

**GÉNÉRALITÉS SUR LES
MATÉRIAUX DE STOCKAGE
D'HYDROGÈNE**

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX DE STOCKAGE D'HYDROGÈNE

Ce chapitre décrit des différents modes de stockage d'hydrogène, le système métal-hydrogène, les propriétés thermodynamiques des systèmes intermétalliques Métal-Hydrogène, le système binaire Mg-Ni, les propriétés structurales, les propriétés d'hydrogénation et les accumulateurs Nickel Métal-Hydrure [1-24]. La revue bibliographique sur les effets de substitution de Mg et Ni par d'autres éléments et l'addition des nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) dans le cas de l'alliage Mg_2Ni est présentée.

I.1. Stockage de l'hydrogène

Une fois produit, l'hydrogène, doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué. Le principal obstacle lié au stockage de l'hydrogène est lié au fait qu'il soit le plus léger élément du tableau périodique. L'hydrogène est l'élément qui contient le plus d'énergie d'un point de vue massique, mais le moins d'un point de vue volumique ($89 \text{ g d'H}_2/\text{m}^3$ à 273 K). Il peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts.

Les différents modes de stockage de l'hydrogène sont donc:

- sous pression (de 350 à 700 bars);
- liquéfié ($T \leq 20,4 \text{ K}$);
- solide : (i) dans des hydrures métalliques dans lesquels l'hydrogène est absorbé (chimisorption) ou (ii) dans des composés carbonés (i.e. charbon actif, nanofibres et nanotubes de carbone) dans lesquels l'hydrogène est adsorbé (physisorption).

La figure I.1 montre les capacités volumiques de stockage offertes par ces différentes méthodes. Cette figure met clairement en évidence la relative « faiblesse » du stockage sous pression et au contraire la relative « force » du stockage solide dans les hydrures métalliques. Toutefois, comme nous allons le voir par la suite, la simple considération de la capacité volumique n'est pas suffisante.

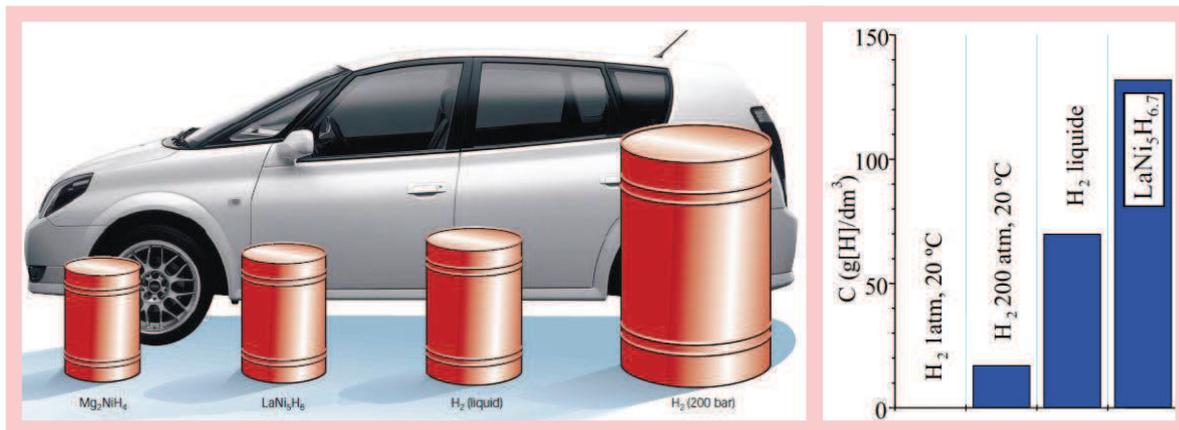


Fig. I.1 – Capacités volumiques des différents modes de stockage de l'hydrogène [1, 2].

I.1.1. Le stockage sous pression

Le stockage sous forme comprimée est le plus couramment utilisé actuellement. L'hydrogène est aujourd'hui stocké sous des pressions de 200 à 700 bars. Toutefois la compression de l'hydrogène est consommatrice d'énergie ($\approx 10\%$ de l'énergie de combustion de l'hydrogène).

L'hydrogène peut être stocké dans des petites bouteilles de 10 L et jusqu'à de grands réservoirs de 10 000 L. Les réservoirs doivent être conçus avec un métal résistant à la corrosion et aux sollicitations mécaniques.

A une température de 293 K, la densité de l'hydrogène à l'état gazeux est de : $0,0827 \text{ kg/m}^3$ sous une pression de 1 bar, $14,49 \text{ kg/m}^3$ sous une pression de 200 bars, $23,66 \text{ kg/m}^3$ sous une pression de 350 bars, de $38,60 \text{ kg/m}^3$ sous une pression de 700 bars. Ainsi, 1kg d'hydrogène (nécessaire pour faire 100 km avec une automobile) occupera un volume de 12091 L sous une pression d'un bar, de 69 L sous 200 bars, 42 L sous 350 bars et 25,75 L sous 700 bars! A titre de rappel, les 6 kg d'essence nécessaire pour effectuer 100 km occupent un volume de 8 L seulement.

L'intérêt de stocker l'hydrogène sous pression réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide.

Dans le même temps, cette technique présente des inconvénients comme : (i) la faible densité volumétrique (conformément à la Fig.I.1), (ii) la nécessité de

concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées. Enfin la technologie de tous les auxiliaires (les vannes, les capteurs, les détendeurs,...) doit être adaptée à ces hautes pressions. Notons toutefois que c'est ce mode de stockage qui est utilisé actuellement pour la plupart des démonstrations grand public.

I.1.2. Le stockage liquide

Pour cette méthode, l'hydrogène est refroidi à -253 °C et devient liquide ce qui lui confère une plus grande densité énergétique, comme le montre la Fig. I.1.

Toutefois, ce mode de stockage requiert une grande quantité d'énergie pour le refroidissement (25% de l'énergie de combustion de l'hydrogène). D'importants développements technologiques ont été réalisés pour maîtriser le stockage de l'hydrogène à une température aussi basse. En effet, l'hydrogène va se réchauffer ce qui aura pour effet d'augmenter la pression au dessus du liquide (pression de vapeur saturante). Afin de limiter cette surpression on crée une fuite dynamique (phénomène de « boil off »). Toutefois, cette fuite se traduit par une perte d'hydrogène qui est de l'ordre de 1 à 2% par jour (e.g. ainsi, un réservoir d'hydrogène liquide non utilisé pendant plus de deux mois sera vide sans avoir été consommé!).

