élargissement de raie de part et d'autre de l'angle de Bragg θ_B (fig. B-6). Ainsi, la dimension des domaines cristallins peut être évaluée en appliquant la relation de Scherrer, qui relie la taille *moyenne* d'un cristal dans la direction normale aux plans (hkl) diffractant à la largeur des pics [1] :

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

(2)

avec K : facteur de forme (0,9 pour les objets plaquettaires),

B_{hkl} : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (hkl) (rad),

L_{hkl} : dimension moyenne des cristallites dans la direction normale aux plans (hkl) (Å),

θ_B : angle de Bragg,

λ : longueur d'onde de la radiation (Å).

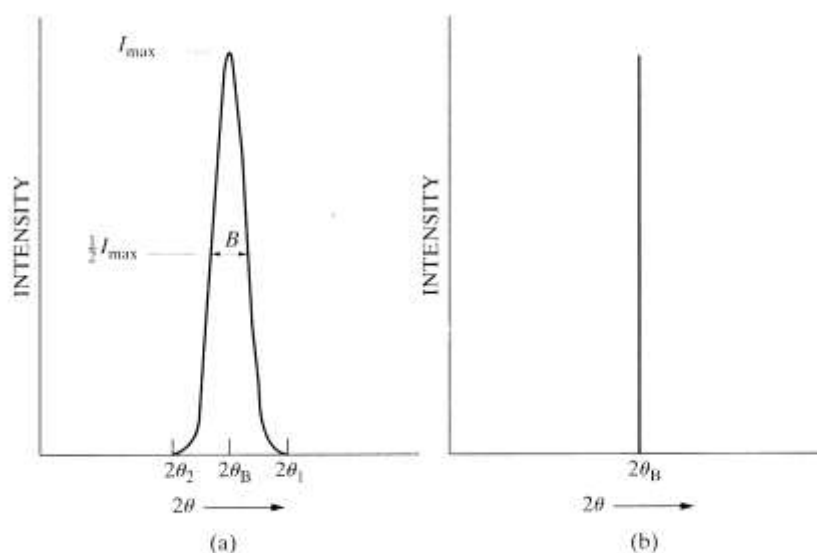


Figure A-6 Effet d'une diminution dans la taille cristalline sur un pic de diffraction (a) comparé à un cristal infini (b) [1].

L'élargissement d'une raie résulte également de l'ouverture instrumentale du faisceau (pas strictement monochromatique), proportionnelle à $\tan\theta$, et donc d'autant plus important que θ est proche de 90° . La mesure β_{hkl} , obtenue expérimentalement est corrigée de la contribution due à l'ouverture instrumentale. Dans le cas $\lambda=1,5 \text{ \AA}$ et $\theta=49^\circ$, l'élargissement dû à un cristal d'épaisseur 500 \AA est d'environ $0,2^\circ$, ce qui est facilement mesurable [1].

Un moyen de différencier un élargissement de pic dû à la taille des particules ou à des contraintes, est de tracer le diagramme de Williamson-Hall, c'est-à-dire $B \cos \theta / \lambda$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$, avec B la largeur à mi-hauteur. L'équation (1) relative aux contraintes donne $b \cos \theta / \lambda = -2(\Delta d / d) \sin \theta / \lambda$, c'est-à-dire une droite de pente $-2(\Delta d / d)$. Pour un effet de taille, l'équation (2) montre que l'on obtient un rapport constant : $B \cos \theta / \lambda = K \lambda / L_{hkl}$.

c) Effets de défauts d'empilement

Les défauts d'empilement correspondent à une rupture dans la séquence normale d'empilement. Par exemple, dans un empilement hexagonal compact, la séquence ...ABABABAB... peut devenir ...ABABA*CBCB... Les défauts créant la juxtaposition de deux plans de même nature AA, BB ou CC sont rares, car ils nécessitent une énergie de formation très élevée. Les défauts d'empilement de l'hydroxyde de nickel sont présentés en détail dans la section suivante.

4. Cas des hydroxydes de nickel Ni(OH)₂

a) Polymorphes α et β -Ni(OH)₂

La phase β de l'hydroxyde de nickel présente une structure de type lamellaire constituée d'un empilement le long de l'axe \bar{c} ou (001) de feuillets composés d'octaèdres NiO₆ à arêtes communes. Le paramètre de maille c , donné par la distance d_{001} , correspond à la distance entre deux feuillets parallèles. Le paramètre a , relié à $d_{110}=a/2$, correspond à la distance Ni-Ni intrafeuille. Dans le cas des composés lamellaires de type brucite, un élargissement non uniforme des pics de diffraction peut être dû à un effet de taille des particules, mais également à des défauts d'empilement, de l'interstratification et un désordre turbostratique, ce qui a été mis en évidence pour Mg(OH)₂ par comparaison avec des spectres simulés avec le logiciel DiFFAX [2].

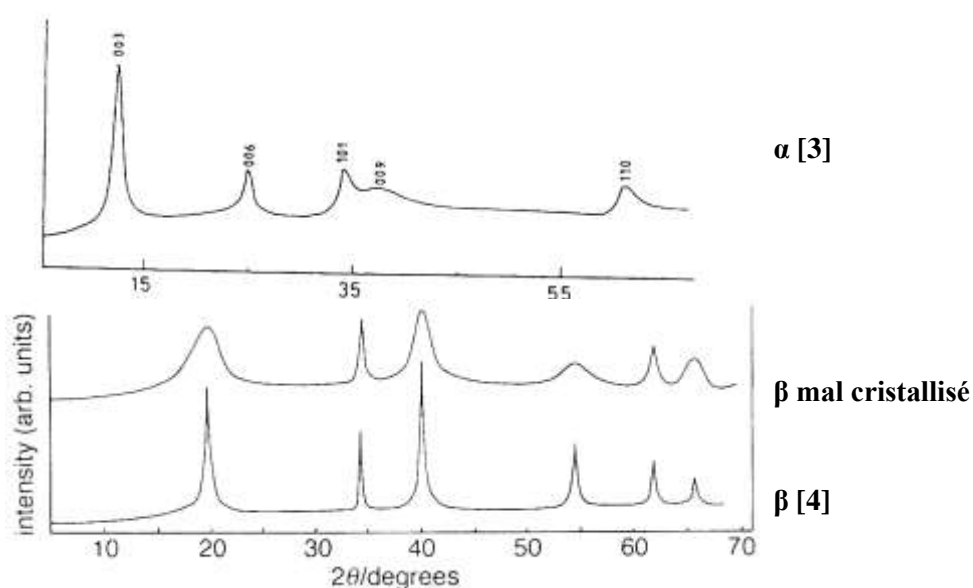


Figure A-7 Spectres DRX des phases α [3], β et β mal cristallisé [4] de l'hydroxyde de nickel.

Dans le cas de la forme α (fig. B-7), le spectre peut s'interpréter en considérant que la structure du composé diffractant est formée d'un empilement de feuillets d'hydroxyde parallèles et désorientés les uns par rapport aux autres. Une telle structure, qualifiée de turbostratique, a déjà été observée pour des carbones et des argiles et donne un spectre formé de bandes hk et de raies (001) [5, 6]. Dans le cas d'hydroxydes de nickel β mal cristallisés, l'élargissement des raies (001) et ($hk0$) est directement lié à la taille des particules, alors que celui des raies (101) et (102) reflète la présence de défauts (fig. B-7). Comme détaillé un peu

plus loin, l'interstratification peut également affecter le pic (00l). Certains auteurs ont relié l'élargissement des raies (101) et (102) au bon comportement électrochimique de l'hydroxyde de nickel comme matériau actif d'électrode positive [3, 4, 7].

b) Défauts d'empilement et interstratification

Attardons-nous sur deux types de défauts d'empilement β , de déformation et de croissance, décrits en introduction section B-1a. Leurs incidences sur les raies (10l) ont été étudiées par Delmas *et al.* [7] grâce à une simulation faite à l'aide du logiciel DIFFaX.* En présence de défauts de déformation, l'intensité des raies (101) et (102) diminue fortement et ces pics sont élargis sur toute la hauteur (fig. B-8a). Les raies (101) et (102) voient également leur intensité affaiblie par la présence des défauts de croissance, mais leur forme est moins affectée puisqu'elles ne sont élargies qu'à la base (fig. B-8b).

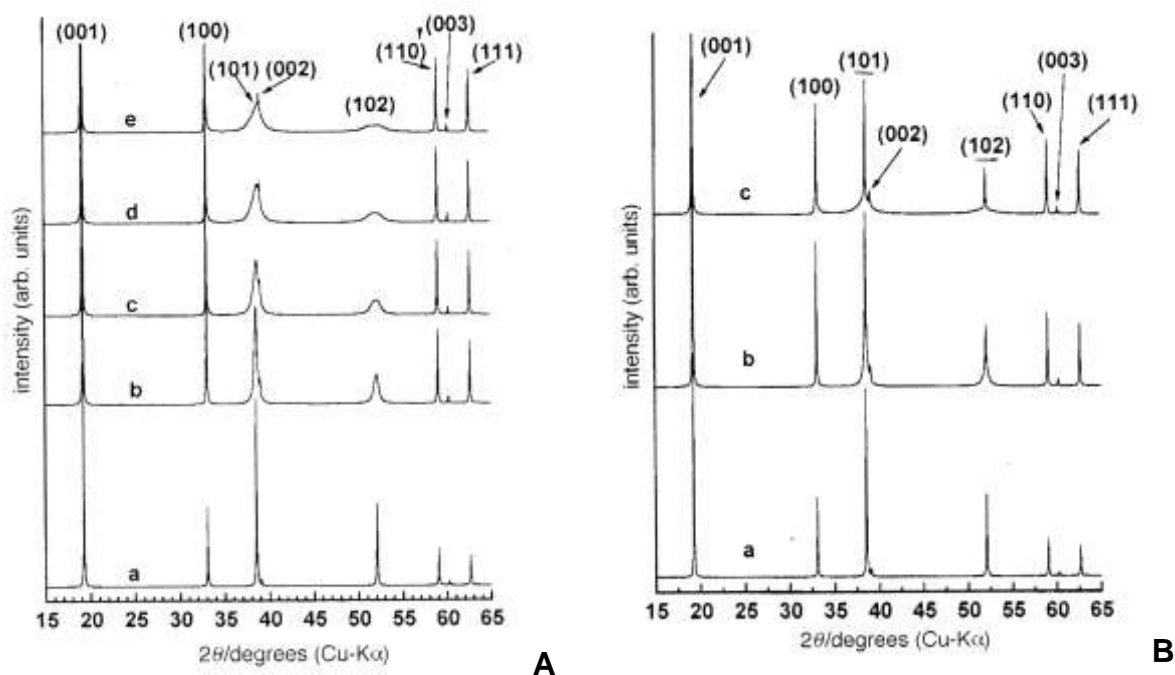


Figure A-8 Spectres DRX simulés d'hydroxydes de nickel β sans défaut (a), A : avec 5% (b), 10% (c), 15% (d) et 20% (e) de défauts de déformation ; B : avec 5% (b) et 20% (c) de défauts de croissance [7].

L'interstratification de phases α et β peut être identifiée en DRX par la présence de pics supplémentaires dans la zone $d > 4$ Å. Rajamathi *et al.* [8] reportent la synthèse d'une phase dont le paramètre de maille c , compris entre 5,4 Å et 5,6 Å selon le sel de départ (nitrate,

* Logiciel servant à modéliser les DRX de structures cristallines lamellaires, ainsi que des défauts d'empilement, librement téléchargeable sur <http://www.public.asu.edu/~mtreacy/DIFFaX.html>

sulfate et chlorure), diffère des hydroxydes α ($c/3 \approx 8 \text{ \AA}$) et β ($c = 4,6 \text{ \AA}$) et présente également un pic de diffraction à $d = 4,1 \text{ \AA} - 4,4 \text{ \AA}$, le reste du spectre étant semblable à la phase β (fig. B-9f pour le cas sulfate). Grâce à la simulation de spectres DRX de phases interstratifiées à l'aide du logiciel DIFFaX 1.8.1 [9], les auteurs ont attribué ces deux pics à la présence de 20% de motif α (distance interfeuillelet de $7,6 \text{ \AA}$) et autant d'une phase α déshydratée (distance interfeuillelet de 7 \AA) (fig. B-9e). Cependant, la différenciation entre une phase β_{bc} et une phase interstratifiée n'est pas toujours aisée. Le spectre DRX simulé d'une phase β interstratifiée de manière aléatoire jusqu'à 15% de motif α présente les mêmes caractéristiques qu'une phase β_{bc} , avec l'élargissement des raies (hkl) ($l \neq 0$) (fig. B-10).

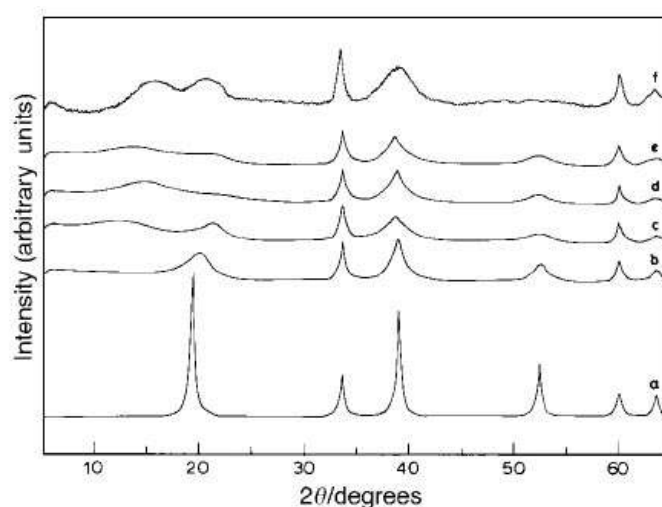


Figure A-9 Spectres DRX d'hydroxyde de nickel synthétisé à partir de sulfate (*f*) comparé à des spectres simulés d'une phase β interstratifiée avec 0% (*a*), 20% (*b*), 40% (*c*) de motif α , 40% de α' (*d*) et 20% α' (*e*) [9].

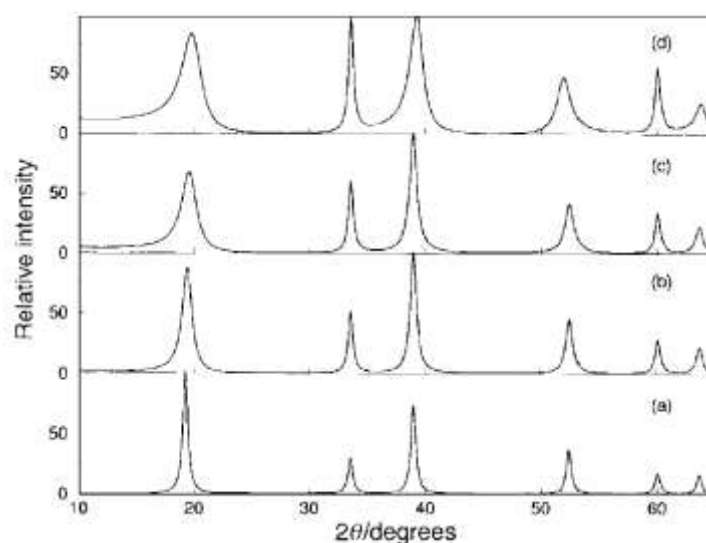


Figure A-10 Spectres DRX simulées d'une phase β -Ni(OH)₂ interstratifiée aléatoirement avec 0% (*a*), 5% (*b*), 10% (*c*), et 15% (*d*) de motif α [9].

c) Conditions expérimentales

Dans le cadre de notre étude, les spectres DRX ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8, dans la configuration θ - θ avec une cathode au cobalt ($K_{\alpha 1}=1,789 \text{ \AA}$). Ils ont été enregistrés entre $2\theta=10^\circ$ et 90° , avec une vitesse d'acquisition de $0,0286^\circ$ par seconde. L'élargissement d'une raie peut résulter de l'ouverture instrumentale du faisceau et de l'élargissement angulaire correspondant au facteur de forme. La contribution due à l'ouverture instrumentale est de $0,02^\circ$, ce qui reste négligeable devant les élargissements des pics de diffraction obtenus expérimentalement.

Les DRX bas angle (Bruker D8, Co $K_{\alpha 1}$, 2θ variant de 2° à 32°) ont été réalisées au laboratoire de Réactivité et de Chimie du Solide, Université de Picardie Jules Vernes, par les soins d'Aline Rougier.

Le facteur de forme K est généralement de 0,9 pour les objets plaquettaires. Cependant, certains auteurs le prennent égal à 1 pour l'hydroxyde de nickel, [10] ou font la distinction entre les raies $(hk0)$ ($K=1,84$) et $(00l)$ ($K=0,94$) d'une phase α [11]. Nous choisissons de prendre $K=0,9$ pour comparer les domaines cristallins des différents hydroxydes synthétisés au laboratoire

Les particules sont généralement sous forme de plaquettes. Dans ce cas, les longueurs remarquables sont L_{001} correspondant à l'épaisseur du domaine cristallin suivant l'axe \bar{c} , et L_{110} (perpendiculaire à l'axe \bar{c}) indiquant approximativement le diamètre.

d) Diagrammes de Williamson-Hall

Les figures B-11 à B-15 montrent les diagrammes de Williamson-Hall $B \cos \theta / \lambda = f(\sin \theta / \lambda)$, avec B la largeur à mi-hauteur (degré) et λ la longueur d'onde de la radiation (1,789 Å), obtenus pour les hydroxydes de nickel β synthétisés à partir de nitrate, de sulfate et de didodécylsulfate de nickel(II), en présence de la base forte NaOH ou de la base faible complexante NH_3 .

Les effets de contraintes peuvent être assimilés à la présence de motifs α dans une phase interstratifiée, ou aux défauts d'empilement d'une phase β_{bc} . Si l'élargissement des raies est seulement dû à la taille des domaines cristallins, nous obtenons une droite horizontale.

En système base forte (fig. B-11), l'échantillon **2J-10,5** synthétisé à partir de didodécylsulfate de nickel est celui dont la composante de contrainte est la plus faible. En système base complexante ammoniac, l'effet de taille est prépondérant. A noter un léger effet de contrainte sur les hydroxydes synthétisés à partir de nitrate et sulfate de nickel (fig. B-12).

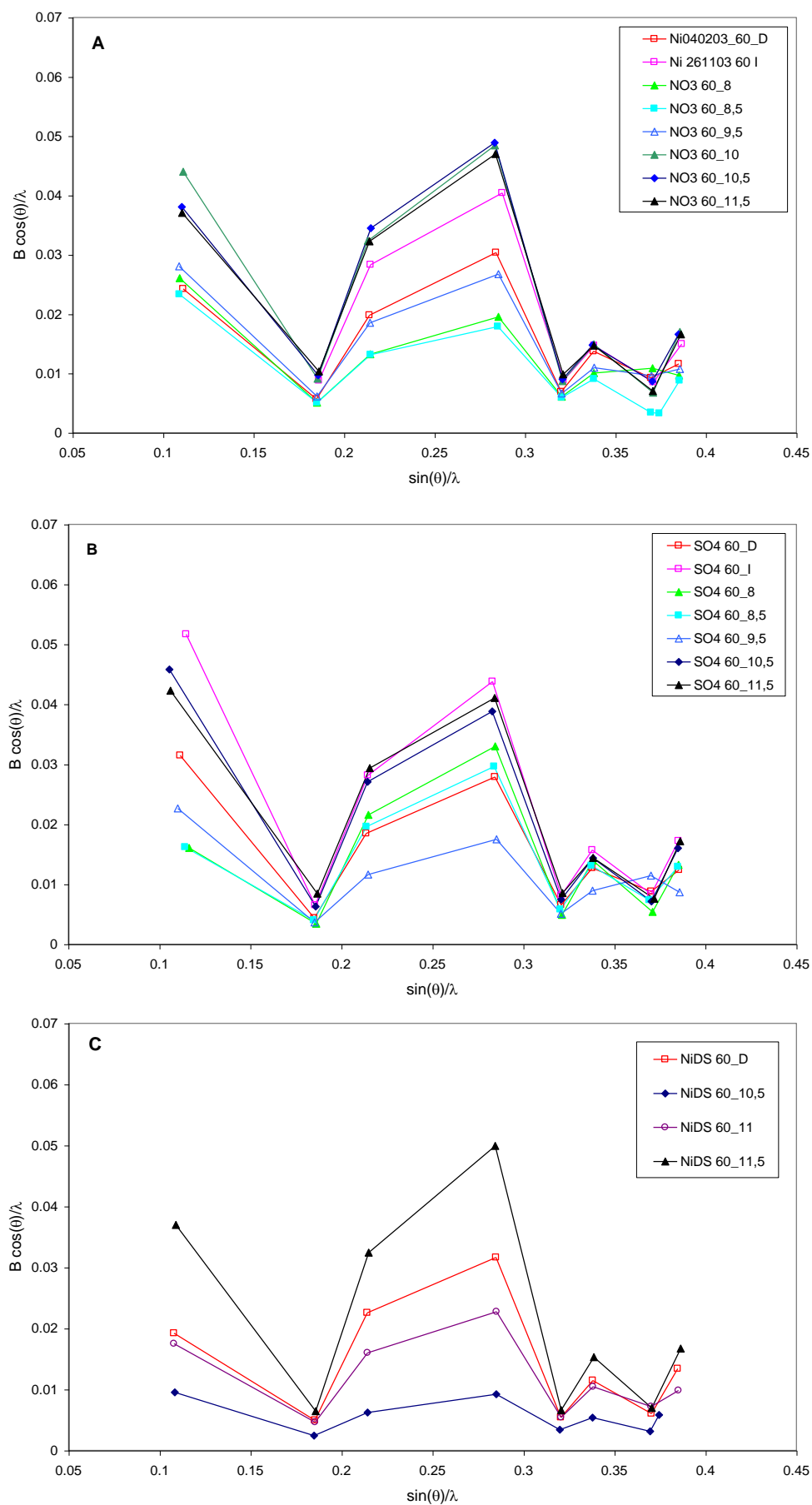


Figure A-11 Diagrammes de Williamson-Hall d'hydroxydes de nickel $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ synthétisés en modes simple jet direct *D*, indirect *I* et en double jet *2J* à 60°C pour différents pH, en présence de soude et de nitrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (A), de sulfate NiSO_4 (B) et de didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$ (C).

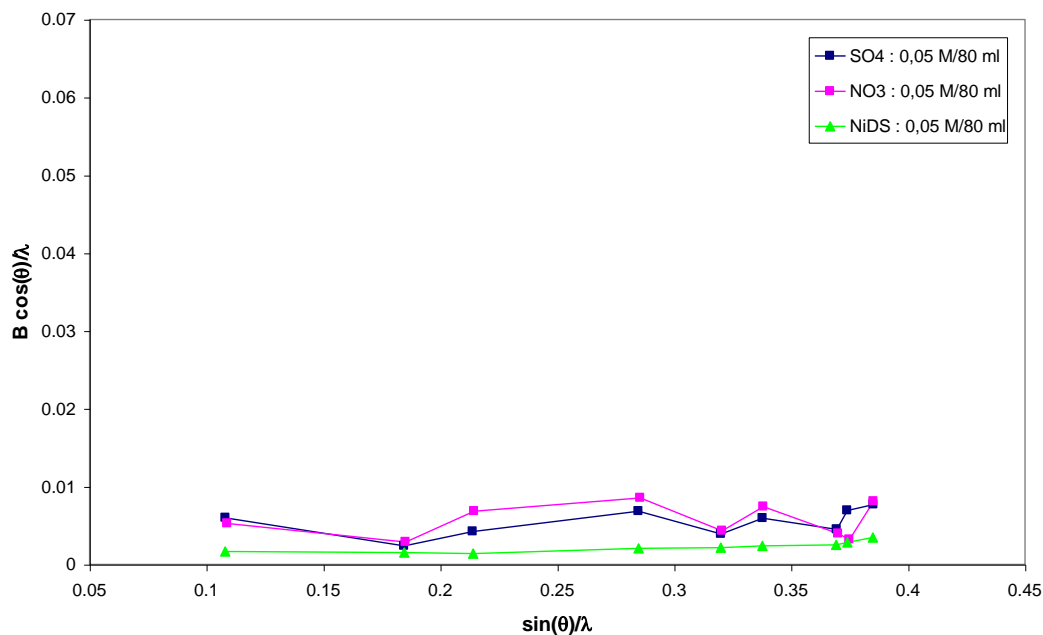


Figure A-12 Diagrammes de Williamson-Hall d'hydroxydes de nickel β -Ni(OH)₂ synthétisés par décomplexation d'ammoniac (X_{NH_3} =80 ml) à 60°C, en présence de nitrate Ni(NO₃)₂, de sulfate NiSO₄ et de didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂ pour Ni(II)=0,05 mol.

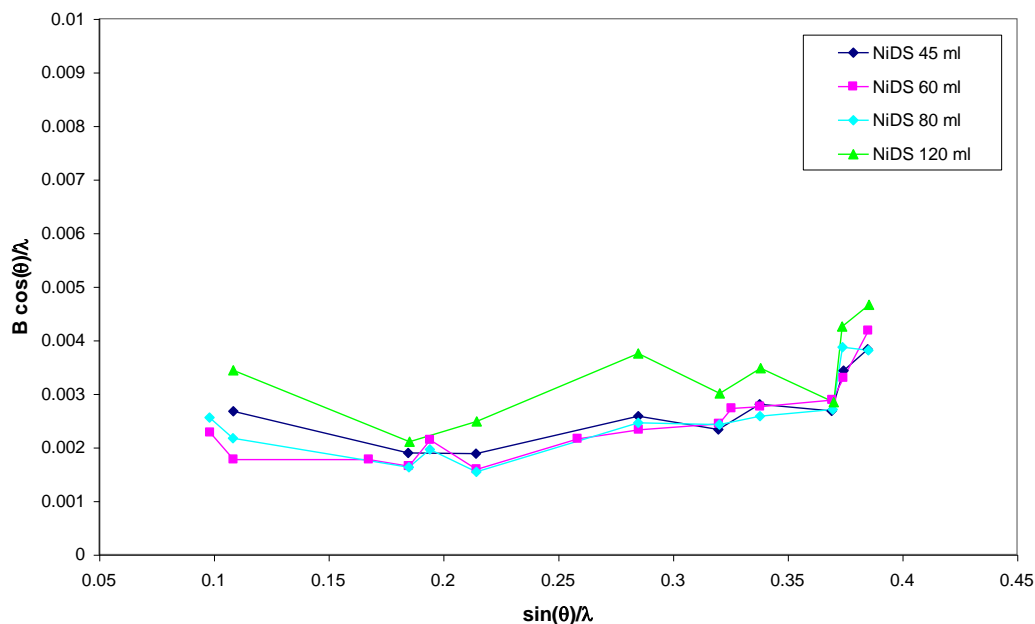


Figure A-13 Diagrammes de Williamson-Hall d'hydroxydes de nickel β -Ni(OH)₂ synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C, en présence de didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂ avec Ni(II)=0,05 mol constant et X_{NH_3} variant de 45 ml à 120 ml.

