

Université du Québec  
Institut National de la Recherche Scientifique  
Centre Énergie Matériaux et Télécommunications

## **ETUDE DE MATERIAUX HYDRURABLES PAR ÉMISSION ACOUSTIQUE – APPLICATION AUX BATTERIES NI-MH**

Par

Aurélien Etienne

Thèse présentée pour l'obtention  
du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.)  
en sciences de l'énergie et des matériaux

### **Jury d'évaluation**

Rapporteur	Jacques HUOT Professeur des Universités UQTR - Canada
Rapporteur	Thierry BROUSSE Professeur des Universités Polytech Nantes - France
Examineur	Daniel GUAY Professeur des universités INRS-EMT – Canada
Examineur	Pierre-Xavier THIVEL Maitre de conférences - HDR UJF-Grenoble - France
Directeur de recherche	Lionel ROUÉ Professeur des Universités INRS-EMT - Canada
Directeur de recherche	Hassane IDRISI Maitre de conférences – HDR INSA-Lyon –France
Invité	Patrick Bernard Research Group Manager SAFT - France

## Résumé

La décrépitation (fracturation) des matériaux actifs de batteries, associée à leur variation volumique lors des cycles de charge/décharge, a pour effet d'accélérer leur corrosion par l'électrolyte et/ou d'induire une perte de connectivité électronique au sein de l'électrode, ce qui réduit notablement leur durée de vie. C'est particulièrement le cas des hydrures métalliques utilisés dans les batteries Ni-MH. À ce jour, l'évaluation de leur fracturation se limite généralement à une observation post mortem des électrodes par microscopie ce qui ne permet pas une analyse détaillée du processus de décrépitation.

À ce titre, un de nos principaux objectifs dans le cadre de ce travail de recherche a été de développer une méthode d'analyse novatrice et performante basée sur l'émission acoustique (EA) afin d'étudier in situ la fracturation d'électrodes négatives pour batteries Ni-MH. Dans une première étape, nous avons analysé en détail les signaux acoustiques produits lors de la charge (hydruration) d'un alliage commercial  $\text{LaNi}_5$  et d'un alliage  $\text{MgNi}$  obtenu par broyage mécanique. Nous avons ainsi pu séparer les signaux générés par la fracturation des particules d'hydrures métalliques de ceux associés à la formation de bulles de  $\text{H}_2$ . Il a été montré que le mécanisme qui régit la décrépitation de l'alliage  $\text{MgNi}$  diffère notablement de celui de  $\text{LaNi}_5$ . La fissuration des particules de  $\text{MgNi}$  est principalement induite par l'accumulation de bulles dans les pores lors de la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH), alors que pour l'alliage  $\text{LaNi}_5$  elle résulte de son expansion volumique lors l'absorption de l'hydrogène. Il a également été démontré que la fissuration des particules a lieu principalement durant la première charge et que cinétique de charge et la taille initiale des particules ont un effet prononcé sur leur fissuration. Par la suite, un montage expérimental, constitué d'une cellule électrochimique associée à un équipement d'EA et à un capteur de force en compression et, a été mis point pour suivre in-situ, et de façon concomitante la fracturation et la force générée par l'expansion/contraction lors du cyclage des électrodes  $\text{MgNi}$  et  $\text{LaNi}_5$ . Nous avons ainsi pu confirmer que l'expansion/contraction volumique de l'alliage  $\text{MgNi}$  est plus progressive que celle de l'alliage commercial  $\text{LaNi}_5$ . La comparaison de l'activité acoustique enregistrée pour les alliages  $\text{MgNi}$ ,  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$  et  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$  a ensuite permis de mettre en évidence l'effet positif de la substitution d'une faible concentration

---

de Mg par le Ti et de l'addition d'Al sur la résistance à la décrépitation de l'alliage MgNi. L'analyse de la distribution de l'énergie des signaux d'EA a permis de montrer que la rupture des particules due à leur expansion volumique est plus énergétique que celle induite par l'action mécanique des bulles de H<sub>2</sub> dans les pores des agglomérats. De plus, la comparaison des distributions de l'énergie acoustique selon la composition de l'alliage semble indiquer que la taille des fissures est plus grande pour les électrodes Mg<sub>0,9</sub>Ti<sub>0,1</sub>Ni et Mg<sub>0,9</sub>Ti<sub>0,1</sub>NiAl<sub>0,05</sub>. Finalement, nous avons étudié en détail l'influence de l'addition de palladium dans l'alliage Mg<sub>0,9</sub>Ti<sub>0,1</sub>NiAl<sub>0,05</sub> sur son comportement électrochimique et sa résistance à la décrépitation. L'addition de palladium a un effet très bénéfique sur la tenue au cyclage de l'électrode. Ceci est dû à une amélioration de la résistance à l'oxydation de l'alliage par l'électrolyte et dans une moindre mesure à une amélioration de sa résistance à la décrépitation. L'électrode Mg<sub>0,9</sub>Ti<sub>0,1</sub>NiAl<sub>0,05</sub>Pd<sub>0,1</sub> présente également une déchargeabilité à haut régime plus élevée que l'électrode Mg<sub>0,9</sub>Ti<sub>0,1</sub>NiAl<sub>0,05</sub>. Ceci a été associé à une diminution de la stabilité thermodynamique de l'hydure, et une augmentation de la diffusivité de l'hydrogène dans l'alliage avec l'addition de Pd.

## **Abstract**

The pulverization (cracking) of active materials in batteries, induced by their volume change during charge/discharge cycles, accentuates their corrosion by the electrolyte and/or leads to a loss of electronic connectivity within the electrode, which notably reduces their cycle life. This particularly occurs for metallic hydrides used in Ni-MH batteries. To date, the evaluation of their cracking is generally limited to post mortem observations of the electrodes by microscopy, which does not allow for a detailed analysis of the decrepitation process.

In this respect, one of our main research objectives was to develop an innovative and efficient analysis method based on acoustic emission (AE) for in situ monitoring of the cracking of negative electrodes for Ni-MH batteries. As a first step, a detailed analysis of the acoustic signals generated during the charge (hydriding) of a commercial LaNi<sub>5</sub>-based alloy and a MgNi alloy obtained by mechanical alloying was performed. This allowed to separate the signals generated by the cracking of the metallic hydride particles from those induced by the formation of H<sub>2</sub> bubbles. We have shown that the mechanism which governs the pulverization of the MgNi alloy remarkably differs from that of the LaNi<sub>5</sub>-based alloy. The cracking of the MgNi particles is mainly caused by the accumulation of H<sub>2</sub> bubbles in the pores during the hydrogen evolution reaction, rather than their volume expansion that occurs during the hydrogen absorption reaction, as observed for the LaNi<sub>5</sub>-based alloy. In addition, we have shown that their cracking mainly occurs the first charge and that the charge rate and the initial size of the particles have a major effect on their cracking. In a second step, an experimental set-up made of an electrochemical cell linked to a compression force cell and an AE equipment was elaborated, in order to monitor concomitantly the cracking and the force generated by the expansion/contraction of the MgNi and LaNi<sub>5</sub> during cycling. We have thereby been able to confirm that the volume expansion/contraction of the MgNi alloy is more progressive than that of the LaNi<sub>5</sub> alloy. The AE-based comparative study of MgNi, Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NiAl<sub>5</sub> and Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NiAl<sub>0.05</sub> alloys then allowed demonstrating the positive effect of the partial Mg substitution by Ti and adding of Al on the alloy decrepitation resistance. The analysis of the energy distribution of the AE signals has shown that the particle rupture imputed to

---

the volume expansion proceeds through more energetic events than the cracking caused by the mechanical strain of H<sub>2</sub> bubbles in the pores of the agglomerates. In addition, the comparative study of the acoustic energy distribution with the alloy composition seems to indicate that the crack sizes are larger for the Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>Ni and Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NiAl<sub>0.05</sub> electrodes than for MgNi. As a final step, we have studied the impact of palladium addition in the Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NiAl<sub>0.05</sub> alloy on its electrochemical behaviour and cracking resistance. The adding of palladium significantly increases the electrode cycle life. This results from an improvement of the alloy resistance to oxidation by the electrolyte and, to a lesser extent, to an improvement of its decrepitation resistance. The Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NiAl<sub>0.05</sub>Pd<sub>0.1</sub> alloy also displays a better high-rate dischargeability, which was attributed to a decrease of the hydride thermodynamic stability and an increase of the hydrogen diffusivity with Pd addition.

## Remerciements

*J'aimerais tout d'abord remercier mes directeurs de thèse, Lionel Roué et Hassane Idrissi de m'avoir fait confiance en me proposant ce projet, d'avoir partagé leurs connaissances et expériences, ainsi que pour leurs conseils et leur soutien constant.*

*Je remercie le Conseil de recherches en science naturel et en génie du Canada et la Commission permanente de coopération franco-qubécoise pour avoir supporté ce projet.*

*Mes remerciements vont également à Sylvain Meille pour son aide et sa disponibilité dans l'élaboration du montage expérimental.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude envers l'ensemble des personnes de l'équipe CorrIS pour leur accueil et leur aide précieuse.*

*Merci à tous mes acolytes de labo, que ce soit à Lyon ou à Varennes, sans qui les journées ne seraient pas les mêmes.*

*À mes amis, Mehdi, Bélouch, Zinedine, Luchon, Guillaume, Zaza, et toute la troupe, qui ont embelli ma vie lyonnaise ces presque 10 dernières années. À Adrien, Thomas, Erwan avec qui chaque occasion de se retrouver est un immense plaisir. Merci à Alexa pour son soutien, son aide et tous les merveilleux moments partagés ensemble.*

*Je remercie de tout mon cœur ma mère, Éric, mon frère Alexis et mes grands-parents pour m'avoir permis d'accomplir mes études, d'avoir toujours été présents à mes côtés, pour leurs conseils et leurs encouragements.*

*J'ai une pensée émue pour mon père et Manu.*

## Introduction

La demande mondiale en énergie ne cesse de croître depuis la révolution industrielle. Elle est accompagnée, ces dernières décennies, par une généralisation de la mobilité dans la vie quotidienne. Ces deux considérations font aujourd'hui face à de nouveaux challenges visant à diminuer notre dépendance envers les énergies fossiles et nucléaires et à limiter notre production de gaz à effet de serre (GES). Ceci implique une transition énergétique vers la production d'énergie renouvelable qui est directement associée au développement de systèmes de stockage performants. En effet, les dispositifs de production d'électricité à partir d'énergie renouvelable, tels que l'éolien ou le solaire, ne peuvent pas générer d'électricité de manière continue ou à la demande, et doit donc être stocker pour être restituée lors des pics de consommation. Parallèlement, le développement de nouveaux moyens de transport n'utilisant peu ou pas d'énergie fossile est actuellement au centre des attentions. La problématique des véhicules hybrides et électriques est qu'ils requièrent des caractéristiques de stockage d'énergie très exigeantes en termes de densités d'énergie et de puissance, de coût de production, de non-toxicité et de sécurité. Par ailleurs, les appareils électroniques portables (ordinateur, téléphone,...) sont de plus en plus gourmands énergétiquement et nécessitent des systèmes de stockage toujours plus performants.

Les batteries, qui stockent l'énergie sous forme chimique, ont été progressivement développées depuis le XIXe siècle et jouent aujourd'hui un rôle clé pour répondre à la demande de stockage de l'électricité. Commercialisées au début des années 90, les batteries Ni-MH et Li-ion présentent des performances qui surpassent celles des technologies antérieures (batteries au plomb et Ni-Cd) et se sont rapidement imposées dans le domaine des applications mobiles. Les performances des batteries Li-ion sont les plus élevées mais cette technologie est moins sécuritaire et plus coûteuse. Malgré des caractéristiques énergétiques inférieures, les batteries Ni-MH restent un bon compromis entre performance, toxicité et coût.

Cette technologie n'a cependant pas atteint sa maturité et possède un potentiel d'amélioration important. L'électrode positive, constituée d'oxyde de nickel  $\text{Ni(OH)}_2$ , est

connue et a été optimisée depuis de nombreuses années. L'amélioration des batteries Ni-MH passe donc nécessairement par l'optimisation de l'électrode négative via le développement de nouveaux matériaux à haute capacité d'hydruration. Des alliages dérivés de  $\text{LaNi}_5$  sont actuellement utilisés comme matériau hydrurable dans les accumulateurs Ni-MH commercialisés. Ceux-ci présentent une capacité de décharge de l'ordre de 300 mAh/g et une bonne tenue en cyclage (> 500 cycles). Pour améliorer la capacité de stockage de l'électrode MH, les alliages à base de magnésium connaissent un intérêt croissant. Par exemple, l'alliage amorphe MgNi obtenu par broyage mécanique présente une capacité de 1<sup>ère</sup> décharge de l'ordre de 500 mAh/g. Cependant, sa faible durée de vie au cyclage, due à une oxydation irréversible par l'électrolyte (KOH 6M) formant une couche de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  à la surface du matériau, empêche son développement industriel. La dégradation du matériau est également fortement accentuée par sa décrépitation durant le cyclage. La décrépitation est attribuée a priori à l'expansion volumique de l'hydruure lors de l'absorption de l'hydrogène, conduisant à la formation de fissures qui entraînent une réduction de la taille des grains. Cela a pour conséquence une augmentation de la corrosion de l'électrode.