Pour éviter les pertes thermiques par convection, le réservoir a une double paroi, avec entre les deux parois un espace contenant des super isolants ou de l'air liquide (l'un des meilleurs pouvoirs isolants). Les réservoirs sont en acier ou en matériaux composites pour réduire leur masse. La densité de l'hydrogène à l'état liquide à une température de 20 K et une pression de 1 bar est de $71,1\text{ kg/m}^3$ (i.e. 1 kg d'hydrogène occupe un volume de 13 L), ce qui est bien supérieure à celle de l'hydrogène gazeux sous pression.

Les avantages de ce mode de stockage de l'hydrogène sont : (i) le réservoir nécessite moins de place qu'un réservoir sous pression ; (ii) le remplissage est une technologie maîtrisée avec des stations services spécialisées existantes (e.g. développées avec l'aide de l'industrie spatiale qui est la principale utilisatrice d'hydrogène liquide). Les problèmes de la conservation de l'hydrogène liquide sont : (i) la nécessité d'utiliser des cryostats à forte isolation thermique, (ii) le phénomène de *boil-off* (évaporation par échauffement).

Notons enfin, que si la capacité volumique est 2 à 3 fois supérieure à celle de l'hydrogène gazeux, le volume total du réservoir (du fait des couches isolantes) sera presque similaire à celui d'un réservoir sous pression contenant la même quantité d'hydrogène.

I.1.3. Le stockage solide

L'hydrogène peut être stocké dans les hydrures métalliques, technique qui est déjà connue et utilisée. En effet, l'hydrogène peut réagir de manière réversible avec certains métaux et alliages. L'hydrogène réagit avec différents types de poudres métalliques ce qui crée un stockage solide à basse pression. Les hydrures métalliques ont une densité énergétique proche de celle de l'essence. Le stockage dans les hydrures fait appel à un réservoir rempli de certains métaux (V, Pd, Mg ...) ou de composés intermétalliques (AB_n avec en général A correspondant à des terres rares (La...), des alcalino-terreux (Mg...) ou des métaux de transition (Ti, Zr...) et B des métaux de transition (Fe, Ni, Cu...)) qui peuvent stocker des atomes d'hydrogène dans leurs réseaux métalliques et créer des liaisons chimiques. Il existe deux classes d'hydrures : les hydrures haute et basse température. La pression de dissociation est fonction de la température: pour des températures comprises entre 0 et 100°C, les pressions se situent entre 2 et 10 bars, mais elles atteignent 30 à 50 bars pour des températures plus élevées. La désorption a lieu à basse pression. L'hydrogène absorbé doit être le plus pur possible pour ne pas détériorer les propriétés absorbantes du matériau. Les densités énergétiques sont faibles pour les hydrures basse température (1,5MJ/kg), elles augmentent pour les hydrures haute température (4 MJ/kg).

Le pouvoir de stockage dans le cas des hydrures métalliques est souvent tel que la quantité d'hydrogène présente dans 1cm³ d'un hydrure peut dépasser celle présente dans 1cm³ d'hydrogène liquide. Le poids d'hydrogène adsorbé, exprimé en pourcentage du poids de l'alliage métallique ou métal adsorbant demeure inférieur à 7,6% (cas limite du magnésium pur). L'intérêt d'utiliser les hydrures métalliques pour stocker l'hydrogène est de minimiser le risque associé au stockage d'importantes quantités d'hydrogène. Cette méthode a comme autres avantages le fait que les pressions mises en jeu, à température ambiante, sont faibles et que l'hydrogène obtenu est très pur. Comme toutes les méthodes,

elle présente aussi quelques inconvénients: la densité énergétique est encore limitée (140 kg/m³), la cinétique de remplissage est lente à basse température, le coût est élevé pour certains métaux (V, Zr, terres rares). Le Tableau I.1 ci-dessous présente une comparaison des conditions d'hydruration de différents composés métalliques.

Tableau I.1 – Comparaison des conditions d'hydruration de différents composés métalliques [2].

Type	Alliages	Hydrure	Structure	Masse %	P, T
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	<i>P6/mmm</i>	1.37	2 bar, 298K
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	<i>Fd3m</i>	3.01	10 ⁻⁸ bar, 323K
AB	FeTi	FeTiH ₂	<i>Pm3m</i>	1.89	5 bar, 303K
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	<i>P6222</i>	3.59	1 bar, 555K
Body-centred cubic	TiV ₂	TiV ₂ H ₄	BCC	2.6	10 bar, 313K

I.2. Le système métal-hydrogène

On peut classer les éléments du tableau périodique quant à la stabilité de leurs hydrures (voir Fig. I.2) :

- les éléments dits de type A, symbolisés en rouge, forment des hydrures très stables à température et pression ambiantes, et il faudrait une pression extrêmement faible et/ou une température élevée pour les désorber. Parmi les éléments de type A, on compte : les terres rares, les actinides, Sc, Y, Ti, Nb, Ta, Zr, Hf et dans une moindre mesure Mg.

- les éléments dits de type B (en bleu) n'absorbent pas l'hydrogène à température et pression ambiantes. Pour qu'ils absorbent, il faut appliquer des pressions énormes. Des éléments de type B sont entre autres: Mn, Fe, Co, Ni, Cr.

- le vanadium présente des propriétés particulières, puisqu'il absorbe dès les très basses pressions un atome d'hydrogène par atome de métal, et en absorbe un deuxième à des pressions proches de la pression atmosphérique. Le palladium absorbe également dans des conditions proches de l'ambiante.

On observe que des composés constitués d'un mélange d'éléments de types A et B ont des propriétés intermédiaires et peuvent, s'ils sont choisis judicieusement, absorber et désorber dans des conditions proches des conditions ambiantes. C'est le cas par exemple du LaNi₅.