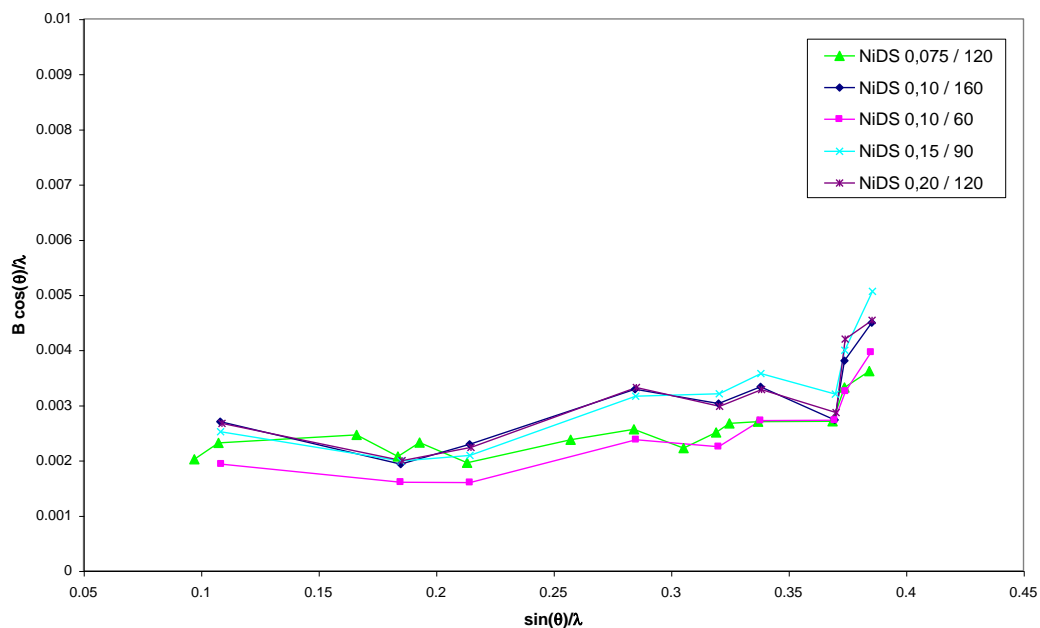


Figure A-14 Diagrammes de Williamson-Hall d'hydroxydes de nickel β -Ni(OH)₂ synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C, en présence de didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂ pour différents rapports Ni(mol) / X_{NH_3} (ml).

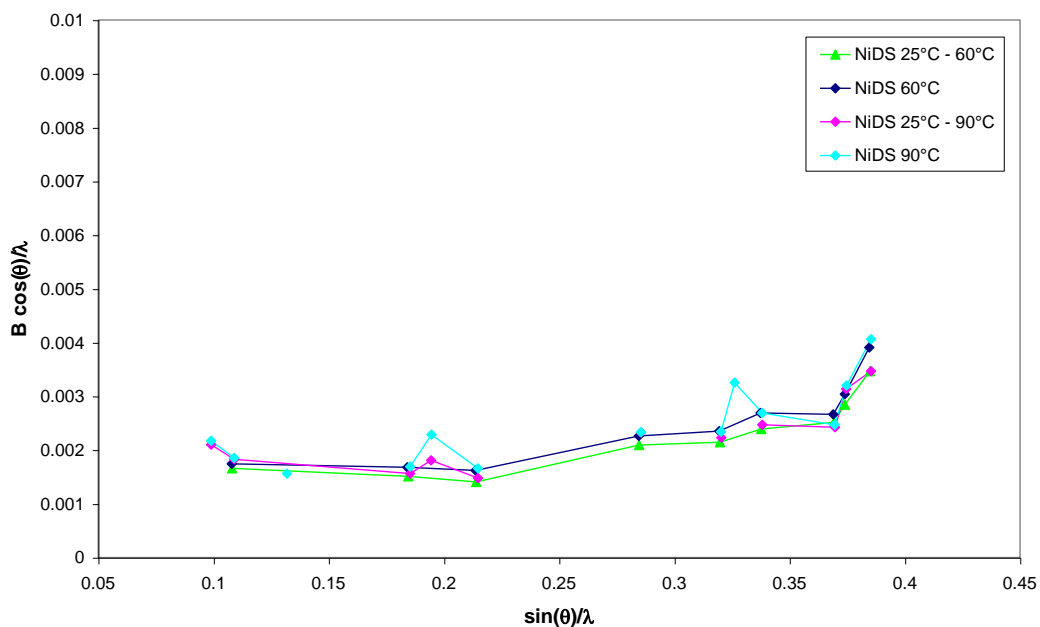


Figure A-15 Diagrammes de Williamson-Hall d'hydroxydes de nickel β -Ni(OH)₂ synthétisés par décomplexation d'ammoniac ($X_{NH_3} = 80$ ml) en présence de didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂ (0,05 mol) pour différentes températures d'étape n°1 et n°2.

5. Cas du didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂

Le didodécylsulfate de nickel Ni(DS)₂ synthétisé au laboratoire est cristallisé sous la forme de paillettes. Les DRX, prises d'une part pour $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ et aux bas angles $2^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$, sont reproduites figure B-16. La position des pics de diffraction est reliée à la nature et à la taille de la maille cristalline (indexation), alors que leur forme et leur intensité relative donnent des renseignements sur le nombre d'atomes et sur leur position. A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature de détermination de la structure de ce solide. Cependant, nous nous inspirons des résultats concernant le dodécylsulfate de sodium Na(OSO₃C₁₂H₂₅) (SDS) et le didodécylsulfate de cuivre Cu(DS)₂.4H₂O pour "tenter" une indexation partielle des spectres DRX.

Les alcanes pairs C_nH_{2n+2} cristallisent dans le système triclinique ($6 \leq n \leq 26$) ou monoclinique ($n \geq 26$) [12]. Le SDS anhydre cristallise avec une maille monoclinique ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$), ce qui est également le cas des espèces hydratées SDS.1/8H₂O et SDS.1/2H₂O, alors que la maille cristalline de SDS.H₂O est triclinique ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) [Smith, 2004 #16]. Le Cu(DS)₂.4H₂O cristallise dans le système triclinique, avec $c = 25,07 \text{ \AA}$, très proche en fait d'un monoclinique puisque $\alpha = 87,7^\circ$, $\beta = 90,3^\circ$ et $\gamma = 75,3^\circ$ [13]. Pour simplifier la démarche, prenons l'hypothèse d'un système monoclinique avec $\gamma = 75^\circ$. Les trois premiers pics, aux bas angles, correspondent en général aux raies (00*l*). Nous remarquons tout d'abord la forte intensité de ces pics, ce qui traduit une orientation préférentielle des molécules suivant l'axe \bar{c} . Nous les notons (00*l*₁), (00*l*₂) et (00*l*₃). Dans ce cas, la distance d_{00l} dans le système monoclinique s'écrit (fig. B-1) :

$$\frac{1}{d_{00l}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \times \frac{l^2}{c^2}$$

Les distances d_{00l} pour différentes valeurs de l (l_1 et l_2) sont liées par la relation :

$$\frac{d_{00l_1}}{d_{00l_2}} = \frac{l_2}{l_1}$$

Le tableau B-1 regroupe les valeurs de 2θ et les distances correspondantes (loi de Bragg,). Nous remarquons que les rapports d_{00l_1}/d_{00l_2} et d_{00l_3}/d_{00l_2} sont égaux à 3/2 et 4/3 respectivement. Les trois premières raies peuvent être indexées comme (002), (003) et (004), ce qui donne un paramètre $c \approx 30 \text{ \AA}$.

Tableau A-1 Angles 2θ (degré) et distances d_{00l} (Å) correspondants aux trois premiers pics de diffraction ($00l_1$), ($00l_2$) et ($00l_3$) du didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$.

(hkl)	2θ (degré)	d_{00l} (Å)	$d_{00l(i-1)} / d_{00li}$
$(00l_1)$	7,0928	14,46	-
$(00l_2)$	10,6161	9,67	1,496
$(00l_3)$	14,1073	7,28	1,327

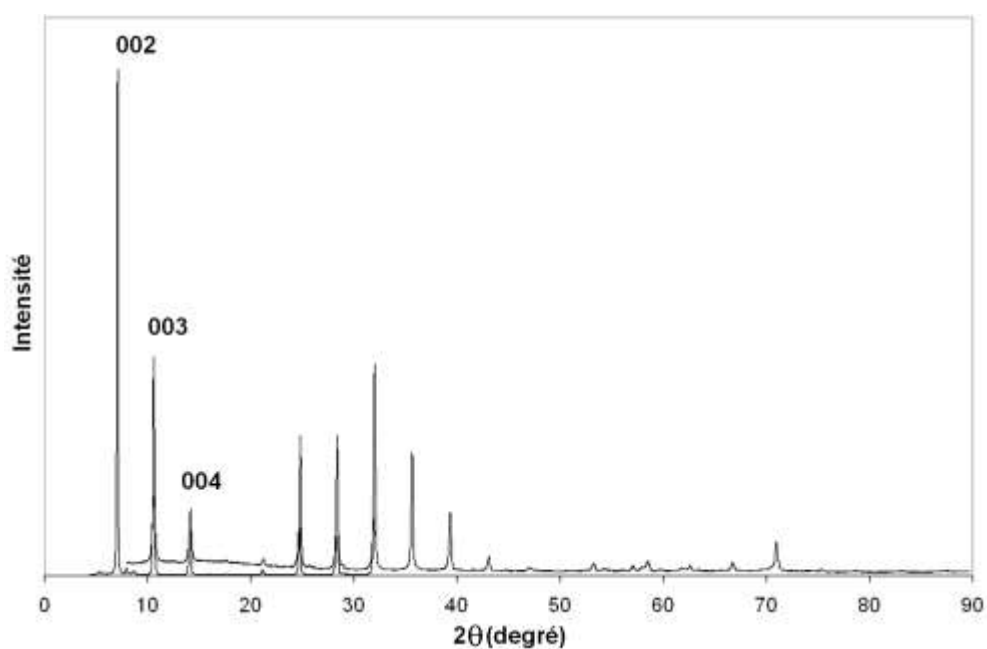


Figure A-16 Superposition des diffractions des rayons X du didodécylsulfate de nickel $\text{Ni}(\text{DS})_2$, prises pour $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ et $2^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$.

6. Bibliographie

- [1] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, International Edition ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 2001.
- [2] A. V. Radha, P. V. Kamath, and G. N. Subbannab, "Disorder in layered hydroxides: synthesis and DIFFaX simulation studies of Mg(OH)₂," *Material Research Bulletin*, vol. 38, pp. 731-740, 2003.
- [3] M. Dixit, G. Subbanna, and P. V. Kamath, "Homogeneous precipitation from solution by urea hydrolysis : a novel chemical route to the a-hydroxides of nickel and cobalt," *J. Mater. Chem.*, vol. 6, pp. 1429-1432, 1996.
- [4] M. Rajamathi and P. V. Kamat, "On the relationship between α -nickel hydroxide and the basic salts of nickel," *Journal of Power Sources*, vol. 70, pp. 118-121, 1998.
- [5] S. Le Bihan, J. Guenot, and M. Figlarz, "Sur la cristallogénèse de l'hydroxyde de nickel," *C.R.Acad.Sc.Paris*, vol. 270, pp. 2131-2133, 1970.
- [6] S. Le Bihan and M. Figlarz, "Croissance de l'hydroxyde de nickel à partir d'un hydroxyde de nickel turbostratique," *Journal of Crystal Growth*, vol. 13/14, pp. 458-461, 1972.
- [7] C. Delmas and C. Tessier, "Stacking faults in the structure of nickel hydroxide : a rational of its high electrochemical activity," *J. Mater. Chem.*, vol. 7(8), pp. 1439-1443, 1997.
- [8] M. Rajamathi, G. N. Subbanna, and P. V. Kamath, "On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither α nor β ," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, pp. 2293-2296, 1997.
- [9] M. Rajamathi, P. V. Kamath, and R. Seshadri, "Polymorphism in nickel hydroxide : role of interstratification," *Journal of Material Chemistry*, vol. 10, pp. 503-506, 2000.
- [10] S. Deabate, F. Fourgeot, and F. Henn, "X-ray diffraction and micro-raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electro dialysis," *Journal of Power Sources*, vol. 87, pp. 125-136, 2000.
- [11] G. J. d. A. A. Soler-Illia, M. Jobbágy, A. E. Regazzoni, and M. A. Blesa, "Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkalization. Precipitation mechanism," *Chem. Mater.*, vol. 11, pp. 3140-3146, 1999.

- [12] S. C. Nyburg, A. Carstensen, and C. A. Koh, "A Binary n-Alkane Phase Revisited. Overcrowding and Molecular Deformation in the β -Phase of $C_{24}H_{50}:C_{26}H_{54}$." *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 12418-12426, 2001.
- [13] C. S. Bruschini, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, and K. Lyssenko, "The structure of copper(II) dodecylsulphate tetrahydrate," *Polyhedron*, vol. 14, pp. 3099-3106, 1995.

A. Annexe Spectroscopie Infrarouge

C. ANNEXE – Spectroscopie Infrarouge	268
1. Spectroscopie optique [1, 2]	269
2. Molécules polyatomiques et spectroscopie IR	270
3. Exploitation des spectres	271
a) Spectre infrarouge des hydroxydes de nickel	271
b) Spectre infrarouge des tensioactifs	277
c) Complexes métal-ammines	279
4. Bibliographie	280

1. Spectroscopie optique [1, 2]

Parmi l'ensemble des méthodes physico-chimiques d'analyse, les techniques de la spectroscopie optique permettent d'obtenir des informations qualitatives, quantitatives et structurales sur les molécules (absorption/réflexion infrarouge, émission de fluorescence, diffusion Raman) et les atomes (absorption et émission en flamme). Ces méthodes reposent sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique optique et l'échantillon. Les molécules et les atomes possèdent des états énergétiques quantifiés. Une population se répartit sur les divers niveaux permis de rotation, de vibration et de configuration électronique (fig. C-1). La spectroscopie consiste à porter les molécules et les atomes d'un niveau énergétique à un autre, grâce à l'énergie transportée par le rayonnement électromagnétique ($E=h\nu$), la différence d'énergie mise en jeu étant due à l'absorption, à l'émission ou bien à la diffusion.

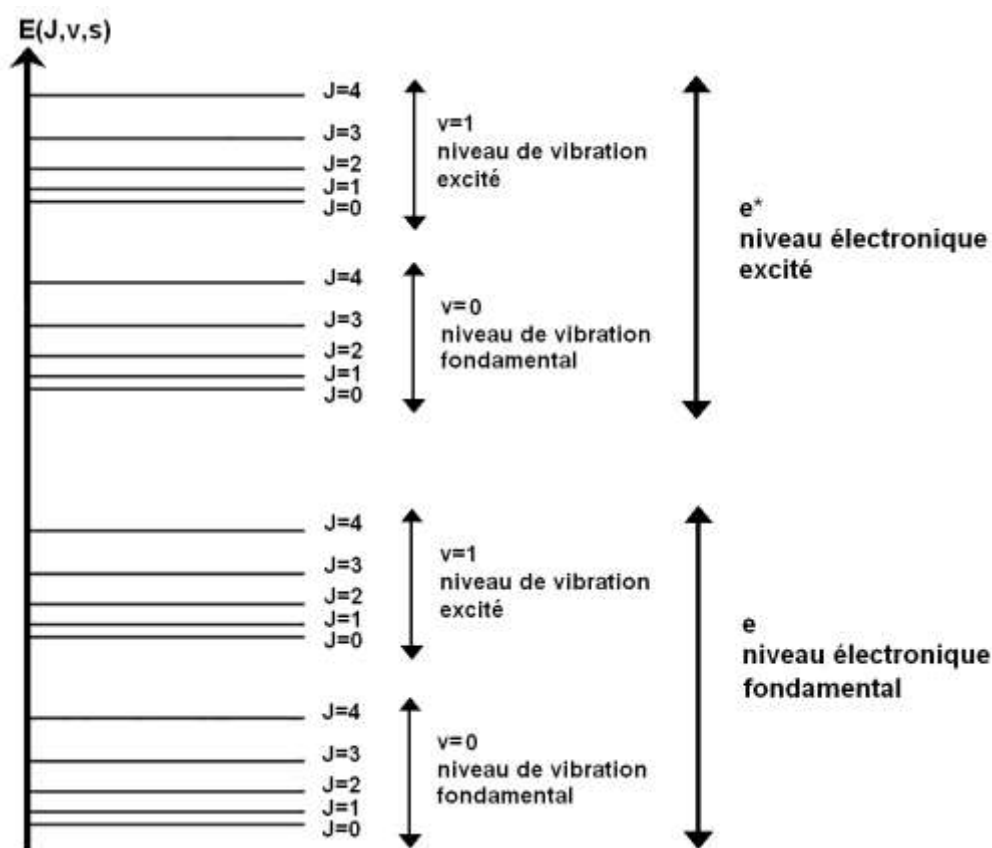


Figure A-1 Diagramme simplifié de l'énergie d'une molécule diatomique $E(J, v, e)$, avec J nombre quantique de rotation, v nombre quantique de vibration et e symbole d'une configuration électronique.

La spectroscopie moléculaire infrarouge (IR) permet d'identifier des espèces organiques, organométalliques ou minérales et donne des informations sur la structure et la composition. La fréquence de vibration (ou nombre d'onde, généralement exprimée en cm^{-1}) est caractéristique du type de la liaison chimique et dépend de la force de la liaison, des masses atomiques et de la symétrie de la molécule. Cette méthode implique l'examen préalable des mouvements de torsion, de courbure, de rotation et de vibration des atomes dans une molécule (ou analyse du groupe de symétrie). Les proche (12 500 à 4 000 cm^{-1}) et moyen (4 000 à 650 cm^{-1}) infrarouges dispensent suffisamment d'énergie pour permettre les transitions entre les niveaux d'énergie de vibration ($\Delta v=1$). Les transitions entre les niveaux de rotation apparaissent dans le lointain IR (650 à 10 cm^{-1}).

2. Molécules polyatomiques et spectroscopie IR

Les transitions d'énergie observées expérimentalement sur un spectre infrarouge sont reliées à la structure de la molécule et aux forces des liaisons. Les différentes liaisons peuvent être traitées comme autant d'oscillateurs harmoniques, en faisant l'analogie entre la dureté du ressort k et la force de la liaison (nombre d'électrons liants) ainsi que sa longueur. Une molécule non rectiligne composée de n atomes possède $3n$ degrés de liberté (3 coordonnées par atome). Les mouvements présentant une force de rappel sont au nombre de $3n-6$ ($3n-5$ pour les molécules rectilignes), les trois translations et les trois rotations étant écartées. Ces $3n-6$ vibrations fondamentales se répartissent en :

- élongation périodique le long de la liaison, ou vibration de valence ν (*stretching*)
- déformation angulaire δ (*bending*)
- déformation angulaire hors du plan (ou gauche) γ

Pour un oscillateur, la constante de force k est décroissante selon la série $\nu > \delta > \gamma$ (en cm^{-1}).

Toutes les transitions satisfaisant à la condition $\Delta v=1$ ne sont pas actives en IR. La vibration doit entraîner une variation périodique du moment dipolaire de la molécule pour qu'une transition soit permise. C'est en effet par l'intermédiaire de cette oscillation que la molécule entre en résonance avec le champ électrique du rayonnement électromagnétique incident. La théorie des groupes de transformation de symétrie permet, à partir de l'observation de la symétrie ponctuelle du système, d'obtenir la base de représentation irréductible qui décrit le mouvement du système. Cette base représente la décomposition en mouvements élémentaires compatibles avec la symétrie du système. Dans une molécule polyatomique possédant un

centre de symétrie, les vibrations antisymétriques par rapport à ce centre (notées u) sont actives en IR (les symétriques g sont actives en spectroscopie Raman).

Toutes déformations de la molécule peuvent être décrites comme la superposition de ses déformations fondamentales, rendant certains oscillateurs dépendants les uns des autres. Par exemple, dans les groupes de type Y-X-Y, les deux élongations ν_{X-Y} peuvent être en phase (vibration symétrique) ou en opposition de phase (vibration antisymétrique). C'est ainsi que l'on distingue $\nu_{as\ C-H} = 2926\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{sym\ C-H} = 2853\text{ cm}^{-1}$ des groupes méthylènes CH_2 [3]. Ce phénomène de couplage existe aussi bien à l'échelle de la molécule, que plus localement pour des atomes liés entre eux.

3. Exploitation des spectres

La région des vibrations de valence (raies intenses) des principaux groupes fonctionnels se situe entre 1550 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . Les élongations des liaisons C-H, O-H et N-H apparaissent entre 2700 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} . L'environnement du groupe OH peut influencer sur la position et l'allure des bandes O-H, notamment en présence de liaisons hydrogène.

Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier modèle JASCO FT/IR-460 Plus. Les poudres ont été broyées finement avec un halogénure alcalin anhydre (KBr grade IR) puis compressées (8 tonnes) en pastilles. Voyons plus en détail les spectres des réactifs et des produits de synthèse.

a) Spectre infrarouge des hydroxydes de nickel

Le groupe d'espace de l'hydroxyde de nickel est D_{3d}^3 . Chaque groupe hydroxyle est orienté le long de l'axe C_3 , l'oxygène est équidistant de trois cations métalliques et l'hydrogène de trois groupes hydroxyles antiparallèles (fig. C-2). La distance Ni-O est approximativement égale à la somme des rayons ioniques ($2,1436\text{ \AA}$ [4]) et celle entre deux oxygènes équivalents dans la maille est de $3,12\text{ \AA}$. Un groupe OH en interaction avec un atome électropositif acquiert une charge négative. Le faible pouvoir donneur de proton du groupe HO^- est la cause principale de la vibration de valence ν_{OH} qui se situe entre 3550 cm^{-1} et 3720 cm^{-1} , plus intense et à plus haute fréquence que ν_{OH} de l'eau [2]. Cette fréquence d'élongation est extrêmement sensible à l'existence de liaisons hydrogène. La bande fine et intense à $\nu_{OH} = 3640\text{ cm}^{-1}$ pour la phase β

(hydroxyles libres) est remplacée dans le spectre de la phase α par une large bande centrée vers 3500 cm^{-1} (hydroxyles liés). Les bandes δ_{OH} , γ_{OH} et ν_{NiO} sont également sensibles aux liaisons hydrogène et déplacées vers de plus faibles longueurs d'onde dans la phase α . Ainsi, les spectres IR des hydroxydes de nickel α et β diffèrent notablement, ce qui permet de les distinguer aisément (fig. C-3).

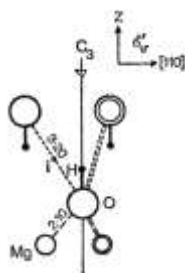


Figure A-2 Environnement d'un hydroxyle dans la brucite $Mg(OH)_2$. Les doubles lignes indiquent les atomes et les liaisons dans le plan miroir. Les longueurs sont données en Å. [2]

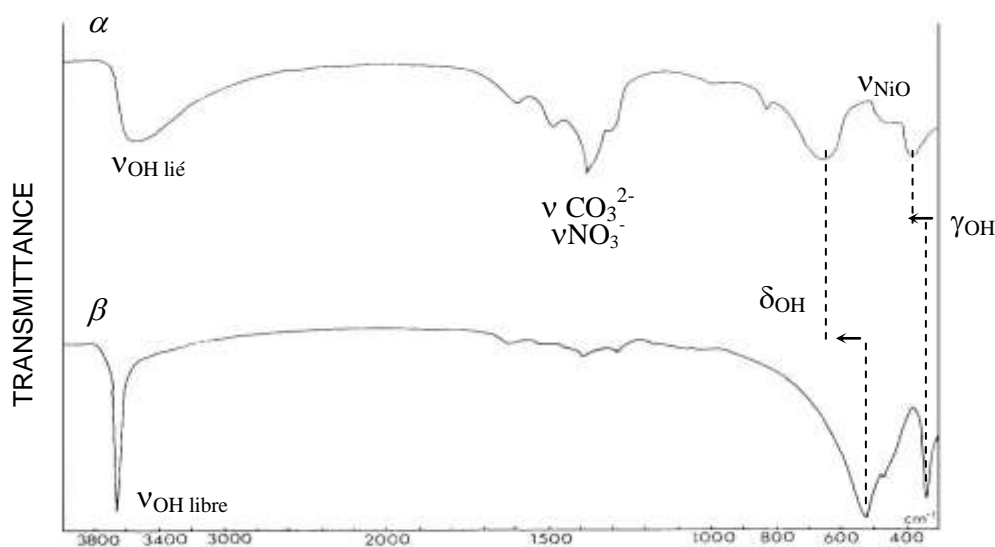


Figure A-3 Spectres infrarouge des hydroxydes de nickel α et β bien cristallisés. [5]

La bande de faible intensité vers 1620 cm^{-1} caractérise l'eau adsorbée et intercalée dans les feuillets d'hydroxyde. La spectroscopie infrarouge ne permet pas de distinguer l'eau et les anions adsorbés en surface de ceux insérés dans la structure (phase α uniquement). Ce n'est qu'en recoupant avec les distances interfeuillelet déduites des analyses par diffraction des rayons X que cette discrimination peut être faite.

Il faut enfin noter la présence et l'évolution des bandes dans la région du spectre comprise entre 700 et 1600 cm^{-1} . Elles sont dues à la présence d'anions (carbonate, nitrate, sulfate) provenant de la solution mère, adsorbés en surface ou insérés au cours de la précipitation. De façon générale, la symétrie locale d'un anion diminue lorsque sa coordination augmente, ce qui a pour effet de décaler les vibrations vers les hautes énergies, de lever des dégénérescences et de rendre actives des vibrations interdites à l'état libre. Les anions carbonates et nitrates sont des molécules planes de types XY_3 . La symétrie du carbonate libre est D_{3h} , puis est réduite à C_s pour un monodendate et C_{2v} pour un bidendate, avec comme conséquences la levée de dégénérescence des vibrations ν_3 et ν_4 et l'activation de ν_1 (fig C-4, tab. C-1) [1]. Dans le cas des ions nitrates liés, plus la différence entre les deux vibrations ν_3 est importante, plus l'anion est lié fortement à Ni [6, 7].

L'ion sulfate libre appartient au groupe ponctuel T_d (molécule tétraédrique de type XY_4), et seules les vibrations ν_3 et ν_4 sont actives. Si l'ion est lié à un métal, sa symétrie descend à C_{3v} , les vibrations ν_3 et ν_4 sont dégénérées et, ν_1 et ν_2 deviennent actives. Pour un ion sulfate bidendate, la symétrie devient C_{2v} et les vibrations ν_3 et ν_4 sont divisées en trois bandes (fig C-5, tab. C-1).

D'après Faure *et al.* [8], les anions sulfates de la phase β_{bc} sont adsorbés en surface et sont unidendates. Dans ce cas, les anions SO_4^{2-} sont directement liés en surface à un cation Ni^{2+} en substituant un groupe OH. Pour la phase α , un faible signal correspondant aux anions unidendates se superpose à celui d'anions libres. En plus de la présence d'anions unidendates adsorbés en surface, il existe des sulfates libres dans l'espace interfeuillet ce qui est compatible avec une distance c plus grande observée en DRX.

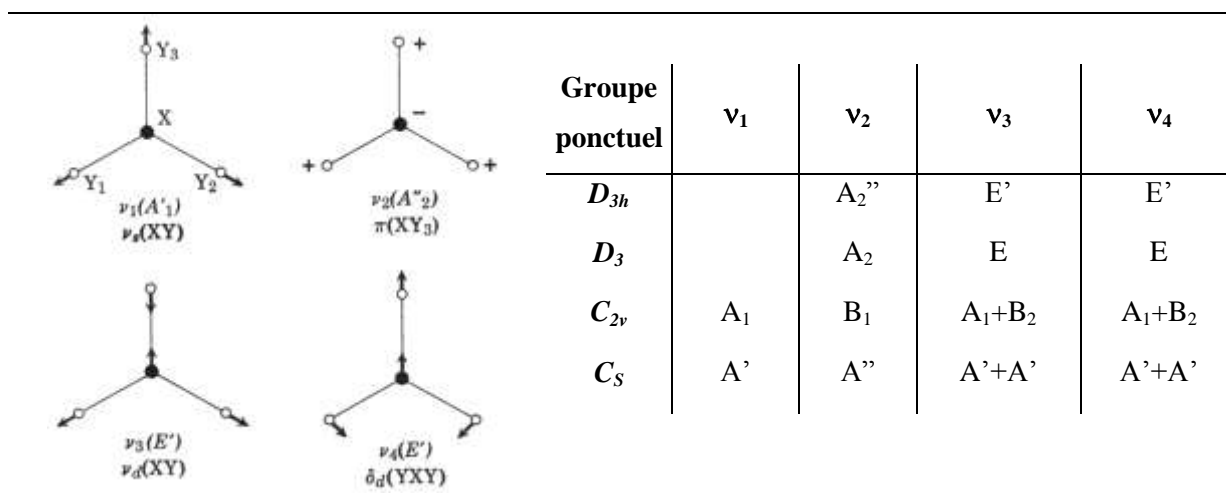


Figure A-4 Modes normaux de vibration d'une molécule plane XY_3 , et table de corrélation des vibrations actives en IR des symétries D_{3h} , D_3 , C_{2v} et C_s associées [1].