À ce jour, l'étude de la décrépitation se limite généralement à une observation post mortem des électrodes par microscopie, ce qui ne permet pas une analyse approfondie du processus de fracturation des hydrures métalliques. L'objectif de ce travail a donc été de développer une méthode expérimentale performante permettant d'étudier in-situ la décrépitation de nos électrodes dépendamment de leurs particularités chimiques, microstructurales et morphologiques et des conditions de charge/décharge. Pour ce faire, la technique d'émission acoustique (EA) a été couplée à des mesures électrochimiques. L'EA est une technique de contrôle non destructif qui permet de détecter l'énergie libérée par exemple par des déformations plastiques, par l'amorçage et la propagation de fissures, par fragilisation par hydrogène, le dégagement de bulles...

Dans le premier chapitre « Synthèse bibliographique », les différentes technologies de batteries et leurs domaines d'application seront tout d'abord présentés. Les caractéristiques des batteries Ni-MH seront ensuite exposées en détails. Les mécanismes rentrant en jeu lors de l'absorption/désorption de l'hydrogène, les propriétés



physico-chimiques des hydrures, les différents types de matériaux MH et les voies étudiées pour améliorer leurs performances seront développés dans la deuxième partie de ce chapitre. Enfin, la technique d'émission acoustique et ses applications seront présentées dans la troisième partie. La synthèse des matériaux étudiés, les techniques de caractérisation employées dans cette étude et la procédure expérimentale du suivi de l'émission acoustique au cours du cyclage d'électrodes MH seront détaillées dans le Chapitre 2. Le Chapitre 3 regroupera les articles publiés dans le cadre de cette étude. Dans le premier article, nous avons analysé en détail les signaux acoustiques produits lors de la charge (hydruration) d'un alliage commerciale à base de  $\text{LaNi}_5$  et d'un alliage  $\text{MgNi}$  obtenu par broyage mécanique. Nous avons ainsi pu séparer les signaux générés par la fracturation des particules d'hydrures métalliques de ceux associés à la formation de bulles de  $\text{H}_2$ , ce qui a permis d'établir les mécanismes qui régissent leur fracturation. Dans le second article, un montage expérimental, constitué d'une cellule électrochimique connectée à un capteur de force en compression et d'un équipement d'EA, a été mis point pour suivre in-situ la fracturation et la force générée par l'expansion/contraction lors du cyclage des électrodes  $\text{MgNi}$  et  $\text{LaNi}_5$ . Par la suite (article 3), l'étude comparée par EA des alliages  $\text{MgNi}$ ,  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$  et  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$  a permis de mettre en évidence l'influence de leur composition sur leur résistance à la pulvérisation. Finalement (article 4), nous avons étudié en détail l'influence de l'addition de palladium dans l'alliage  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$  sur son comportement électrochimique et sa résistance à la fracturation.

## Table des matières

<b>Résumé .....</b>	<b>2</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>4</b>
<b>Remerciements .....</b>	<b>6</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>13</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre I - Synthèse bibliographique .....</b>	<b>16</b>
1. Généralités sur les batteries et présentation de la batterie Ni-MH .....	17
1.1. Les différentes technologies de batteries .....	17
1.2. Domaines d'application .....	21
1.3. Batterie Ni-MH.....	26
2. Les hydrures métalliques .....	32
2.1. Formation des hydrures.....	32
2.2. Dégradation des électrodes MH .....	36
2.3. Critères nécessaires pour les batteries Ni-MH.....	38
2.4. Les différents types de matériaux MH.....	39
2.5. Optimisation des électrodes de type AB <sub>5</sub> .....	44
2.6. Optimisation des alliages à base de magnésium.....	48
2.7. Études de la décrépitation des électrodes MH.....	53
3. L'émission acoustique .....	55
3.1. Définition .....	55
3.2. Historique.....	55

---

3.3. Nature du signal d'émission acoustique.....	57
3.4. Systèmes d'EA .....	59
3.5. Paramètres d'acquisition de l'émission acoustique .....	60
3.6. Analyse des signaux d'émission acoustique.....	61
3.7. Sources d'émission acoustique.....	63
3.8. Études d'électrodes pour batteries par EA .....	65
4. Conclusion .....	67
Références .....	69
<b>Chapitre II - Procédure expérimentale .....</b>	<b>81</b>
1. Synthèse des matériaux.....	82
2. Techniques de caractérisation .....	85
2.1. Diffractométrie de rayon X (DRX).....	85
2.2. Microscope électronique à balayage (MEB) .....	86
2.3. Analyse Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	87
2.4. Mesures de dureté .....	89
2.5. Mesures électrochimiques .....	89
2.6. Montage expérimental couplant mesures électrochimiques et d'EA.....	93
2.7. Montage expérimental couplant mesures électrochimiques, d'EA et de force en compression .....	95
Références .....	97

---

<b>Chapitre III - Résultats expérimentaux (articles)</b> .....	<b>98</b>
1. Résumé des articles .....	102
1.1. Article 1: On the decrepitation mechanism of MgNi and LaNi <sub>5</sub> -Based electrodes studied by in situ acoustic emission .....	102
1.2. Article 2: In-situ investigation of the volume change and pulverization of hydride materials for Ni-MH batteries by concomitant generated force and acoustic emission measurements.....	104
1.3. Article 3: Effect of Ti and Al on the pulverization resistance of MgNi-based metal hydride electrodes evaluated by acoustic emission .....	106
1.4. Article 4: Influence of Pd addition on the electrochemical performance of Mg-Ni-Ti-Al-based metal hydride for Ni-MH batteries .....	109
Article #1 .....	113
Article #2 .....	120
Article #3 .....	127
Article #4 .....	137
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>147</b>

## Liste des figures

Figure 1 - Densité d'énergie et de puissance massique de différentes batteries rechargeables.....	20
Figure 2 - Vente mondiale d'accumulateurs selon l'application .....	21
Figure 3 - Construction des différentes batteries Ni-MH portables : A) cylindrique, B) prismatique et C) bouton.....	22
Figure 4 - Vente sur le marché européen des accumulateurs Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion selon l'application portable .....	23
Figure 5 - Schématisation d'une batterie Ni-MH .....	26
Figure 6 - Représentation de Bode de l'hydroxyde de nickel .....	27
Figure 7 - Répartition (a) des masses et (b) des coûts d'une batterie Ni-MH .....	31
Figure 8 – Isotherme pression-composition typique pour l'absorption/désorption de l'hydrogène dans les composés intermétalliques .....	33
Figure 9 - Les différentes étapes de la formation d'un hydrure: (a) adsorption de l'hydrogène à la surface, (B) formation d'une solution solide d'hydrogène (phase $\alpha$ ) et (c) formation d'une phase $\beta$ de l'hydrure .....	34
Figure 10 - Diagramme de Van't Hoff de différents hydrures .....	35
Figure 11 - Mesures simultanées des courbes PCT et des dimensions volumétriques d'une maille obtenues par DRX in situ d'une poudre MH de type AB <sub>5</sub> .....	37
Figure 12 - Fissuration d'une particule MH.....	37
Figure 13 - Schématisation de la décrépitation et corrosion des électrodes MH des batteries Ni-MH.....	38
Figure 14 - Structure cristalline des alliages (A) TiNi monoclinique ou martensitique et (B) TiNiH.....	40
Figure 15 - Environnement d'un atome A dans une phase de Laves d'un alliage AB <sub>2</sub> ....	41
Figure 16 - Structure cristalline des alliages AB <sub>5</sub> (CaCu <sub>5</sub> ) (A) avant et (B) après hydruration.....	42
Figure 17 - Approches évaluées pour améliorer la tenue au cyclage de l'alliage MgNi amorphe .....	48

---

Figure 18 - Chute de la capacité de décharge de l'électrode MgNi entre le 2 <sup>e</sup> et le 15 <sup>e</sup> cycle en fonction de la charge appliquée .....	52
Figure 19 - Principales applications de l'émission acoustique.....	57
Figure 20 - Schéma de l'acquisition de l'émission acoustique.....	59
Figure 21 - Capteur piézoélectrique d'émission acoustique.....	60
Figure 22 - Définition des paramètres d'un signal d'EA.....	61
Figure 23 - Dendrogramme déterminé par méthode PRA .....	63
Figure 24 - Sources d'EA lors de phénomènes de corrosion .....	65
Figure 25 - Collisions billes-particules lors du broyage mécanique.....	83
Figure 26 - Broyeur vibratoire Spex 8000M et creuset de broyage.....	85
Figure 27 - Diffraction des rayons X sur les plans cristallins.....	85
Figure 28 - Représentation de la cellule de mesure électrochimique .....	90
Figure 29 - Représentation de la cellule expérimentale couplant mesures électrochimiques et d'EA.....	93
Figure 30 - Représentation de l'électrode de travail.....	94
Figure 31 - Spectre de sensibilité du capteur EPA micro 80 .....	95
Figure 32 - Représentation de la cellule expérimentale couplant mesures électrochimiques, d'EA et de force .....	95
Figure 33 - Photos du montage expérimental couplant mesures électrochimiques, d'EA et de force.....	96

---

## **Liste des tableaux**

Tableau 1 - Caractéristiques de différentes technologies de batteries .....	17
Tableau 2 – Caractéristiques pratiques des technologies de batteries commercialisées les plus courantes.....	20
Tableau 3 -Caractéristiques visées des batteries pour la commercialisation massive de véhicules électriques .....	24
Tableau 4 - Caractéristiques de quelques batteries utilisées dans des VE .....	25
Tableau 5 - Les différentes familles d'hydrures métalliques .....	39
Tableau 6 - Propriétés électrochimiques d'alliages multistitués à base de Mg.....	51
Tableau 7 -Vitesses moyennes de propagation des ondes mécaniques dans l'aluminium	58
Tableau 8 - Paramètres d'acquisition de l'émission acoustique .....	95

---

# **Chapitre I**

## **Synthèse bibliographique**



## 1. Généralités sur les batteries et présentation de la batterie Ni-MH

Les batteries sont des dispositifs qui ont la capacité de transformer directement une énergie chimique en une énergie électrique, à travers une réaction d'oxydo-réduction. Dans le cas des piles (batteries primaires), la réaction chimique est irréversible et la décharge peut avoir lieu une seule et unique fois. Le terme d'accumulateur (batterie secondaire) est utilisé lorsque la réaction chimique est réversible, permettant au dispositif d'être chargé et déchargé plusieurs fois.

### 1.1. Les différentes technologies de batteries

Différentes technologies de batteries, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 1, ont été développées depuis le XIX siècle. Cette liste est bien évidemment non-exhaustive mais représente les technologies les plus courantes ou prometteuses.

*Tableau 1 - Caractéristiques de différentes technologies de batteries*

Type de batterie	Anode	Cathode	Réaction	f.é.m.	Cap. théor. (Ah/kg)	Énergie Spécif. théor. (Wh/kg)
Plomb	Pb	PbO <sub>2</sub>	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$	2,1	120	252
Ni-Cd	Cd	Oxyde de Ni	$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	1,35	181	244
Ni-MH	Métal hydrure	Oxyde de Ni	$MH + NiOOH \rightarrow M + Ni(OH)_2$	1,35	178	240
Li-ion	Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub>	Li <sub>1-x</sub> CoO <sub>2</sub>	$Li_xC_6 + Li_{1-x}CoO_2 \rightarrow LiCoO_2 + C_6$	4,1	100	410
Li-S	Li	Polysulfure	$Li_x + S \rightarrow SLi_x + Li_{1-x}$	1,7-2,5		500-600
Li-air	Li	O <sub>2</sub> de l'air	$2Li + O_2 \rightarrow Li_2O_2$	2,96	3840	11400

Les batteries au plomb ont été inventées par Gaston Planté en 1859. Elles ont été abondamment utilisées dès la fin du XIXe siècle, notamment grâce à la construction de cellules en forme de plaques, élaborées par Camille Alphonse Faure (1881), qui ont permis une production de masse.

