

Contrôle de l'imprégnation électrochimique d'une électrode d'hydroxyde de nickel par relaxation de potentiel et mesure d'impédance

B. LAFAGE, M. COMTAT, R. ROUTIE

Laboratoire de Chimie-Physique et Electrochimie, UA 192, CNRS, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

Received 6 January 1987; revised 14 September 1987

La méthode de relaxation du potentiel après interruption du passage d'un courant d'intensité constante est efficace pour l'estimation de l'état de charge d'une électrode d'hydroxyde de nickel réalisée par imprégnation électrochimique. Cette méthode permet également la connaissance de la quantité d'hydroxyde de nickel déposé. La mesure de l'impédance réalisée en régime intentiodynamique apporte une confirmation de l'état de charge de l'électrode.

1. Introduction

Le domaine d'utilisation des générateurs électrochimiques s'agrandit de jour en jour. La diversification des applications et les contraintes de plus en plus grandes font que l'amélioration des batteries existantes et l'intérêt porté à celles en voie de développement sont aujourd'hui l'objet d'une importante recherche.

Le rôle des différents facteurs intervenant dans la fabrication d'une électrode est très déterminant. Par exemple, l'emploi d'un générateur secondaire nickel-cadmium à bord d'un satellite en orbite basse — où la fréquence de charge et de décharge de la batterie est grande — peut être limité par le gonflement de l'électrode de nickel qui a pour conséquence l'assèchement du séparateur. Une méthode de fabrication de cette électrode de nickel autre que celle employée actuellement dans l'industrie et basée sur une préparation électrochimique [1–3] conduit à une variété cristalline différente de l'hydroxyde de nickel [4] qui a la propriété de voir son volume augmenter très peu en cours de cyclage.

Le rôle des différents facteurs intervenant dans la réalisation par voie électrochimique de ces électrodes est mal connu, et le nombre important de paramètres entrant en jeu conduit par ailleurs à un large éventail de leurs performances. Il apparaît donc nécessaire de développer et d'adapter un certain nombre de méthodes afin d'acquérir d'une part une meilleure connaissance des mécanismes réactionnels entrant dans la fabrication de l'électrode et afin d'assurer d'autre part le contrôle du procédé d'élaboration.

C'est à l'occasion de différentes recherches [5] sur la mise au point de cette fabrication électrochimique de l'électrode d'hydroxyde de nickel que deux méthodes électrochimiques — relaxation du potentiel électrique et mesure des impédances — ont été adaptées pour suivre et contrôler le rôle de chaque facteur du procédé d'élaboration. La recherche porte sur l'emploi de ces deux méthodes pour connaître à tout instant,

à l'arrêt et en fonctionnement, l'état de charge et le taux d'imprégnation (en hydroxyde de nickel) de l'électrode de nickel.

La détermination de l'état de charge est un problème important pour beaucoup de générateurs secondaires; il convient en effet d'avoir une estimation rapide et non destructrice de l'accumulateur. La méthode de mesure des impédances est sans doute la méthode non destructrice la plus sensible et la plus riche pour caractériser une pile ou une batterie en fonctionnement ou dans des conditions de circuit ouvert [6–13]. Elle a été utilisée pour déterminer l'état de charge de piles Leclanché [10], de batteries au plomb [6, 11] ou de générateurs nickel-cadmium [8, 12]. Dans la plupart des cas le travail consiste à rechercher un modèle électrique équivalent du système de stockage qui rende au mieux compte des mesures d'impédance. Quelques paramètres corrélés à l'état de charge sont identifiés dans ces modèles. Quelquefois un point particulier du diagramme est corrélé à l'état de charge sans modélisation. Pour les seuls accumulateurs nickel-cadmium des mesures sont disponibles dans le domaine de fréquences 5–30 Hz [8] et dans le domaine 10^{-4} – 2×10^5 Hz [12, 13] beaucoup plus adapté à l'étude des processus impliquant la diffusion ou la croissance de films. Les conclusions du premier travail montrent que c'est la capacitance déterminée aux basses fréquences, seules utiles, qui est corrélée à l'état de charge. Dans le deuxième travail c'est la limite à basse fréquence de l'impédance de diffusion qui est liée à l'état de charge.

2. Matériel et méthodes

2.1. Méthode de la relaxation de potentiel

La méthode consiste à acquérir et à analyser les courbes donnant le potentiel d'une électrode — repéré par rapport à une électrode de référence — en fonction

du temps après interruption du passage d'une intensité constante dans le circuit d'électrolyse [14, 15].