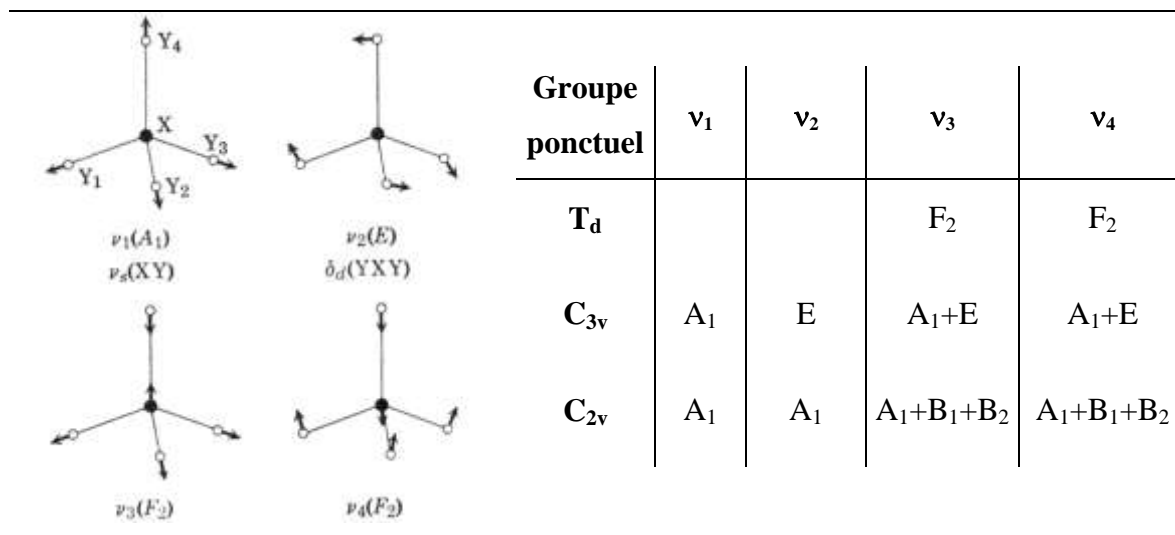
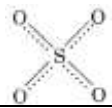
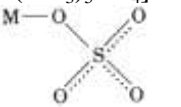
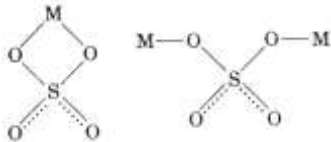


Figure A-5 Modes normaux de vibration d'une molécule plane XY_4 , et table de corrélation des vibrations actives en IR des symétries T_d , C_{3v} , et C_{2v} associées [1].

Tableau A-1 Vibrations IR actives relatives aux hydroxydes de nickel et aux anions adsorbés ou insérés.

	Liaison, Symétrie	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Réf.	
		α	β		
Ni(OH) ₂	ν_{OH} stretching	lié (liaison hydrogène) 3500 <i>bande large</i>	libre 3650 <i>fin (i)^a</i>	[7][9][10] [5][8]	
	δ_{Ni-O-H}	660		[7]	
	δ_{O-H}	680	520	[9][10][13] [5][8]	
	ν_{Ni-O}	480	460	[7][5][8]	
	γ_{O-H}	420	375, 345	[5][8]	
	ν_{Ni-N}	653		[12]	
Eau	ν_{H_2O}	3200 - 3520		[1][8]	
	δ_{H_2O} (L.H.) bending	1600-1650		[10][11] [1][8]	
	déformation angulaire dans le plan	526		[12]	
	déformation angulaire hors du plan	386			
Carbonate	libre D_{3h}	ν_3	1410	[11][6][1]	
	monodendate C_s	$\nu_{1C=O}$, $\nu_{5C=O}$	~ 1400 , 2 <i>bandes couplées</i>	[10][1]	
		$\nu_{C=O}$	800	[10]	
		$\nu_{C=O}$	680		
		$\nu_{C=O}$	~ 1000 (<i>f</i>), <i>caché par SO4</i>	[10][11][6]	
	bidendate C_{2v}^*	$\nu_{1C=O}$	~ 1600 , 3 <i>bandes</i>	[9][1]	
ν_3		1280 - 1300 1357 - 1500	[11][6]		
libre D_{3h} à faiblement lié	ν_3	1360-1400	[5][6][1]		
	ν_1	1035-970			
	δ	825 <i>visibles si composé anhydre</i> 720	[1][2]		
Nitrate	lié C_{2v}	ν_3 ONO ₂ ⁻	1300-1305 1450-1500	1305 (<i>i</i>) 1520 (<i>i</i>)	[7][5] [7]
		ν_1 ONO ₂ ⁻		990 (<i>i</i>)	
		ν_2 ONO ₂ ⁻	1000		[7][5]
		ν_4 ONO ₂ ⁻	760-800		
	$\Delta\nu_3$	145 faiblement liés dans espace interfeuillet C_{2v}	215 "grafting" liés fortement à Ni	[7]	
	interaction avec K (pastille KBr)	1380		[7][6]	

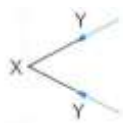
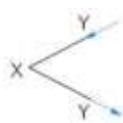
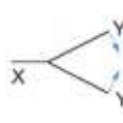
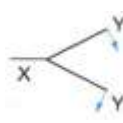
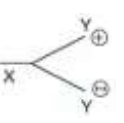
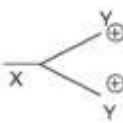
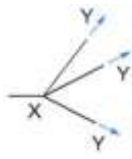

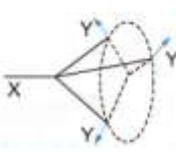
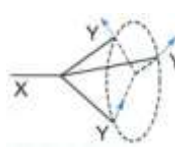
	Liaison, Symétrie	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Réf.	
		α	β		
sulfate	Libre T_d 	ν_3	1104 (<i>ti</i>) ^a		
		ν_4	613 (<i>i</i>)		
	faiblement lié T_d [Co(NH ₃) ₆] ₂ [SO ₄] ₃ ·5H ₂ O	ν_1	973 (<i>tf</i>)		
		ν_3	1130-1140 (<i>ti</i>)		
		ν_4	617 (<i>i</i>)		
	unidentate C_{3v} [Co(NH ₃) ₅ SO ₄] ₂ Br 	ν_1	970		
		ν_2	438		
		ν_3	1032-1044 (<i>i</i>) 1117-1143 (<i>i</i>)		
		ν_4	645 (<i>i</i>) 604 (<i>i</i>)	[1]	
	Bidentate C_{2v} 	ν_1	995		
		ν_2	462		
		ν_3	1050-1060 (<i>i</i>) 1170 (<i>i</i>) 1105 (<i>i</i>)		
		ν_4	641 (<i>i</i>) 610 (<i>i</i>) 571		
	Ni(OH) ₂ de la littérature	ν_1	960	970	
		ν_2		460 440	
	ν_3	1110 1030	1125 1050	[8]	
	ν_4	650 610	660 600		

^a(*ti*) très intense, (*i*) intense, (*f*) faible, (*tf*) très faible

b) Spectre infrarouge des tensioactifs

Il existe deux types de liaison C-H sur la chaîne aliphatique : ceux des groupes méthylènes CH_2 et ceux du groupe méthyle CH_3 . Dans les deux cas, les élongations symétriques $\nu_{\text{sym C-H}}$ et antisymétriques $\nu_{\text{as C-H}}$ sont centrées sur 2900 cm^{-1} (tab. C-2). Les déformations du groupe CH_2 sont au nombre de quatre, dont deux dans le plan (cisaillement et rotation plane) et deux hors du plan (torsion et balancement). Le cisaillement apparaît à $\delta=1465 \text{ cm}^{-1}$ et la position de la raie de rotation plane dépend de la longueur de la chaîne aliphatique (780 cm^{-1} dans un groupe éthyle, 740 cm^{-1} dans un groupe propyle et 720 cm^{-1} pour les chaînes plus longues). Les déformations gauches sont situées dans le lointain IR. Le groupe CH_3 présente quant à lui deux déformations angulaires : une symétrique $\delta_{\text{sym}}=1450 \text{ cm}^{-1}$ et une antisymétrique $\delta_{\text{as}}=1375 \text{ cm}^{-1}$.

Tableau A-2 Vibrations de valence et déformations des liaisons C-H des groupements méthylène CH_2 et méthyle CH_3 .

Groupe méthylène CH_2					
Vibrations de valence		Déformations dans le plan		Déformations gauches	
symétrique	antisymétrique	Cisaillement (<i>scissoring</i>)	Rotation plane (<i>rocking</i>)	Torsion (<i>twisting</i>)	Balancement (<i>wagging</i>)
					
$\nu_{\text{sym}}=2\ 853 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}=2\ 926 \text{ cm}^{-1}$	$\delta=1\ 465 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma=720 \text{ cm}^{-1}$	IR lointain	
Groupe méthyle CH_3					
Vibrations de valence		Déformation angulaire			
symétrique	antisymétrique	symétrique	antisymétrique		
					
$\nu_{\text{sym C-H}}=2\ 872 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as C-H}}=2\ 962 \text{ cm}^{-1}$	$\delta_{\text{sym}}=1\ 450 \text{ cm}^{-1}$	$\delta_{\text{as}}=1\ 375 \text{ cm}^{-1}$		

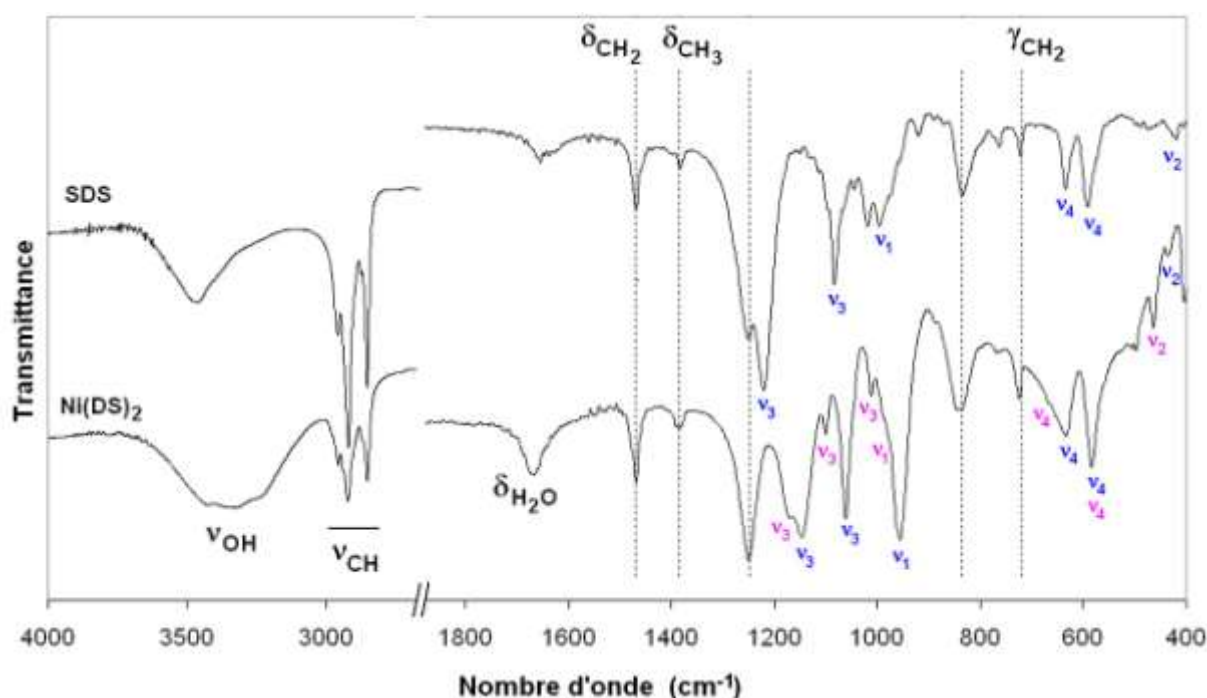


Figure A-6 Spectres IR des dodecylsulfates de sodium SDS et de nickel Ni(DS)₂. Les vibrations ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 correspondent aux ions sulfates unidendates (bleu) et bidendates (rose).

Les spectres IR du dodecylsulfate de sodium SDS et du didodecylsulfate de nickel Ni(DS)₂ sont présentés figure C-6. La large bande vers 3500 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique de l'eau adsorbée, et la déformation des molécules d'eau apparaît à 1620 cm⁻¹ (tab. X). Les vibrations à 2956 cm⁻¹, 2923 cm⁻¹, 2870 cm⁻¹ et 2851 cm⁻¹ sont associés à $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, $\nu_{sym}(\text{CH}_3)$, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ et $\nu_{sym}(\text{CH}_2)$ respectivement. Les déformations des groupes CH₂ et CH₃ apparaissent à 1470 cm⁻¹, 1391 cm⁻¹ et 720 cm⁻¹. Les différences entre les deux tensioactifs apparaissent au niveau des têtes sulfate, dans la région inférieure à 1300 cm⁻¹. Dans le cas du SDS, les vibrations correspondent à un groupe sulfate unidendate (tab. X). En revanche, Ni(DS)₂ semble superposer les vibrations d'un unidendate et d'un bidendate, sûrement en raison d'une attraction plus forte du nickel vis à vis des oxygènes du dodecylsulfate. La réduction de symétrie lors du passage d'un unidendate à un bidendate fait apparaître une troisième élongation ν_3 et décale les vibrations vers les plus hautes énergies. La diminution de l'énergie des élongations ν_3 unidendates par rapport au SDS est sûrement due à la coordination du nickel via les oxygènes de la tête polaire (phénomène observé avec [Co(DMSO)₆]²⁺ [1]). Nakamoto [1] souligne également l'existence de vibrations dues à l'eau coordonnée au métal dans la région 900 cm⁻¹- 600 cm⁻¹. Dans le cas de [Ni(gly)₂].2H₂O, la vibration caractéristique de l'eau coordonnée est à 795 cm⁻¹.

c) Complexes métal-ammines

En général, la vibration de valence ν_{NH_3} d'un complexe est plus large et déplacée vers les nombres d'onde plus faibles par rapport à NH_3 libre en raison de l'effet de coordination (plus la liaison Me-N est stable, plus l'énergie de la liaison N-H décroît) (tab. C-3). La fréquence de déformation *rocking* ρ_r est très sensible à la nature du cation métallique. L'attribution de la vibration de valence de la liaison Me-N est plus délicate. En raison de la masse importante du cation métallique, elle se situe dans les faibles fréquences. Dans les composés de type $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}_3]$ (avec X anion halogène) les trois bandes entre 500 cm^{-1} et 400 cm^{-1} sont attribuées à cette vibration $\nu_{\text{Co-N}}$ [1].

Tableau A-3 Vibration de l'ammoniac libre et de sels nickelo-hexammines [1].

	ν (NH_3)	δ_d (NH_3)	δ_s (NH_3)	ρ_r (NH_3)	ref
NH_3	3414, 3336	1628	950	-	[1]
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	3397, 3312	1618	1236	620	[1]
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	3292, 3231	1458	1398	650, 613	Park Chae in press

4. Bibliographie

- [1] K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*: John Wiley & Sons, INC., New York - London, 1963.
- [2] V. C. Farmer, "The infrared spectra of minerals," *Mineralogical Society, Adlard & Son Ltd., Bartholomew Press, Dorking, Surrey*, 1974.
- [3] G. Dana, "Constantes des specters infrarouges," *Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques*, vol. K1010, pp. 1-19.
- [4] A. V. Chicagov, "Information-Calculating System on Crystal Structure Data of Minerals," *Kristallografiya*, vol. 35, pp. 610-616, 1990.
- [5] S. Le Bihan and M. Figlarz, "Croissance de l'hydroxyde de nickel à partir d'un hydroxyde de nickel turbostratique," *Journal of Crystal Growth*, vol. 13/14, pp. 458-461, 1972.
- [6] P. Genin, A. Delahaye-Vidal, F. Portemer, K. Tekaiia-Elhsissen, and M. Figlarz, "Preparation and characterization of α -type nickel hydroxides obtained by chemical precipitation : study of the anionic species," *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 28, pp. 505-518, 1991.
- [7] M. Rajamathi and P. V. Kamat, "On the relationship between α -nickel hydroxide and the basic salts of nickel," *Journal of Power Sources*, vol. 70, pp. 118-121, 1998.
- [8] C. Faure, C. Delmas, and M. Fouassier, "Characterization of a turbostratic α -nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO_4 solution," *Journal of Power Sources*, vol. 35, pp. 279-290, 1991.
- [9] G. J. d. A. A. Soler-Illia, M. Jobbágy, A. E. Regazzoni, and M. A. Blesa, "Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkalization. Precipitation mechanism," *Chem. Mater.*, vol. 11, pp. 3140-3146, 1999.
- [10] S. Deabate, F. Fourgeot, and F. Henn, "X-ray diffraction and micro-raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electro dialysis," *Journal of Power Sources*, vol. 87, pp. 125-136, 2000.
- [11] P. Jeevanandam, Y. Koltypin, and A. Gedanken, "Synthesis of nanosized α -Nickel hydroxide by a sonochemical method," *Nano Letters*, vol. 1, pp. 263-266, 2001.
- [12] M. B. J. G. Freitas, "Nickel hydroxide powder for NiO-OH/Ni(OH)_2 electrodes of the alkaline batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 93, pp. 163-173, 2001.
- [13] Q. Song, Z. Tang, H. Guo, and S. L. I. Chan, "Structural characteristics of nickel hydroxides synthesized by a chemical precipitation route under different pH values," *Journal of power sources*, vol. 112, pp. 428-434, 2002.

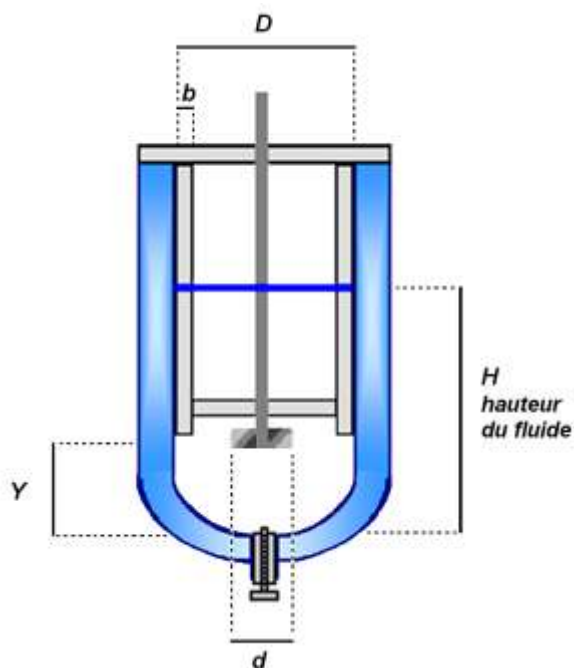
A. Annexe Hydrodynamique du réacteur

D. Hydrodynamique du réacteur	282
1. Caractéristiques du réacteur	283
2. Macromélange et micromélange	285
3. Equations du modèle d'alimentation ségrégée [5]	287
4. Bibliographie	288

1. Caractéristiques du réacteur

Le réacteur à fond hémisphérique (1,5 l) est constitué des éléments suivants (fig. D-1) :

- double enveloppe : permet le contrôle et le maintien de la température ($\pm 1^\circ\text{C}$) dans le réacteur par circulation d'eau,
- contre-pales collées à la paroi, de largeur $b=0,01\text{m}$: évitent la formation d'un vortex qui limiterait la puissance dissipée et ne favoriserait pas l'homogénéisation des fluides,
- mobile d'agitation : action de pompage et de turbulence. Le modèle utilisé est une turbine 4 pales inclinées (45°) de diamètre $d= 0,05\text{ m}$ et placée à la hauteur Y par rapport au fond de la cuve.



$D=0,10\text{ m}$ - diamètre du réacteur

$H=0,13\text{ m}$ - hauteur du fluide

$d=0,05\text{ m}$ - diamètre de l'agitateur

$Y=0,06\text{ m}$ - hauteur du mobile

$b=0,01\text{ m}$ - largeur des contre-pales

Figure A-1 Caractéristiques géométriques du réacteur de précipitation.

Le point d'injection des réactifs se fait juste au-dessus des pales du mobile d'agitation où l'intensité de turbulence est la plus élevée.

Lors de ses travaux, Rushton a défini une cuve dite standard. Elle est définie par un diamètre égal à la hauteur du liquide ($D=H$), un mobile d'agitation de diamètre $d=D/3$ et placé à la hauteur $Y=D/3$ et des contre-pales de largeur $b=D/10$ [1]. En régime turbulent et en l'absence

de vortex, les courbes caractéristiques établies par Rushton restent valables sur certaines plages de variation des rapports géométriques, ce qui est le cas de notre réacteur :

$$0,2 < \frac{d}{D} < 0,5 ; 2 < \frac{H}{d} < 4 ; 0,7 < \frac{Y}{d} < 1,6$$

Le nombre de Reynolds de l'agitateur se définit par [2] :

$$Re = \frac{Nd^2}{\nu} \text{ avec } N \text{ vitesse de rotation de l'agitateur (tours.s}^{-1}\text{)}$$

d diamètre de l'agitateur (m)

ν viscosité cinématique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

La viscosité cinématique ν est le rapport de la viscosité dynamique par la masse volumique. Elle dépend de la température et de la pression, et est estimée pour l'eau sous pression atmosphérique à $\nu_{eau}(25^\circ\text{C})=8,87.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et à $\nu_{eau}(60^\circ\text{C})=4,55.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [3]. Toutes les réactions de précipitation ont été faites avec une vitesse d'agitation de $400 \text{ tours.min}^{-1}$. Cela donne $Re(25^\circ\text{C})=1,88.10^4$ et $Re(60^\circ\text{C})=3,66.10^4$, ce qui correspond à un régime hydrodynamique turbulent où les mouvements dans toutes les directions permettent un bon mélange des fluides.

Ce régime est caractérisé par un nombre de puissance N_p de l'agitateur (ou coefficient de traînée de l'agitateur dans le fluide) constant, noté N_{p0} . Ce dernier est estimé à l'aide de corrélations de type $N_p=f(Re)$ données par le constructeur, caractéristiques de chaque mobile d'agitation. Pour une turbine à 4 pales inclinées (45°C), $N_{p0}=1,75$ [4]. Le mouvement de turbulence est constitué de petits tourbillons dont l'énergie cinétique se dissipe à la vitesse $\bar{\varepsilon}$. La puissance P dissipée par le réacteur (W) est alors évaluée par la relation suivante [2] :

$$P = \rho N_{p0} N^3 d^5$$

et reliée à la puissance spécifique dissipée moyenne $\bar{\varepsilon}$ (W.kg^{-1}) qui, en régime turbulent et sans vortex, est indépendante de la viscosité du fluide [2] :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{P}{\rho V} = \frac{4}{\pi} \frac{N_{p0} N^3 d^5}{D^2 H} \text{ avec } V \text{ volume du liquide dans le réacteur (m}^3\text{)}$$

H hauteur du fluide dans le réacteur (m)

D diamètre du réacteur (m)

Kolmogorov considère que la taille des petits tourbillons est indépendante de celles des bouffées primaires renouvelées par le mobile d'agitation (mouvement moyen) et ne dépend que de la puissance dissipée localement (mouvement de turbulence) [1]. La taille des plus petits paquets de fluide en milieu turbulent, ou tourbillons, correspond à la microéchelle de Kolmogorov donnée par la relation :

$$l = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4}$$

Dans notre système, la taille des paquets de fluide est de 46 μm à 25°C et de 28 μm à 60°C.

2. Macromélange et micromélange

Le macromélange regroupe tous les processus contribuant à l'homogénéisation, dans tout le volume du réacteur, des concentrations des espèces en solution. La valeur moyenne de sursaturation a une forte influence sur les phénomènes de croissance. ***** Dans un réacteur agité, le temps de macromélange t_M dépend essentiellement de la géométrie du réacteur et de la vitesse d'agitation. Dans notre cas t_M est évalué à 3 s.

$$t_M = 7,3 \left(\frac{D^2}{\bar{\varepsilon}} \right)^{1/3}, \text{ avec } D \text{ diamètre du réacteur (m)}$$

$\bar{\varepsilon}$ puissance spécifique dissipée moyenne (W.kg^{-1})

Le micromélange regroupe les phénomènes qui concourent à mettre en contact les différents composants d'un mélange à l'échelle moléculaire. Il a lieu localement, au niveau des zones d'injection et dépend de la localisation de ces dernières et de la puissance dissipée locale ε . Le temps de micromélange t_m influe principalement sur les cinétiques les plus rapides, en l'occurrence celles de nucléation primaire.

$$t_m = 50 \ln Sc \left(\frac{\nu_L}{\varepsilon} \right)^{1/2}, \text{ avec } \nu_L \text{ viscosité cinématique (m}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$$

ε puissance dissipée locale (W.kg^{-1})

Sc nombre de Schmidt $Sc = \frac{\nu_L}{D_{AB}}$

D_{AB} coefficient de diffusion ($\text{m}^2\text{.s}^{-1}$)

***** Définitions dans le chapitre I- Introduction, section A-1.

Pour un coefficient de diffusion D_{AB} compris entre 10^{-6} et 10^{-9} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ [2, 5] nous trouvons un temps de micromélange t_m de 0,3 s.