Les batteries Nickel-Cadmium, bien que développées dès 1899 par Waldemar Jungner, ont été commercialisées seulement à partir de la deuxième moitié du XXe siècle. Lors de la décharge, l'électrode positive d'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) est réduite en hydroxyde de nickel (Ni(OH)<sub>2</sub>) et l'électrode négative de cadmium est oxydée en hydroxyde de cadmium (Cd(OH)<sub>2</sub>). Elles ont connu un fort développement dans les domaines où une source d'énergie portable est nécessaire. Cependant, du fait de la forte

toxicité du cadmium, elles ont progressivement été abandonnées et remplacées par les batteries Ni-MH.

Les batteries Ni-MH ont été inventées dans les années 70 et commercialisées à partir de 1989. Chaque cellule est composée de deux électrodes plongées dans un électrolyte d'hydroxyde de potassium concentré. L'électrode positive, identique à celle des batteries Ni-Cd, est composée du couple  $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ . L'électrode négative est un alliage hydrurable, absorbant l'hydrogène lors de la charge. Les batteries Ni-MH ont une densité d'énergie théorique (240 Wh/kg) et une tension nominale (1.35V), équivalentes aux batteries Ni-Cd.

Les batteries Li-ion, commercialisées pour la première fois par Sony en 1991, ont depuis connu d'importantes modifications qui font actuellement d'elles la technologie la plus performante. Dans la première génération, l'anode était constituée de graphite et la cathode d'oxyde de cobalt. Les électrolytes sont des solvants organiques, comme le carbonate d'éthylène (EC) et de diméthylène (DMC) dans lesquels sont dissous des sels de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ). Lors de la décharge, le lithium est inséré dans l'électrode négative et désinséré à l'électrode positive, et inversement lors de la charge. Ces batteries ont une densité d'énergie théorique (410 Wh/kg) et une tension nominale (4,1V) supérieures aux batteries Ni-MH. Différents matériaux de cathode ont été développés afin d'améliorer la densité d'énergie et la sécurité de la batterie Li-ion. De plus, le cobalt étant un métal particulièrement cher et toxique, il est couramment remplacé par le manganèse ( $\text{LiMnO}_2$ ), le nickel ( $\text{LiNiCoO}_2$ ), l'aluminium ( $\text{LiNiAlO}_2$ ) ou le phosphate de fer ( $\text{LiFePO}_4$ ).

Les batteries Lithium-Sulfure (Li-S) sont également une technologie intéressante en raison d'une densité d'énergie théorique (500-600 Wh/kg) plus élevée que les batteries Li-ion. Lors de la décharge d'une batterie Li-S, l'électrode de lithium est dissoute et du lithium inséré dans les polysulfures. Alors que les batteries Metal-Sulfure ont été développées dans les années 60, il n'existe toujours pas d'utilisation commerciale de cette technologie, car elle rencontre de gros problème de durée de vie. La perte de capacité est due à la formation de polysulfures dissous dans l'électrolyte qui se dépose sur l'anode sous forme de  $\text{Li}_2\text{S}_2$  ou  $\text{Li}_2\text{S}$ . Cette batterie s'autodécharge également

rapidement et la faible stabilité de l'électrolyte pose des problèmes de sécurité. Par ailleurs, alors que les batteries Li-S n'utilisent pas d'éléments toxiques, il existe un risque de dégagement de  $H_2S$ , très toxique, en cas d'infiltration d'eau. [ELE 12]

Les batteries Li-air sont une technologie particulièrement prometteuse. En effet, sa densité d'énergie théorique (11400Wh/kg) est bien supérieure aux autres types de batteries. Durant la décharge, l'anode de lithium métallique est dissoute dans l'électrolyte. Les ions  $Li^+$  diffusent jusqu'à une cathode poreuse (électrode à diffusion gazeuse) pour réagir avec l'oxygène de l'air et former un précipité de  $Li_2O_2$  dans les pores de l'électrode. Beaucoup de problèmes scientifiques et techniques doivent être résolus avant d'envisager l'utilisation pratique des batteries Li-air. Une chute drastique de la capacité d'énergie est observée lors du cyclage. La consommation progressive de l'électrode de lithium, par des réactions avec l'électrolyte, la déposition de dendrites de lithium ou des réactions irréversibles à la cathode réduisent rapidement ses performances. Une différence importante est également observée entre le potentiel de charge et de décharge, réduisant fortement le rendement énergétique de la batterie (65%). Enfin, des problèmes cinétiques à la cathode limitent la puissance de la batterie et un risque d'explosion existe en cas de contact du lithium solide avec l'air. Ainsi, si les compagnies les plus optimistes tablent sur le développement de prototypes de batteries Li-air dès 2013 et une commercialisation pour 2020, la plupart les considèrent comme un objectif de R&D sur le long-terme [ELE 12].

Les densités pratiques d'énergie et de puissance des technologies de batteries les plus courantes disponibles commercialement sont représentées sur la Figure 1 et leurs caractéristiques générales sont données dans le Tableau 2.

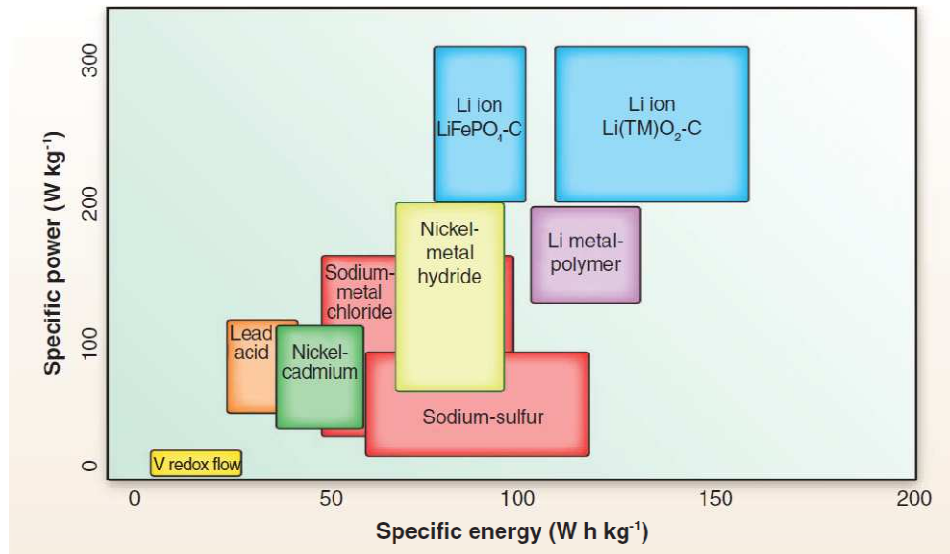


Figure 1 - Densité d'énergie et de puissance massique de différentes batteries rechargeables [DUN 11]

Tableau 2 – Caractéristiques pratiques des technologies de batteries commercialisées les plus courantes [ODR 10]

	Plomb	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion LFP	Li-ion LMO	Li-ion polymère
Tension nom. (V)	2,1	1,2	1,2	3,25	3,6	3,7
Énergie spécifique (Wh/kg)	30-40	45-60	60-75	120-140	150-190	150-190
Énergie volumique (Wh/L)	60-100	80-150	220-330	190-220	220-330	220-330
Puissance spécifique (W/kg) en pointe	180 700	150	250 1000	1000	450 1500	1000
Rendement	70-90%	80%	70%		90%	90%
Auto-décharge (/mois)	5%	20%	20%	5%	5%	5%
Température de fonct.	-20 à 60°C	-40 à 60°C	-20 à 60°C	-20 à 60°C	-20 à 60°C	0 à 60°C
Nombre de cycles	500-1200	2000	1500	>2000	1200	500-1000
Coûts (€/kWh)	50-150	250-400	300-700	700-1400	800-2000	1500-2000

Les batteries Li-ion présentent les énergies spécifiques les plus élevées (jusqu'à 190 Wh/kg) avec des tensions nominales supérieures à 3 V contre 1,2 V pour les batteries Ni-Cd et Ni-MH. Ces dernières rivalisent cependant avec les batteries Li-ion en termes de densité d'énergie volumique. Les batteries Ni-MH ont l'inconvénient de s'auto-décharger rapidement, mais sont très peu toxiques et ne posent pas de problème de sécurité majeur.

En revanche, l'utilisation des batteries Li-ion, avec cathodes à base d'oxydes de cobalt, imposent des contraintes de sécurité importantes liées à une faible stabilité thermique. Le coût des batteries Li-ion est par ailleurs plus élevé que les autres technologies.

## 1.2. Domaines d'application

### 1.2.1. Applications portables

Le marché des batteries rechargeables est actuellement en pleine croissance (Figure 2) du fait principalement du développement rapide du marché des appareils électroniques portables (téléphones mobiles, ordinateurs portables...).

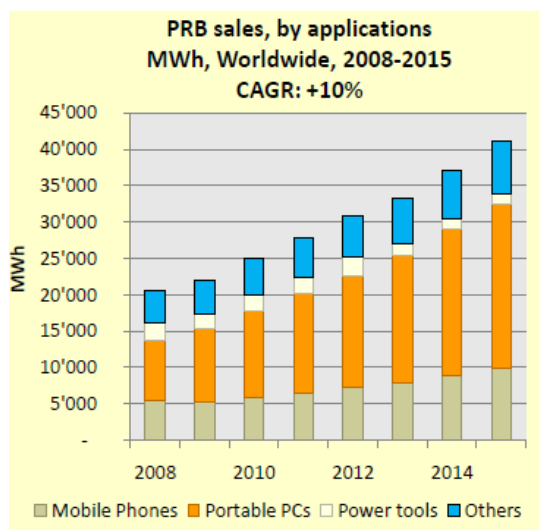


Figure 2 - Vente mondiale d'accumulateurs selon l'application [AVI 10]

Commercialisées au début des années 90, les batteries Ni-MH se sont dans un premier temps imposées, au détriment des batteries Ni-Cd, dans les applications qui demandent le plus d'énergie volumique (caméscopes, ordinateurs, téléphones, vélos...). Les accumulateurs Ni-MH commercialisés sont de format cylindrique, prismatique ou bouton (Figure 3).

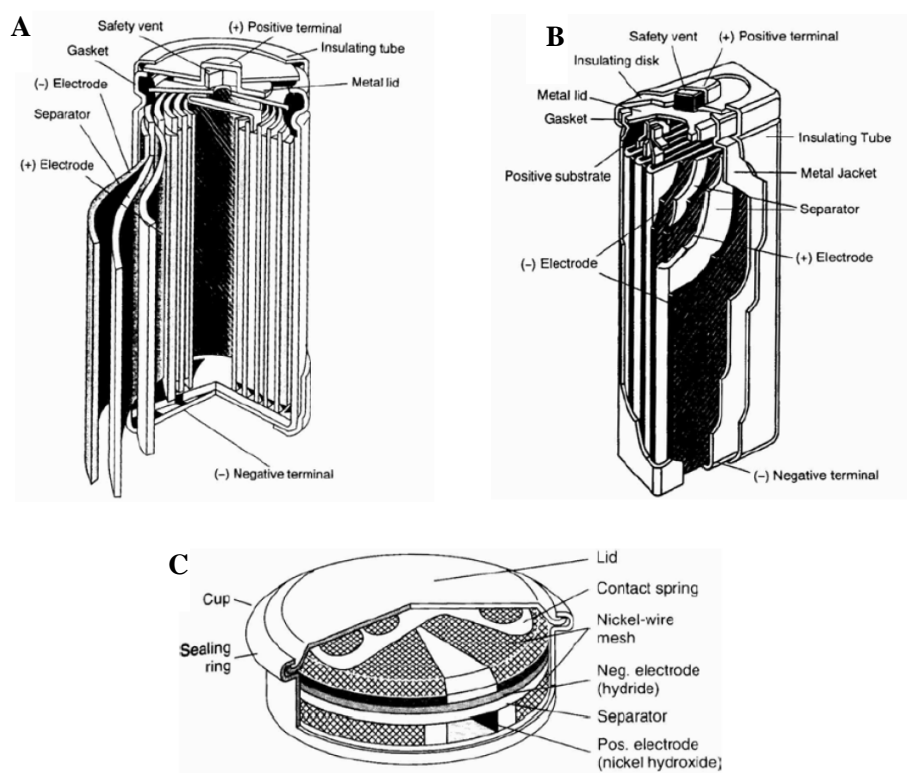


Figure 3 - Construction des différentes batteries Ni-MH portables : A) cylindrique, B) prismatique et C) bouton

Les batteries Ni-MH à haute puissance, utilisées pour les outils, ont fait leur apparition sur le marché en 1998. Les batteries Ni-Cd, malgré leur toxicité, reste cependant fortement utilisées pour cette application, en raison de ses bonnes propriétés en termes de puissance et d'usage à haute température, ainsi que des coûts limités [CAI 01].

