

Préparation et test en batterie d'hydroxydes de nickel Partie 2 : Réalisation d'une batterie Ni//Cd

Préparation des électrodes de nickel :

- Faire un mélange contenant en masse 66% d'hydroxyde de nickel, 33% de graphite et 1% de téflon. La masse d'hydroxyde de nickel, **pesée exactement**, sera voisine de 100 mg. Effectuer les pesées avec précision.

Masse d'hydroxyde : $m_1 = \dots$

Masse de graphite : $m_G = \dots$

Masse de téflon : $m_T = \dots$

- Broyer et mélanger énergiquement dans un mortier jusqu'à l'obtention d'une pâte.
- Presser cette pâte sur les 2 faces d'une mousse de nickel, que l'on aura **impérativement pesée au préalable**, entre les plaques à l'aide d'un étau. Peser l'électrode ainsi obtenue.

Masse de la mousse de nickel : $m = \dots$

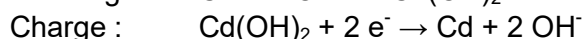
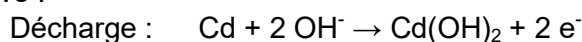
Masse de l'électrode : $m_e = \dots$

- Envelopper l'électrode dans du papier séparateur et la placer dans une cellule électrochimique.

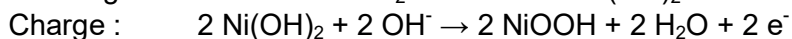
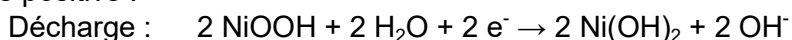
Mise en route du cyclage :

Les réactions électrochimiques de base se produisant dans la batterie Ni//Cd sont les suivantes :

- A l'électrode négative :



- A l'électrode positive :



1. Quel est le nombre d'électrons échangés par mole de nickel à l'électrode positive pour l'hydroxyde de nickel ?
2. Exprimer la masse m_2 de matériau actif (hydroxyde) dans l'électrode en fonction de m , m_e , m_1 , m_G et m_T .

Masse de matériau actif dans l'électrode : $m_2 = \dots$

3. Exprimer la capacité Q de l'électrode, c'est-à-dire la quantité d'électricité (en mA.h), en fonction de la masse m_2 de matériau actif (hydroxyde), des masses molaires de nickel et de cobalt, des pourcentages massiques de nickel et de cobalt dans les hydroxydes %mNi et %mCo et de la constante de Faraday F .
Pour l'hydroxyde de nickel et de cobalt, on admettra que le nombre d'électrons échangés par mole de cation (nickel et cobalt) est de 1,2.

4. Calculer Q.

On donne : Pour l'hydroxyde de nickel : %mNi = 57,7
Pour l'hydroxyde de nickel et de cobalt : %mNi = 34,3 et %mCo = 14,8
 $F = 96\,485\text{ C/mol}$
 $M_{\text{Ni}} = 58,693\text{ g/mol}$ et $M_{\text{Co}} = 58,933\text{ g/mol}$.

Capacité de l'électrode : $Q = \dots$

5. Un cyclage galvanostatique réalisé à un régime C/n signifie que l'intensité du courant appliqué permet d'échanger la capacité théorique de 1 Faraday/mole en n heures soit $Q = I \times n$. Calculer l'intensité requise pour cycliser à C/5.

Intensité du courant appliqué pour un cyclage à C/5 : $I = \dots$

La cellule électrochimique préparée précédemment est positionnée dans un container entre 2 électrodes de cadmium. La mise en route des cyclages est effectuée à l'aide de l'enseignant. Les cyclages sont réalisés galvanostatiquement à un régime C/5.

6. Lors de la charge de la batterie, il se produit une oxydation parasite de l'électrolyte. Ecrire l'équation correspondante.

Pour aller plus loin :

A. Dosage du degré d'oxydation moyen des ions nickel et cobalt par iodométrie :

Les ions métalliques (Ni ou Co), de degré d'oxydation moyen $n+$, notés M^{n+} , sont réduits à l'état +2 par les ions iodure (I^-). Le titrage par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration C_0 de la quantité d'iode I_2 libérée permet alors de calculer la valeur de n, connaissant les teneurs en Ni et Co du matériau.

7. Ecrire les équations d'oxydo-réduction successives mises en jeu lors du dosage.
8. Donner l'expression du degré d'oxydation moyen des ions nickel et cobalt n en fonction des pourcentages massiques de nickel et de cobalt, des masses molaires du nickel et du cobalt, de la masse m_0 de la prise d'essai lors du dosage (masse d'hydroxyde), de la concentration de la solution de thiosulfate C_0 et du volume équivalent.

B. Dosage des pourcentages massiques de nickel et de cobalt dans les hydroxydes par absorption atomique :

La spectroscopie d'absorption atomique est une technique d'analyse élémentaire. Elle permet de doser des éléments chimiques à l'état de traces (de l'ordre de quelques mg/L (ppm)) contenus dans une solution.