La connaissance de la capacité C de l'électrode s'effectue au cours de cycles préalables. L'électrode est prise tout d'abord dans son état déchargé; on fixe alors la densité du courant de charge — entre 0,4 et 1,1 C — jusqu'à atteindre $f\%$ de la capacité totale; le passage du courant est alors interrompu et la courbe de relaxation du potentiel enregistrée. Puis l'électrode est déchargée avec la même densité de courant afin de mesurer avec précision l'état de charge auquel a été effectuée la mesure. En effet, le rendement de charge de la plaque n'étant pas de 100%, la durée de charge ne donne qu'une valeur approchée à 5% environ.

Les essais ont été effectués avec des électrodes de dimensions 65×38 mm. Initialement il s'agit de grilles d'acier inoxydable nickelées recouvertes de nickel fritté; ces plaques constituent la cathode d'un électrolyseur contenant une solution de nitrate de nickel; le passage du courant électrique provoque la précipitation de l'hydroxyde de nickel au sein de la structure poreuse.

La cellule à l'intérieur de laquelle s'effectue la méthode de relaxation de potentiel contient une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium 7,2 M à température ambiante et l'électrode de référence est une électrode à l'oxyde de mercure.

2.2. Méthode de mesure des impédances

La méthode de mesure des impédances consiste à perturber le système d'une très faible valeur à partir de son état stationnaire [16]. On superpose donc à la tension continue de polarisation une tension sinusoïdale de faible amplitude $\Delta E(t) = \Delta E \exp(j\omega t)$. Par suite, un courant sinusoïdal de faible amplitude $\Delta I(t) = \Delta I \exp(j(\omega t + \phi))$ se trouve superposé au courant continu.

L'impédance de l'interface électrode-solution électrolytique au point de polarisation est égale au rapport

$$Z(\omega) = \left| \frac{\Delta E}{\Delta I} \right| \exp(j\phi)$$

où ϕ est le déphasage.

On peut également opérer en régime intentionnel-dynamique et mesurer la tension alternative résultante de la perturbation.

Dans le plan de Nyquist, traditionnellement utilisé par les électrochimistes, la partie imaginaire de $Z(\omega)$ est portée en fonction de la partie réelle et le diagramme d'impédance correspond au lieu des points paramétrés en fréquence.

L'ensemble des diagrammes d'impédance a été établi à 20°C, à partir d'une électrode de travail montée dans une cellule analogue à celle utilisée pour la méthode de relaxation.

La méthode choisie ici consiste à imposer à la cellule d'électrolyse une intensité constante nulle et une intensité alternative de faible amplitude ΔI et de fréquence variable entre quelques millihertz et quelques

dizaines de kilohertz, et de mesurer pour chaque fréquence la différence de potentiel alternative ΔE entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Le montage est réalisé à partir d'une interface pour électrochimie Schlumberger de type 1186. Le générateur de tensions sinusoïdales et l'analyseur sont tous deux rassemblés dans un analyseur de fonction de transfert Schlumberger de type Solartron 1170. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés à l'aide d'un ordinateur Hewlett Packard 9825 A associé à une table traçante 7225 B [17].

3. Résultats et discussion

3.1. Méthode de relaxation

D'un point de vue théorique on peut représenter schématiquement l'électrode par une capacité C_d — double couche, adsorption, etc. — en parallèle avec une résistance de transfert de charge R_c . L'hypothèse de base tient dans le fait qu'à l'interruption du courant électrique, le processus à l'électrode se poursuit en circuit ouvert par transfert au travers de la double couche — de capacité supposée constante — suivant un mécanisme identique à celui qui existait lors du passage du courant. Pour un processus anodique et en supposant un échange électronique contrôlé par l'activation pure (régie par la loi de Tafel) on peut écrire à l'instant t :

$$\frac{dq}{dt} = -C_d \frac{d\eta}{dt} = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{b}\right) \quad (1)$$

équation dans laquelle q est la quantité d'électricité qui traverse l'électrode, t le temps, η la surtension, i_0 la densité du courant d'échange et b la pente de la droite de Tafel ($\eta = a \pm b \ln i$).