3. Equations du modèle d'alimentation ségrégée [5]

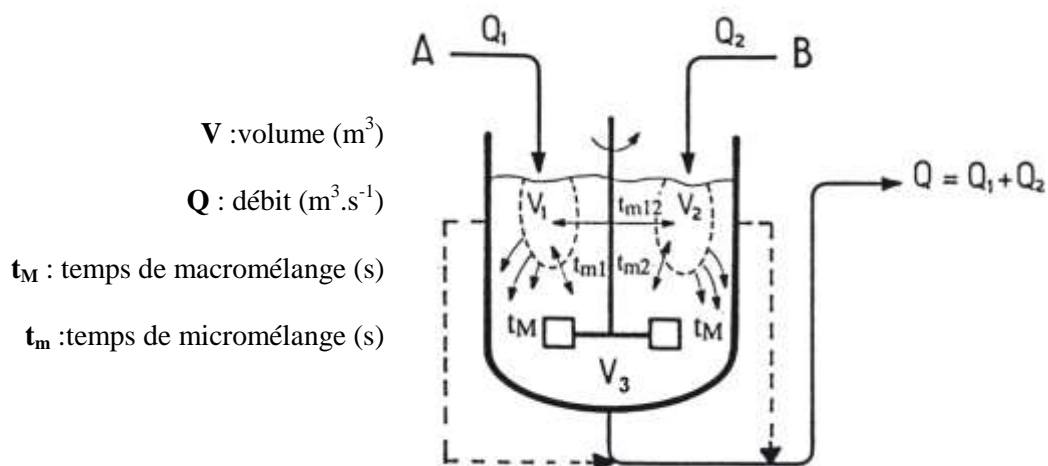


Figure A-2 Modèle à alimentation ségrégée. [5]

On suppose que le fluide entrant (débits Q_1 et Q_2) dans une cuve agitée reste ségrégué un certain temps sous forme d'un nuage qui se dissout progressivement dans la masse (phénomène de macromélange, temps caractéristique t_M) (fig. D-2). Simultanément, les interactions ont lieu dans les zones ségréguées (volumes 1 et 2) et la masse (volume 3), ou entre les zones elles-mêmes (phénomènes de micromélange, temps caractéristiques t_{m1} , t_{m2} et t_{m12}). Le débit de sortie est noté Q_S . Les équations du modèles sont :

$$\frac{dV_1}{dt} = Q_1 - \frac{V_1}{t_M}$$

$$\frac{dV_2}{dt} = Q_2 - \frac{V_2}{t_M}$$

$$\frac{dV_3}{dt} = \frac{V_1 + V_2}{t_M} - Q_S$$

Pour un constituant de concentration C_j , les termes d'échange s'écrivent :

échange de 1→3 :

$$F_{j1} = \frac{V_1 C_{j1}}{t_M} + \frac{V_1 (C_{j1} - C_{j3})}{t_{m1}}$$

échange de 2→3 :

$$F_{j2} = \frac{V_2 C_{j2}}{t_M} + \frac{V_1 (C_{j2} - C_{j3})}{t_{m2}}$$

échange de 1→2 :

$$F_{j12} = \frac{(V_1 + V_2)(C_{j1} - C_{j2})}{t_{m12}}$$

D'où les bilans de matière dans chaque zone (avec R_{ji} ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) les termes de réaction) :

$$\begin{aligned} \frac{d(V_1 C_{j1})}{dt} &= R_{j1} V_1 + Q_1 C_{j1}^0 - F_{j1} - F_{j12} \\ \frac{d(V_2 C_{j2})}{dt} &= R_{j2} V_2 + Q_{21} C_{j2}^0 - F_{j21} + F_{j12} \\ \frac{d(V_3 C_{j3})}{dt} &= R_{j3} V_3 - Q_S C_{j3} + F_{j1} + F_{j12} \end{aligned}$$

4. Bibliographie

- [1] M. Roustan, J.-C. Pharamond, and A. Line, "Agitation. Mélange. Concepts théoriques de base," *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés*, vol. J 3 800, 1991.
- [2] A. Mersmann, *Crystallization Technology Handbook*. New York Basel Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1995.
- [3] P. Pezzani, "Propriétés thermodynamiques de l'eau," *Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques*, vol. K 585.
- [4] M. Roustan, "Agitation. Mélange. Caractéristiques des mobiles d'agitation," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. Form. J 3 802.
- [5] J. Villiermaux, *Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs.*, 1993.

A. Annexe Texture des solides

E. Texture des solides	290
1. Surface et porosité des poudres	291
2. Principe	292
3. Calcul de surface spécifique	293
4. Porosité, taille et distribution de pores	294
5. Expérimentalement	296
6. Bibliographie	297

1. Surface et porosité des poudres

La surface spécifique, aussi appelée aire massique, et la porosité sont deux propriétés physiques importantes des poudres et des solides, qui influencent grandement leur qualité et leurs performances (vitesse de dissolution, catalyse, frittage, vitrification, rétention d'humidité...). Par exemple, des charbons actifs développent des surfaces spécifiques très élevées (plus de $1\ 000\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$), alors que des billes de verre non poreuses présentent une surface inférieure à $1\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Les techniques basées sur l'adsorption (ou simple condensation) et la désorption physique de gaz permettent de déterminer la surface spécifique en plusieurs points, le volume total poreux ainsi que la distribution poreuse.

Les premières études reliant la quantité de gaz adsorbés sur une surface à la pression, notamment à température constante, furent menées par Chappuis et Keyser en 1881. Le début du XIX^{ème} fut marqué par de nombreuses recherches sur l'adsorption des gaz, mais les travaux de Langmuir à partir de 1916 révolutionnèrent l'approche de la science des surfaces, notamment en décrivant la formation initiale d'une couche monomoléculaire, ou monocouche, lors de l'adsorption d'un gaz ou d'un liquide. Une autre avancée remarquable fut le travail de Brunauer et Emmet dans les années 1930. Ils utilisèrent l'adsorption de différents gaz, à une température voisine de la température d'ébullition, pour déterminer la surface de poudres. Ils mirent en évidence sur ces isothermes d'adsorption des points caractéristiques, comme par exemple le passage à une adsorption multicouche une fois la formation de la première monocouche achevée. A la même période apparaissait la distinction entre l'adsorption physique impliquant les interactions de Van der Waals (physisorption), et l'adsorption chimique où les molécules adsorbées sont liées chimiquement (chimisorption). La physisorption n'est pas un phénomène sélectif, alors que la chimisorption est sensible à la réactivité de l'adsorbant et de l'adsorbable. En 1932, Taylor introduisit le concept d'adsorption "activée", dans le but d'expliquer un accroissement marqué du taux d'adsorption avec la température en termes de formation de liaison de surface. Kiselev démontra l'existence d'interactions spécifiques dans l'adsorption de molécules polaires sur des surfaces polaires ou ioniques. Ainsi, la nature du solide et de sa surface est fondamentale, et il convient mieux de parler de la mesure d'une surface accessible plutôt que d'une véritable aire spécifique. [1]

Quelques définitions [1]...

Adsorption :	<i>enrichissement d'une interface par un ou plusieurs composés</i>
Absorption :	<i>pénétration d'un fluide (liquide ou gaz) dans un solide</i>
Sorption :	<i>adsorption accompagnée d'absorption</i>
Chimisorption :	<i>adsorption impliquant des liaisons chimiques</i>
Physisorption :	<i>adsorption sans liaison chimique</i>
Isotherme d'adsorption :	<i>relation, à température donnée, entre une quantité de fluide adsorbé et la pression, ou concentration, d'équilibre</i>
Adsorbant :	<i>solide sur lequel a lieu l'adsorption</i>
Adsorbable :	<i>substance adsorbable de la phase liquide ou gazeuse</i>
Adsorbat :	<i>substance dans l'état adsorbé</i>
Poudre :	<i>matière sèche composée de particules de moins de 1 mm</i>
Poudre fine :	<i>poudre constituée de particules de moins de 1 μm</i>
Agrégat :	<i>assemblage lâche et non consolidé de particules</i>
Agglomérat :	<i>assemblage rigide de particules</i>
Surface spécifique :	<i>surface développée par unité de masse d'une poudre</i>

2. Principe

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit, accessible aux atomes et aux molécules. Cela inclut toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

La mesure de la surface spécifique est basée sur l'adsorption et la désorption à basse température (77 K) d'un gaz (azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon. Ce phénomène de physisorption résulte des forces de Van der Waals (attraction des électrons d'une molécule par les noyaux des molécules voisines) à la surface du solide, et permet une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon. La mesure consiste en l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz dans le porte-échantillon. A chaque étape, une certaine quantité V de gaz s'adsorbe, faisant chuter la pression jusqu'à une valeur P d'équilibre. L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité de gaz adsorbé pour chaque pression d'équilibre. Ces mesures successives permettent de tracer l'isotherme $V = f(P/P_0)_T$, avec P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. La surface spécifique s'obtient par traitement analytique de l'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement. Le processus d'adsorption est prolongé jusqu'à une pression relative de 1.

L'isotherme d'adsorption est alors dite complète et permet de connaître le volume total poreux. Brunauer, Deming, Deming et Teller ont défini 5 types d'isothermes, communément appelés classification BET (fig. E-1).

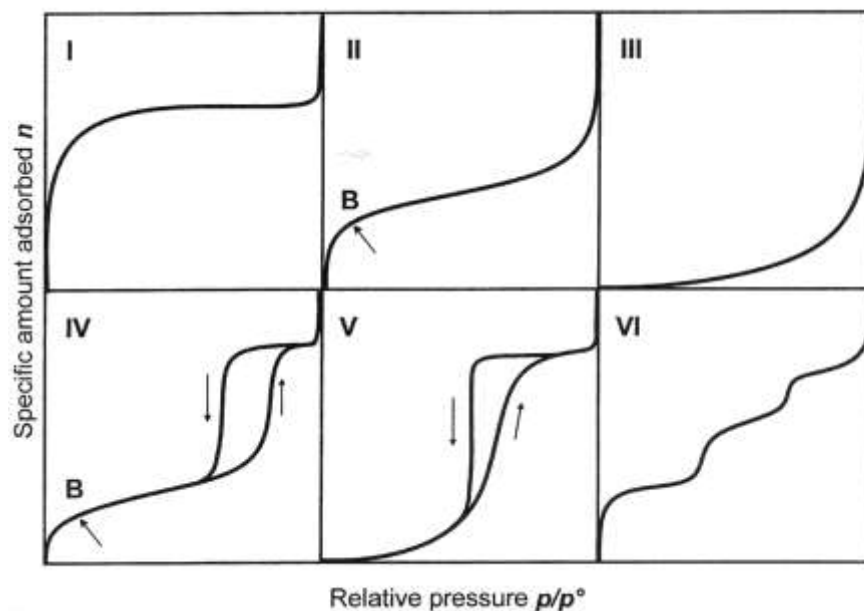


Figure A-1 Les six principaux types d'isothermes d'adsorption de la classification IUPAC [1].

Le type **I** (logarithmique), dit de Langmuir, correspond à l'adsorption d'une monocouche. Le type **II** est obtenu dans le cas d'adsorption multicouche sur un solide non poreux. Le type **III** est caractéristique d'une énergie d'adsorption, sur un solide non poreux, égale ou plus faible que l'énergie de liquéfaction du gaz (azote adsorbé sur de la glace). Les types **IV** et **V** sont les pendants des types **II** et **III** mais dans le cas de solides poreux. Ils présentent un plateau de saturation pour les pressions proches de P_0 , ce qui est typique de phénomènes de condensation capillaire. Enfin, les différentes marches du type **VI** représentent une adsorption multicouche sur une surface non poreuse. Le phénomène inverse, la désorption, donne accès à la distribution poreuse.

3. Calcul de surface spécifique

Langmuir (1916) décrit la surface d'un solide par un nombre défini de sites régulièrement espacés. Avec l'augmentation de la pression, les sites sont occupés au fur et à mesure jusqu'à la condensation d'une seule couche de molécules de gaz. Les différents procédés basés sur la physisorption de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmet et Teller (1938) qui s'appuient sur l'approche de Langmuir et l'extrapolent à une adsorption sur

plusieurs couches. Dans ce cas, l'énergie d'adsorption est différente pour la première couche par rapport aux autres couches successives. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz, équation BET, permet de déterminer la quantité V_m de gaz nécessaire pour former une monocouche en surface du solide. Une restriction du modèle BET est de considérer toute la surface de même énergie (chaque site d'adsorption équivalent). De plus les interactions 'horizontales', suivant la surface, entre les molécules de gaz adsorbées sont négligées. Une fois ce volume V_m connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{spe} (m^2 \cdot g^{-1}) = n \times S_m = \left(\frac{6.10^{23}}{22400} V_m \right) \times S_m$$

où S_{spe} représente la surface spécifique de l'échantillon, n le nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche, S_m la surface d'une molécule de gaz. Pour une température de 77 K, la surface d'une molécule d'azote est de $16,2 \text{ \AA}^2$.

4. Porosité, taille et distribution de pores

En opposition à un solide rugueux, un solide poreux comporte des cavités plus profondes que larges. Il existe des pores fermés (C sur la figure E-2), des pores ouverts ou reliés à la surface qui peuvent être borgne (B, une seule ouverture vers la surface), interconnecté (I) ou transversal (T), et qui sont à distinguer des vides créés par l'agglomération de différentes particules. Elles peuvent avoir plusieurs origines. La structure de pores peut être intracristalline, et donc inhérente à la nature cristalline du solide (zéolite, certaines argiles). Dans ce cas, le réseau de pores de taille moléculaire est très régulier et ordonné. Les pores sont dits constitutifs quand elles résultent de l'assemblage de particules primaires (xérogels par exemple), et dépendent alors de la taille et de l'agencement de ces briques élémentaires. Elles peuvent être subtractives, car créés par le départ de parties de la structure originale, par traitement thermique entre autres.

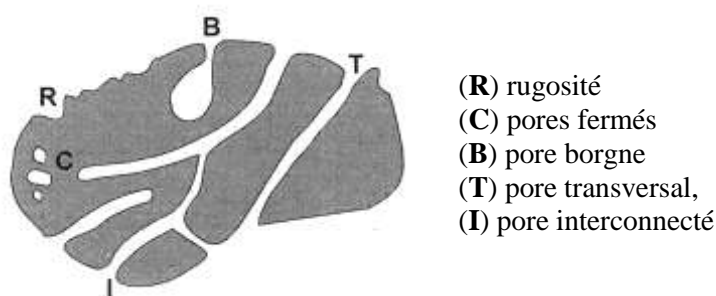


Figure A-2 Coupe schématique d'un grain possédant différentes structures de pores [1].

Relayant des remarques faites par Langmuir, Dubinin et son équipe mirent en évidence des mécanismes de physisorption différents dans le cas de pores étroites, plus larges, et d'une surface plane. A la suite de travaux sur une large gamme de charbons actifs, ils proposèrent en 1960 une classification rendant compte de différents comportements d'adsorption selon la nature des pores :

- micropore, diamètre $\phi < 20 \text{ \AA}$
- pore de transition ou mésopore, $20 \text{ \AA} < \phi < 500 \text{ \AA}$
- macropore, $\phi > 500 \text{ \AA}$

Généralement, les solides contenant des pores de transition génèrent des isothermes de type **IV** (fig. E-3). Lors de la phase d'adsorption du gaz, la monocouche se forme à la surface du solide poreux (branche DF), puis se condense progressivement dans les pores, en commençant par celles de plus petite dimension. Au point H, tous les pores sont remplis. Lors de la désorption un effet 'retard' se produit, dû à la condensation capillaire qui a eu lieu dans les pores de transition au cours de l'adsorption (branche HLF). Cela se traduit par une boucle d'hystérésis dont les caractéristiques sont liées au volume, à la taille et à la forme des pores.

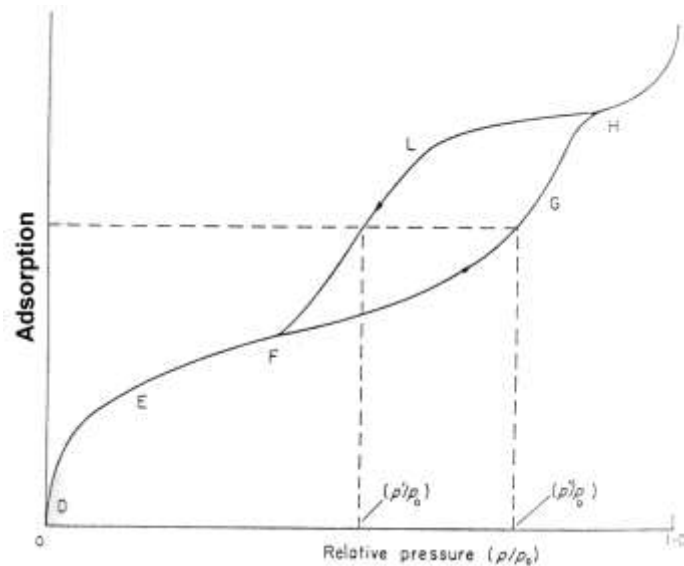
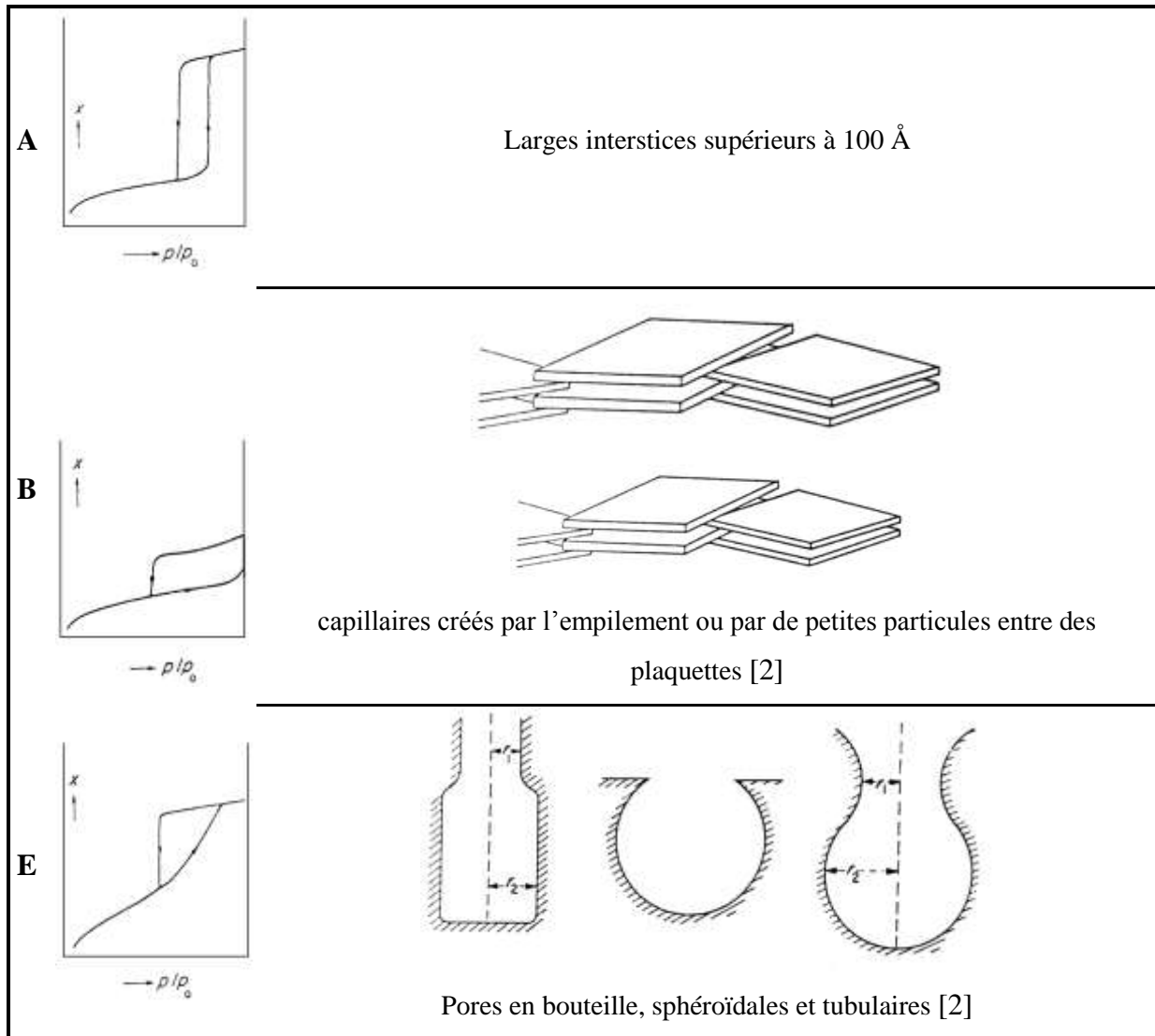


Figure A-3 Isothermes d'adsorption et de désorption de type IV [2].

DeBoer propose cinq grands types de boucles d'hystérésis, dont trois sont présentés ici en détails (tab. E-1). Le type **A** correspond à des pores cylindriques. Les branches d'adsorption de désorption de l'hystérésis sont verticales et parallèles. Le type **B** se réfère à un espace capillaire créé entre des plaquettes parallèles ou des pores ouvertes en forme de fente. La

courbe d'adsorption est de type II (selon la classification BET). Lors de l'évaporation du liquide condensé entre deux plaquettes, ces dernières se rapprochent. La distance entre les plaquettes diminue jusqu'à un minimum, imposé par l'empilement ou la présence de petites particules, ce qui se traduit par une branche quasi verticale dans l'isotherme de désorption. Si les plaques sont fixes.

Tableau A-1 Hystérésis de types A, B et E de la classification de deBoer, et systèmes de pores associés [2].



5. Expérimentalement

L'échantillon est dans un premier temps dégazé sous vide, à température ambiante, dans le but d'éliminer les molécules d'eau ou de CO₂ adsorbées en surface et dans les pores. Le porte-échantillon est ensuite immergé dans un bain réfrigérant (azote liquide). La mesure du volume mort, non occupé par l'échantillon de masse connue, est déterminé à l'aide d'hélium,

l'adsorption de ce dernier étant considérée comme négligeable à 77 K. Enfin, l'adsorbat, ici l'azote, est injecté sous pression atmosphérique à la température d'ébullition. Les mesures volumétriques donnent les quantités d'azote adsorbées en fonction de la pression d'équilibre.

6. Bibliographie

- [1] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids; Principles, Methodology and Applications*, Academic Press ed. London Orlando San Diego New York Austin Boston Sydney Tokyo Toronto: Harcourt Brace Jovanovich, 1999.

- [2] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London, New York: Academic Press Inc., 1967.

A. Annexe Produits par décomplexation de l'ammoniac

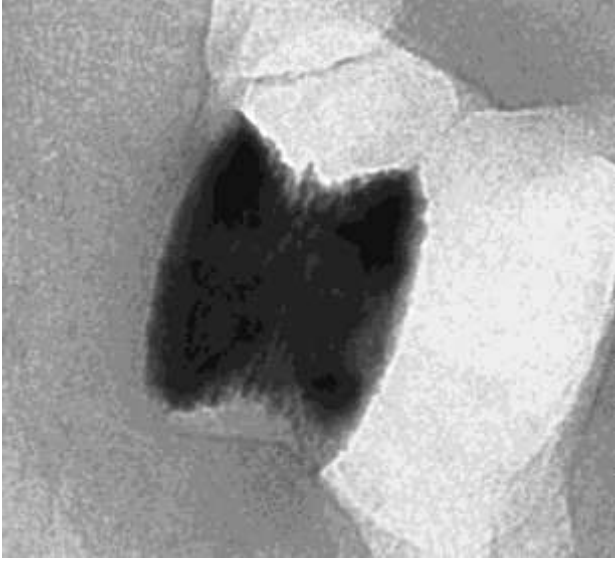
Ni=0,025 mol - X_{NH3}= 15 ml	
Phase α + trace de β quelques bouchons	Diamètre moyen $D = 170 \pm 17$ nm Epaisseur moyenne $e = 118 \pm 27$ nm
	

Figure A-1 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,025 mol de Ni(II) et 15 ml d'ammoniac.

Ni=0,025 mol - X_{NH3}= 20 ml

Phase β

Diamètre moyen $D = 298 \pm 52$ nm

Épaisseur moyenne $e = 92 \pm 25$ nm

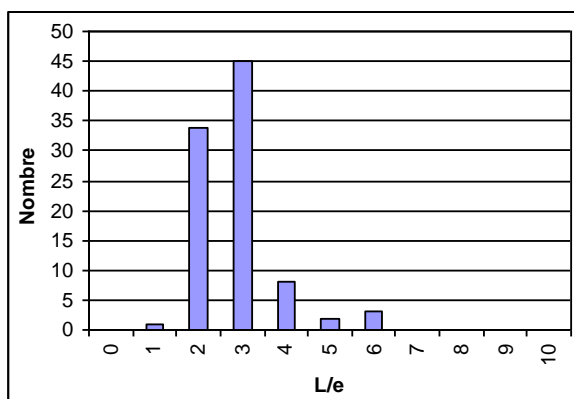
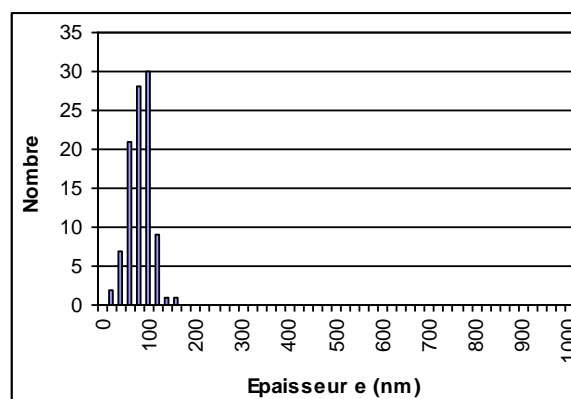
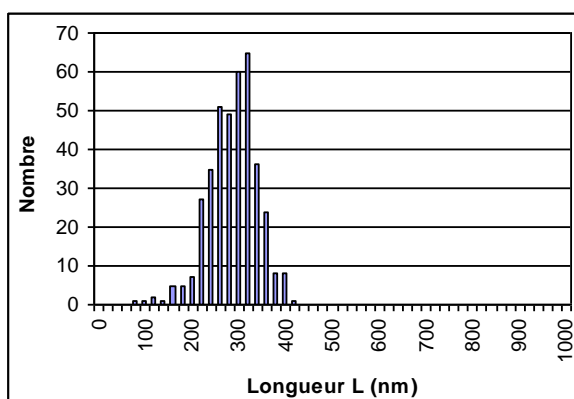
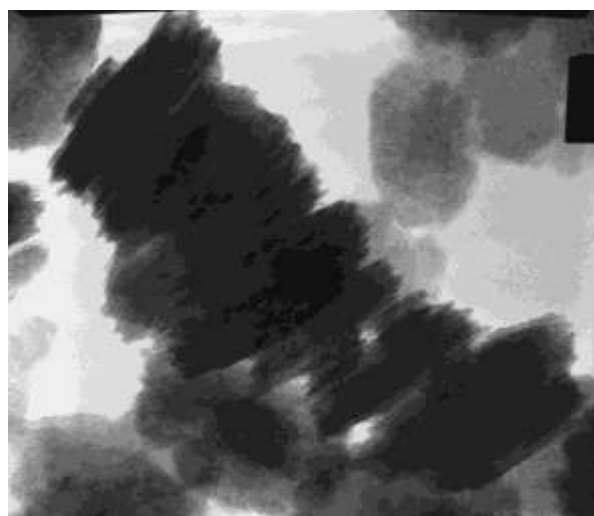
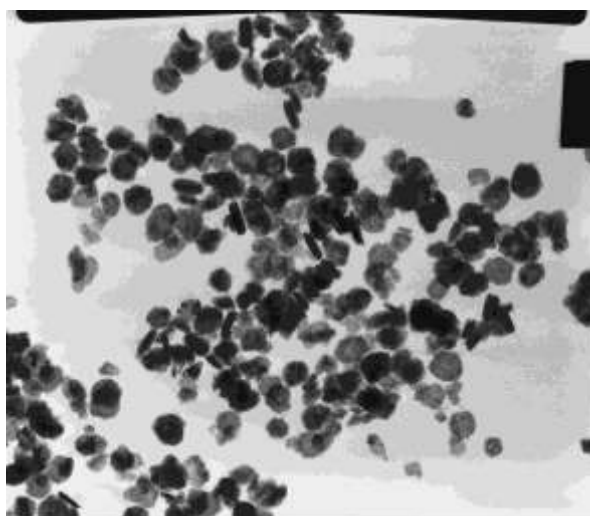


Figure A-2 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,025 mol de Ni(II) et 20 ml d'ammoniac.