Dès leur commercialisation en 1991, les batteries Li-ion se sont largement imposées dans les applications qui demandent une énergie massique importante et permettent un régime de fonctionnement assez lent (ordinateurs portables, téléphones mobiles). Elles sont disponibles dans de nombreux formats (cylindrique, parallélépipédique, bouton, oblong...) [CAI 01].

Aujourd'hui, les batteries Ni-MH et Li-ion reste en compétition pour les applications mobiles, bien que ces dernières s'imposent progressivement. On retrouve les

batteries Ni-MH principalement sur le marché des mono-cellules, alors que les batteries Li-ion monopolisent celui des téléphones et des ordinateurs portables (Fig. 4).

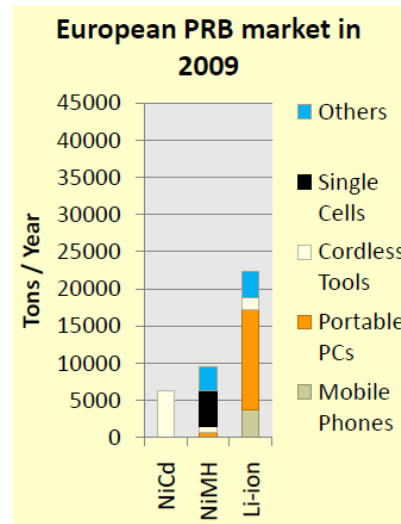


Figure 4 - Vente sur le marché européen des accumulateurs Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion selon l'application portable [AVI 10]

### 1.2.2. Applications stationnaires

Pour les applications stationnaires, les batteries au plomb ont longtemps été privilégiées, du fait de leur faible coût. Pour pallier à leur faible durée de vie, des accumulateurs dédiés aux applications stationnaires (batteries tubulaires avec réserve d'électrolyte, batteries VRLA) ont été élaborés. Leur tenue au cyclage reste cependant trop faible (~1500 cycles à 80% de capacité) pour de nombreux cas, comme les systèmes éoliens ou solaires. Dans ce contexte, les batteries à sels fondus se sont fortement développées ces dernières années, surtout au Japon sous l'impulsion des sociétés NGK Insulators et TEPCO, et représentent aujourd'hui le système de stockage d'énergie stationnaire sous forme électrochimique le plus utilisé [ODR 10]. Les accumulateurs Li-ion sont les plus considérés pour l'avenir, en raison de leur énergie spécifique élevée et leur bonne durée de vie. Le principal inconvénient résulte en la forte chaleur émise en fonctionnement, qui doit être dissipée au risque d'entraîner un emballement thermique. Pour cela, la résistance interne doit être minimisée en optimisant les électrodes et le design de la cellule selon l'application, et des systèmes de management thermique doivent être mise en place [MAN 11].

### 1.2.3. Véhicules hybrides et électriques

L'utilisation des batteries comme source d'énergie dans les transports nécessite des caractéristiques techniques spécifiques. Une voiture intermédiaire de 1500 kg, pouvant accélérer de 0 à 100 km/h en 10 secondes et rouler à 130 km/h, a besoin d'une énergie moyenne d'environ 17 kWh / 100 km et d'une puissance comprise entre 90 et 100 kW avec les technologies actuelles de moteur [LAN 08]. The US Advanced Battery Consortium (USABC), qui regroupe les fabricants automobiles et de batteries américains, le département de l'énergie (DOE) et l'institut de recherche sur l'énergie électrique (EPRI), définit régulièrement différentes caractéristiques des batteries à atteindre afin de répondre à moyen et long termes aux besoins des véhicules électriques (Tableau 3).

Tableau 3 -Caractéristiques visées des batteries pour la commercialisation massive de véhicules électriques

	Densité de puissance	Densité d'énergie (C/3)	Ration P/E spécifiques	Énergie totale	Durée de vie	Prix (\$/kWh)	Temp. de fonc.	Temps de charge
<b>Objectif minimum pour commercialisation</b>	400W/L 300W/kg (80% DOD)	150Wh/kg	2 :1	40kWh	10 ans 1000 cycles (80% DOD)	<150	-40 à 50°C	Normal : 6h Rapide : 30min (20-70% SOC)
<b>Objectif à long terme</b>	600W/L 400W/kg (80% DOD)	200Wh/kg	2 :1	40kWh	10 ans 1000 cycles (80% DOD)	100	-40 à 85°C	Normal : 3-6h Rapide : 15min (40-80% SOC)

Les densités d'énergie et de puissance spécifiques doivent ainsi atteindre respectivement 150 Wh/kg et 300 W/kg afin de satisfaire les besoins en autonomie et accélération de la voiture. Les considérations de températures, de durée de charge rapide et de durée de vie élevée sont aussi primordiales pour l'utilisation pratique des véhicules électriques. Enfin, des coûts de fabrication concurrentiels et une incidence environnementale/toxicologique faible, ainsi qu'une bonne sécurité, sont également centraux dans l'optique d'une commercialisation de masse.

Depuis l'invention des accumulateurs, de nombreux prototypes de véhicules hybrides (VH) et électriques (VE) ont été élaborés et parfois commercialisés. Les propriétés générales des batteries utilisées comme source d'énergie de différents modèles de VE sont données dans le Tableau 4.



Tableau 4 - Caractéristiques de quelques batteries utilisées dans des VE [BUR 07]

Modèle/Fabricant	Type	Poids (kg)	Dimensions (cm)	Type de batterie / Énergie (kWh)	Puissance du moteur él. (kW)	Autonomie (miles)	Vitesse max km/h
EV1/GM	Full	1350	432/178/130	NiMH/29	104	140	>120
EV Plus/ Honda	Full	1634	405/174/162	NiMH/30	49	100	>120
RAV4/ Toyota	Full	1560	398/169/167	NiMH/28	50	95	>120
Altra/Nissan	Full	2080	487/177/169	Li-ion/32	62	120	>100
Smart/Mercedes	Full	1380	357/172/160	NaAlCl/30	50	125	>120
Think/Ford	NEV	960	300/160/155	NiCd/12	12	50	40
E-com/ Toyota	CEV	790	279/148/160	NiMH /8	20	50	80
Hypermini/Nissan	CEV	840	266/148/155	Li-ion/10.5	24	60	80
Zenn/Feel good cars	NEV	510	258/138/139	VRLA lead-acid/7	8	35	40

**Full** - all roads and speeds    **NEV**- neighborhood EV    **CEV**- city EV

Les batteries au plomb ont été utilisées pour la première fois par G. Trouvé dans un tricycle électrique en 1881. Disponibles commercialement au début du XXe siècle, les véhicules électriques équipés de ces batteries ont progressivement disparu dans un contexte d'abondance pétrolière au profit des voitures thermiques plus puissantes, plus rapides et moins chères. [WES 01] Elles demeurent néanmoins toujours dans les véhicules à moteur thermique pour le démarrage.

Les batteries Ni-Cd ont été utilisées pour divers prototypes de VH et VE. Dans les véhicules utilitaires électriques disponibles à partir de 1995, notamment en France (PSA-Renault-EDF), les batteries Ni-Cd présentaient des densités d'énergie de l'ordre de 12 kWh et des puissances maximums de 20 à 27 kW, permettant de parcourir environ 80 km avec une vitesse maximum de 90 km/h [LAN 08, WES 01]. Cependant, du fait de la forte toxicité du cadmium, elles ont rapidement été abandonnées et remplacées par les batteries Ni-MH.

Les caractéristiques des batteries Ni-MH ont permis une première commercialisation de véhicules électriques avec des capacités d'énergie d'environ 27 kWh et des puissances de 50-100 kW dès 1998 (RAV4 de Toyota et EV1 de GM). Ces VE pouvaient effectuer, entre chaque charge, de 130 à 200 km selon le modèle, avec des vitesses maximales d'environ 130 km/h [LAN 08, WES 01]. Les premières générations de véhicules hybrides commercialisés étaient équipées de batteries Ni-MH à faible capacité d'énergie (de l'ordre de 2 kWh), mais avec une capacité de puissance compris entre 30 et 50 kW permettant aux moteurs électriques d'accélérer jusqu'à environ 55

km/h, avant que le moteur thermique ne prenne le relai. Certains prototypes de véhicules hybrides branchables dotés de batteries Ni-MH permettent depuis 2007 de parcourir en mode électrique de 11 à 14 km [LAN 08].

Les propriétés énergétiques des batteries Li-ion sont aujourd'hui les plus à même de répondre à la problématique des transports électriques. Les différents modèles de véhicules électriques commercialisés avec cette technologie sont équipés de batteries de 20 à 35 kWh permettant de parcourir 160 à 200 km. La puissance du moteur électrique (jusqu'à 200kW) permet d'atteindre des vitesses maximales de 150 km/h [LAN 08, WES 01]. Les premiers modèles de VE pourvus de batteries Li-ion avec des cathodes d'oxydes de manganèse (LMO) sont apparus sur le marché en 2009 [LAN 08, ELE 12]. Ces électrodes positives ont l'inconvénient d'avoir une faible stabilité thermique et une durée de vie insuffisante. L'utilisation d'électrodes positives de phosphate de fer (LFP) a permis d'avoir des batteries moins coûteuses et plus sécuritaires que celles utilisant des cathodes à base d'oxydes de cobalt (LCO) mais diminue la densité spécifique de la batterie. La société BYD Auto a par exemple commercialisé une voiture hybride branchable dotée d'une batterie Li-ion LFP (20kWh) ayant une autonomie de 100 km et des vitesses maximums de 160 km/h [LAN 08].

### 1.3. Batterie Ni-MH

Dans les accumulateurs Ni-MH, schématisés en Figure 5, chaque cellule est composée de deux électrodes plongées dans un électrolyte (KOH concentré avec ou sans LiOH) imprégnant un séparateur en matériau non tissé de polyoléfine [CAI 01].

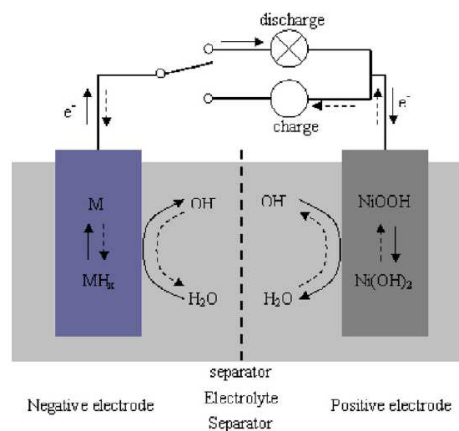


Figure 5 - Schématisation d'une batterie Ni-MH [LIU 11]

### 1.3.1. Électrode positive

L'électrode positive est composée d'hydroxyde de nickel,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , qui est oxydée en oxy-hydroxyde de nickel,  $\text{NiOOH}$ , lors de la charge. Elle a été développée dès la fin du XIXe siècle et utilisée pour la plupart des batteries alcalines rechargeables, en particulier dans les accumulateurs Ni-Cd.

Différentes structures cristallines, représentées en Figure 6, peuvent être impliquées lors du cyclage de cette électrode [SIN 98]. Initialement, la phase  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , de structure hexagonale compacte qui peut être représentée sous la forme de couches de  $\text{NiO}_2$  avec deux atomes d'hydrogène en sites tétraédriques dans l'espace inter-feuillet, compose l'électrode positive. Lors de la charge, l'électrode est oxydée entraînant la formation d'une phase  $\beta\text{-NiOOH}$  par la perte d'un proton. Cette transformation induit une augmentation de la distance inter-couche mais une diminution de la distance entre les atomes de nickel. Globalement, le volume de la maille diminue d'environ 15 %.