L'intégration de cette équation avec les conditions initiales $\eta = \eta^0$ et $i = i^0$ conduit, en supposant en outre que la capacité C_d est constante et indépendante de la surtension, à

$$\eta = \eta^0 + b \ln\left(\frac{bC_d}{i^0}\right) - b \ln\left(t + \frac{bC_d}{i^0}\right) \quad (2)$$

Pratiquement on enregistre pendant 20 à 30 s la variation du potentiel en fonction du temps et on recherche par itérations la valeur de bC_d/i^0 qui conduit à la relation linéaire entre η et $\ln(t + bC_d/i^0)$ avec le meilleur coefficient de corrélation. D'autre part, une série de mesures pour un même état de charge, mais avec des densités de courant variant entre $C/4$ et $2C$ conduit à une relation linéaire entre bC_d/i^0 et i/i^0 ce qui corrobore l'hypothèse selon laquelle la pseudo-capacité C_d ne dépend pas de la surtension.

Les résultats expérimentaux présentés concernent l'exploitation de l'Équation 2 et plus particulièrement la variation des paramètres b et C_d avec la charge et le taux d'imprégnation de l'électrode.

3.1.1. Évaluation du paramètre b en cours de charge de l'électrode. La manipulation a consisté en une analyse des courbes de relaxation de potentiel tous les 10% de

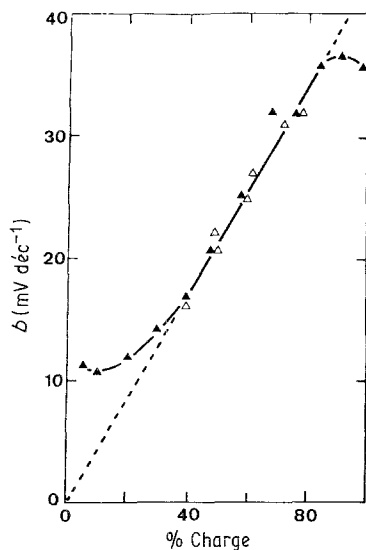


Fig. 1. Evolution du paramètre *b* au cours de la charge de l'électrode.

charge environ; la densité de courant est prise égale à $C/2$.

La manipulation pour une électrode a été effectuée deux fois et l'ensemble des résultats est représenté sur la Fig. 1. On constate une augmentation de la valeur de *b* avec le pourcentage de charge de l'électrode, augmentation particulièrement sensible dans le domaine 30–80% de charge, où elle peut être considérée en première approximation comme linéaire.

L'augmentation de la valeur mesurée pour *b* avec l'état de charge de l'électrode est sans doute due à l'évolution de l'état de surface de celle-ci. Cette constatation est à rapprocher des résultats de Barnard [18] qui a mis en évidence au cours du processus charge-décharge d'une électrode d'hydroxyde de nickel la présence de deux phases: une de composition $Ni^{2+}_{i(x)}Ni^{3+}_{i(1-x)}$ de faible conductivité électronique et l'autre de composition $Ni^{2+}_{i(1-x)}Ni^{3+}_{i(x)}$ dont le degré d'oxydation moyen est plus élevé et de bonne conductivité électronique. Suivant le pourcentage respectif de ces deux phases, donc suivant l'état de charge de l'électrode, et suivant la valeur de la surtension, l'aire électrochimiquement active *A* de l'électrode change, si bien qu'il n'est plus possible de faire rentrer ce paramètre comme constante dans la valeur de i_0 (Équation 1). On peut alors considérer pour affiner le modèle que:

$$A = g(\%) \exp \{ \eta, f(\%) \} \quad (3)$$

où *g*(%) et *f*(%) sont des fonctions qui ne dépendent que de l'état de charge de l'électrode.

L'intégration de l'Équation 1, compte tenu de l'Équation 3, conduit finalement à une expression de la forme:

$$\eta = \eta_0 + B(\%) \ln \left(\frac{B(\%)C_d}{i^0} \right) - B(\%) \ln \left(t + \frac{B(\%)C_d}{i^0} \right) \quad (4)$$

avec

$$B(\%) = \frac{1}{\frac{1}{b} + f(\%)}$$

et où *b* est la pente de Tafel vraie. La valeur que l'on mesure par la méthode de relaxation du potentiel est en fait une fonction qui dépend de la pente de Tafel et de la charge de l'électrode.

Ainsi l'analyse des courbes de relaxation du potentiel est une méthode simple à mettre en oeuvre qui rend possible la mesure de l'état de charge des électrodes avec précision dans le domaine 30–80% de charge.