Ni=0,05 mol - X_{NH3}= 20 ml

Phase α

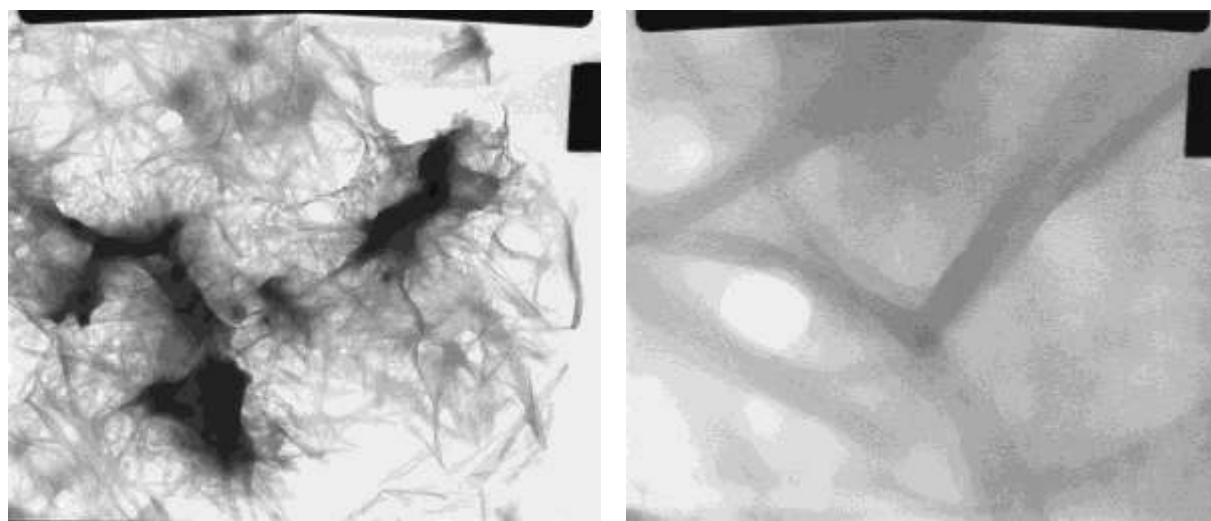


Figure A-3 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,05 mol de Ni(II) et 20 ml d'ammoniaque.

Ni=0,05 mol - X_{NH₃}= 30 ml

Phase α + trace de β

Longueur moyenne $L = 863 \pm 509$ nm
 Epaisseur moyenne $e = 101 \pm 32$ nm
 (moyenne de e estimée sans les deux valeurs extrêmes autour de 300 nm correspondant sûrement à trois entités accolées)

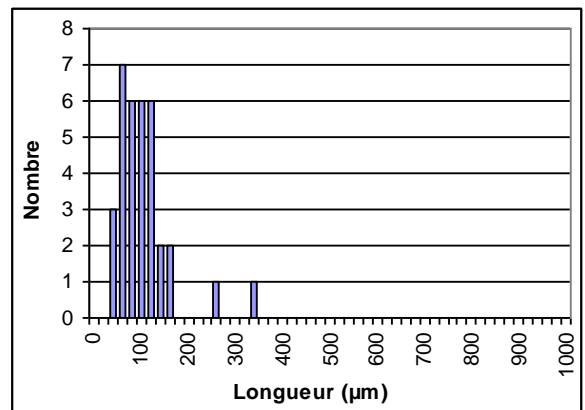
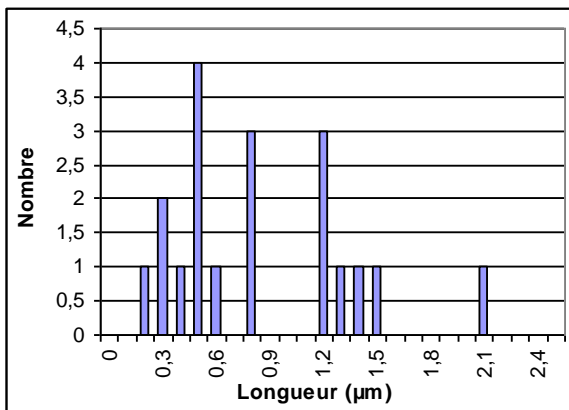
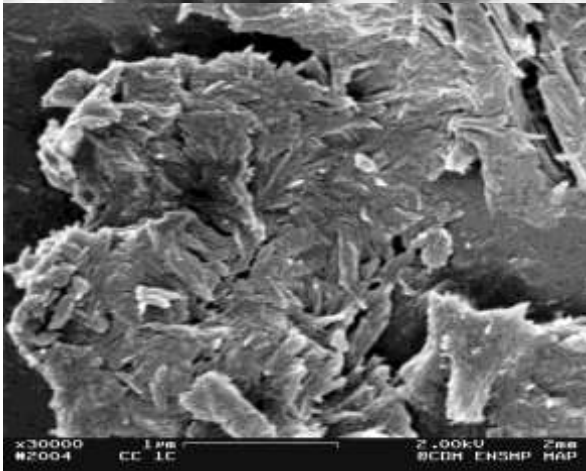
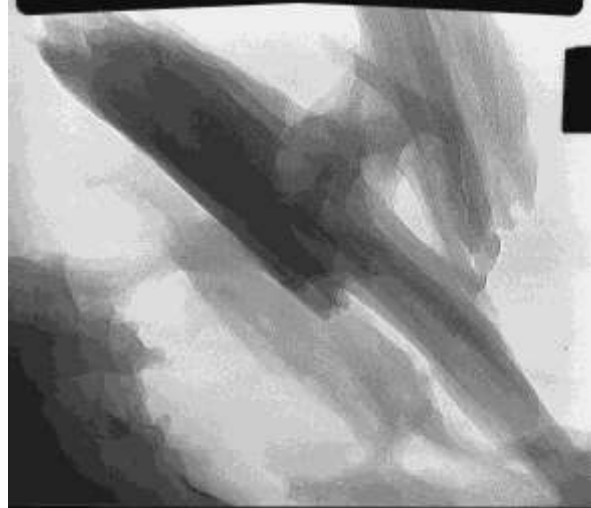


Figure A-4 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,05 mol de Ni(II) et 30 ml d'ammoniaque.

Ni=0,05 mol - X_{NH3}= 45 ml

Phase β

Diamètre moyen D = 204 ± 51 nm

Épaisseur moyenne e = 57 ± 16 nm

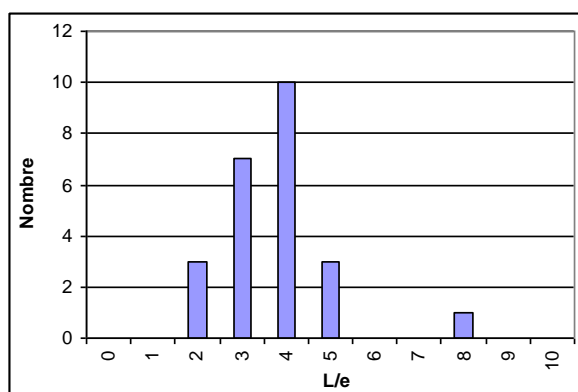
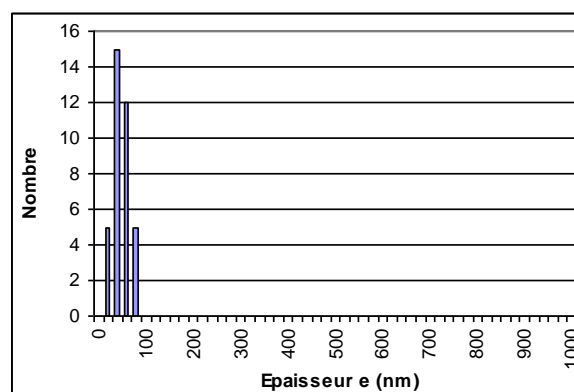
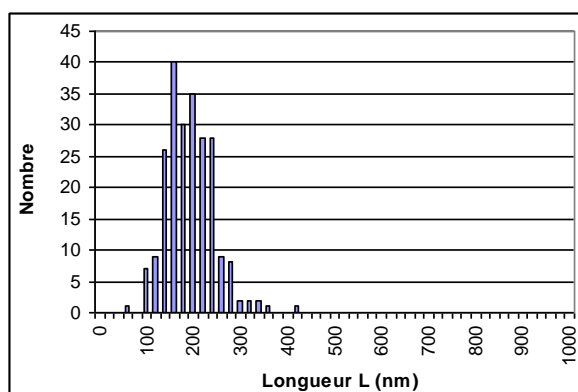
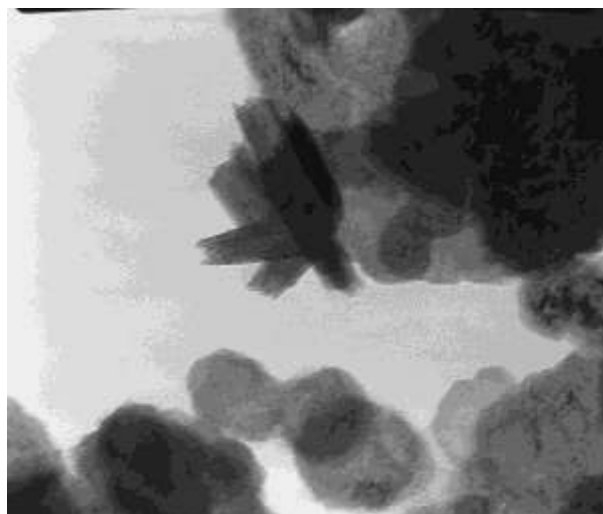
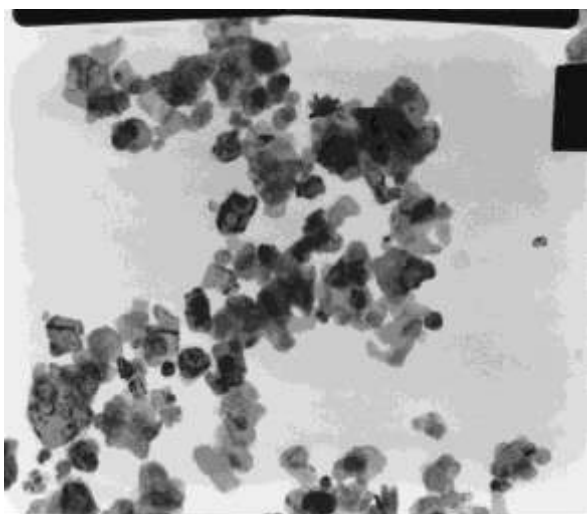


Figure A-5 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,05 mol de Ni(II) et 45 ml d'ammoniac.

Ni=0,05 mol - X_{NH3}= 60 ml

Phase β

Diamètre moyen D = 390 ± 106 nm

Épaisseur moyenne e = 104 ± 27 nm

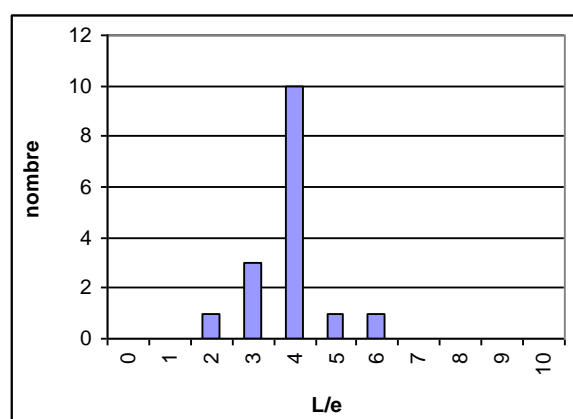
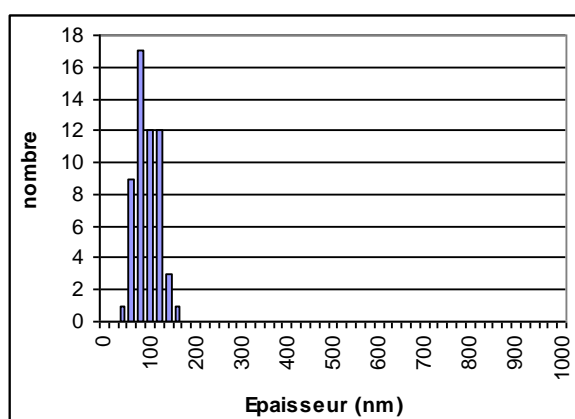
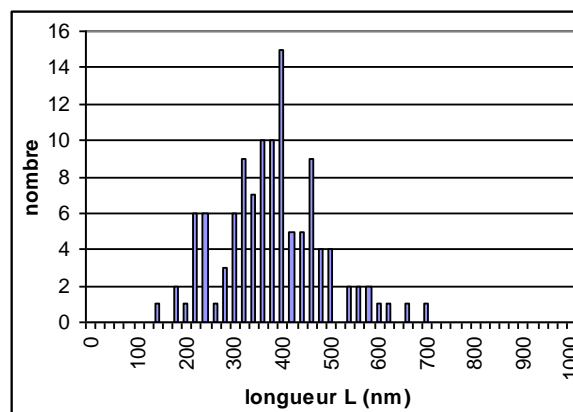
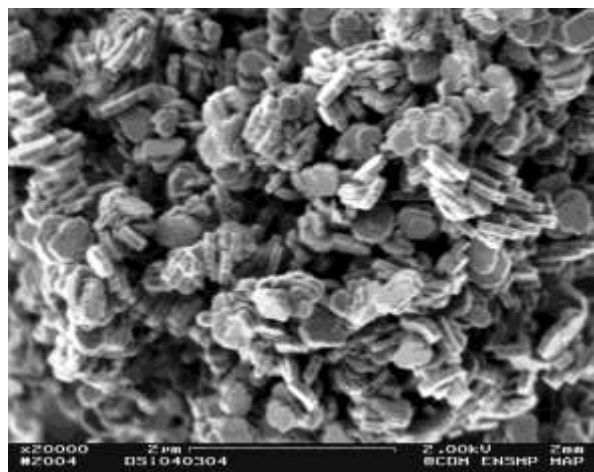
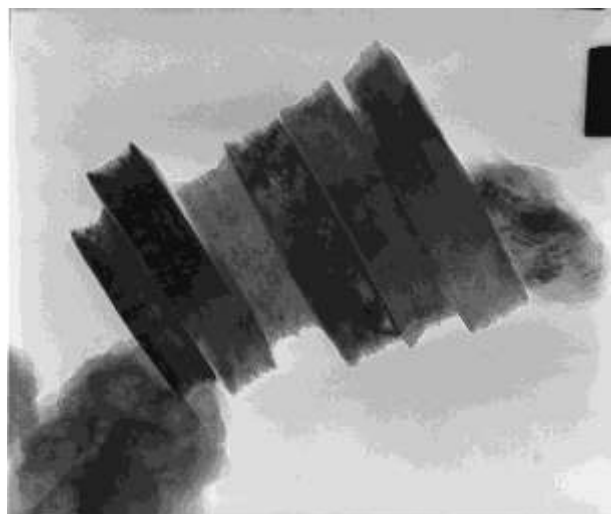
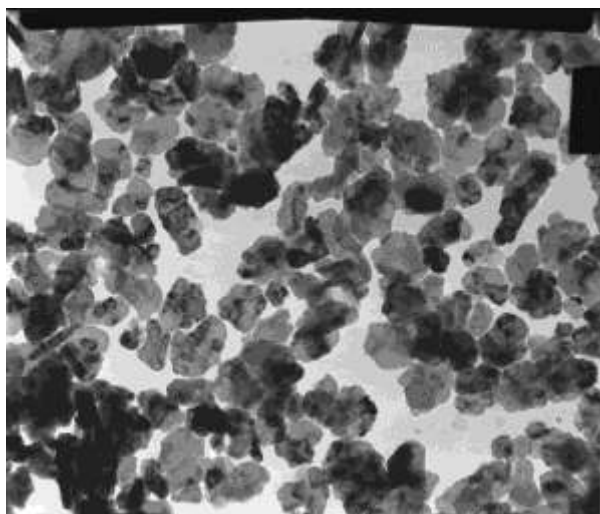


Figure A-6 Caractérisation par MET et par MEB de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,05 mol de Ni(II) et 60 ml d'ammoniac.

Ni=0,05 mol - X_{NH₃}= 80 ml

Phase β

Diamètre moyen $D = 489 \pm 100$ nm

Ceinture = 326 ± 92 nm

Rapport $D/ceint$ = $1,26 \pm 0,12$

Épaisseur moyenne $e = 210 \pm 88$ nm

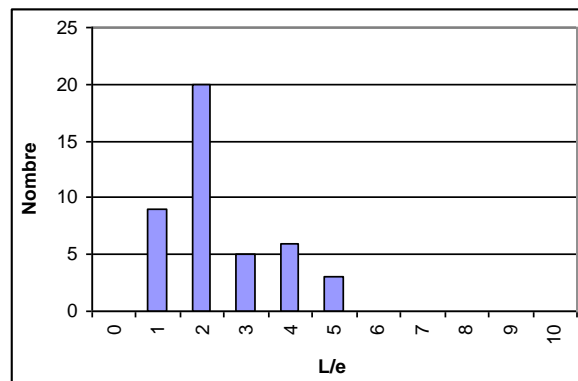
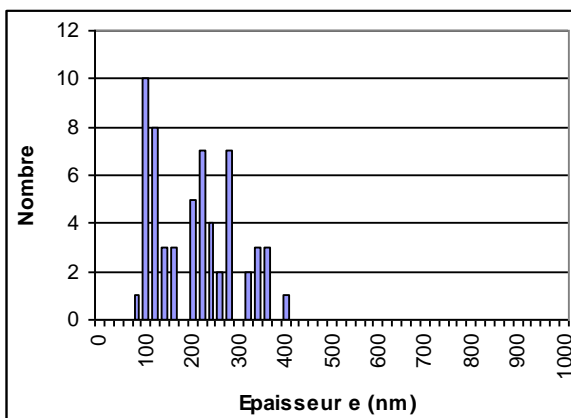
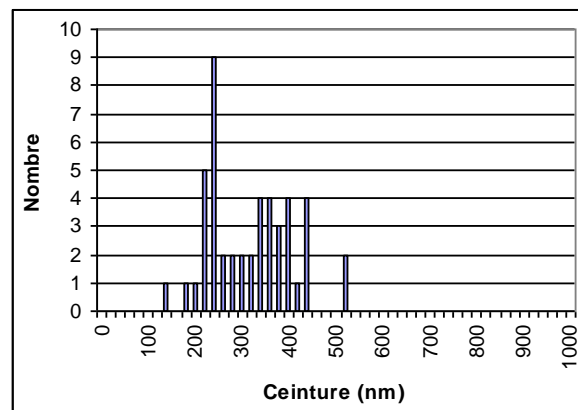
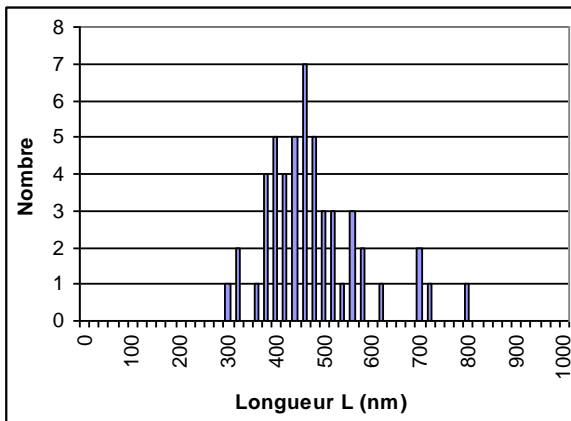
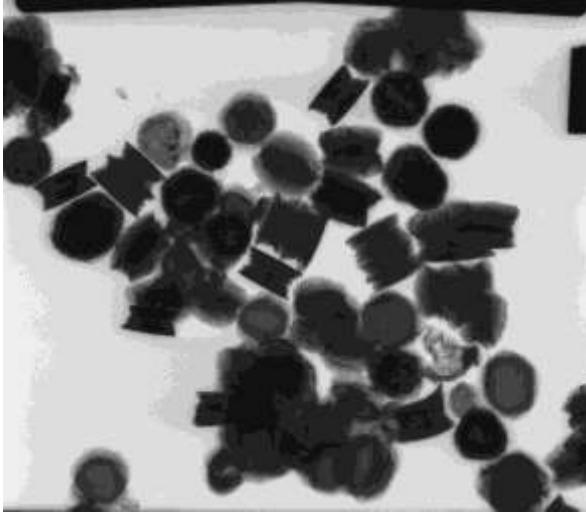


Figure A-7 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,05 mol de Ni(II) et 80 ml d'ammoniaque.

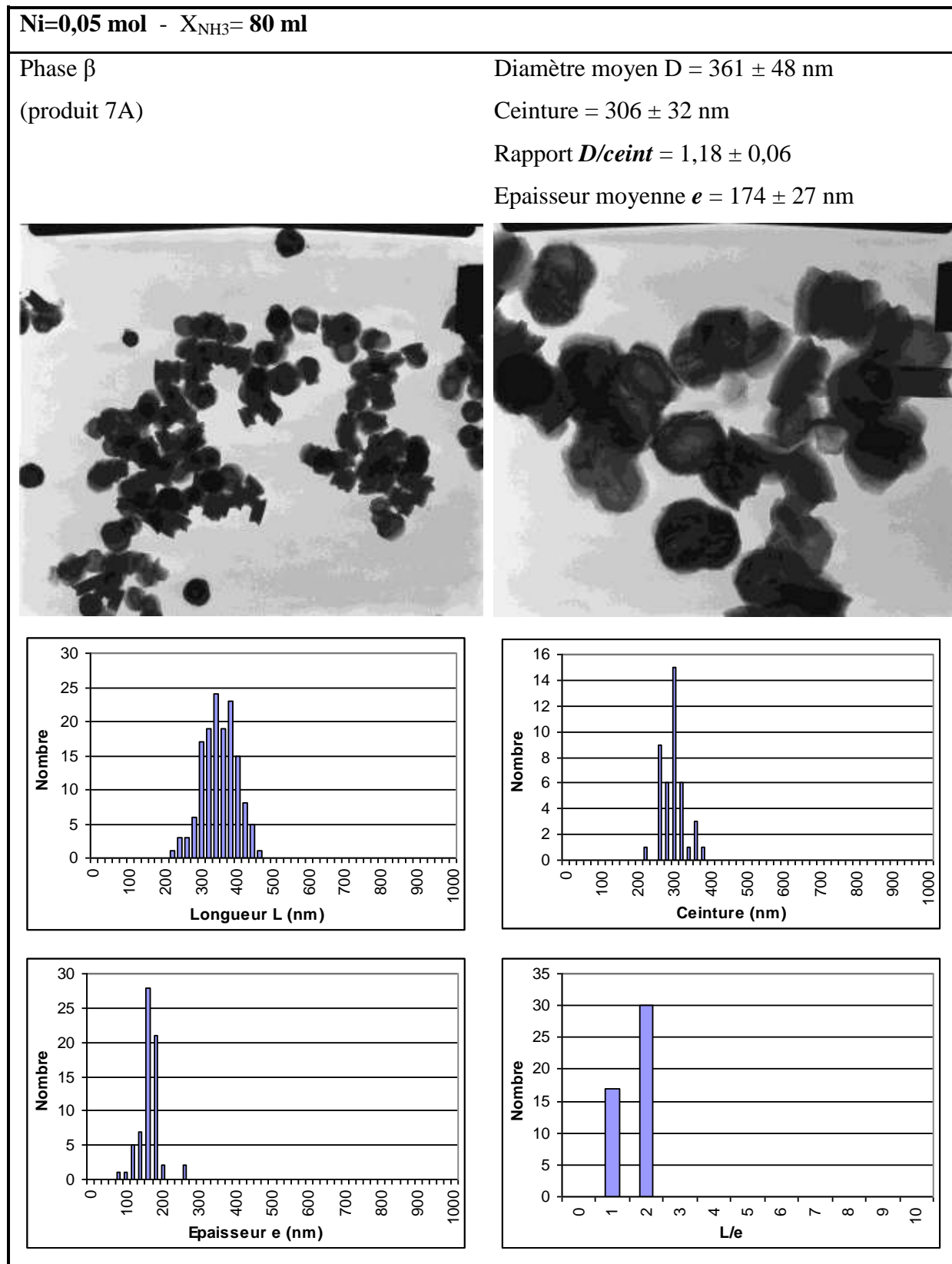


Figure A-8 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,05 mol de Ni(II) et 80 ml d'ammoniac.

Ni=0,05 mol - X_{NH_3} = 120 ml

Phase β

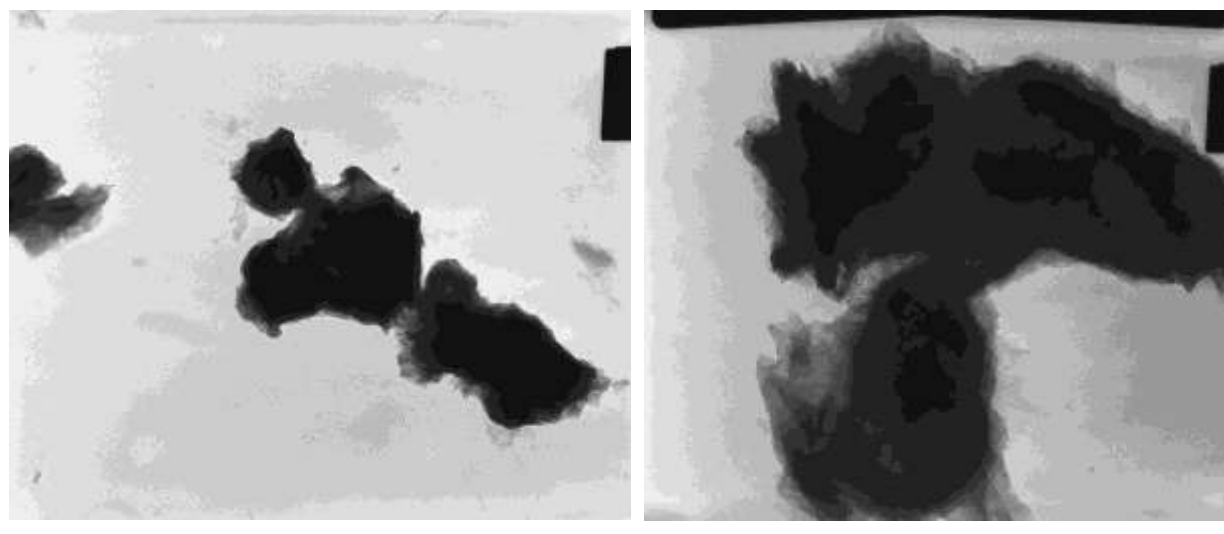


Figure A-9 Caractérisation par MET de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,05 mol de Ni(II) et 120 ml d'ammoniaque.

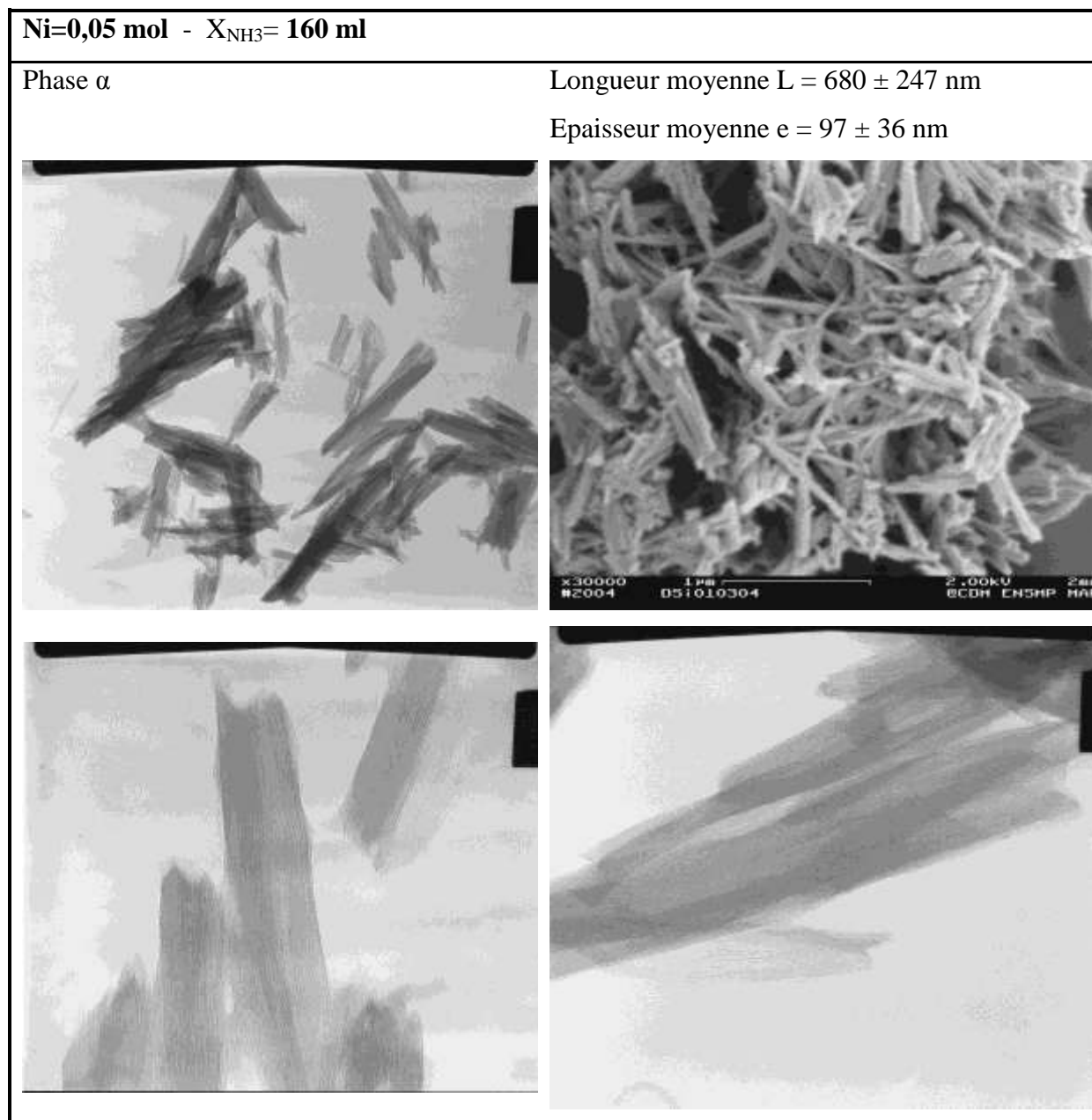


Figure A-10 Caractérisation par MET et par MEB de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,05 mol de Ni(II) et 160 ml d'ammoniac.