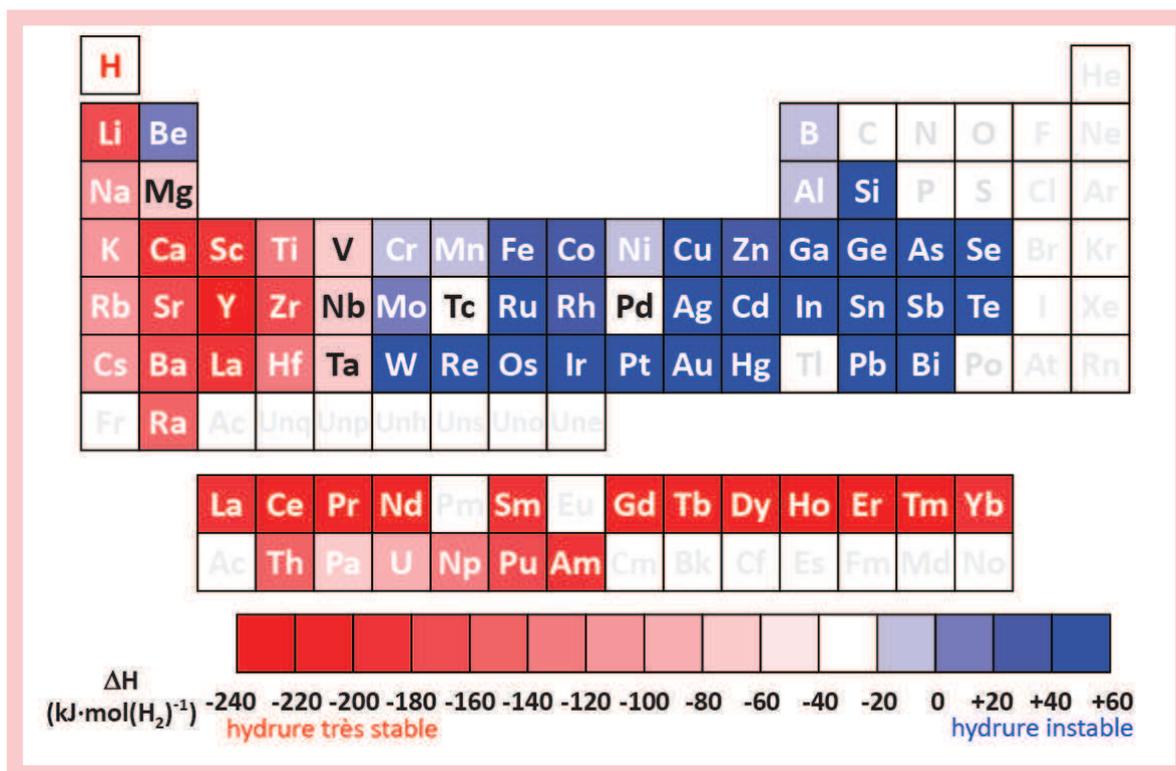


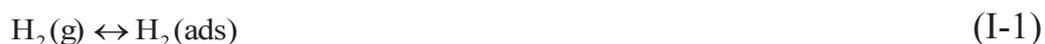
Fig. I.2 – Stabilité des hydrides d'éléments purs. Plus l'enthalpie de formation de l'hydrure est négative, plus l'hydrure est stable [3].

I.3. Les propriétés thermodynamiques des systèmes intermétalliques Métal-Hydrogène

I.3.1. Synthèse des hydrides

Le processus d'hydruration en réaction solide-gaz peut être décrit par quatre étapes réversibles :

(a) L'adsorption des molécules d'hydrogène gazeux à la surface du composé:



(b) La dissociation de l'hydrogène adsorbé donne deux atomes adsorbés:



(c) L'absorption des atomes d'hydrogène dans le composé :



(d) La diffusion de l'hydrogène dans le composé. La formation de l'hydruure est un processus exothermique dont la réaction globale est la suivante :



où ΔQ représente la chaleur dégagée lors de l'absorption d'hydrogène.

Lors de cette absorption, une augmentation du volume de maille ($\Delta V/V$) de 15 à 30 % suivant l'hydruure est observée. Cette forte expansion provoque la pulvérisation du composé massif jusqu'à une granulométrie de l'ordre du micromètre après quelques cycles d'absorption/désorption. Ce phénomène est appelé décrépitation.

La taille des grains d'alliages diminue en fonction du nombre de cycles puis se stabilise. En réaction solide-gaz ce phénomène de décrépitation permet d'augmenter la surface active ce qui augmente la vitesse d'absorption d'hydrogène.

I.3.2. Courbes isothermes PCT

I.3.2.1. Comportement idéal

Les propriétés thermodynamiques des hydruures sont généralement obtenues en mesurant la pression d'hydrogène en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée à une température donnée. Une courbe pression-composition (ou isotherme) est alors obtenue à une température donnée (Fig. I.3).

La courbe isotherme peut être décrite en trois parties :

a) Formation de la solution solide α

Pour de faibles concentrations d'hydrogène, les atomes s'insèrent dans le réseau métallique. Une solution solide appelée phase α est alors formée selon la réaction suivante :



La pression d'hydrogène est alors fortement dépendante de la concentration. D'après la loi de Gibbs, la variance V du système est donnée par :

$$v = c + n - \varphi \quad (I-6)$$

avec :

- c le nombre de constituants indépendants, c'est-à-dire la différence entre le nombre de constituants et le nombre d'équations chimiques qui les lient ;
- n le nombre de facteurs (variables intensives) dont dépend l'équilibre, ici $n = 2$ (pression et température) ;
- φ le nombre de phases.

Dans cette partie de la courbe, deux constituants coexistent (l'hydrogène et le composé intermétallique), aucune constante d'équilibre ne lie les phases, et deux phases sont en présence (gaz et solide). La variance du système est donc égale à deux. A température constante, la pression varie avec la concentration d'hydrogène.

b) Formation de la phase hydrure β

Lorsque la limite de solubilité de l'hydrogène dans le métal est atteinte (x), tout nouvel apport d'hydrogène sert à la formation de la phase hydrure β . La phase α disparaît au profit de la phase β selon la réaction :



Dans cette partie de la courbe, les deux phases α et β coexistent. Dans ce cas, trois espèces chimiques reliées par une équation ($c = 2$) ainsi que trois phases sont en présence ($\varphi = 3$).

La variance du système étant égale à un, à température constante la réaction ne peut se produire qu'à une pression donnée. Cette pression, dite pression de plateau, reste inchangée tant que la réaction n'est pas complète d'où l'apparition d'un plateau.