3.1.2. Évolution du paramètre C_d avec le taux d'imprégnation. La variation de masse ΔP de l'électrode au cours de l'imprégnation électrochimique donne la quantité d'hydroxyde déposé — en grammes par décimètre carré d'électrode — et est une image assez représentative du taux d'imprégnation de l'électrode.

En changeant la durée d'imprégnation — tous les autres paramètres restant inchangés — il est possible de faire varier ce taux de 2,13 à 11,62 grammes par décimètre carré de plaque.

La pseudo-capacité C_d est sensible à ce taux d'imprégnation. Les valeurs calculées de C_d et de son écart type — la valeur prise pour C_d est en fait la moyenne sur les mesures effectuées aux différents taux de charge — sont représentées sur la Fig. 2. Elles font apparaître une dépendance marquée du taux d'imprégnation dans tout le domaine étudié, rendant possible, malgré la faible précision sur la mesure de C_d , l'estimation de ΔP avec une erreur de l'ordre de 2 grammes par décimètre carré de plaque.

3.2. Méthode de mesure des impédances

Le diagramme d'impédance étant lié aux caractéristiques électriques de l'interface, il est logique d'élaborer un schéma électrique qui soit une représen-

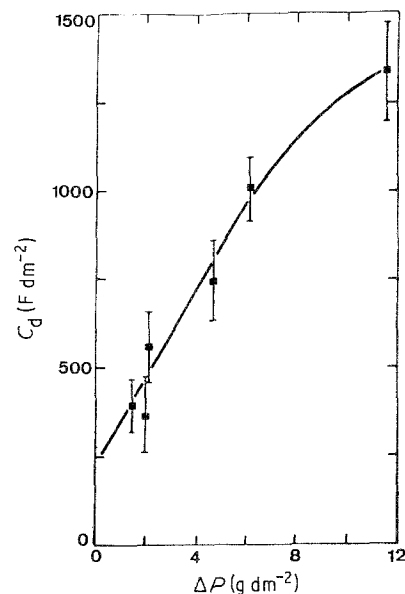


Fig. 2. Evolution de la pseudo-capacité C_d en fonction du taux d'imprégnation.

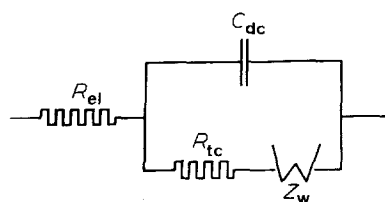


Fig. 3. Schéma électrique dit de Randles.

tation rationnelle de cet interface. Le modèle ainsi constitué doit tenir compte de tous les faits expérimentaux et doit prédire le comportement du système sous diverses conditions. Le modèle le plus simple choisi pour rendre compte dans un premier temps des faits expérimentaux est celui de Randles (Fig. 3) où R_{el} représente la résistance de l'électrolyte, R_{tc} celle du transfert de charge à l'interface, C_{dc} est la capacité de la double couche et Z_d est une impédance de diffusion.

Le calcul de l'impédance totale $Z = Z' - jZ''$ permet alors, à partir de ce modèle, d'exprimer les parties réelle et imaginaire Z' et Z'' de l'impédance en fonction des caractéristiques de l'électrode et de la fréquence d'utilisation.

Dans le cas du modèle de Randles, l'exploitation des résultats théoriques montre que le diagramme d'impédance se réduit à un cercle de diamètre R_{tc} et dont les coordonnées du centre sont O et $R_{el} + R_{tc}/2$. On peut alors faire l'hypothèse que ce cercle correspond à la représentation d'un circuit RC. La partie imaginaire est maximale pour la pulsation ω_M telle que $R_{tc}C_{dc}\omega_M = 1$. Aux basses fréquences le diagramme devient une droite de pente égale à l'unité.

La méthode des impédances a été employée pour diverses électrodes: nickel massif, nickel massif imprégné (dépôt électrochimique d'un film d'hydroxyde de nickel noir), nickel poreux non imprégné et enfin nickel poreux imprégné.