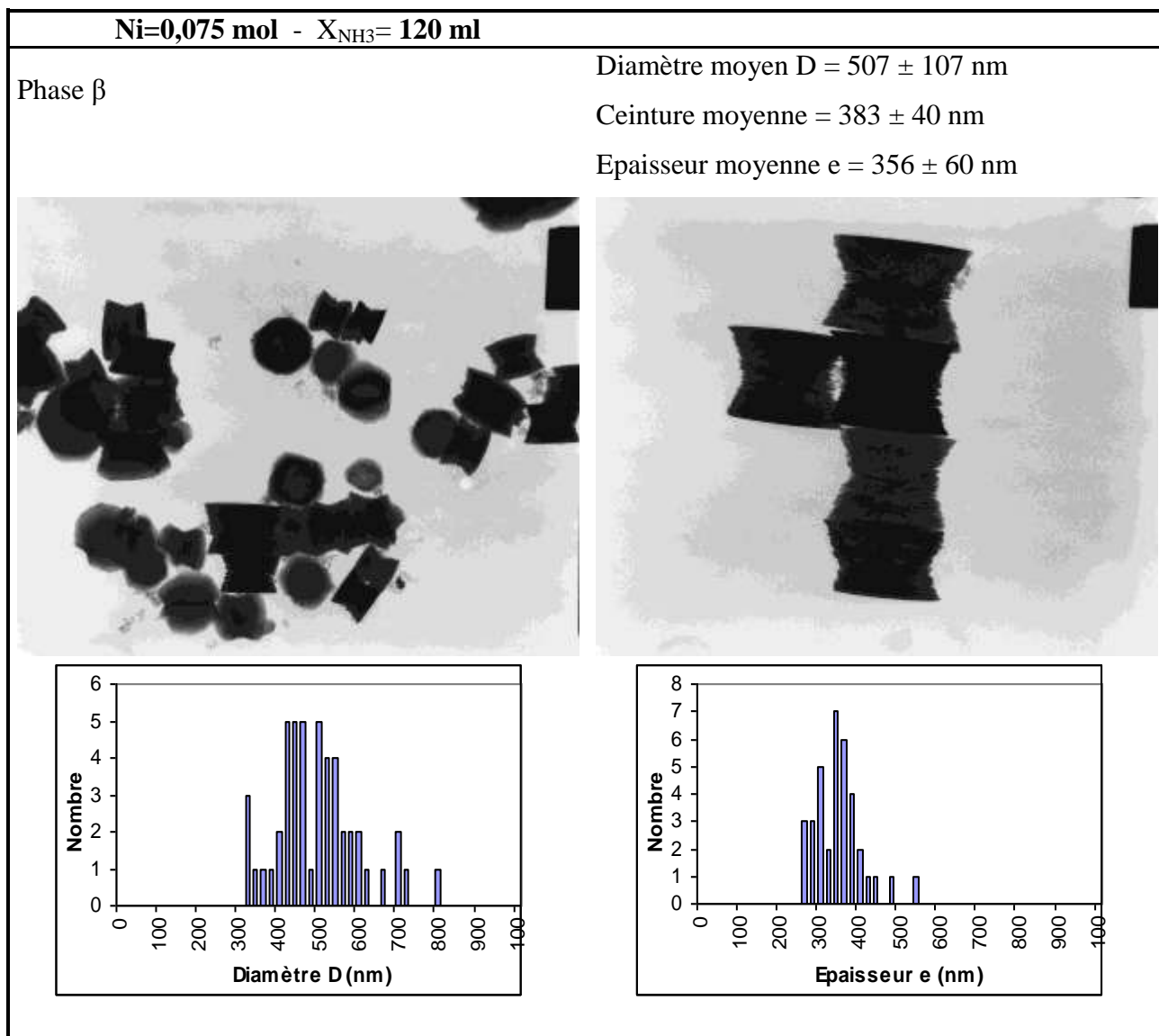


Figure A-11 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,075 mol de Ni(II) et 120 ml d'ammoniac.

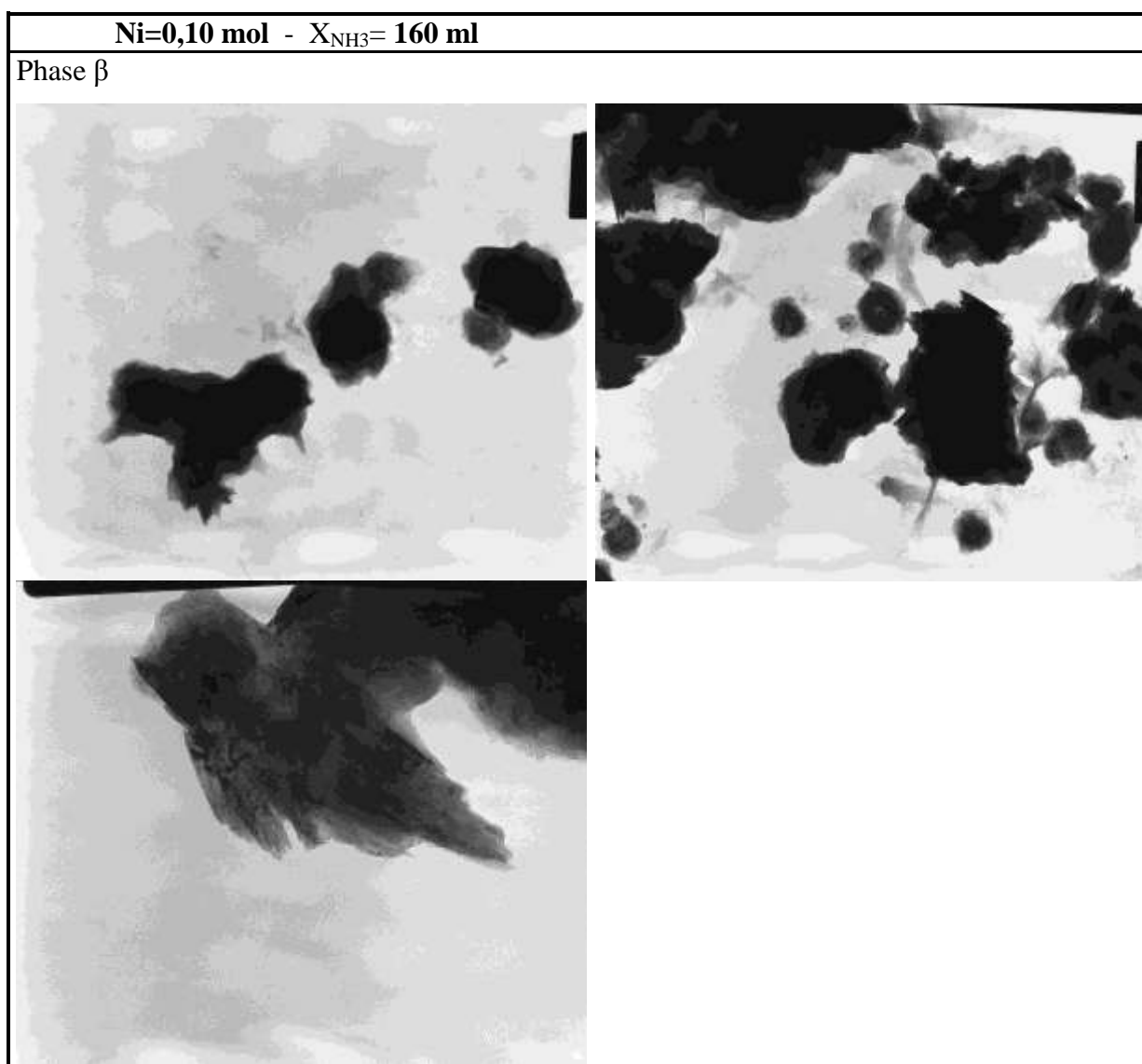


Figure A-12 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,10 mol de Ni(II) et 160 ml d'ammoniac.

Ni=0,10 mol - X_{NH₃}= 60 ml

Phase β

Diamètre moyen D = 216 ± 78 nm

Épaisseur moyenne e = 92 ± 21 nm

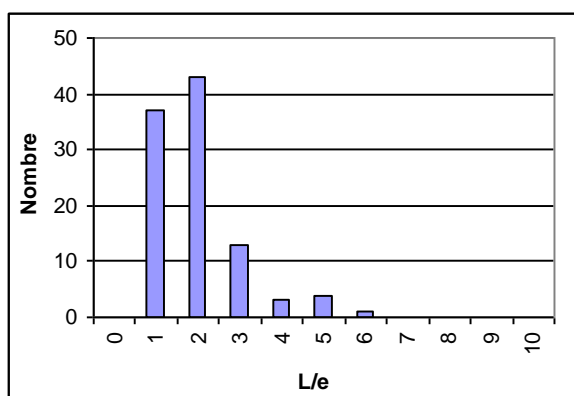
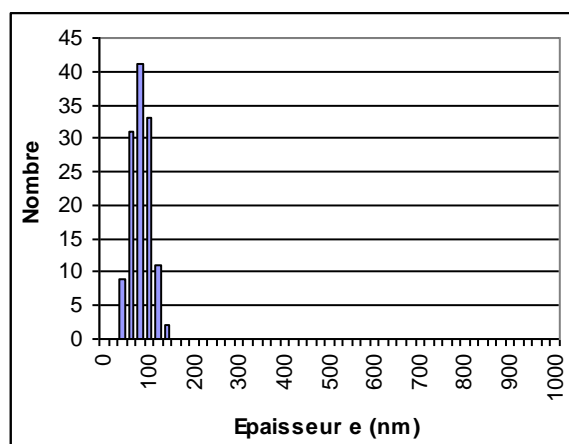
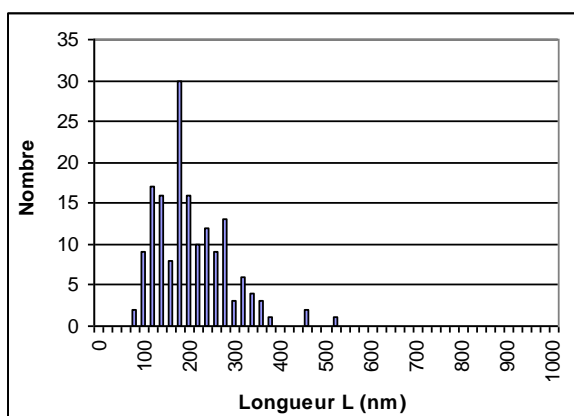
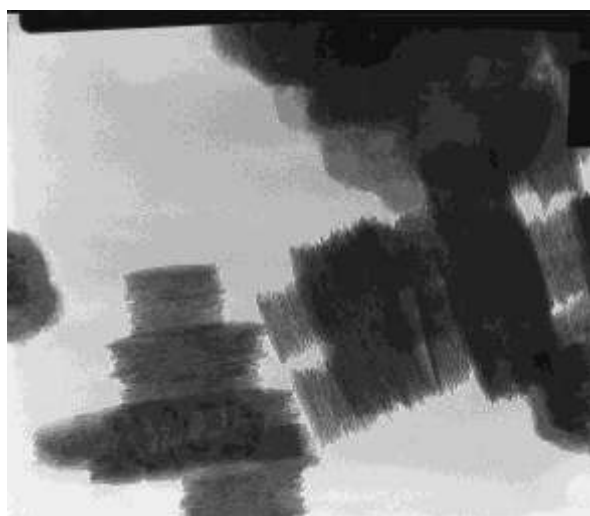
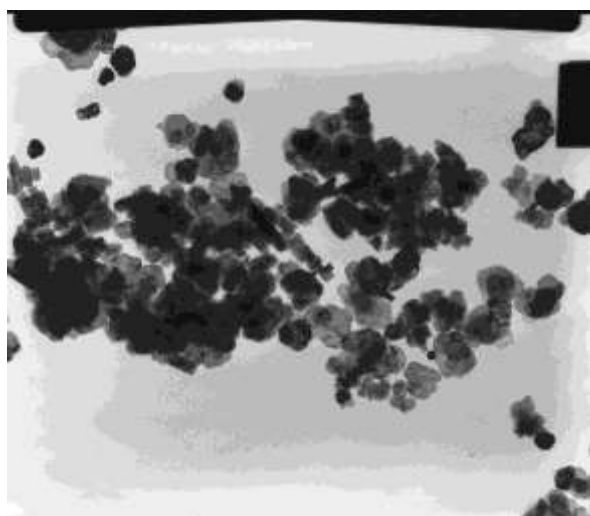


Figure A-13 Caractérisation par MEB de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,1 mol de Ni(II) et 60 ml d'ammoniac.

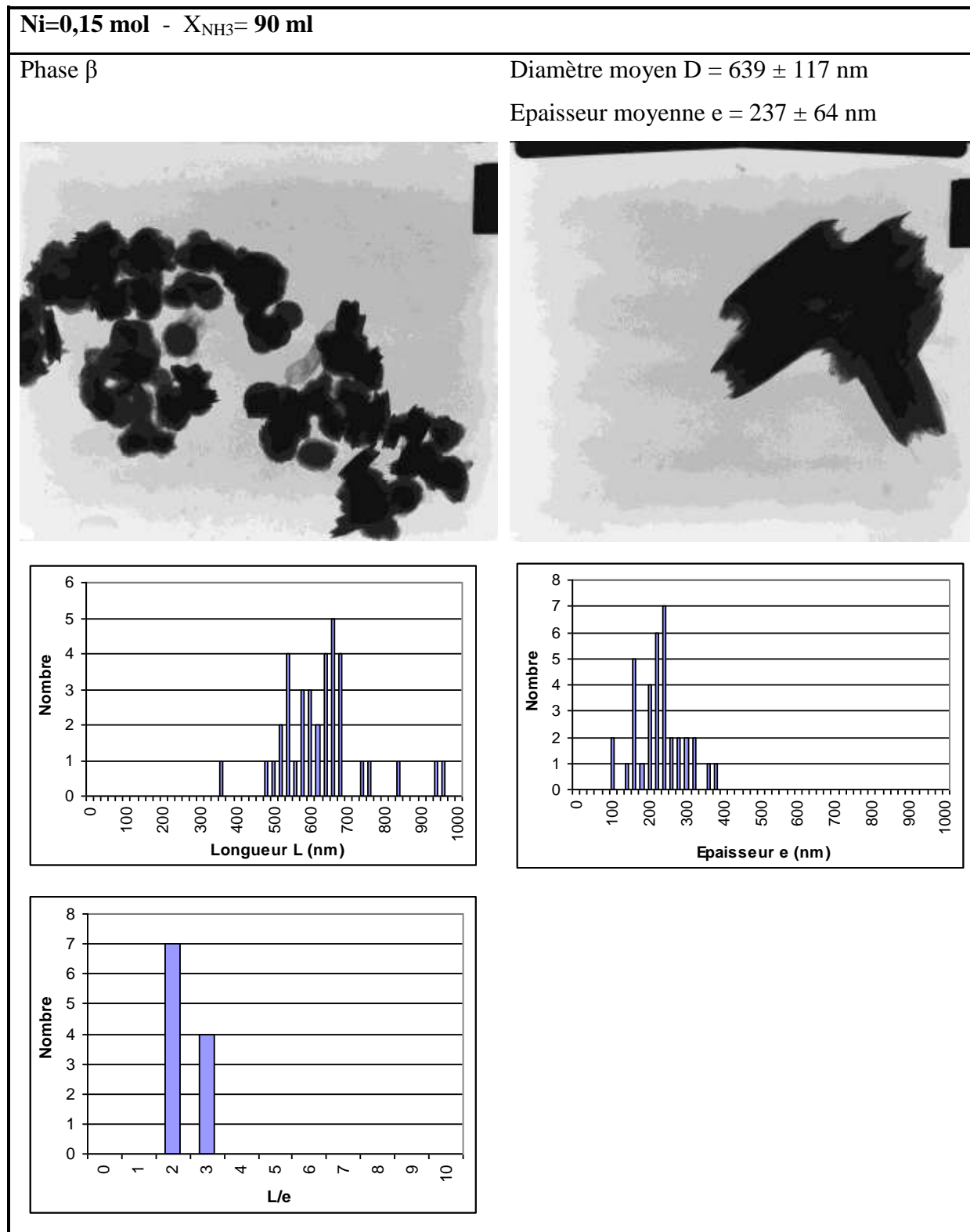


Figure A-14 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,15 mol de Ni(II) et 90 ml d'ammoniac.

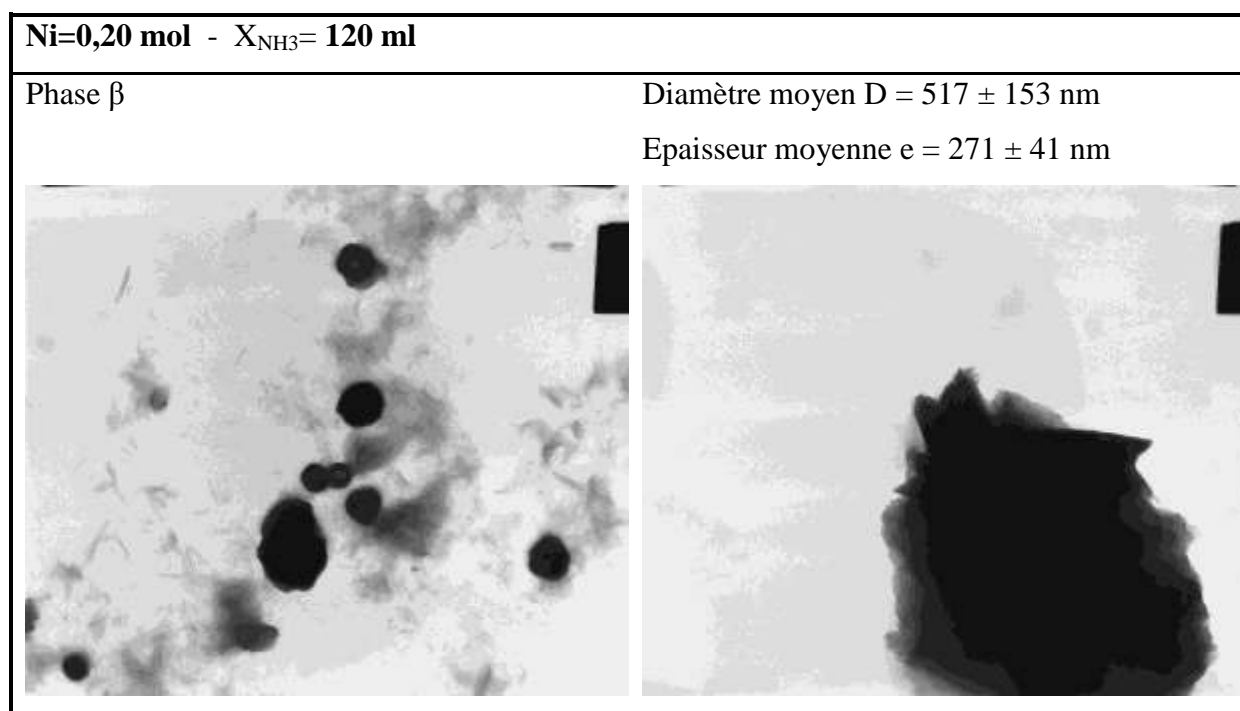


Figure A-15 Caractérisation par MEB de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,20 mol de Ni(II) et 120 ml d'ammoniac.

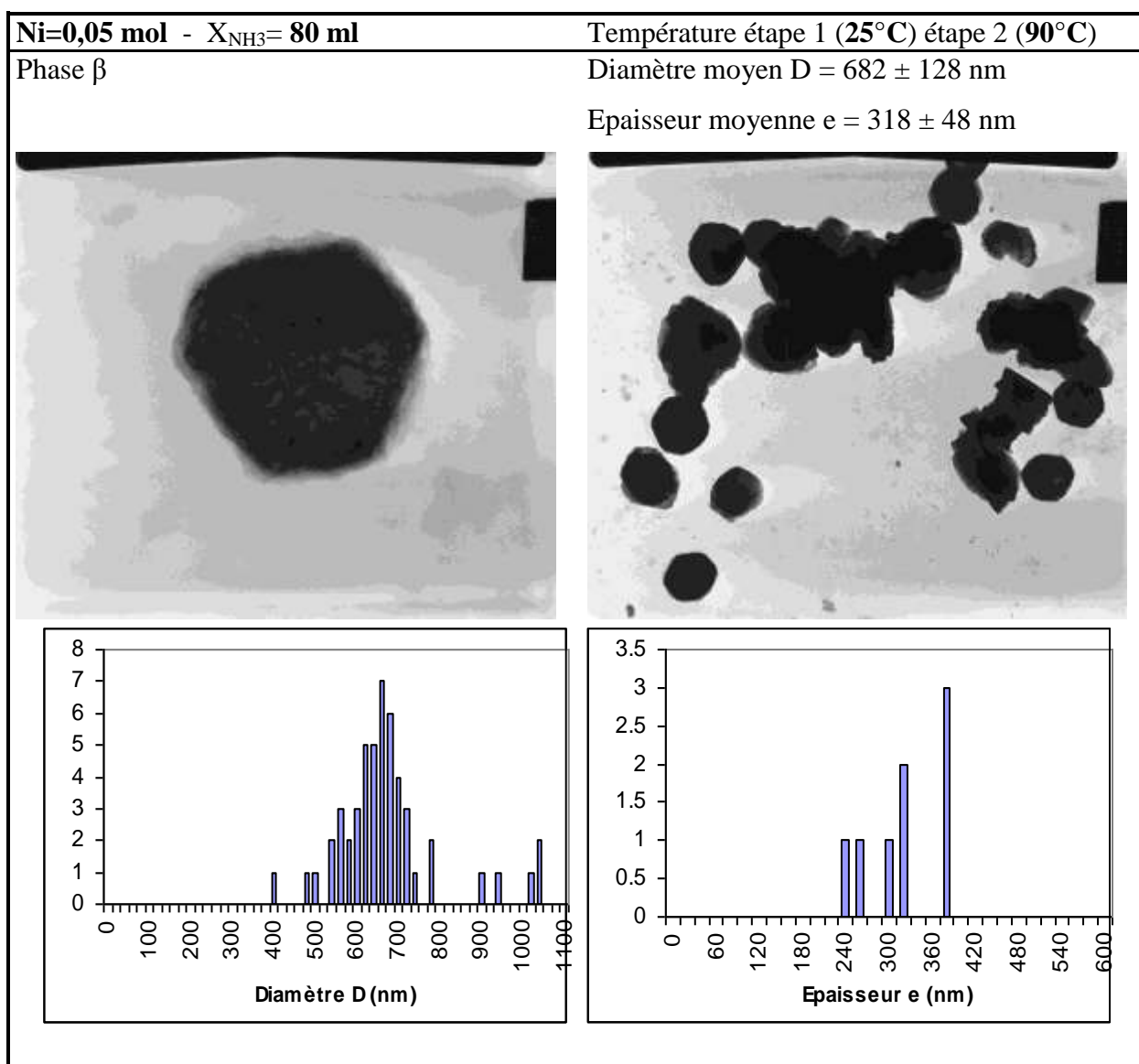


Figure A-16 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (étape 2 à 90°C) à partir d'une solution contenant 0,05 mol de Ni(II) et 80 ml d'ammoniac.

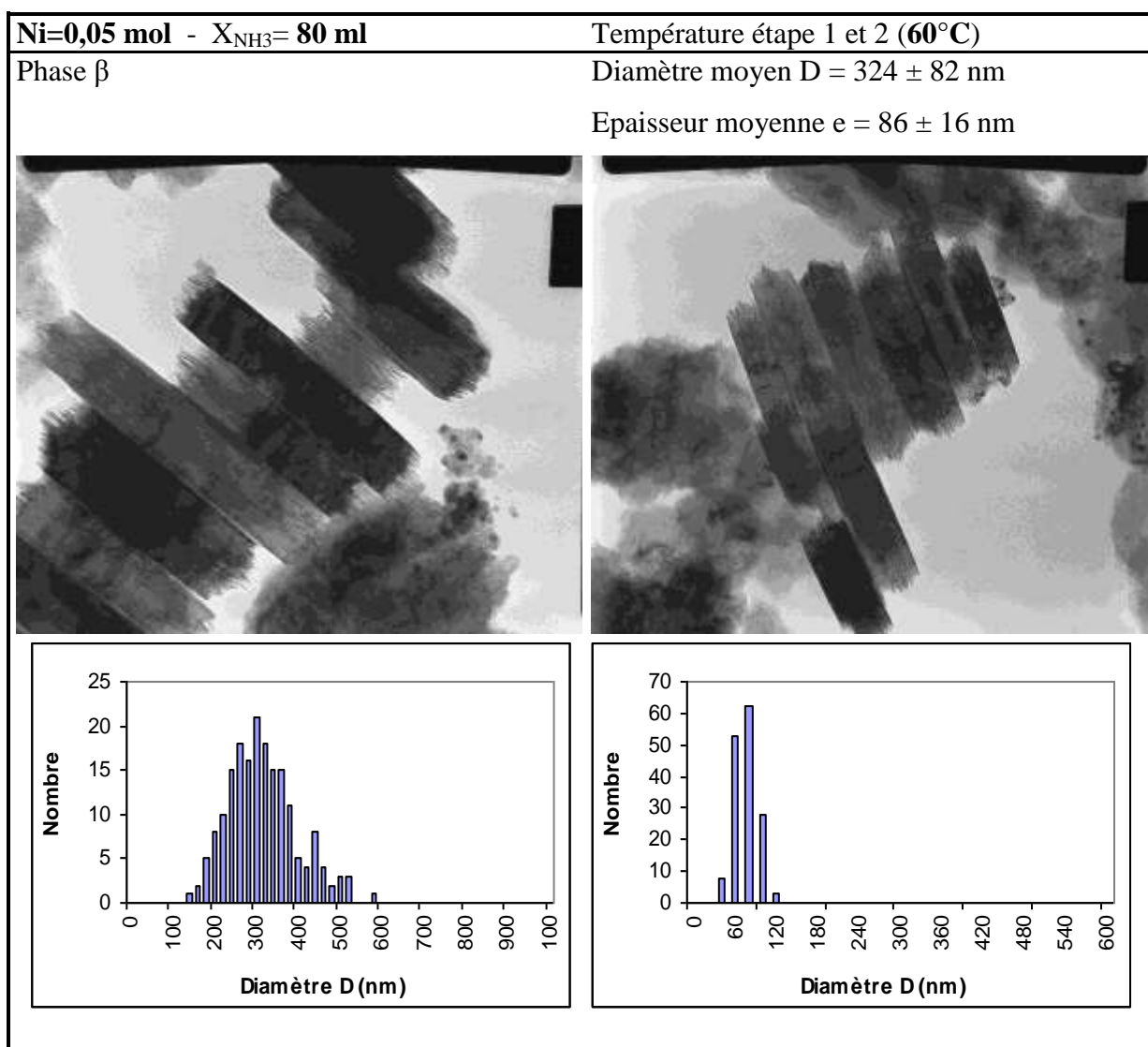


Figure A-17 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (étape 1 et 2 à 60°C) à partir d'une solution contenant 0,05 mol de Ni(II) et 80 ml d'ammoniac.