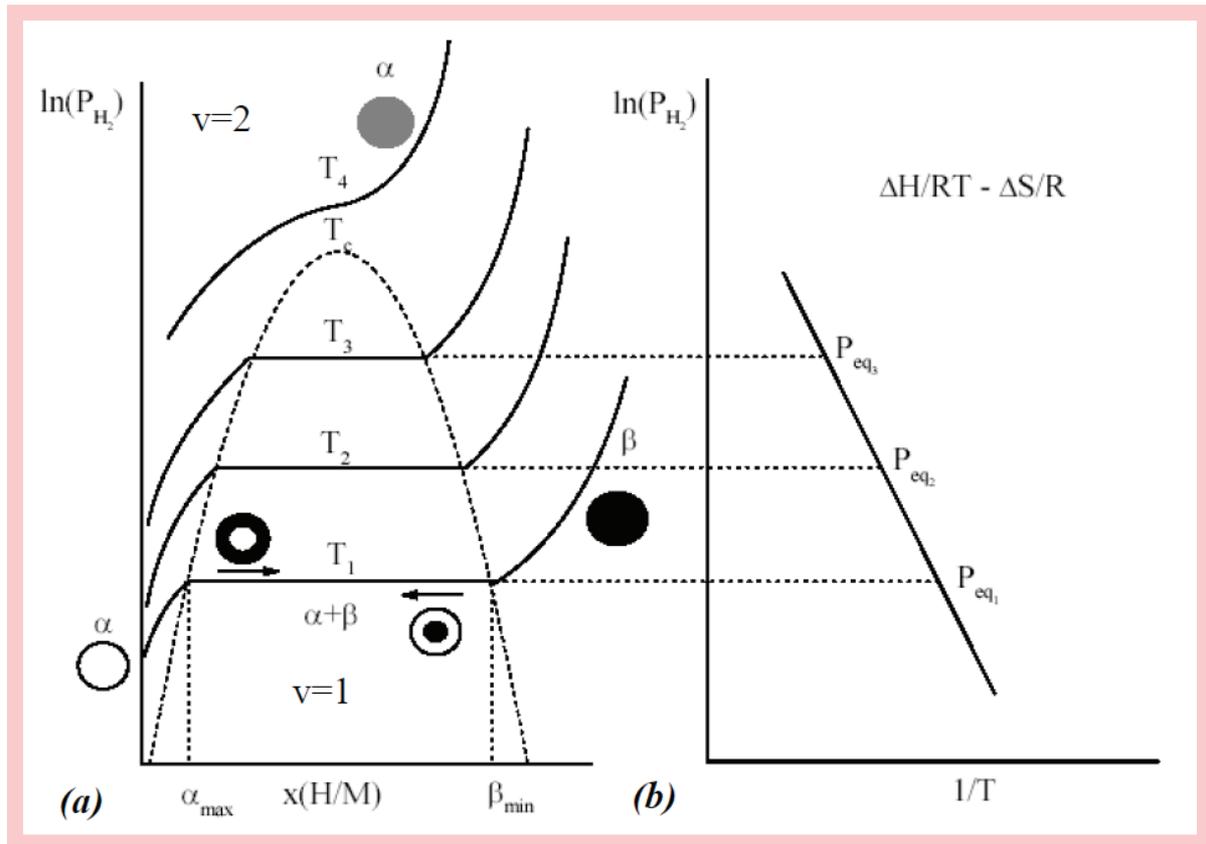


Fig. I.3 – (a) Courbes Pression-Composition-Température pour des températures croissantes ($T_1 < T_2 < T_3 < T_c < T_4$). T_c représente la température critique au-delà de laquelle le domaine de non-miscibilité n'existe plus. (b) Représentation de la décroissance du logarithme de la pression d'hydrogène en fonction de l'inverse de la température relative à la loi de Van't Hoff.

c) Dissolution de l'hydrogène dans la phase β

Lorsque la phase α a été totalement convertie en phase β , celle-ci continue de s'enrichir en hydrogène quand la pression augmente. La variance du système étant de nouveau égale à deux ($c = 1 + 2 - 1 = 2$), la pression varie avec la concentration d'hydrogène.

La Fig. I-3 (a) montre l'évolution de la pression d'équilibre de l'hydrure en fonction de la température. On constate qu'elle augmente avec la température, alors que la largeur du plateau diminue jusqu'à une température critique T_c . Au-delà de cette température T_c , le domaine de non-miscibilité n'existe plus et une solution solide continue d'hydrogène est observée pour le composé intermétallique.

D'après la loi de Van't Hoff, la pression de plateau est reliée à la température par :

$$\ln(P_{H_2}) = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (I-8)$$

où ΔH et ΔS représentent les changements d'enthalpie et d'entropie lors de la transformation α/β . En considérant que ΔH et ΔS sont constants dans la gamme de température étudiée, il est possible de déterminer leur valeur par la mesure des isothermes à différentes températures.

I.3.2.2. Comportement réel

Les courbes isothermes décrites précédemment sont idéales. En fait, la majorité des composés intermétalliques qui forment des hydrures présentent des courbes isothermes dont le plateau est incliné et un décalage entre les courbes d'absorption et de désorption est observé (phénomène d'hystérésis).

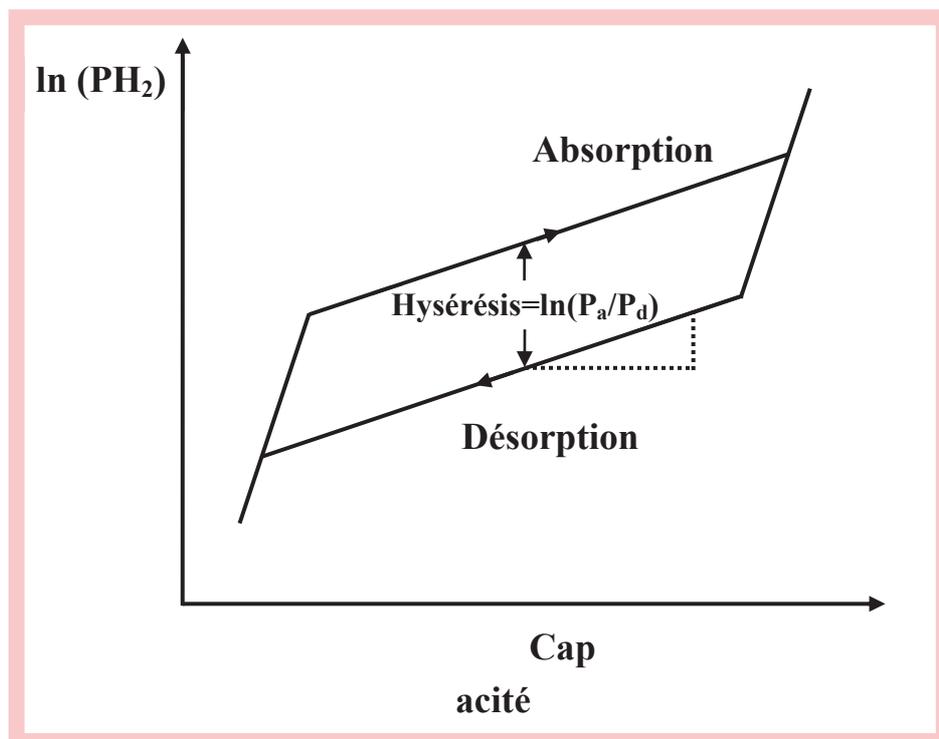


Fig. I.4 – Représentation schématisée des courbes isothermes d'absorption et de désorption présentant une hystérésis et une inclinaison de plateau.