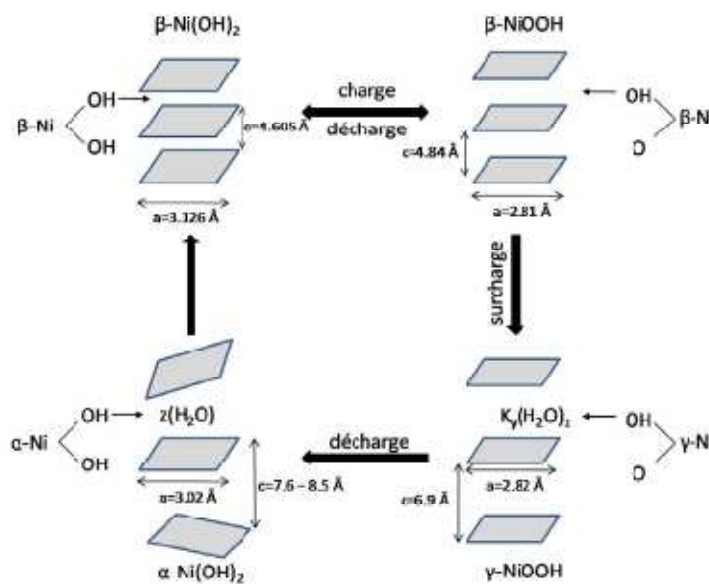


Figure 6 - Représentation de Bode de l'hydroxyde de nickel [ROU 09-A]

En cas de surcharge, de cyclage à cinétique élevée ou dans un électrolyte très concentré, la phase  $\beta\text{-NiOOH}$  peut se transformer en  $\gamma\text{-NiOOH}$ . Dans ce cas, des cations métalliques ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) s'intercalent entre les couches de  $\text{NiO}_2$ , induisant une expansion du volume de maille de 44%, due à une augmentation drastique de l'espace

entre les couches. En déchargeant l'électrode composée de  $\gamma$ -NiOOH, une nouvelle phase,  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, différente de la phase initiale  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, est formée, induisant une nouvelle expansion de la maille de 39 % et un désordre des couches de NiO<sub>2</sub>. Cette phase instable se retransforme en présence d'eau et d'ions alcalins en  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

L'électrode positive de NiOOH a une capacité théorique de 289 mAh/g. Cependant les variations volumiques successives peuvent mener à la fissuration de l'électrode, entraînant une perte de cohésion mécanique. De plus, sa capacité diminue fortement à haute température, due à l'apparition de réactions parasites (réaction d'évolution de l'hydrogène). Néanmoins, l'optimisation de la morphologie et de la composition des électrodes permet d'améliorer la tenue au cyclage et de limiter les problèmes de température, tout en s'approchant le plus possible de la capacité maximum théorique.

### ***1.3.2. Électrode négative***

L'électrode négative des batteries Ni-MH est composée d'un alliage métallique, absorbant réversiblement de l'hydrogène sous forme solide par la formation/décomposition d'un hydrure métallique. Les matériaux hydrurables utilisés commercialement sont généralement des alliages à base de terres rares (Mm) et de nickel substitué, de formule générale Mm(Ni,Co,Al,Mn)<sub>5</sub>. La capacité de ces électrodes est typiquement de 330 mAh/g avec une tenue au cyclage de l'ordre de 1000 cycles. Les caractéristiques et les propriétés des matériaux hydrurables seront détaillées dans la partie « I.2. Les hydrures métalliques ».

### ***1.3.3. Électrolyte***

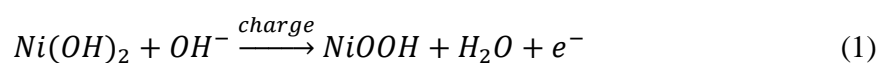
L'électrolyte joue un rôle important dans les batteries Ni-MH, en particulier pour le transfert des ions HO<sup>-</sup>. Il influence également le potentiel de charge et de décharge, les transferts de charge, les changements structuraux et le vieillissement des électrodes. L'électrolyte couramment utilisé industriellement est le KOH 30% m, qui présente une conductivité élevée. Une petite quantité de LiOH est ajoutée pour favoriser le transfert de charge à la cathode. La dégradation de l'électrode positive, associée à la transformation de l'hydroxyde de nickel en  $\gamma$ -NiOOH, lors des longues charges ou en surcharge dans l'électrolyte de KOH, peut être restreinte par l'utilisation d'électrolytes alcalins solides

ou en gel. Ce type d'électrolyte améliore également la fiabilité et la sécurité, tout en simplifiant le procédé de fabrication de la batterie [WAN 05]. La concentration de l'électrolyte de KOH influence également la dégradation des électrodes [KHA 09, RUI 13].

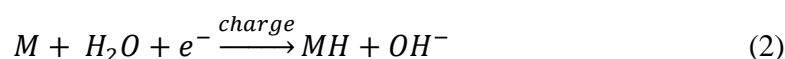
### 1.3.4. Fonctionnement

Lors de la charge d'une batterie Ni-MH, les réactions électrochimiques sont représentées par les relations suivantes :

À l'électrode positive :



À l'électrode négative :



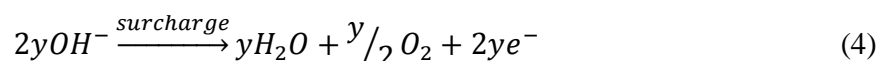
La décharge consiste simplement en les réactions inverses. La réaction bilan ne fait pas apparaître de variation de l'électrolyte :



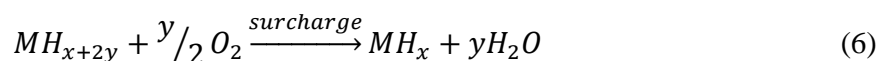
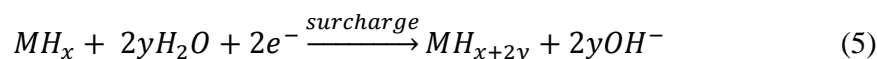
La différence de potentiel entre ces deux électrodes est d'environ 1,30V.

### 1.3.5. Surcharge

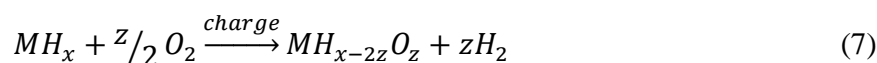
Lors d'une surcharge, la réaction d'évolution de l'oxygène se produit à l'électrode positive [HON 01]:



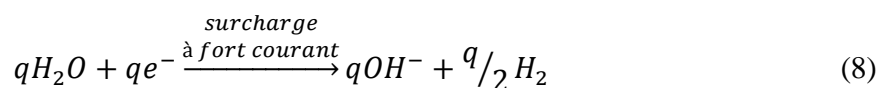
Afin d'éviter une augmentation de la pression interne dans les batteries Ni-MH étanches commercialisées, la capacité de l'électrode négative est plus élevée que celle de l'électrode positive. Ainsi, en cas de surcharge, l'hydruration de l'électrode négative (équation (5)) se poursuit et l'oxygène gazeux peut réagir à cette électrode pour se recombinaison en eau (équation (6)).



Cependant, en pratique, le dioxygène réagit, au moins en partie, avec l'alliage MH pour former des oxydes.

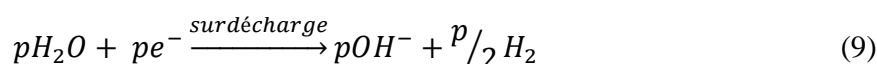


Il existe aussi un risque de dégagement de dihydrogène à l'électrode négative, si un fort courant de charge est appliqué.

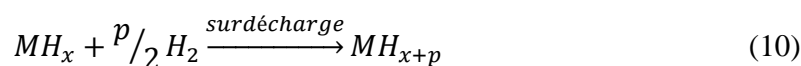


### 1.3.6. Surdécharge

Dans les batteries Ni-MH commercialisées, l'électrode positive est limitante. Elle se décharge donc complètement en premier, laissant place à la production de dihydrogène gazeux [HON 01].



Dans le même temps, la décharge de l'électrode négative se poursuit, sans évolution de l'oxygène (à faible courant) et le dihydrogène dégagé à l'électrode positive peut réagir avec le matériau hydrurable, évitant une augmentation de la pression interne des batteries étanches.



Cependant, en cas de décharge prolongée ou de courant de décharge élevé, la cinétique de la réaction d'évolution de l'hydrogène est trop faible pour maintenir l'électrode négative en partie chargée. Lorsque cette électrode est complètement déchargée, la réaction d'évolution de l'oxygène est initiée, augmentant progressivement la pression interne des batteries étanches [HON 01].

### 1.3.7. Voies de développement

Deux voies sont envisageables pour augmenter la densité d'énergie des batteries Ni-MH : (i) réduire le poids total de la batterie ou (ii) augmenter la capacité de sortie de la batterie [YIN 06]. Les électrodes négative et positive constituent près de 75% de la masse totale de la batterie (Fig. 7a). L'électrode positive a été développée, étudiée et optimisée depuis un grand nombre d'années. Les progrès potentiels apparaissent

aujourd'hui limités. L'augmentation de la capacité spécifique de l'électrode négative est donc l'objectif clé pour améliorer la densité d'énergie des batteries Ni-MH. La capacité des alliages MH à base de  $\text{LaNi}_5$  utilisés commercialement atteint aujourd'hui des valeurs supérieures à 320 mAh/g et s'approche de la capacité théorique maximum (372 mAh/g). Il est donc primordial de développer de nouveaux matériaux, présentant des caractéristiques énergétiques plus élevées que les alliages à base de  $\text{LaNi}_5$ . Par ailleurs, cette électrode représente également 45% du prix des batteries Ni-MH (Fig. 7b), principalement associée à la présence de cobalt qui constitue 10% du poids de l'alliage mais 40 à 50% de son prix [YIN 06]. Le développement de nouveaux matériaux MH ou de solutions pour réduire la quantité de cobalt dans les alliages commerciaux sont donc également des challenges centraux pour réduire le coût de fabrication des batteries Ni-MH.

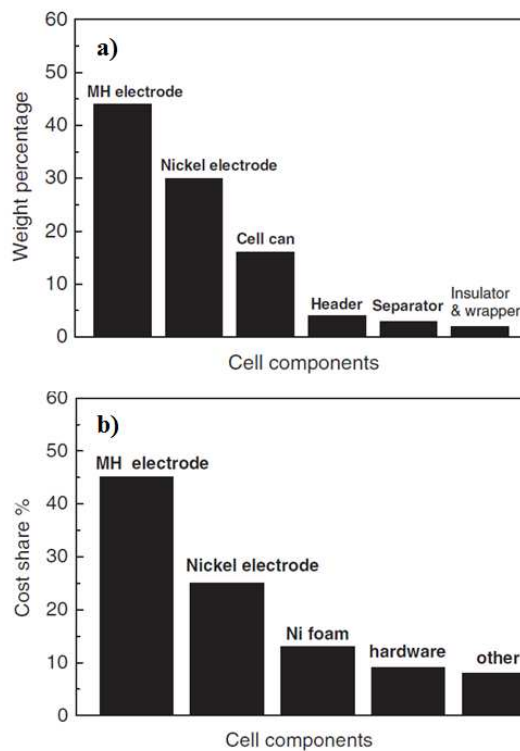


Figure 7 - Répartition (a) des masses et (b) des coûts d'une batterie Ni-MH [YIN 06]

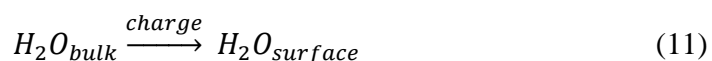
## 2. Les hydrures métalliques

### 2.1. Formation des hydrures

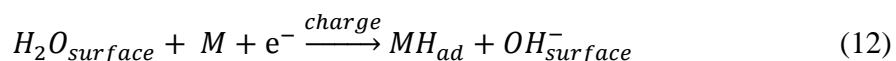
#### 2.1.1. Formation par voie électrochimique

L'absorption et la désorption de l'hydrogène par voie électrochimique dans un métal impliquent plusieurs étapes [VAL 02] :

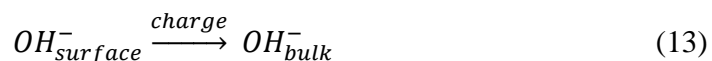
1) Le transport des molécules de H<sub>2</sub>O vers la surface de l'électrode.



2) Le transfert de charge et l'adsorption des atomes d'hydrogène sur les sites actifs à la surface de l'électrode, selon la réaction de Volmer, qui correspond à la réduction de l'eau:



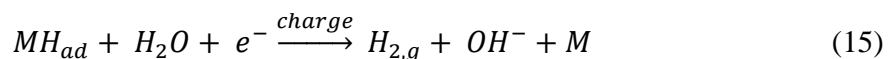
Les ions OH<sup>-</sup> sont ensuite transportés loin de la surface :



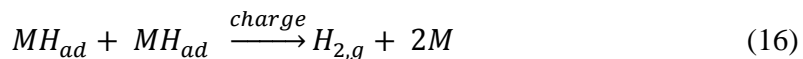
3) L'hydrogène atomique est transféré à travers l'interface et diffuse dans l'alliage. L'hydrogène est absorbé et l'hydrure métallique formé.