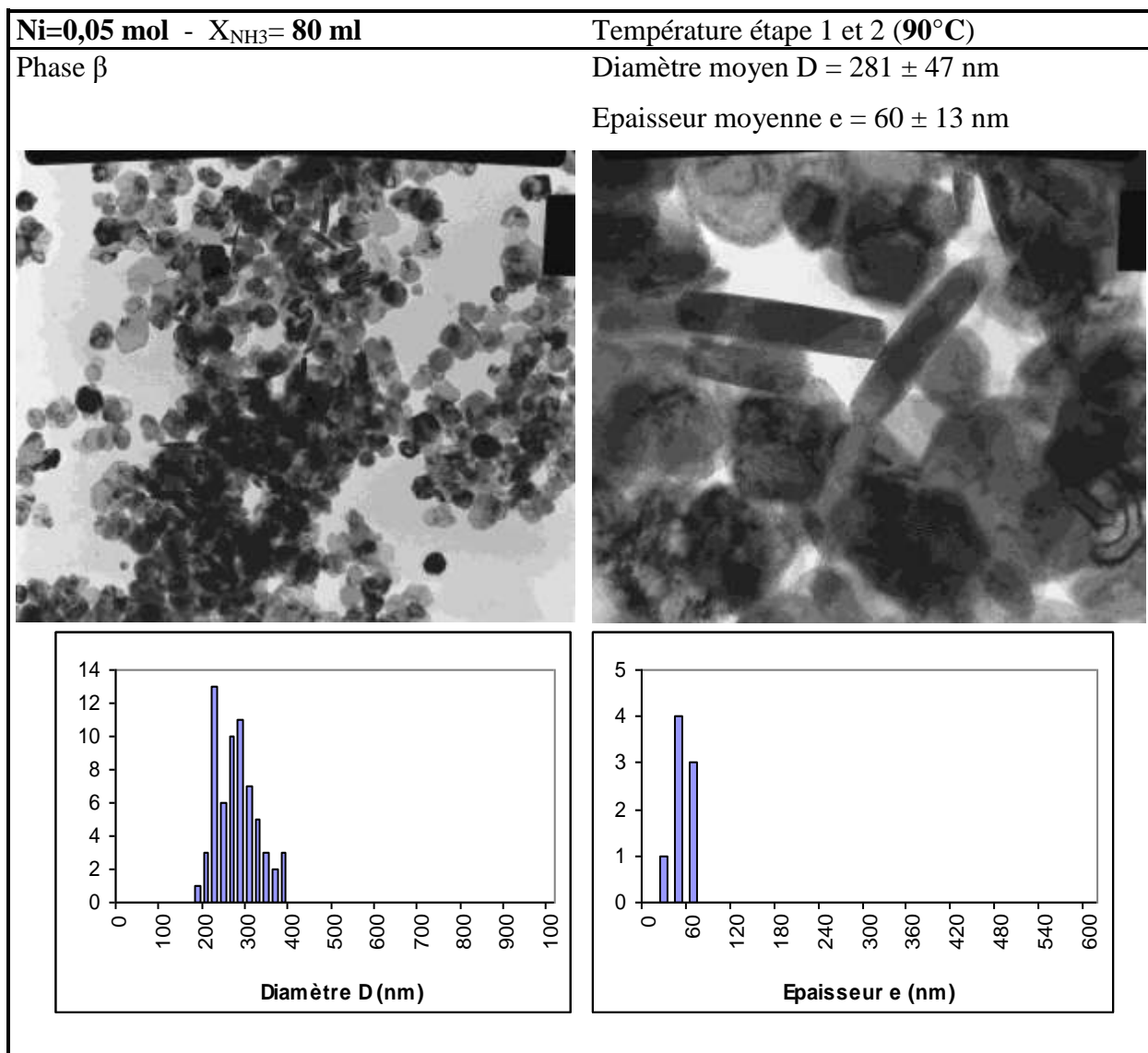


Figure A-18 Caractérisation par MET de Ni(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (étape 1 et 2 à 90°C) à partir d'une solution contenant 0,05 mol de Ni(II) et 80 ml d'ammoniac.

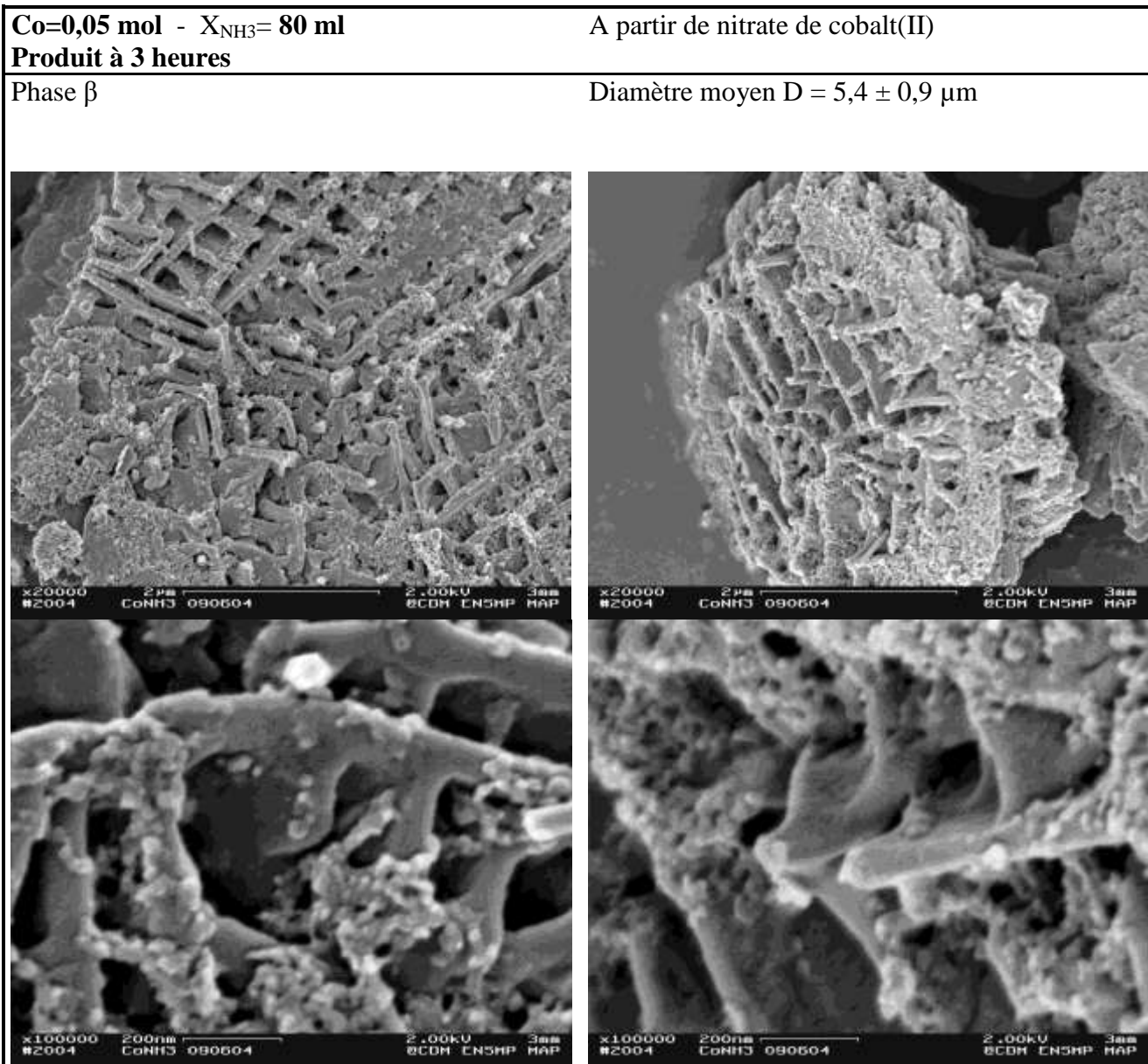


Figure A-19 Caractérisation par MEB de Co(OH)₂ synthétisé par décomplexation de l'ammoniac (60°C) à partir d'une solution contenant 0,05 mol de Co(II) et 80 ml d'ammoniac.

A. Annexe cyclages des électrodes à base d'hydroxyde de nickel

Cette annexe regroupe les données relatives aux cyclages des électrodes à base de certains hydroxydes de nickel synthétisés au cours de cette étude, et discutées dans le chapitre consacré à cette application électrochimique.

Il s'agit du suivi du potentiel (V) en fonction du temps des cinquante premiers cycles, des charges et décharges des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles ainsi que des dérivées de leur décharge dt/dV en fonction du potentiel (V). Sauf indication, l'additif conducteur utilisé est le graphite.

Les électrodes sont présentées dans l'ordre suivant :

- Base forte NaOH :
 - à partir de nitrate de nickel, pH=8,5 et pH=10,5
 - à partir de sulfate de nickel, pH=8,5 et 11,5
- Base faible complexante NH₃ :
 - à partir de nitrate de nickel et X_{NH₃}=80 ml
 - à partir de di-dodecylsulfate de nickel et X_{NH₃}=80 ml
 - à partir de di-dodecylsulfate de nickel et X_{NH₃}=120 ml
 - à partir de di-dodecylsulfate de nickel et X_{NH₃}=160 ml

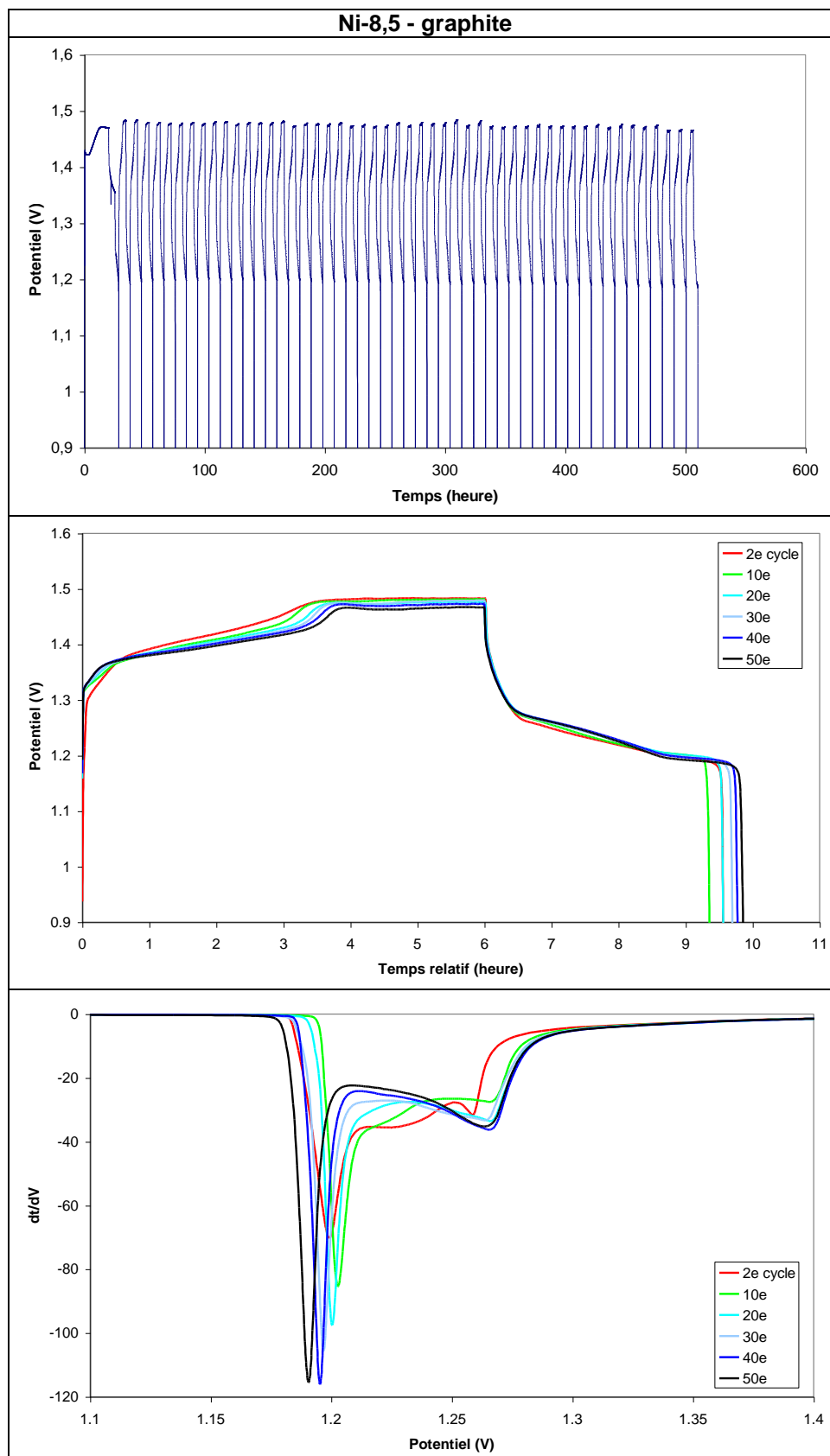


Figure A-1 Potentiel (V) des cinquante premiers cycles, charges et décharges en fonction du temps et dérivées $dt/dV(V)$ des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles de l'électrode à base d'hydroxyde de nickel synthétisé en 2J 60°C à pH=8,5 à partir de soude et de nitrate de nickel. L'additif conducteur est le graphite.

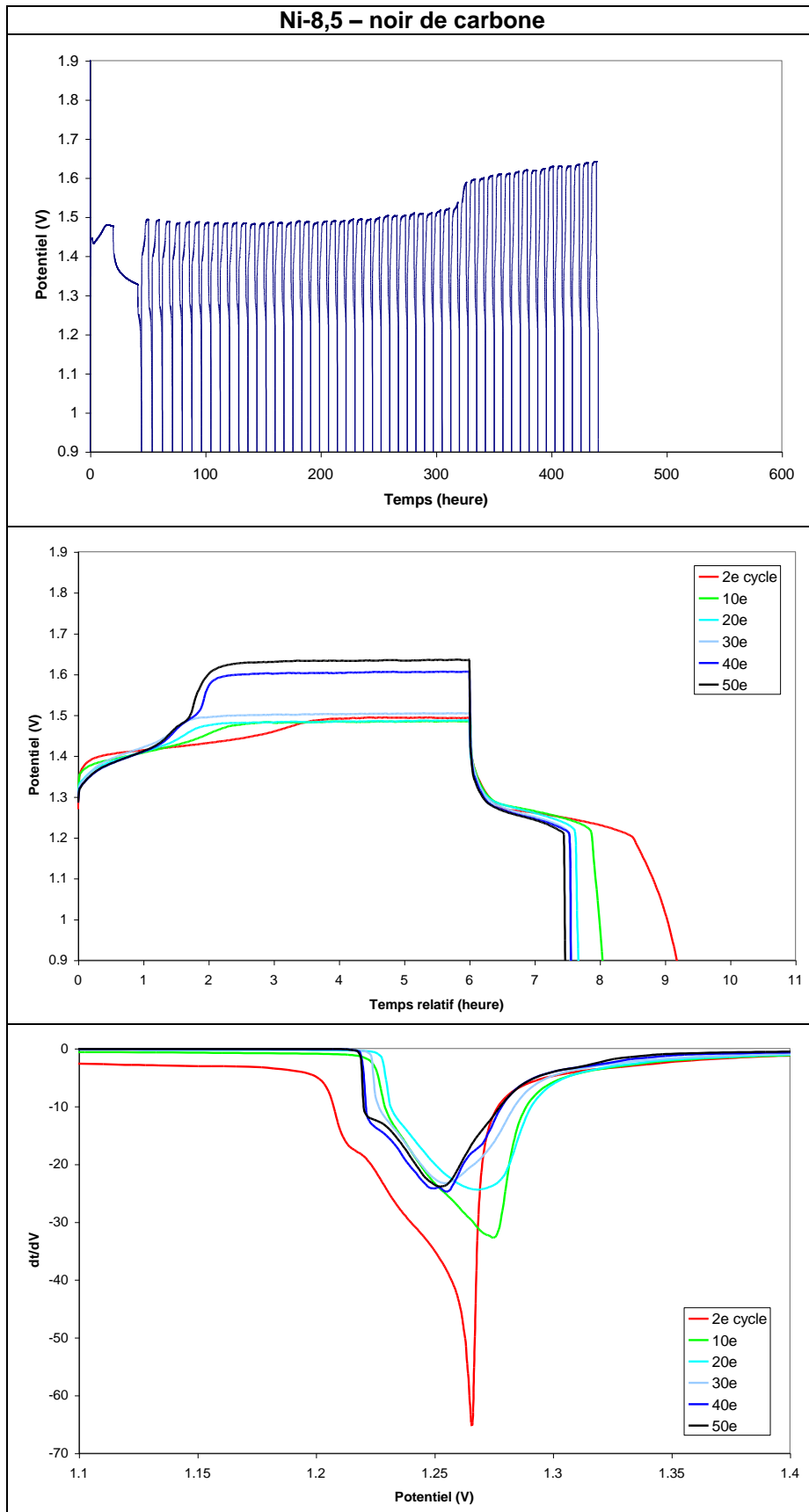


Figure A-2 Potentiel (V) des cinquante premiers cycles, charges et décharges en fonction du temps et dérivées $dt/dV(V)$ des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles de l'électrode à base d'hydroxyde de nickel synthétisé en 2J 60°C à pH=8,5 à partir de soude et de nitrate de nickel. L'additif conducteur est un noir de carbone commercial (noir d'acétylène Y50A).

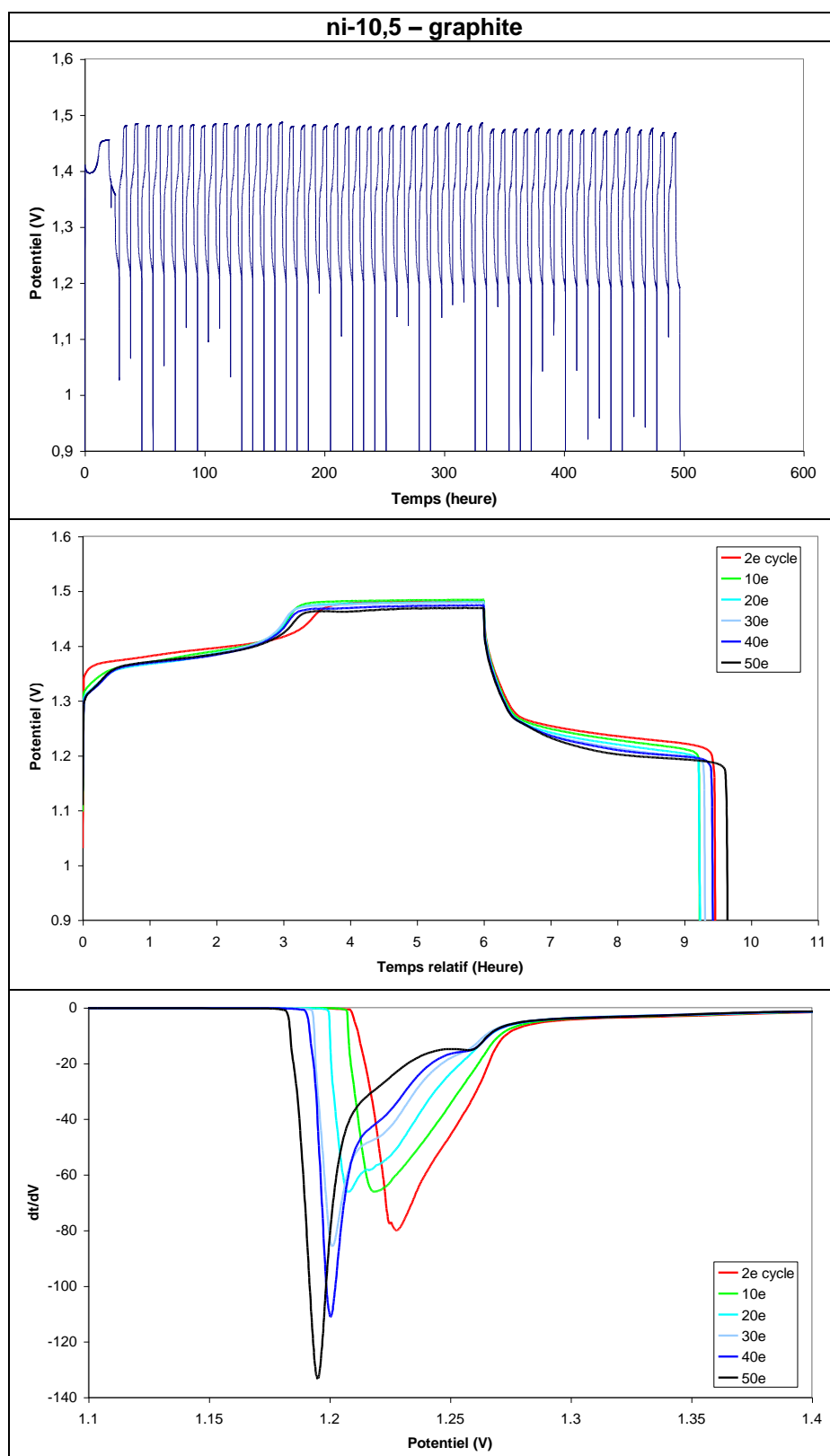


Figure A-3 Potentiel (V) des cinquante premiers cycles, charges et décharges en fonction du temps et dérivées $dt/dV(V)$ des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles de l'électrode à base d'hydroxyde de nickel synthétisé en 2J 60°C à pH=10,5 à partir de soude et de nitrate de nickel. L'additif conducteur est le graphite.

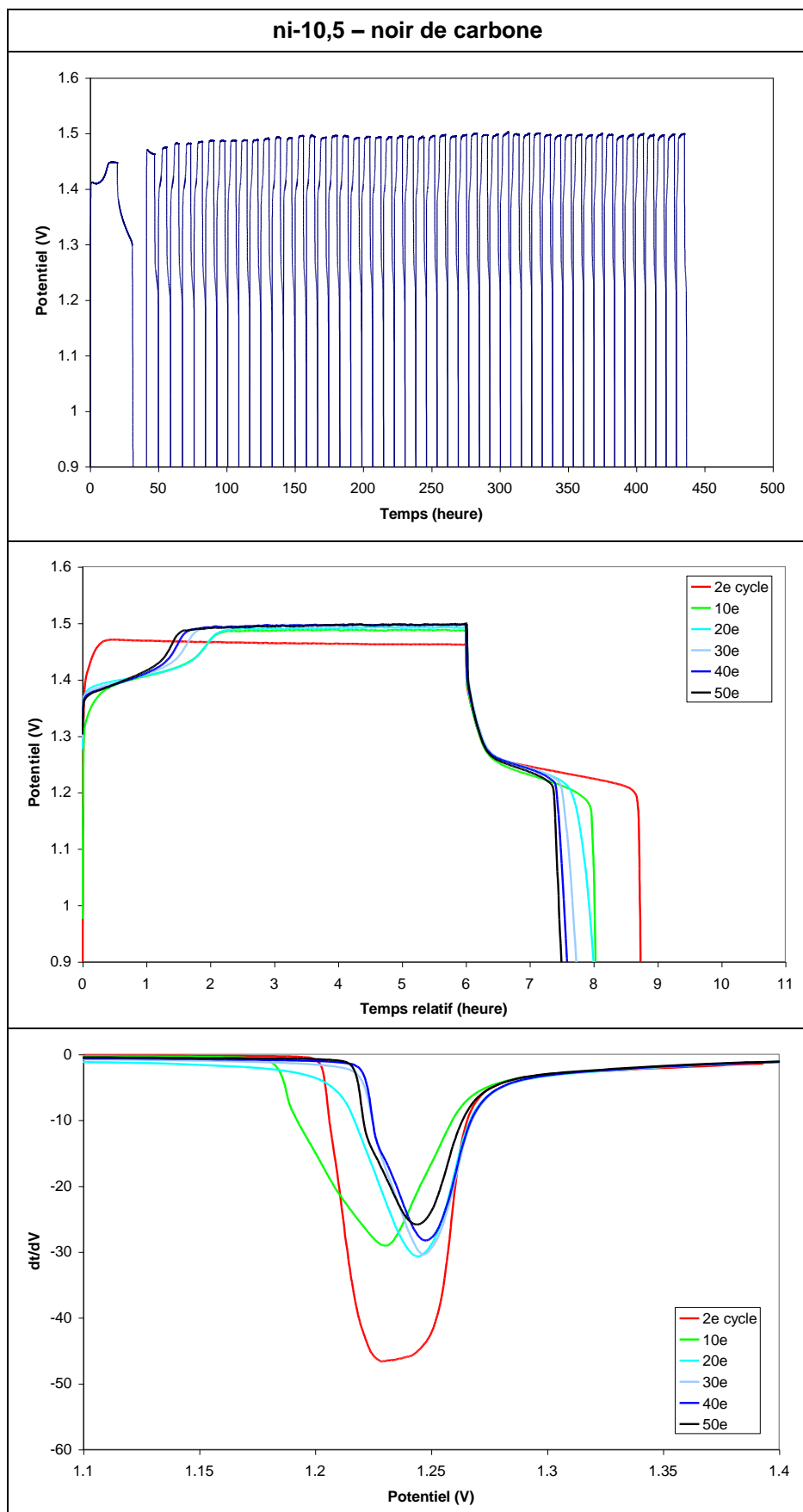


Figure A-4 Courbes de charge et de décharge des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles des électrodes à base d'hydroxydes de nickel synthétisés en 2J 60°C pH=10,5 à partir de soude et de nitrate de nickel. L'additif conducteur est soit le graphite, soit un noir de carbone commercial "NdC" (noir d'acétylène Y50A).