La Fig. I.4 montre une courbe isotherme schématisant un comportement réel. L'inclinaison du plateau est en général expliquée par une inhomogénéité de composition du composé intermétallique. En effet, le plateau d'un composé non recuit est généralement plus incliné que celui du même composé après recuit [5]. Le phénomène d'hystérésis se manifeste par la non superposition des courbes isothermes d'absorption et de désorption. L'hystérésis est expliquée par les contraintes générées lors de l'insertion et la désinsertion de l'hydrogène [6]. La pression d'équilibre de désorption (P_d) est inférieure à la pression d'équilibre d'absorption (P_a). Cela est généralement attribué à l'excès d'énergie nécessaire pour accommoder les contraintes associées à l'expansion de volume lors de la formation de l'hydrure [7, 8]. L'hystérésis peut être exprimée par la différence d'énergie libre ΔG :

$$\Delta G_{H_2}(\text{hyst}) = RT \ln(P_a/P_d) \quad (\text{I-9})$$

I.4. Le système binaire Mg-Ni

I.4.1. Le magnésium

Le magnésium est l'élément chimique numéro 12, sa masse atomique est de 24.31 g.mol⁻¹. Son point de fusion est à 650°C et sa pression de vapeur saturante est à 1105°C sous 1 atm.

Du fait de leur grande capacité d'absorption de l'hydrogène (jusqu'à 7,6 wt. %), le magnésium et les alliages à base de magnésium sont considérés comme de bons candidats pour des applications de stockage de l'hydrogène, d'autant plus que le magnésium est un élément abondant et relativement bon marché. Cependant, les hydrures de composés à base de magnésium présentent des problèmes pratiques, puisque le magnésium ne réagit pas avec l'hydrogène à température ambiante, et la réaction d'hydrogénation est lente (plusieurs heures) à plus haute température. De plus, les grandeurs thermodynamiques d'hydrogénation du magnésium impliquent que la température d'équilibre est d'environ 280 °C pour une pression de plateau de 1 bar.

I.4.2. Le nickel

Le nickel est l'élément chimique numéro 28, sa masse atomique est de $58.70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Son point de fusion est à 1453°C . Le nickel est un métal de transition, il cristallise sous deux structures cristallographiques :

- une structure cubique à faces centrées stable jusqu'à la température de fusion $T_F = 1450^\circ\text{C}$. Cette phase, de paramètre de maille $a_{\text{Ni}} = 0.352 \text{ nm}$ et de groupe d'espace $Fm\text{-}3m$, est ferromagnétique à température ambiante et devient paramagnétique au-dessus de la température de Curie $T_c = 368^\circ\text{C}$.

- une phase de structure hexagonale compacte (hcp) de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Cette phase qui n'existe pas dans la nature apparaît à une température qui varie entre 220 et 440°C selon la vitesse de chauffage. Les paramètres de maille de cette phase sont : $a = 0.2622 \text{ nm}$ et $c = 0.4321 \text{ nm}$. Le rapport c/a du Ni hcp est égal à 1.729 , il est 6% plus élevé que la valeur idéale de 1.633 d'une structure hexagonale compacte.

I.4.3. Le diagramme de phases Mg-Ni

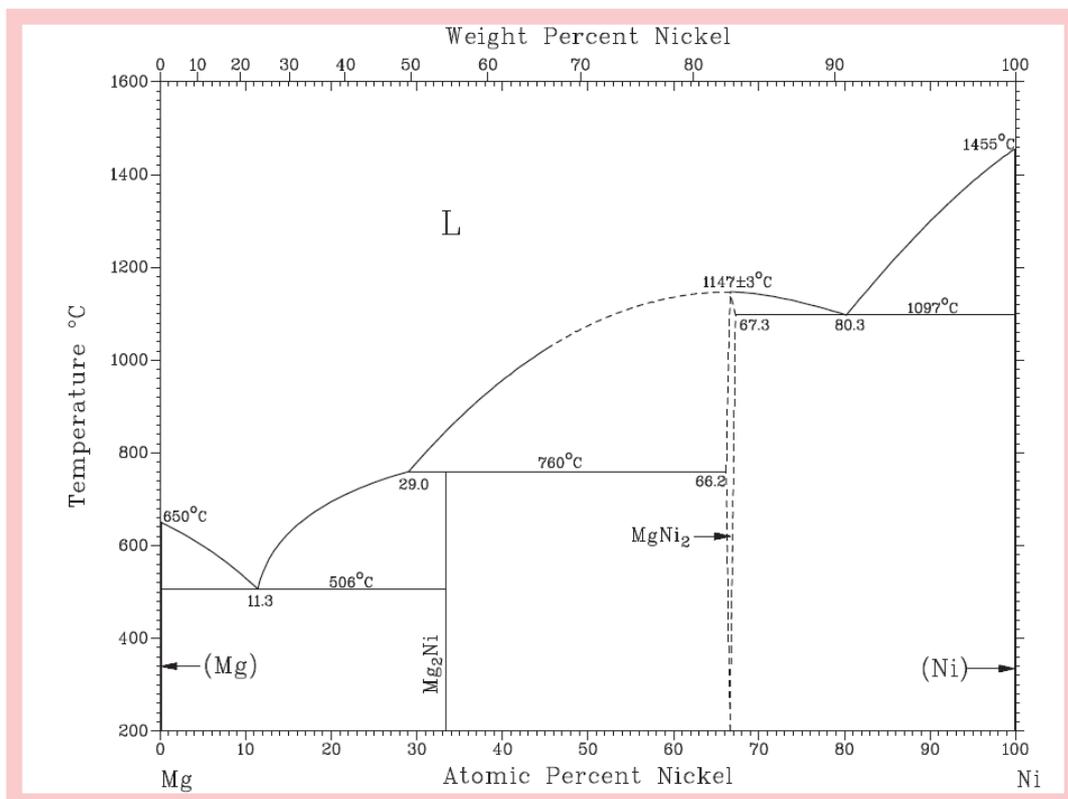
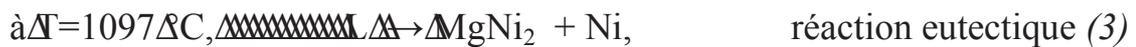


Fig. I.5 – Diagramme de phase du système binaire Mg-Ni [10].