Une réaction compétitive à l'absorption électrolytique est la recombinaison de l'hydrogène adsorbé à la surface de l'alliage [VAL 02]. Durant la charge électrochimique d'une électrode MH avec une cinétique de charge élevée ou lorsque l'électrode approche de la saturation, cette réaction devient plus fréquente. La réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) peut suivre la réaction de Heyrovsky (désorption électrochimique)



et/ou la réaction de Tafel (désorption chimique) :



Plusieurs études ont cependant montré que le mécanisme Volmer-Heyrovsky est dominant pour l'évolution de l'hydrogène sur les électrodes à base de nickel [VAL 02].



### 2.1.2. Principes thermodynamiques

L'absorption d'hydrogène dans des composés intermétalliques peut être caractérisée par une capacité en hydrogène, exprimée en atome d'hydrogène par atome métallique (H/M). La pression d'hydrogène à l'équilibre pour une température donnée permet de déterminer la stabilité d'un hydrure et les isothermes pression-composition (PCT), obtenus par voie gazeuse et représentés en Figure 8, sont donc généralement utilisés pour décrire leurs propriétés thermodynamiques.

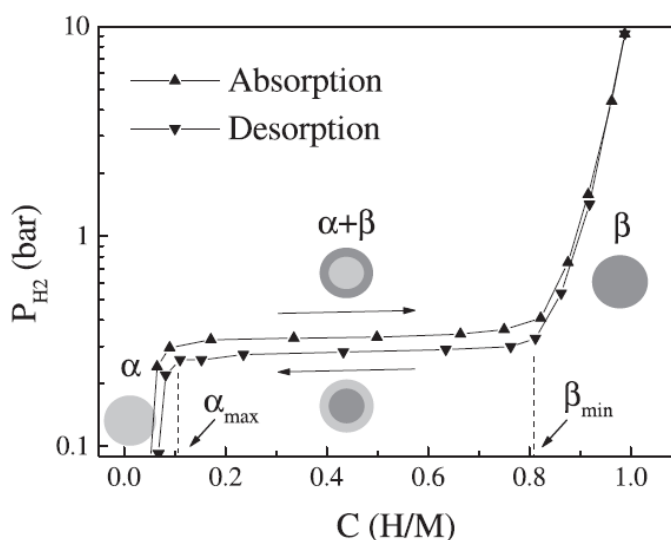
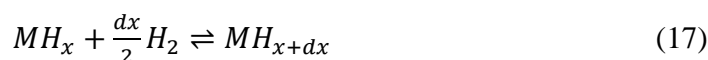


Figure 8 – Isotherme pression-composition typique pour l'absorption/désorption de l'hydrogène dans les composés intermétalliques [CUE 01]

Trois domaines peuvent être identifiés [CUE 01]. Pour les faibles teneurs en H ( $C(H/M) < \alpha_{\max}$ ), une solution solide monophasée, appelée  $\alpha$ , est formée selon la réaction :

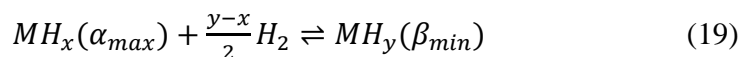


Dans cette zone, l'hydrogène se dissout aisément dans le métal, entraînant une élévation rapide de la pression d'équilibre de l'hydrogène. Le comportement est idéal et l'isotherme obéit à la loi de Sievert [REI 99] :

$$C = K_s \cdot P^{1/2} \quad (18)$$

avec  $C$ , concentration d'hydrogène dans le métal,  $K_s$ , constante de Sievert et  $P$ , pression d'équilibre d'hydrogène.

Pour des teneurs en H plus élevées ( $\alpha_{max} < C(H/M) < \beta_{min}$ ), un domaine biphasé, où la phase  $\alpha$  saturée ( $C = \alpha_{max}$ ) se transforme en une phase  $\beta$  ( $C = \beta_{min}$ ), est caractérisé par un plateau de pression qui s'étend tant que la réaction suivante a lieu :



À noter que la pression d'hydrogène à l'équilibre en absorption est généralement supérieure à celle de la désorption, du fait de l'excès d'énergie nécessaire pour vaincre les contraintes associées à la dilatation du réseau. Ce phénomène induit une hystérésis entre la formation et la décomposition de l'hydrure.

Pour des teneurs en H très élevées ( $C(H/M) > \beta_{min}$ ) un nouveau domaine de solution solide monophasé (phase  $\beta$ ), existe.

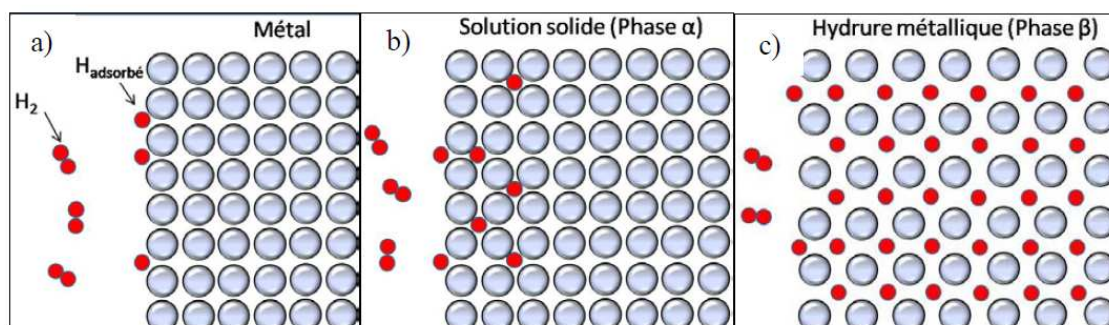


Figure 9 - Les différentes étapes de la formation d'un hydrure: (a) adsorption de l'hydrogène à la surface, (B) formation d'une solution solide d'hydrogène (phase  $\alpha$ ) et (c) formation d'une phase  $\beta$  de l'hydrure [ROU 09-A]

La température a une forte influence sur l'allure des courbes PCT. Lorsque la température augmente, la pression du plateau biphasé  $\alpha$ - $\beta$  augmente et celui-ci devient de plus en plus court. À partir d'une température critique, il n'existe plus qu'une seule solution solide d'hydrogène pour toutes concentrations, caractérisée par l'absence de plateau. Les variations de pression d'équilibre,  $P_{H_2}$ , avec la température,  $T$ , peuvent être décrites par l'équation de Van't Hoff [REI 99, ZUT 04]:

$$\ln\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (20)$$

avec  $P^0$ , pression standard,  $R$ , constante des gaz parfaits,  $\Delta S$ , variation d'entropie associée en premier lieu à la transformation de  $H_2$  gazeux en H dissous, et  $\Delta H$ , variation d'enthalpie reliée à la stabilité de l'hydrure métallique.

Les diagrammes de Van't Hoff, qui tracent les courbes  $\ln(P_{H_2})=f(1/T)$ , sont couramment utilisés pour décrire les propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques.

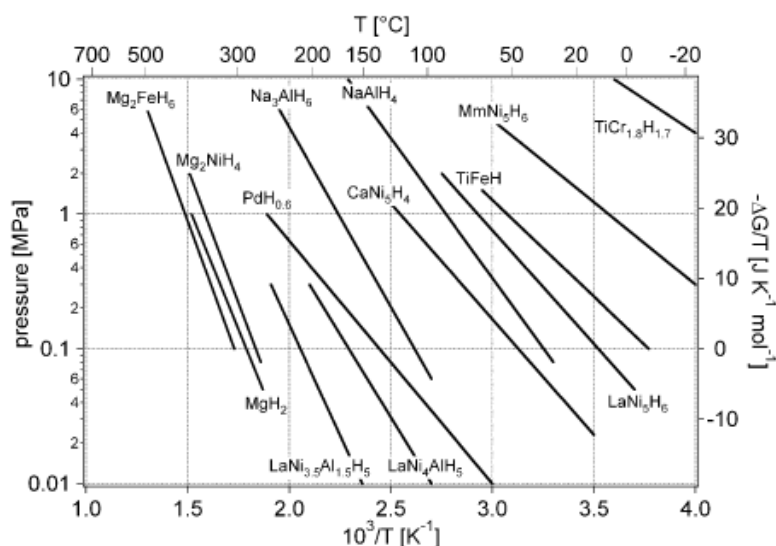
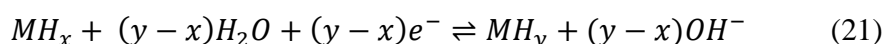


Figure 10 - Diagramme de Van't Hoff de différents hydrures [ZUT 04]

### 2.1.3 Équivalence entre absorption par voie gazeuse et électrochimique

Une analogie peut être établie entre les réactions d'hydruration par voie électrochimique et par voie gazeuse, car hormis l'étape d'adsorption, les deux procédés d'absorption sont équivalents [CUE 01].



La pression d'équilibre  $P_{H_2}$  peut donc être reliée au potentiel électrochimique d'équilibre,  $E_{eq}$ , par la relation suivante :

$$E_{MH} = E_{(H_2O/H_2)}^0 - E_{(Hg/HgO)}^0 - \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left(\frac{a^{H_2O} P_{H_2}}{\gamma^{H_2} P^0}\right) \quad (23)$$

avec  $E^0$ , potentiels standards des couples redox  $H_2O/H_2$  et  $Hg/HgO$  (électrode de référence),  $F$ , constante de Faraday,  $a^{H_2O}$ , activité de l'eau,  $\gamma^{H_2}$ , coefficient d'activité de l'hydrogène,  $P^0$ , pression standard,  $R$ , constante des gaz parfaits et  $T$ , température.

Dans une solution de KOH 6M, à pression et température ambiante, la relation devient :

$$E_{MH}(V \text{ vs } Hg/HgO) = -0,9324 - 0,0291 \cdot \log(P_{H_2}, atm) \quad (24)$$

Une capacité électrochimique équivalente,  $C_{el}$ , peut également être exprimée en fonction de la quantité d'hydrogène absorbé par réaction solide-gaz,  $C_{sg}$ , selon la relation [CUE 01]:

$$C_{el}(mAh.g^{-1}) = \frac{C_{sg}F}{3,6M} \quad (25)$$

avec  $C_{sg}$  exprimée en atome de H par unité formulaire (H/u.f.) et  $M$  masse moléculaire de l'alliage en g/u.f.

Il doit cependant être noté que la charge électrochimique effective est limitée par la pression atmosphérique en cellule ouverte. Il est donc considéré que la capacité électrochimique correspond au mieux à la quantité d'hydrogène chargée par réaction solide-gaz pour des pressions entre 0,01 et 1 bar environ [CUE 01]. Les matériaux pour les batteries Ni-MH doivent donc avoir des plateaux d'absorption et de désorption dans ce domaine de pression pour obtenir des capacités électrochimiques satisfaisantes.

## 2.2. Dégradation des électrodes MH

Lors de l'hydruration, la plupart des alliages MH conserve leur structure initiale. Néanmoins, l'absorption de l'hydrogène induit une expansion volumique de la maille cristalline, provoquée par un déplacement des atomes métalliques de leur position initiale. Les études in-situ menées par diffraction des rayons X [NOT 94, NOT 95] ou diffraction neutronique [LAT 95] ont permis le suivi dynamique de la réponse structurale de l'électrode (quantité relative des phases en présence et expansion volumique de la maille) en fonction du taux de charge et de décharge. L'hydrogène absorbé en solution solide dans la phase  $\alpha$  induit un élargissement de la maille cristalline de l'ordre de  $2-3\text{\AA}^3$  par atome d'hydrogène. Lors de la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$ , le volume de la maille cristalline augmente brusquement de 10 à 30 % selon la composition de l'alliage.

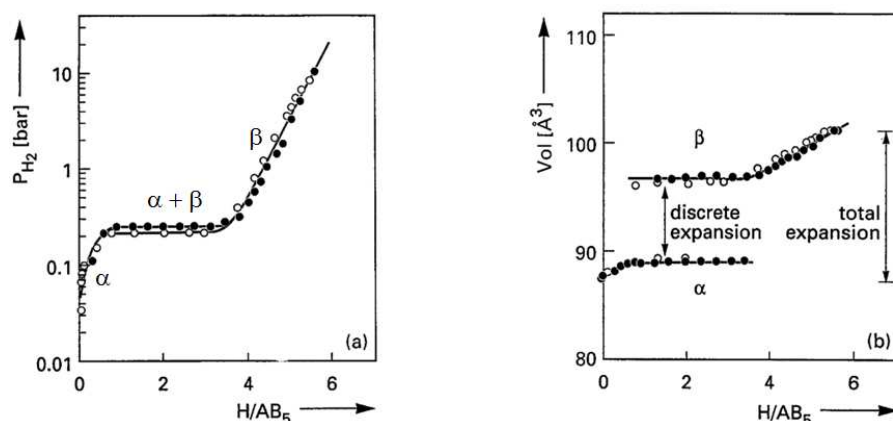


Figure 11 - Mesures simultanées des courbes PCT et des dimensions volumétriques d'une maille obtenues par DRX in situ d'une poudre MH de type AB5 [NOT 95]

L'expansion volumique engendre des contraintes mécaniques sur les particules et peut entraîner leur fissuration. Aussi, le phénomène, dit de décrépitation, qui correspond à la formation de nombreuses fissures (Fig 12), est très couramment observé lors de l'hydruration de matériaux MH.