L'allure générale des diagrammes obtenus sur l'ensemble des manipulations reste la même (Fig. 4). On observe:

— aux hautes fréquences, un demi-cercle représentatif d'une capacité montée en parallèle avec une résistance. Le centre de ce demi-cercle est situé la plupart du temps en dessous de l'axe réel; ce phénomène peut être expliqué [16] par une répartition des constantes de temps autour d'une valeur centrale et son origine semble due à une répartition non uniforme de la densité de courant sur la surface liée à

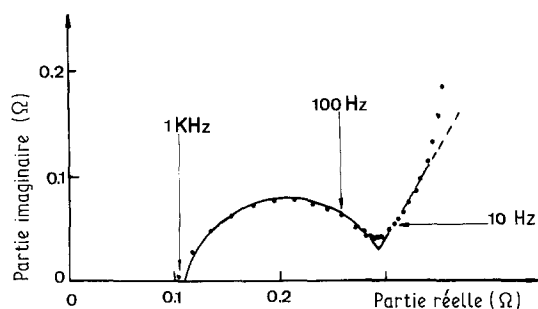


Fig. 4. Diagramme d'impédance.

l'existence d'un gradient de potentiel au sein de l'électrode.

— aux basses fréquences, une droite de pente approximativement égale à l'unité, liée à la présence d'un phénomène diffusif.

L'interface semble à première vue répondre comme un circuit électrique du type Randles, bien qu'il n'ait pas été possible de modéliser convenablement les diagrammes obtenus au moyen d'un tel circuit en faisant varier la grandeur de chacun des composants autour de leur valeur estimée graphiquement sur le diagramme d'impédance. Cette estimation graphique conduit notamment à une valeur erronée de R_{tc} mais l'erreur estimée à 10% [19] ne change pas les conclusions de ce travail.

Les diagrammes d'impédance obtenus à partir d'électrodes en nickel massif ou poreux — imprégnées ou non — laissent apparaître pour les électrodes poreuses une impédance plus faible que celle de leurs homologues massives; ce résultat s'explique par la plus grande surface active des électrodes poreuses.

Le dépôt de matière active à la surface des électrodes massive et poreuse entraîne un accroissement du module de l'impédance, dû à la mauvaise conductivité électronique de l'hydroxyde de nickel.

Un des résultats les plus significatifs concerne l'influence de l'état de charge de l'électrode sur le diagramme d'impédance obtenu. Ainsi divers diagrammes ont été enregistrés à partir d'une même électrode prise dans des états de charge différents. Les résultats représentés sur la Fig. 5 laissent apparaître une variation régulière de l'impédance qui diminue lorsque l'état de charge de l'électrode augmente. Ce résultat est logique si l'on considère le fait que l'hydroxyde $NiOOH$ — qui correspond à la forme chargée — a une conductivité supérieure à celle de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ qui est la forme déchargée [4]. Aux basses fréquences, l'influence de l'état de charge se fait essentiellement sentir sur la partie réelle de l'impédance; pour les fréquences supérieures, on peut a priori corréler l'état de charge de l'électrode à la résistance de transfert de charge (diamètre du demi-cercle).

On notera enfin que les diagrammes sont très sensibles à la présence d'éléments étrangers contenus dans l'électrode. Ainsi un taux de nitrate de cobalt compris entre 1 et 5% par rapport au nickel contenu dans la matière active peut conduire à la multiplication par 10 ou 15 de l'impédance de l'électrode.

4. Conclusion

L'irreproductibilité des performances des électrodes à l'issue de leur fabrication ainsi que l'estimation de leurs diverses caractéristiques en cours de fonctionnement a fait que l'on a été amené à mettre au point des méthodes de contrôle des ces électrodes.

Ces méthodes ont été élaborées dans le présent travail de façon à optimiser les différents paramètres intervenant lors de la fabrication par voie électrochimique des électrodes d'hydroxyde de nickel au

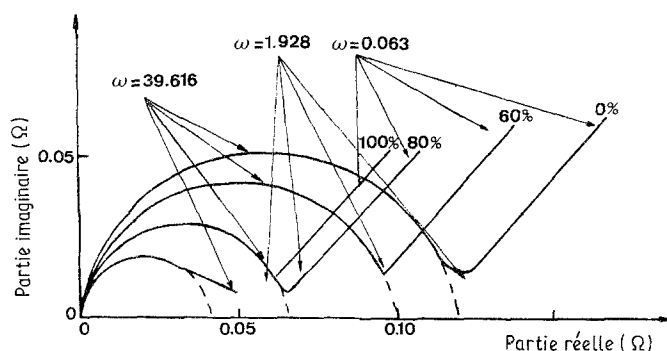


Fig. 5. Variation de l'impédance en fonction de l'état de charge.

cours de la construction des batteries nickel-cadmium.