La Fig. I.5 montre le diagramme de phases Mg-Ni. Seulement deux composés se forment dans le système binaire Mg-Ni, le premier Mg₂Ni est obtenu à partir d'une réaction péritectique, et le deuxième est un composé congruent MgNi₂. Les principales réactions (eutectique et péritectique) sont décrites ci-dessous :



I.5. Propriétés structurales

Les propriétés structurales des composés du système binaire Mg-Ni sont regroupées dans le Tableau I.2. Les deux composés formés Mg₂Ni et MgNi₂ cristallisent sous la forme hexagonale mais dans des groupes d'espace différents : *P6₂22* et *P6₃/mmc* respectivement.

Tableau I.2 – Paramètres de maille et groupe d'espace des phases du système binaire Mg-Ni [11]

Phase	Mg	Mg ₂ Ni	MgNi ₂	Ni
Groupe d'espace	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₂22</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>Fm-3m</i>
	hexagonal	hexagonal	hexagonal	cubique
Paramètre de maille (Å)	<i>a</i> =3.2094 <i>c</i> =5.2105	<i>a</i> =5.208 <i>c</i> =13.243	<i>a</i> =4.815 <i>c</i> =15.80	<i>a</i> =3.5238

I.6. Propriétés d'hydrogénation

Reilly et al. [12] ont montré en 1968 que le composé intermétallique Mg₂Ni pouvait former un hydrure Mg₂NiH₄. Cet intermétallique peut donc stocker 3.6 % en masse d'hydrogène. La réversibilité de la réaction se fait à plus basse température (environ 280 °C) que pour l'hydrure MgH₂ (T>350 °C). Par conséquent, ce composé est intéressant pour le stockage de l'hydrogène. La structure de l'hydrure Mg₂NiH₄ a été étudiée [13]. Il apparaît vers 230 °C une

transition entre la phase monoclinique (basse température) et la phase cubique (haute température).

Le Tableau I.3 regroupe les propriétés d'hydrogénation des composés du système binaire Mg-Ni. Des deux composés intermétalliques du système Mg-Ni, le composé $MgNi_2$ ne réagit pas avec l'hydrogène, pour des pressions supérieures à 3.0 MPa et à des températures supérieures à 350 °C. Par contre le composé Mg_2Ni réagit rapidement avec l'hydrogène à 2.1 MPa et à 325 °C [12].

Tableau I.3 – Propriétés d'hydrogénation des composés du système binaire Mg-Ni [14].

Composés	Capacité (H/u.f.) (P_{H_2} (MPa), T (°C))	H/M
Mg	2	2
Mg_2Ni	4 (1.0, 200)	1.33
$MgNi_2$	-	-
Ni	0.8 ($6-10 \times 10^2$, 250)	0.8

I.7 Les accumulateurs Nickel Métal-Hydrure (Ni-MH)

I.7.1 Généralités

Les hydrures métalliques peuvent être utilisés comme électrodes négatives dans des batteries Ni-MH. Ces batteries sont communément appelées piles rechargeables. Bien que moins puissantes que les batteries Li-ion [20, 21], ces accumulateurs peuvent prendre des allures classiques (AA, LR6,...). La Fig. I.6 montre 4 piles de format AA d'une capacité de 2500 mAh.



Fig. I.6 – Accumulateurs Ni-MH de format AA.

Un accumulateur est un système électrochimique réversible qui permet de produire et stocker de l'énergie électrique à partir de deux réactions électrochimiques réalisées sur deux électrodes plongées dans une solution appelée électrolyte. Les réactions chimiques mises en jeu sont des réactions d'oxydation et de réduction.

Un accumulateur NiMH (Fig. I.7) est composé d'une électrode positive à base d'hydroxyde de nickel et d'une électrode négative constituée d'un composé intermétallique hydrurable. Ces deux électrodes sont isolées électriquement l'une de l'autre par un séparateur afin d'éviter la mise en court circuit du système. L'électrolyte utilisé est de la potasse concentrée (KOH 6M) [22, 23].