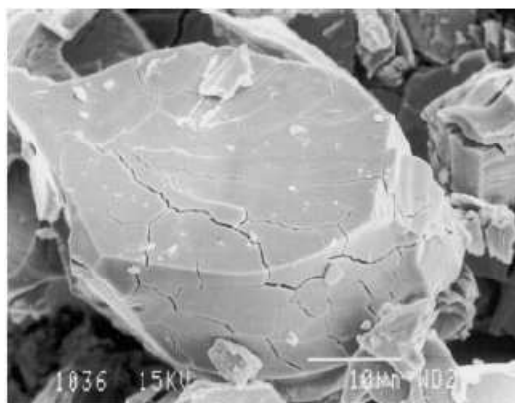


Figure 12 - Fissuration d'une particule MH [JOU 02]

La décrépitation, schématisée en Figure 13, induit la formation de nouvelles surfaces fraîches, qui augmentent la surface active de l'électrode. Pour certains alliages, cette augmentation entraîne une activation de l'électrode durant les premiers cycles. Cependant, l'électrolyte de KOH concentré est fortement oxydant pour la plupart des matériaux MH. Ces surfaces fraîches sont donc également oxydées par l'électrolyte, ce qui mène à une diminution de la capacité d'absorption et une augmentation de la résistance de transfert de charge.

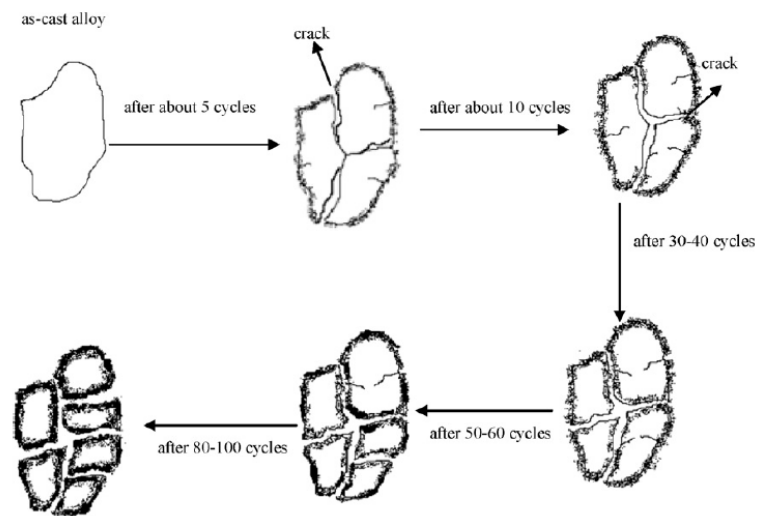


Figure 13 - Schématisation de la décrépitation et corrosion des électrodes MH des batteries Ni-MH [LIU 11]

### 2.3. Critères nécessaires pour les batteries Ni-MH

Pour être utilisés comme électrode négative de batteries Ni-MH, les matériaux hydrurables doivent répondre à différentes caractéristiques [HON 01]:

- Une capacité de stockage réversible de l'hydrogène élevée, supérieure à 1% en poids à pression atmosphérique et température ambiante. Pour ce critère, les propriétés thermodynamiques de l'hydrure jouent un rôle prédominant. La pression d'équilibre de l'hydrogène doit être inférieure à 5 atm, et idéalement compris en désorption entre 0,1 et 1 atm afin d'assurer la réversibilité de l'absorption.
- Des cinétiques d'absorption et de désorption élevées pour assurer une charge et une décharge rapides et complètes. Pour cela, la diffusion de l'hydrogène dans le matériau et la cinétique de transfert de charge doivent être suffisamment élevées. Cette dernière est influencée par les propriétés électro-catalytiques de surface, la conductivité électronique et la surface active du matériau.
- Des résistances à la corrosion par l'électrolyte et à la décrépitation élevées afin de garantir une durée de vie et une tenue au cyclage longues.
- Une faible hystérésis entre les processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène pour assurer un rendement énergétique satisfaisant.
- Un faible coût des matériaux et des procédés de fabrication des électrodes.

## 2.4. Les différents types de matériaux MH

Différentes familles de matériaux hydrurables ont été élaborées depuis l'invention des batteries Ni-MH. Les alliages absorbant l'hydrogène sont classifiés conventionnellement selon les formulations AB, AB<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>B, AB<sub>5</sub>, AB<sub>3</sub> ou A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>, où A est un élément métallique ayant une affinité élevée pour l'hydrogène et B un élément métallique avec une faible affinité pour l'hydrogène. Bien que pouvant rentrer dans ces catégories, les alliages à base de Mg sont généralement distingués du reste des alliages hydrurables.

Tableau 5 - Les différentes familles d'hydrures métalliques [ZUT 04]

Types d'alliages	Exemples de Composition	Hydrure	Structure
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	Hexagonal
AB <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5,5</sub>	Phase de Laves, hexagonales ou cubiques
AB <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Hexagonal
A <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> H <sub>3</sub>	Hexagonal
AB	TiFe	TiFeH <sub>2</sub>	Cubique
A <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	Cubique

### 2.4.1. Alliages de type AB

L'alliage ZrNi fut, en 1958, le premier intermétallique absorbant réversiblement de l'hydrogène observé [LIB 58]. Par la suite, les alliages AB avec A = Ti ou Zr, étant particulièrement prometteurs grâce à leur faible masse molaire, leur capacité de stockage importante et leur coût abordable, les nombreuses études entreprises ont mené, dans les années 1970, au développement des alliages TiNi [JUS 70], TiFe [REI 74] et TiCo [BUR 79]. La structure de ces alliages est généralement cubique centrée de type CsCl et n'est pas modifiée lors de l'hydruration [CUE 01]. Néanmoins, l'alliage TiNi a la particularité de présenter une structure cubique centrée (austénite) ou monoclinique (martensitique) selon la méthode de préparation du matériau, avec des propriétés d'hydruration spécifiques à chaque structure. Aussi, l'alliage TiNi austénitique prend une structure tétragonale lors de la formation de l'hydrure (Fig. 14).

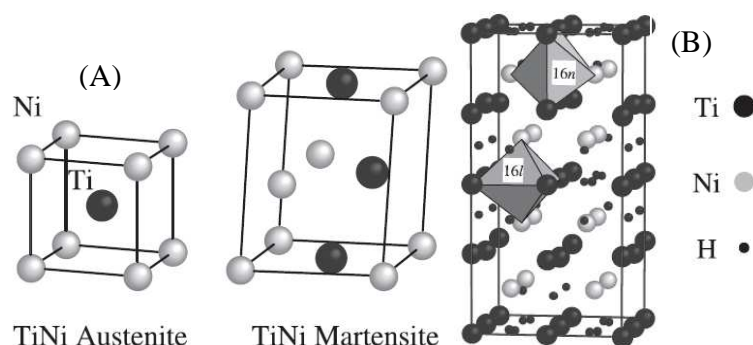


Figure 14 - Structure cristalline des alliages (A) TiNi monoclinique ou martensitique et (B) TiNiH. Les sites octaédriques pouvant être occupés par les atomes d'hydrogène sont représentés [CUE 01]

Les composés intermétalliques AB absorbent typiquement entre 2 et 3 H/u.f. en réaction solide-gaz. Malgré des capacités équivalentes élevées, les capacités réversibles par voie électrochimique sont, pour l'ensemble de ces composés AB, très faibles. Aucune activité électrochimique n'est observée pour l'alliage TiFe, principalement due à la formation d'une couche de passivation à la surface et la dissolution sévère du Fe dans l'électrolyte KOH. Une capacité réversible de 100 mAh/g pour TiCo a été observée mais semble associée à la corrosion du Co. La stabilité thermodynamique des hydrures formés avec ZrNi et ZrCo étant élevée, la capacité électrochimique réversible de ces composés est limitée respectivement à environ 30 et 10 mAh/g [LIB 58].

Afin d'améliorer les propriétés électrochimiques de ces alliages, la substitution des éléments A ou B a été la principale voie envisagée. Par la substitution de Ni par Fe, l'alliage  $\text{TiFe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$  présente une capacité de décharge de 155 mAh/g [ZHA 09-A]. De même, la capacité d'un alliage à base de Ti-Ni martensitique peut atteindre environ 330 mAh/g, en substituant Ti par Zr [ZHA 09-A]. La tenue au cyclage de ces alliages reste très faible, du fait d'une décrépitation importante lors de l'hydruration, limitant leur usage commercial.

#### 2.4.2. Alliages de type $\text{AB}_2$

Les composés intermétalliques  $\text{AB}_2$  les plus intéressants pour les batteries Ni-MH, élaborés à partir des années 1980 [JOH 81], sont basés sur des compositions avec Zr ou Ti comme élément A, et V, Cr, Mn... pour B. Ils présentent une structure en phase de



Laves C15 cubique et C14 ou C36 hexagonale, qui est généralement conservée lors de l'hydruration [CUE 01, KLE 01].

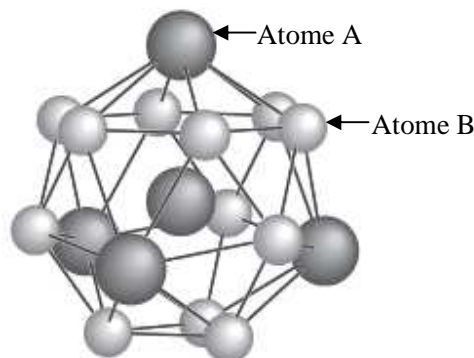


Figure 15 - Environnement d'un atome A dans une phase de Laves d'un alliage  $AB_2$  [CUE 01]

Les alliages à base de Zr peuvent absorber par voie solide-gaz typiquement jusqu'à entre 4 ( $ZrCr_2$ ,  $ZrMn_2$ ) et 5 H/u.f ( $ZrV_2$ ). Malheureusement, du fait de la stabilité élevée des hydrures formés, les propriétés électrochimiques de ces alliages sont faibles. La substitution des éléments A et/ou B a été la principale voie étudiée pour les améliorer. Aussi, un bon compromis entre une stabilité de l'hydrures adéquate au domaine électrochimique et une capacité intéressante ( $\sim 400\text{mAh/g}$ ) peut être obtenu avec les alliages Zr-Cr-Ni avec un taux de Ni inférieur à 40 %at. [CUE 01]. Les composés  $AB_2$  font néanmoins toujours face à des difficultés, associés à des problèmes métallurgiques pour l'élaboration d'un composé monophasé, une activation lente, la décrépitation et la corrosion [CUE 01].

#### 2.4.3. Alliages de type $AB_5$

Les propriétés d'hydruration de  $LaNi_5$  ont été découvertes par Van Vucht et al. dès 1970 [VAN 70] puis cet alliage a été envisagé comme matériau d'électrode négative en 1976 [BRO 76]. Les alliages  $AB_5$  constituent aujourd'hui les MH les plus utilisés pour les batteries Ni-MH commercialisées.

Ce composé peut absorber réversiblement de l'hydrogène jusqu'à environ 6H/u.f. à température ambiante et pression d'équilibre de 2 bar. Les composés intermétalliques  $AB_5$  applicables aux batteries Ni-MH ont une structure hexagonale du type  $CaCu_5$  représentée sur la Figure 16A [CUE 01]. De nombreux travaux ont porté sur l'étude des

caractéristiques structurales de ces hydrures. Il a été conclu que la structure ne change pas lors de l'absorption d'hydrogène, mais une importante augmentation du volume de maille a été observée. Les atomes d'hydrogène occupent préférentiellement les sites tétraédriques, représentés sur la Figure 16B.