Plus particulièrement la méthode de relaxation du potentiel après interruption du passage d'un courant d'intensité constante s'est avérée très utile pour l'estimation de l'état de charge de l'électrode et de la teneur en hydroxyde de nickel déposé. On dispose là très sûrement d'une méthode sensible, rapide, facile à mettre en oeuvre. La mesure des impédances réalisée en régime intentiodynamique a été utilisée elle aussi pour l'estimation de l'état de charge de l'électrode, ainsi que pour une meilleure compréhension du rôle de certains additifs ajoutés à ces électrodes. Beaucoup plus sensible que la précédente, cette méthode ne semble pas encore adaptée à un contrôle rapide de ces électrodes.

Il est sans doute possible d'employer ces deux méthodes pour vérifier l'état de charge des générateurs électrochimiques.

Utilisée à intensité constante nulle la seconde présenterait alors l'avantage de ne pas perturber le générateur en cours de mesure.

Les résultats expérimentaux laissent apparaître pour le paramètre C_d mesuré au moyen de la technique de relaxation une valeur environ 2000 fois supérieure à la valeur de C_{dc} obtenue par la mesure de l'impédance (20 F cm^{-2} contre $0,01 \text{ F cm}^{-2}$).

L'origine de cette discordance est le choix du modèle de l'interface:

La technique de relaxation du potentiel, semi-empirique, suppose un modèle de transfert de charge, et ne prend pas en compte les phénomènes de diffusion ou de croissance de films. En fait les paramètres C_d et b , corrélés au taux d'imprégnation et à l'état de charge de l'électrode n'ont aucune signification physique.

Par contre, la mesure de l'impédance est une technique bien adaptée à l'étude du mécanisme; elle est basée sur la modélisation de l'interface par un circuit électrique qui rend compte au mieux de ses caractéristiques physiques, si bien que les paramètres ainsi

définis, contrairement à ceux issus de la méthode de relaxation, sont représentatifs de grandeurs physiques (capacité de double couche, résistance de transfert de charge, impédance de diffusion).

L'emploi du modèle de transfert de charge de la méthode de relaxation conduirait en fait pour C_{dc} à une valeur proche de celle de C_d [12].

References

- [1] L. Kandler, U.S. Patent 3, 214, 355, (1965); West German Patent 1133442 (1962).
- [2] W. D. Wabner, L. Kandler and W. Krienke, *Metall. Angew. Electrochem.* **26** (1972) 68.
- [3] L. Kandler, U.S. Patent 3, 282, 808 (1966).
- [4] H. Bode, *Angew. Chem.* **16** (1961) 553; *Electrochim. Acta* **11** (1966) 1079; *Electrochim. Acta* **17** (1972) 609; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **366** (1969) (1-2), 1.
- [5] B. Lafage, Thèse de 3^e cycle, Univ. P. Sabatier, Toulouse (1984).
- [6] C. Gabrielli and M. Keddam, *Electrochim. Acta* **19** (1974) 355.
- [7] M. Keddam, Z. Stoynev and H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.* **7** (1977) 539.
- [8] S. Sathyanarayana, S. Venugopalan and M. L. Gopikanth, *J. Appl. Electrochem.* **9** (1979) 125.
- [9] N. A. Hampson, S. A. G. R. Karunathilaka and R. Leek, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 3.
- [10] S. A. G. R. Karunathilaka, N. A. Hampson, R. Leek and T. J. Sinclair, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 357; **10** (1980) 799.
- [11] M. L. Gopikanth and S. Sathyanarayana, *J. Appl. Electrochem.* **9** (1979) 369.
- [12] A. H. Zimmerman, M. R. Martinelli, M. C. Janecki and C. C. Badcock, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 289.
- [13] R. Haak and D. Tench, Nasa Report CR 172964 (1982).
- [14] G. Armstrong and J. A. V. Butler, *Trans. Faraday. Soc.* **29** (1923) 1261.
- [15] H. B. Morley and F. E. W. Wetmore, *Can. J. Chem.* **34** (1956) 359.
- [16] C. Gabrielli, Documentation ENERTEC, Schlumberger (1980).
- [17] P. Delorme, Thèse de 3^e cycle, Univ. P. Sabatier, Toulouse (1984).
- [18] R. Barnard, C. F. Randell and F. L. Tye, *J. Appl. Electrochim.* **10** (1980) 109.
- [19] M. Kleitz and J. H. Kennedy, in 'Fast Ion Transport in Solids' (edited by Vashita and Mundy), Elsevier, North Holland, Amsterdam (1979) p. 185.