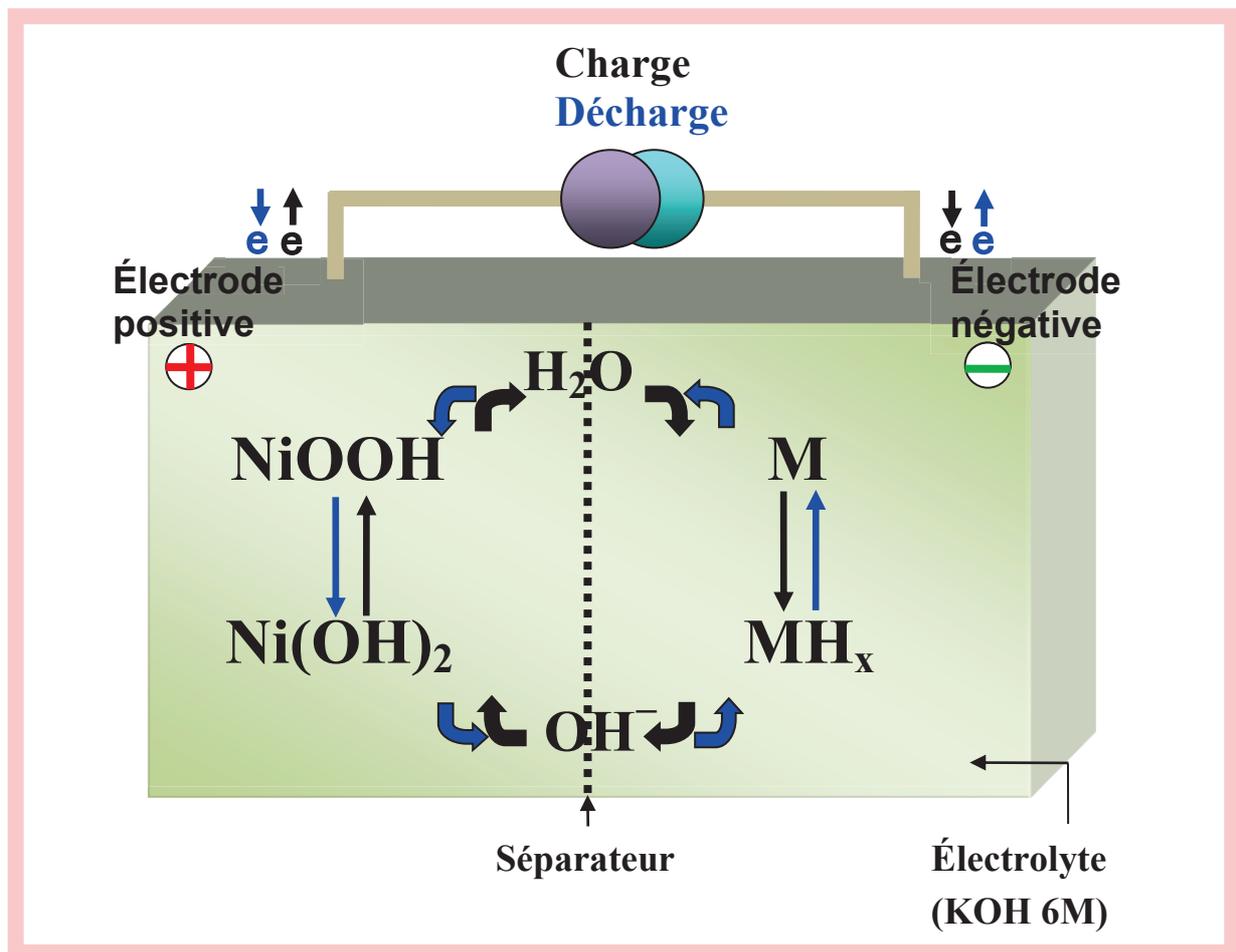


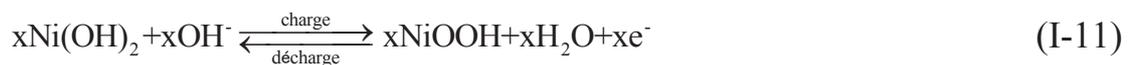
Fig. I.7 – Représentation schématique d'une batterie Ni-MH.

L'électrolyte KOH et l'électrode positive $NiOOH/Ni(OH)_2$ sont deux constituants identiques dans la conception des accumulateurs NiCd et NiMH. Par ailleurs, le potentiel d'équilibre du couple hydrure métallique/composé intermétallique qui est d'environ $-0,8$ V à $pH = 14$ par rapport à l'électrode

normale à hydrogène (ENH), est proche de celui du couple Cd/Cd(OH)₂ (E° = – 0,809 V à pH = 14 Vs ENH). Ces similitudes ont donc facilité le remplacement du Cd par un composé intermétallique comme matière active de l'électrode négative. De plus, si la pression de dissociation de l'hydrure est inférieure à 1 atm, ces électrodes ne s'autodéchargent pas dans l'électrolyte car :

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,828 \text{ V vs ENH} < E^\circ(\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}) \approx E^\circ(\text{M}/\text{MH}_x) \quad (\text{I-10})$$

Le potentiel d'équilibre du couple NiOOH/Ni(OH)₂ étant de + 0,49 V Vs ENH, le potentiel théorique de l'accumulateur est donc de 1,3 V. Les principales réactions électrochimiques qui ont lieu entre les deux électrodes à la charge et à la décharge peuvent être écrites par :



Pendant la charge, on assiste à l'électrode positive à l'oxydation de l'espèce Ni(OH)₂ (le nickel passe d'un degré d'oxydation +II à un degré d'oxydation +III) et à l'électrode négative à la réduction de l'eau. C'est la réduction de l'eau qui produit l'hydrogène qui est ensuite absorbé par le composé intermétallique. Par ailleurs, l'absorption de cet atome correspond au stockage d'un électron dans l'électrode négative.

Pendant la décharge, les réactions inverses se produisent. On assiste donc à l'électrode positive à la réduction de l'ion Ni (passage d'un état trivalent à un état divalent) et à l'électrode négative à l'oxydation de l'eau. C'est à ce moment que l'accumulateur fournit l'énergie stockée: l'hydrogène fixé dans le composé intermétallique diffuse vers l'interface métal-électrolyte et un électron est libéré de la recombinaison de cet atome d'hydrogène avec un ion OH⁻:



La charge et la décharge de l'électrode négative se font donc par absorption et désorption de l'hydrogène. Selon l'état de charge de l'électrode négative, les réactions d'hydrogénation qui ont lieu dans le composé intermétallique peuvent être décrites par :

- L'absorption de l'hydrogène en solution solide (α)*



- L'absorption de l'hydrogène qui entraîne la transformation de phase, solution solide (α_{max})* \rightarrow phase hydrure β_{min} *



Le potentiel électrochimique d'équilibre de ces réactions se déduit de la relation de Nernst à pH = 14 et T = 25°C :

$$E(\text{V}) = -0,828 - 0,0296 \log P_{\text{H}_2} (\text{bar}) \text{ vs ENH} \quad (\text{I-16})$$

Cette expression indique que le potentiel rédox de l'électrode négative dépend de la pression en hydrogène. Si la pression d'équilibre est de 1 atm, le potentiel d'équilibre de l'électrode négative est alors le même que celui de l'électrode à hydrogène en milieu basique 1M soit $E^\circ = -0,828 \text{ V}$. Ce potentiel diminue de 30 mV par décade de pression et dépend donc de l'état de charge.

Remarque: L'électrode positive NiOOH/Ni(OH)₂ que l'on appelle couramment «électrode de nickel» met en jeu le couple oxyhydroxyde/dihydroxyde de nickel. La réaction (I-11) est en fait une écriture simplifiée de la réaction d'oxydo-réduction de NiOOH. Des espèces intermédiaires insolubles interviennent pendant la réaction.