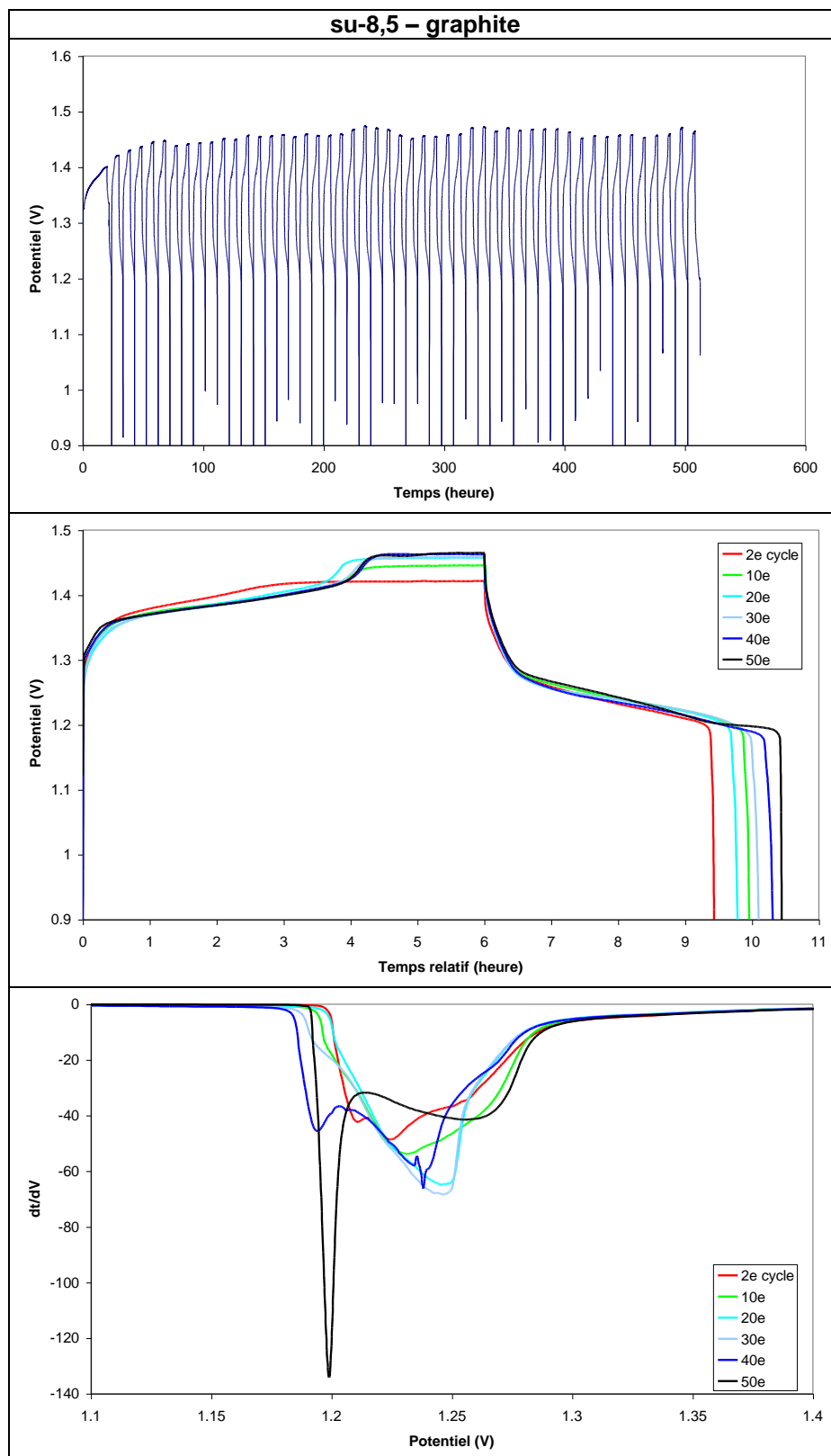


Figure A-5 Potentiel (V) des cinquante premiers cycles, charges et décharges en fonction du temps et dérivées $dt/dV(V)$ des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles de l'électrode à base d'hydroxyde de nickel synthétisé en 2J 60°C à pH=8,5 à partir de soude et de sulfate de nickel. L'additif conducteur est le graphite.

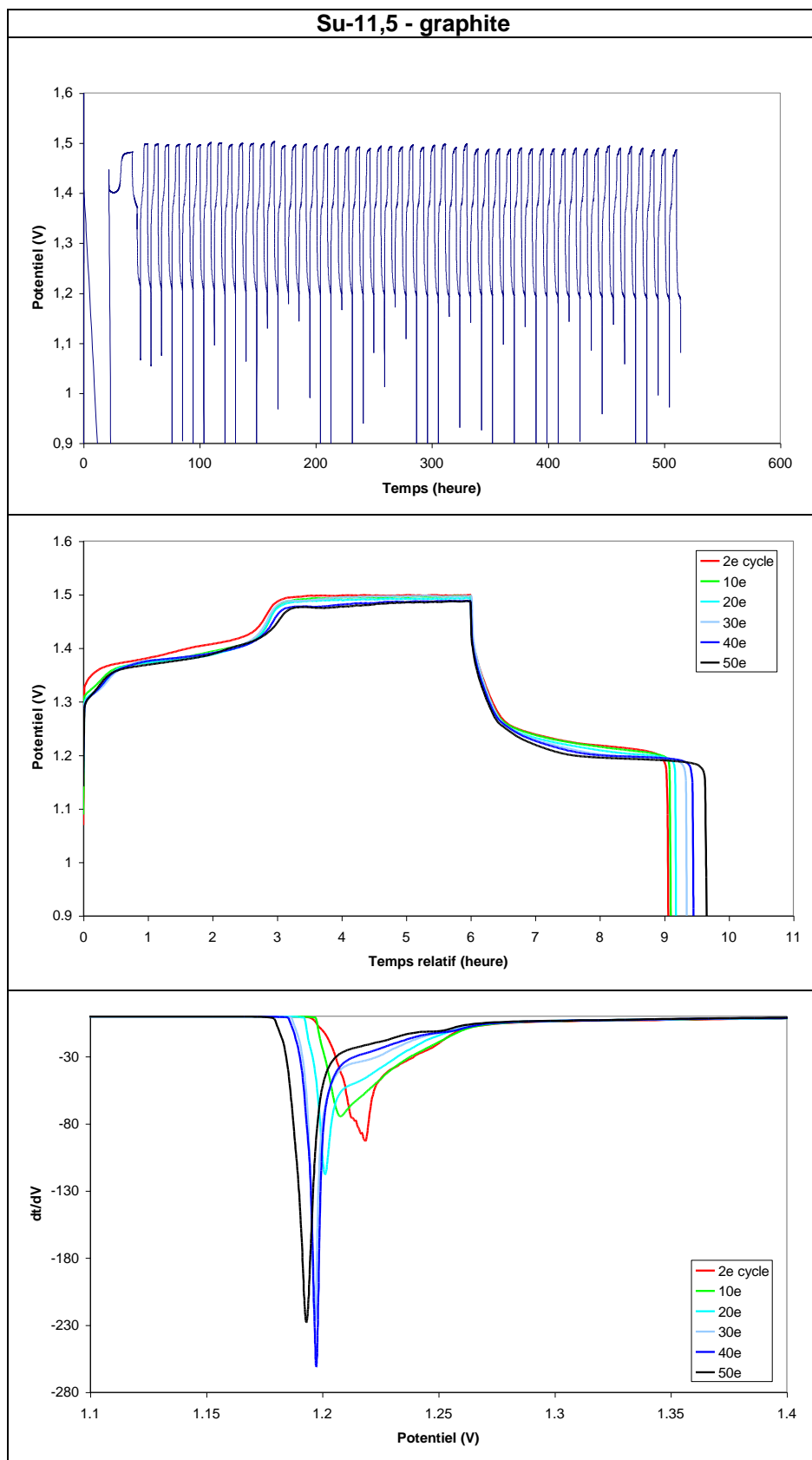


Figure A-6 Potentiel (V) des cinquante premiers cycles, charges et décharges en fonction du temps et dérivées $dt/dV(V)$ des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles de l'électrode à base d'hydroxyde de nickel synthétisé en 2J 60°C à pH=11,5 à partir de soude et de sulfate de nickel. L'additif conducteur est le graphite.

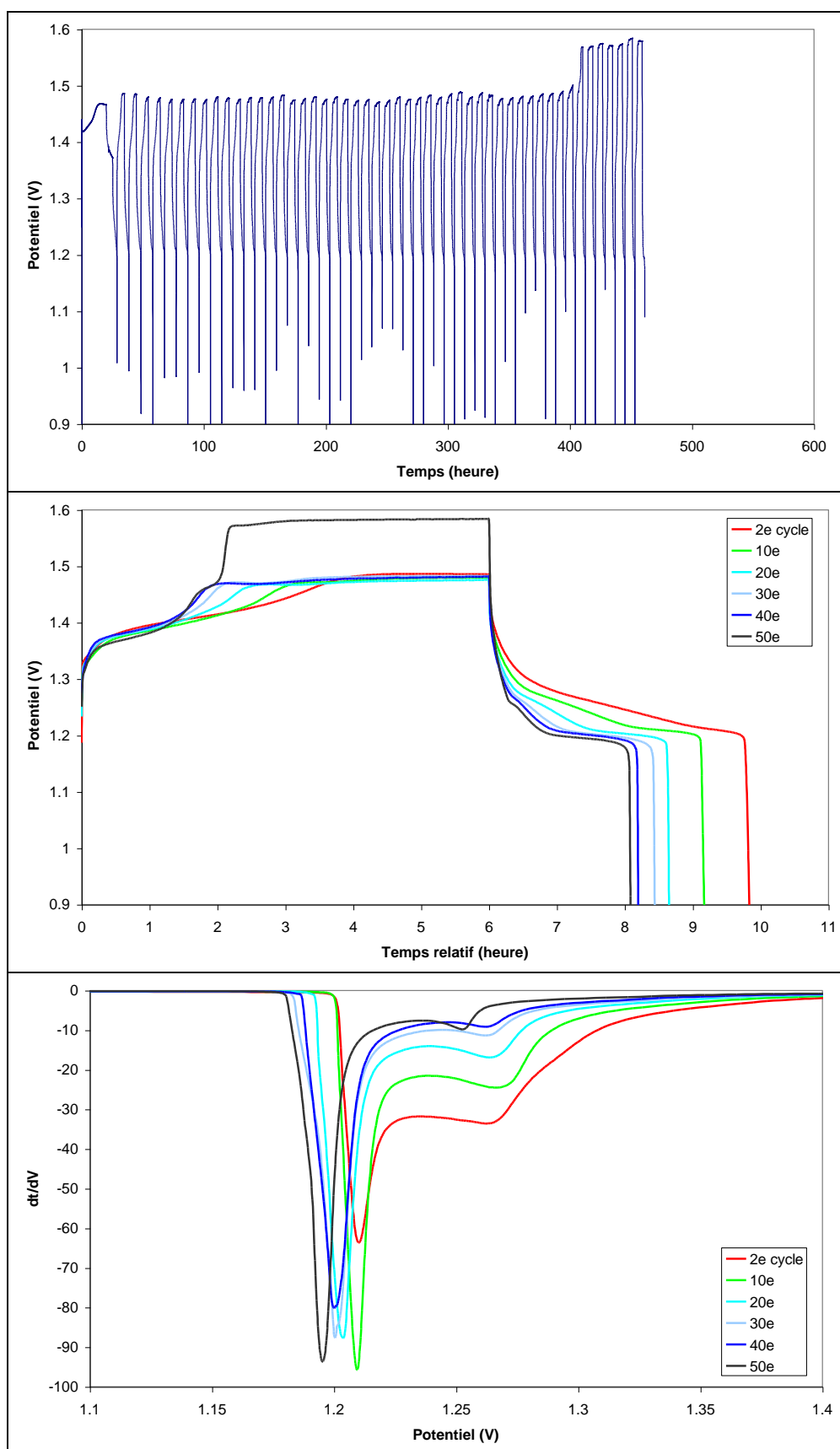


Figure A-7 Potentiel (V) des cinquante premiers cycles, charges et décharges en fonction du temps, et dérivées $dt/dV(V)$ des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles de l'électrode à base d'hydroxyde de nickel synthétisé par décomplexation thermique de l'ammoniac à 60°C et à partir de nitrate de nickel.

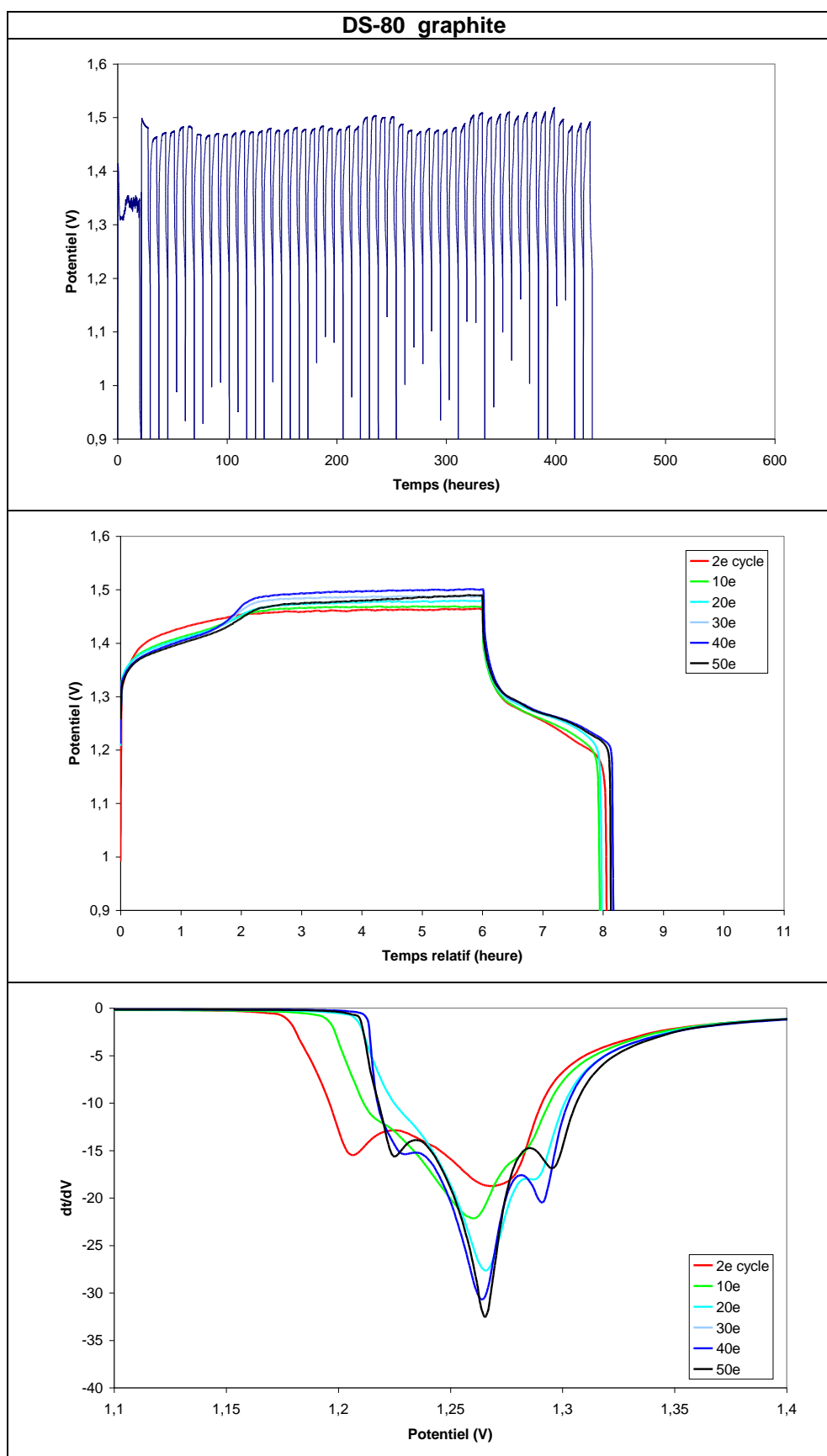


Figure A-8 Potentiel (V) des cinquante premiers cycles, charges et décharges en fonction du temps, et dérivées $dt/dV(V)$ des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles de l'électrode à base d'hydroxyde de nickel synthétisé par décomplexation thermique de l'ammoniac à 60°C et à partir de didodécylsulfate de nickel et pour $X_{NH_3}=80$ ml. L'additif conducteur est le graphite.

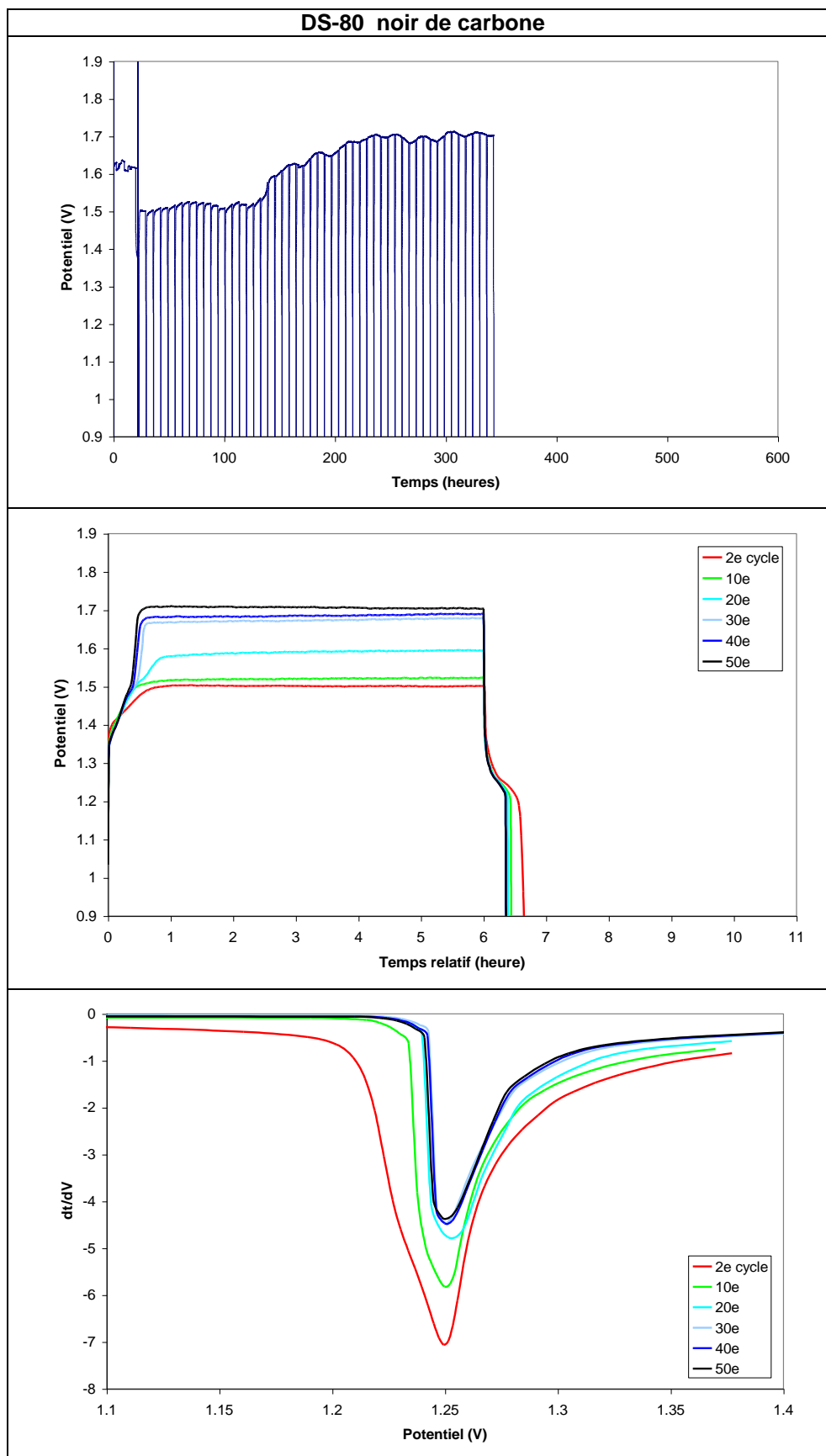


Figure A-9 Potentiel (V) des cinquante premiers cycles, charges et décharges en fonction du temps, et dérivées $dt/dV(V)$ des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles de l'électrode à base d'hydroxyde de nickel synthétisé par décomplexation thermique de l'ammoniac à 60°C et à partir de didodécylsulfate de nickel et pour $X_{NH_3}=80$ ml. L'additif conducteur est un noir de carbone commercial (noir d'acétylène Y50A).

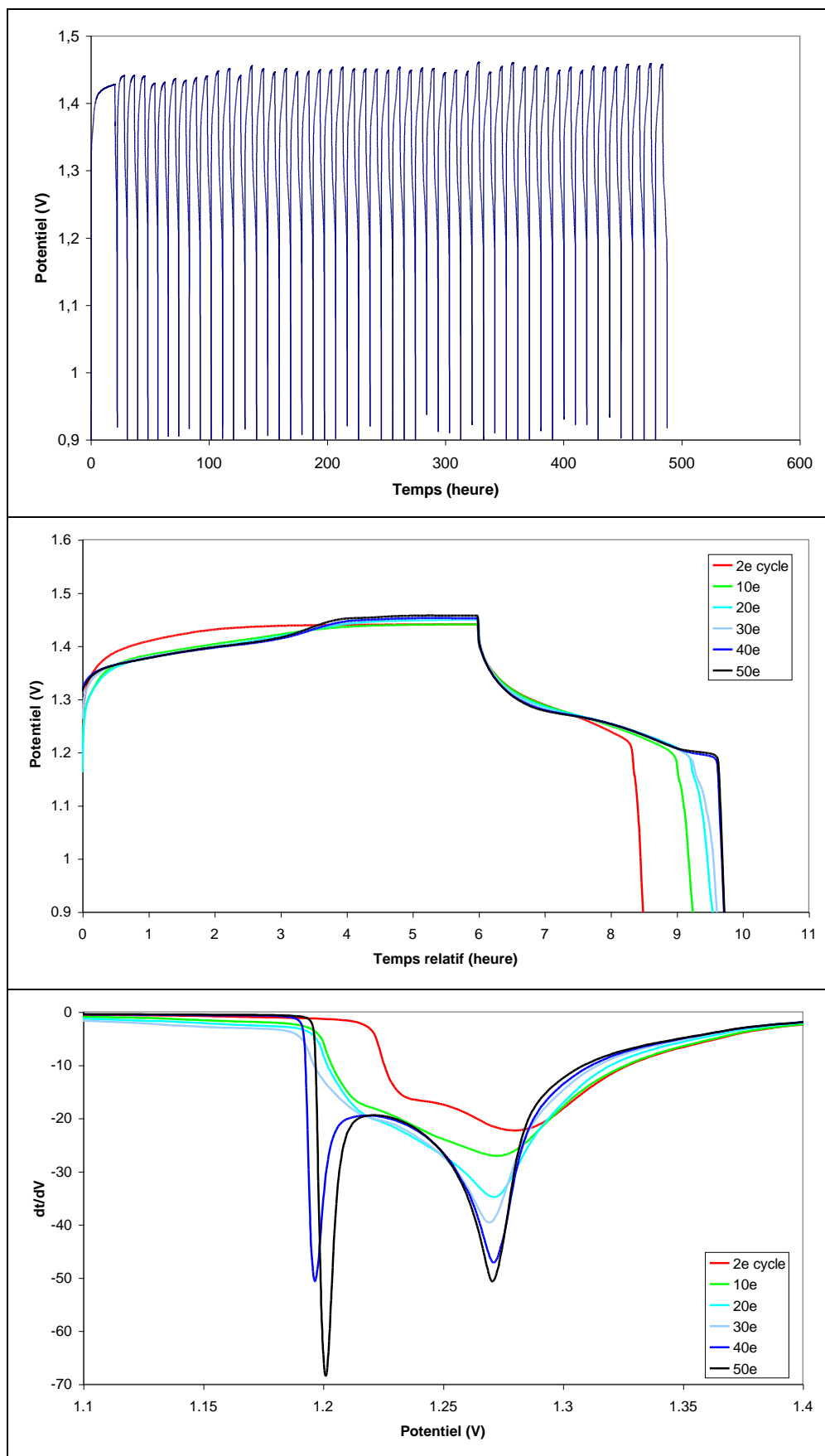


Figure A-10 Potentiel (V) des cinquante premiers cycles, charges et décharges, et dérivées dt/dV(V) des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles des électrodes à base d'hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation thermique de l'ammoniac à 60°C, à partir de didodecylsulfate de nickel et pour $X_{NH_3}=120$ ml.

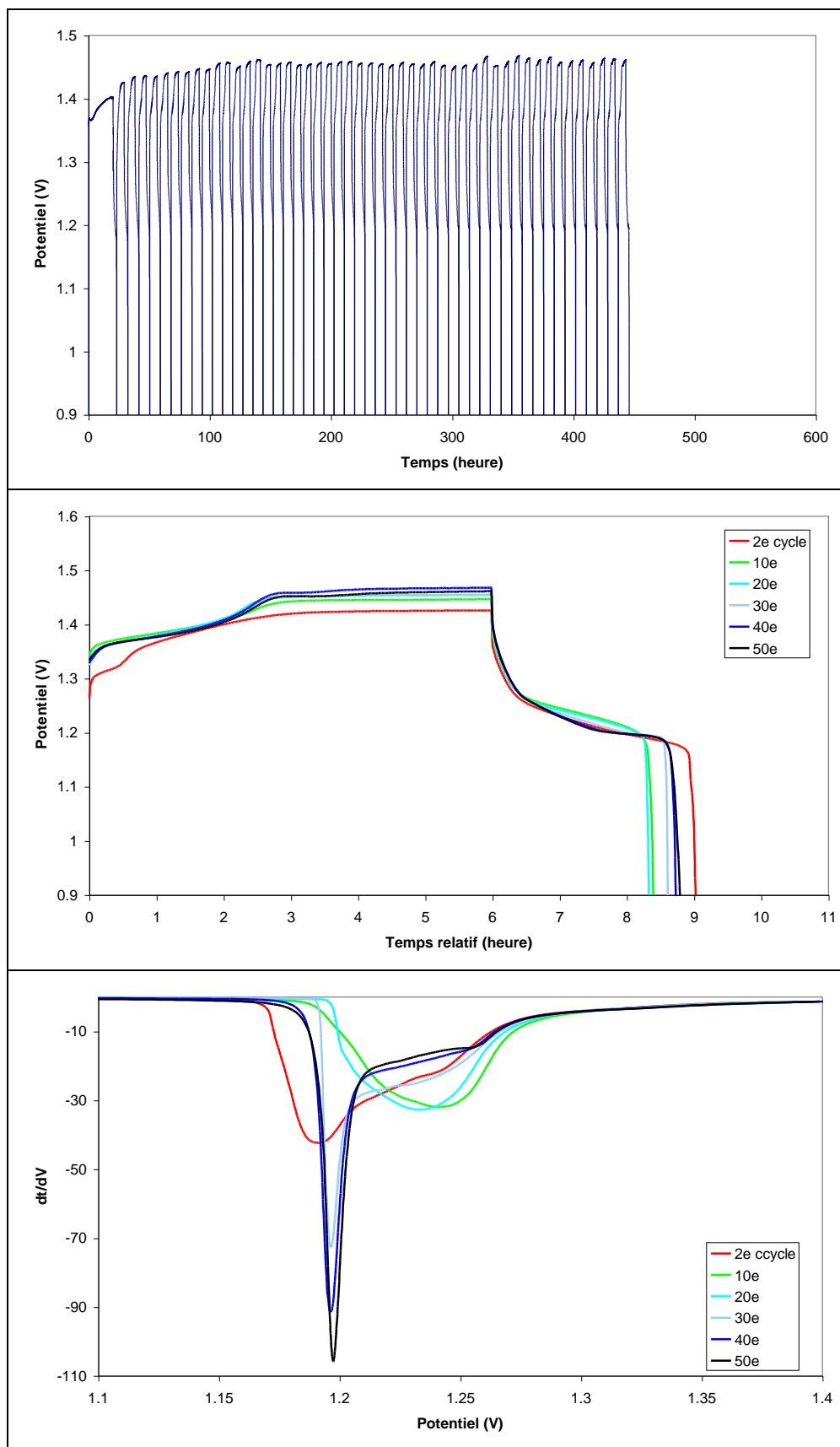


Figure A-11 Potentiel (V) des cinquante premiers cycles, charges et décharges, et dérivées $dt/dV(V)$ des 2^e, 10^e, 20^e, 30^e, 40^e, et 50^e cycles des électrodes à base d'hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation thermique de l'ammoniac à 60°C, à partir de didodecylsulfate de nickel et pour $X_{NH_3}=160$ ml.