Un atome, initialement à l'état fondamental, peut passer dans un état excité à condition qu'on lui fournisse une quantité d'énergie égale à la différence d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental. Si l'on fournit cette quantité d'énergie au moyen d'un photon, ce photon pourra être absorbé par l'atome à la condition que l'énergie du photon soit égale à la différence d'énergie des deux états considérés.

Une population d'atomes est donc générée dans un atomiseur (qui n'est autre qu'une flamme). Au départ, l'élément à analyser est sous forme ionique dans la solution. Le rôle de l'atomiseur est de transformer les ions en atomes à l'état fondamental.

Cette population d'atomes est ensuite éclairée par un rayonnement lumineux de longueur d'onde caractéristique de l'élément que l'on veut analyser. Lors du passage de ce rayonnement au travers du nuage atomique, les atomes au niveau fondamental peuvent absorber des photons de telle sorte que, à la sortie du nuage, l'intensité lumineuse est diminuée.

On définit l'absorbance : $A = \log I_0/I$ (I_0 intensité incidente et I intensité à la sortie de l'atomiseur). Celle-ci est directement proportionnelle à la concentration de la solution et indépendante de l'intensité incidente (Loi de Beer-Lambert). Cette relation est vérifiée pour un rayonnement monochromatique et dans un petit domaine de concentrations, rarement plus d'un ordre de grandeur.

Pour doser le nickel (le cobalt), il faut donc se placer à une longueur d'onde caractéristique de cet élément. Il faut alors préparer deux ou trois solutions étalons de nickel (cobalt) de concentrations connues et mesurer leur absorbance. En mesurant l'absorbance de la solution inconnue et en la comparant aux absorbances des solutions étalons, il est possible de remonter à la concentration en nickel (cobalt) de la solution. Connaissant la masse initiale d'hydroxyde utilisée pour préparer la solution inconnue, le pourcentage massique de nickel (cobalt) peut être déterminé.

C. Nature des hydroxydes :

Les deux hydroxydes étudiés présentent une structure lamellaire (de type CdI_2) constituée d'un empilement le long de l'axe c de feuillets de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Le réseau du feuillet est constitué d'octaèdres NiO_6 à arêtes communes (figure 1).

La nature même de cette structure conduit à l'intercalation de molécules d'eau entre les feuillets comme illustré sur la figure 2. Ceci explique le pourcentage massique de nickel obtenu pour l'hydroxyde de nickel (57,7 % au lieu des 63,3% théoriques).

L'hydroxyde de nickel et de cobalt, du fait de la présence de cobalt à l'état $3+$, va présenter, en plus des molécules d'eau précédemment observées dans le cas de l'hydroxyde de nickel, des anions de type CO_3^{2-} intercalés entre les feuillets. Ceux-ci compensent l'excès de charges positives apportées par le cobalt trivalent. La structure est stabilisée par l'établissement d'un réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau d'une part, et les anions et les hydroxydes du feuillet d'autre part, ainsi que par des interactions électrostatiques entre les feuillets et les anions (figure 3).

Les formules générales des deux hydroxydes peuvent donc s'écrire :

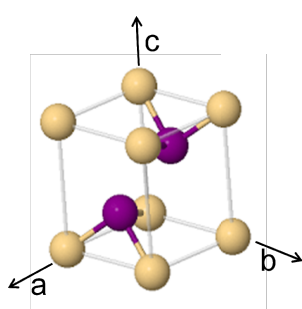
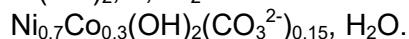
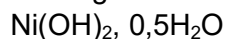


Figure 1 : Structure de type CdI_2

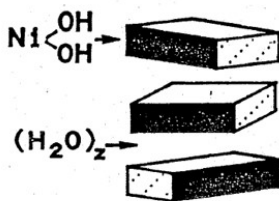
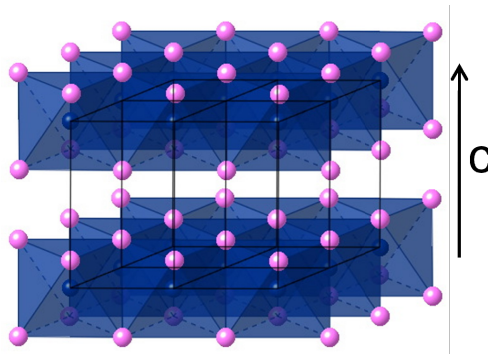


Figure 2 : Structure de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2, z\text{H}_2\text{O}$

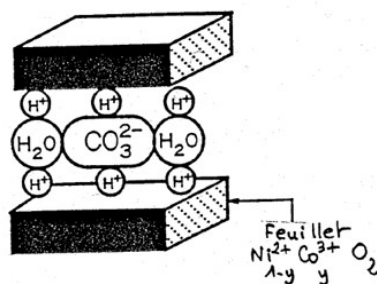


Figure 3 : Structure de l'hydroxyde de nickel et de cobalt « $(\text{Ni},\text{Co})(\text{OH})_2, z\text{H}_2\text{O}$ »