Pour limiter l'augmentation de pression à l'intérieur de la batterie et la décomposition de l'électrolyte, on favorise le phénomène dit de recombinaison d'oxygène. L'électrode de nickel a la capacité limitante; elle est chargée en premier et il commence à s'y dégager de l'oxygène selon la réaction :



L'oxygène produit est transporté vers l'électrode métal-hydrure où il va être réduit à l'interface métal-hydrure/électrolyte pour produire de l'eau :



I.7.2. Performances des accumulateurs

Quelques paramètres importants permettent de faire une comparaison des divers types de technologie d'accumulateurs. Ces critères sont :

- *la tension*, c'est-à-dire la différence de potentiel entre les réactions rédox qui ont lieu simultanément aux électrodes positive et négative.

- *la capacité* qui représente la quantité totale d'électricité mise en jeu dans la réaction électrochimique. La quantité d'électricité ΔQ débitée à courant d'intensité I fixé et constant pendant une durée déterminée Δt vaut:

$$\Delta Q(C) = \Delta I(A) \times \Delta t(h) \quad (I-19)$$

Elle s'exprime en ampère-heure ou coulomb (1 Ah = 3600 Coulomb). Généralement, cette quantité est rapportée à la masse de matière active (Ah/g).

- *la puissance massique*, en watt par kilogramme (W/kg) représente la puissance (énergie électrique fournie par unité de temps) que peut délivrer l'unité de masse d'un accumulateur :

$$P(W/kg) = \frac{U(V) \times I(A)}{m(kg)} \quad (I-20)$$

- *l'énergie électrique* W fournie pendant une même durée de temps vaut:

$$W(J) = U(V) \times \Delta Q(Ah) \quad (I-21)$$

L'énergie s'exprime en joule (J) mais on peut également utiliser le watt heure (Wh) qui est l'énergie fournie par un moteur de puissance égale à 1 watt pendant la durée d'une heure soit $1 \text{ Wh} = 1 \text{ W} \times 3600 \text{ s} = 3600 \text{ J}$. L'énergie électrique peut aussi s'exprimer en Wh/kg (densité d'énergie massique) ou en Wh/l (densité d'énergie volumique).

- *la durée de vie* en cyclage désigne le nombre de cycles de charge/décharge pouvant être effectués avec une perte de densité d'énergie donnée (pour les applications portables, l'accumulateur doit restituer un niveau d'énergie supérieur à 80% de son énergie nominale [24]; ordre de grandeur souhaité ~1000 cycles).

- *Le taux d'autodécharge* représente l'aptitude de l'accumulateur à maintenir sa capacité spécifique lorsque la batterie n'est pas en fonctionnement.

I.8. Revue bibliographique sur les effets de substitution de Mg et Ni par d'autres éléments dans le cas de l'alliage Mg_2Ni (Annexe 1)

Il existe plusieurs méthodes pour améliorer les propriétés de stockage d'hydrogène de l'intermétallique Mg_2Ni : (a) addition de catalyseurs appropriés [25-26] ; (b) augmentation de la surface spécifique [27]; (c) substitution partielle des éléments [28-30] et (d) utilisation de nouvelles méthodes d'élaboration pour atteindre une échelle nanométrique telles que la mécanosynthèse [25] ou la méthode de réduction des polyols [31]. La mécanosynthèse est plus appropriée pour élaborer l'intermétallique Mg_2Ni par rapport à une méthode métallurgique conventionnelle telle que la fusion à cause de la faible miscibilité du magnésium avec la plupart des métaux de transition, de la haute pression de vapeur du magnésium et de la différence des points de fusion entre ce dernier et le nickel. L'alliage nanocristallin Mg_2Ni élaboré par mécanosynthèse a montré une augmentation substantielle des cinétiques d'absorption et de désorption, même à des températures relativement basses [32].

Yang et al. [33] ont trouvé que la substitution du nickel par du manganèse dans l'alliage Mg_2Ni abaissait la pression du plateau de décomposition. Kohno et Kanda [34] ont montré que la substitution du magnésium par du manganèse

est responsable de l'absorption de l'hydrogène à basse température. Gasiorowski et al. [29] ont mis en évidence que la substitution partielle du magnésium par du manganèse augmente les capacités de décharge à température ambiante. On remarque que certains auteurs ont substitué le nickel par Mn et que d'autres ont substitué le magnésium par Mn. Tsushio et Akiba [35] préconisent de substituer en premier le nickel et ensuite le magnésium pour élaborer un alliage quaternaire de Mg_2Ni . Cependant, peu d'études ont été consacrées à la substitution du Ni par Mn (avec différents pourcentages) dans le cas de l'alliage Mg_2Ni .

D'un point de vue théorique, Jurczyk et al. [36] ont calculé les énergies totales de l'alliage $Mg_{11/6}Mn_{1/6}Ni$ qui indiquent que la position interstitielle préférentielle de Mn est Mg(6i). Beaucoup de travaux ont été consacrés à la recherche des propriétés structurales et électroniques à haute température (HT)- Mg_2NiH_4 (cubique) [37, 38] et à basse température (LT)- Mg_2NiH_4 (monoclinique) [38-40]. Takahashi et al [41] ont étudié la structure électronique de l'hydrure de l'intermétallique Mg_2Ni contenant une variété d'éléments d'addition (V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn) par la méthode Cluster DV- $X\alpha$. Van Setten et al [42] ont étudié les effets des métaux de transition (Fe, Co, Cu) comme dopants de Mg_2NiH_4 par les premiers principes basés sur la DFT.

Par ailleurs, d'un point de vue expérimental, la substitution du magnésium par de l'aluminium dans l'alliage Mg_2Ni a été étudiée par plusieurs auteurs qui ont montré une amélioration des propriétés électrochimiques de ces alliages [43-46]. D'un point de vue théorique, les premiers calculs utilisant les premiers principes basés sur la DFT révèlent que la substitution partielle du magnésium par de l'aluminium aboutit à une déstabilisation de l'hydrure Mg_2NiH_4 avec pour conséquence une amélioration des propriétés de stockage d'hydrogène de l'alliage Mg_2Ni [47].

Les nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) sont d'excellents additifs pour améliorer les propriétés de stockage d'hydrogène des alliages Mg_2Ni . Pandey et al. [48] ont indiqué que l'addition des nanotubes de carbone dans l'alliage Mg_2Ni a un effet bénéfique notable sur les cinétiques de désorption et sur la capacité de stockage. Aminorroaya et al. [49] ont abouti à une conclusion similaire : les nanotubes de carbone améliorent les cinétiques d'hydruration/deshydruration et augmentent la capacité d'hydrogène de l'alliage Mg-6%Ni (wt).