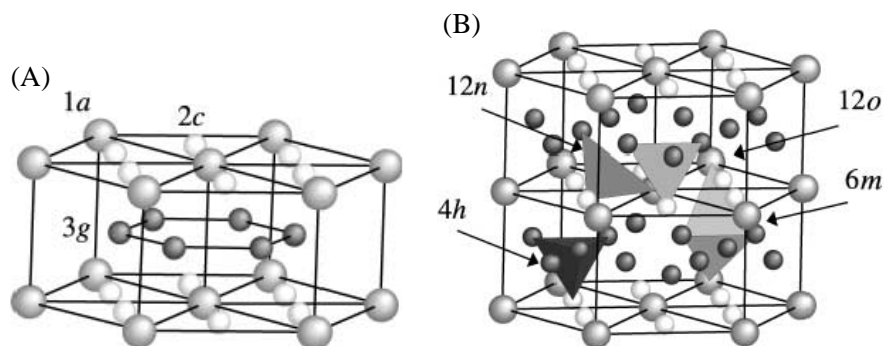


Figure 16 - Structure cristalline des alliages AB<sub>5</sub> (CaCu<sub>5</sub>) (A) avant et (B) après hydruration. Les grands et petits atomes représentent respectivement les atomes A et B. Les sites occupés par l'hydrogène sont représentés sous la forme des tétraèdres [CUE 01]

L'alliage LaNi<sub>5</sub> a une capacité électrochimique théorique de 372 mAh/g, mais son utilisation dans les batteries Ni-MH est impossible du fait d'une tenue en cyclage très faible, associée à sa décrépitation et l'oxydation du lanthane en La(OH)<sub>3</sub>. Afin de pallier ces phénomènes, les électrodes commerciales sont constituées d'un mélange de terres rares comme composé A et du nickel substitué par des éléments tel que Co, Mn et Al, comme composé B. L'électrode AB<sub>5</sub> peut également être optimisée par des traitements de surface ou la sélection d'une taille de particules adéquate. Ces différentes voies étudiées pour améliorer la tenue au cyclage des alliages à base de LaNi<sub>5</sub> seront présentées en détails dans la partie « 2.5. Optimisation des alliages de type AB<sub>5</sub> ».

#### 2.4.4. Alliages de type AB<sub>3</sub> et A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>

Les études sur les alliages de type AB<sub>3</sub> et A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> ont montré que leur structure peut être reliée à celle des alliages AB<sub>5</sub> et AB<sub>2</sub>. La formation de phase amorphe LaNi<sub>2</sub>H<sub>x</sub> et LaNi<sub>5</sub>H<sub>y</sub> est par exemple observée lors de l'hydruration de l'alliage LaNi<sub>3</sub> à température ambiante [ZHA 09-A]. Les alliages R-Mg-Ni (R= terres rares, Ca ou Y) sont aujourd'hui au centre des attentions. L'alliage La<sub>1,5</sub>Mg<sub>0,5</sub>Ni<sub>7</sub> présente par exemple une capacité de décharge maximum d'environ 390 mAh/g avec une stabilité de 87% après 70 cycles

[ZHA 07]. Cette chute de capacité, associée à l'oxydation de la surface et la décrépitation de l'électrode, limite néanmoins une utilisation commerciale de ces composés, qui doivent donc encore être optimisés pour limiter ces phénomènes.

#### **2.4.5. Alliages à base de Mg**

Le magnésium est particulièrement attractif pour le stockage d'hydrogène du fait de sa capacité d'absorption élevée (7.7 %m), son coût faible et son abondance [SAK 07]. Cependant l'hydruure de magnésium  $MgH_2$  est très stable thermodynamiquement, permettant la désorption uniquement à haute température et avec des cinétiques lentes [SAK 07]. Afin de réduire cette stabilité, le Mg a été allié avec différents métaux de transitions (Ni, Ti, V, Cr).

Le système binaire Mg-Ni admet deux composés intermétalliques :  $MgNi_2$  et  $Mg_2Ni$ , mais il a été démontré que  $MgNi_2$  ne réagit pas avec l'hydrogène car l'enthalpie de formation de l'hydruure est trop élevée. Trois types d'hydruures de  $Mg_2Ni$  peuvent être formés:  $Mg_2NiH_{0.3}$ ,  $Mg_2NiH$  et  $Mg_2NiH_4$ , avec des capacités électrochimiques théoriques respectivement de 75, 250 et 999 mAh/g [CUI 95]. La stabilité de l'hydruure  $Mg_2NiH_x$  reste toutefois trop élevée et une capacité électrochimique limitée à 8 mAh/g peut être obtenue avec  $Mg_2Ni$  à température ambiante [CUI 95]. Les principales voies envisagées pour améliorer les propriétés de ce composé, en réduisant sa stabilité et augmentant la cinétique d'absorption/désorption, ont été la substitution de Mg et de Ni, l'addition d'oxydes, les modifications de surface (enrobage) et le broyage mécanique. Aussi, un alliage MgNi amorphe peut être obtenu par broyage mécanique à partir d'un mélange équiatomique de  $Mg_2Ni$  et  $MgNi_2$  ou Mg et Ni purs. Cet alliage présente une capacité d'absorption maximale correspondant à  $MgNiH_{1.9}$ . De nombreuses études ont ainsi pu atteindre des capacités électrochimiques de 500 mAh/g à température ambiante [LEN 98, RUG 02].

Des résultats très prometteurs ont également été obtenus avec des alliages Mg-Sc, Mg-Ti, Mg-V et Mg-Cr métastables. Par exemple, une électrode  $Mg_{80}Ti_{20}$  sous forme de couche mince, préparée par évaporation par faisceau d'électron ou par pulvérisation cathodique, présente une capacité réversible de 1750 mAh/g [NIE 05, VER 06]. Cette propriété remarquable d'absorption de l'hydrogène a été associée à la présence d'une

structure cubique face centrée (cfc), qui favorise la diffusion de l'hydrogène. Cependant, la synthèse de ces matériaux sous forme massive et en grande quantité n'est pas possible avec ces techniques d'élaboration. Aussi, il a été montré [ROU 09-B] que des alliages Mg-Ti métastables peuvent être obtenus par broyage mécanique. Ces composés présentent une structure initiale nanocristalline biphasée (hexagonale et cubique centrée) qui se transforme en une phase cubique face centrée au cours du cyclage. Une capacité de décharge maximum de l'ordre de 500 mAh/g peut ainsi être obtenue avec l'alliage  $Mg_{50}Ti_{50}$  en présence de Pd [ROU 10].

En résumé, des capacités électrochimiques réversibles supérieures à celles des alliages  $AB_5$  peuvent être obtenues avec les alliages à base de magnésium. La tenue au cyclage de ces électrodes est cependant très limitée du fait de la forte sensibilité du Mg à la corrosion par l'électrolyte de KOH et au phénomène de décrépitation lors de l'hydruration. Les différentes voies étudiées pour améliorer la durée de vie de ces alliages seront présentées dans la partie « 2.6. Optimisation des alliages à base de Mg ».

## 2.5. Optimisation des électrodes de type $AB_5$

### 2.5.1. Effets des terres rares

Pour des raisons économiques et de durée de vie, le lanthane a rapidement été substitué par un mélange de terres rares, noté Mm (misch metal). Étant donné que les propriétés de ces terres rares (Ce, Pr, Nd) diffèrent très peu de celles du lanthane, il est attendu qu'elles forment un hydrure absorbant la même quantité d'hydrogène [REI 99]. Il a cependant été démontré que l'énergie libre de formation est directement corrélée à la taille des sites interstitiels et donc au volume de la maille. Aussi, une étude par analyse factorielle de la substitution du La par Ce, Nd, Pr réalisée par Valoen et al. [VAL 00] conclut que malgré des propriétés chimiques et physiques très proches entre ces quatre éléments, leurs effets sur les propriétés de l'alliage sont importants, principalement du fait de la variation géométrique du paramètre de maille, associée à la taille plus faible des atomes de Ce, Nd et Pr par rapport à La.

L'étude d'électrodes de type  $La_{1-x}Ce_xB_5$  [ADZ 95, ADZ 97] montre que la substitution du lanthane par le cérium diminue la capacité d'absorption et la stabilité

thermodynamique mais améliore la tenue au cyclage. Dans ce sens, Chen et al. [CHE 96] ont confirmé que la substitution de La par Ce, Nd et Pr ne modifie pas la structure mais diminue le paramètre de maille, ce qui se traduit, dans les courbes PCT, par des plateaux de pression plus courts et plus élevés. Une capacité d'absorption plus faible et une autodécharge plus élevée, liée à la pression de dissociation élevée de la phase hydrure, sont donc observées. En revanche, l'amélioration de la tenue au cyclage est associée à la formation d'un film d'oxydes plus dense à la surface de l'alliage qui le protège de la corrosion.

Un autre effet de la modification du paramètre de maille par la substitution du lanthane est une augmentation de la résistance à la décrépitation. En effet, celle-ci peut être contrôlée en ajustant l'anisotropie de la maille (exprimé selon le rapport des paramètres de maille  $c/a$ ). Plus le facteur d'anisotropie est élevé, plus les variations volumiques de la maille lors de l'hydruration sont faibles et donc plus la résistance à la décrépitation est élevée [VAL 00].

### ***2.5.2. Substitution du nickel***

Les éléments étudiés pour la substitution du Ni dans les alliages  $AB_5$  sont très nombreux : Li, C, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, W, Re. Certains de ces éléments augmentent le nombre d'atomes d'hydrogène absorbé par atome de métal (Mg, Ti, V, Zr, Nb), permettent un ajustement de la force de liaison métal-hydrogène (V, Mn, Zr), améliorent les propriétés catalytiques et assurent une cinétique de charge et de décharge suffisante (Al, Mn, Co, Fe, Ni) ou influencent les propriétés surfaciques comme la résistance à la corrosion, augmentent la porosité ou la conductivité ionique ou électronique (Cr, Co, W). Aussi l'étude de substitution du Ni dans des alliages  $AB_5$  ternaires montre que l'effet des éléments sur la tenue au cyclage peut être ordonné selon  $Mn < Ni < Cu < Cr < Al < Co$  [FEN 01]. Le cobalt, le manganèse et l'aluminium sont néanmoins les principaux éléments utilisés commercialement pour la substitution du nickel dans les alliages de type  $AB_5$ .

L'étude de Chartouni et al. [CHA 96] portant sur les alliages  $LaNi_{5-x}(Co,Al)_x$  a montré qu'une faible variation de volume lors de l'hydruration et une faible dureté Vickers sont les deux paramètres déterminants pour une bonne tenue au cyclage. Il

conclut que le cobalt influence la dureté alors que l'aluminium diminue l'expansion volumique. Cependant, divers études [ADZ 97, LAT 99] ont montré que la présence de cobalt réduit fortement l'expansion volumique lors de l'hydruration et donc améliore la résistance à la décrépitation. La formation d'une phase de l'hydrure intermédiaire  $\gamma$ , lors de l'absorption d'hydrogène dans des alliages  $AB_5$  à forte teneur en Co (et avec comme composé A, un mélange de terres rares), a été identifiée comme étant la principale responsable de cette diminution de l'expansion volumique [LAT 99]. De plus, il joue un rôle d'inhibition de la corrosion par un phénomène surfacique limitant l'oxydation du nickel [REI 99]. Le cobalt permet ainsi une amélioration notable de la tenue au cyclage et est systématiquement présent dans les électrodes MH mais son prix très élevé constitue une part important du coût des batteries Ni-MH.

L'aluminium est également présent dans toutes les électrodes  $AB_5$  commercialisées [REI 99]. L'incorporation d'aluminium réduit fortement la corrosion de l'électrode au cours du cyclage, grâce à la formation d'une couche d'oxydes protectrice à la surface. Par ailleurs, une diminution de l'expansion volumique lors de l'hydruration est observée avec la substitution du Ni par l'Al, induisant une amélioration de la résistance à la décrépitation de l'électrode [REI 99].

Le manganèse est présent dans la plupart des électrodes  $AB_5$  commercialisée, bien que son efficacité sur l'amélioration des performances soit faible et sa fonction toujours sujette à questions [REI 99].

### ***2.5.3. Traitements de surface***

Le prétraitement de surface d'électrodes  $Mm(Ni-Mn-Co-Al)_5$  dans différentes solutions acides a été abondamment étudié. Une accélération de l'activation, une amélioration de la conductivité électronique des particules, de l'activité électrocatalytique et de la déchargeabilité à haute cinétique sont observées avec des prétraitements dans des solutions de HCl [IMO 99-A, IMO 99-B], de  $NH_4Cl+NiSO_4+acide\ nitrique$  [NAN 01], de  $KBH_4$  [CHE 98-A, CHE 00, CHE 01, LEE 09, KIM 09] ou de  $HF+KF$  [ZHA 09-B]. L'accélération de l'activation est associée à la dissolution des terres rares et des éléments de substitution, qui génèrent des micropores et donc augmentent la surface active. Ces traitements enrichissent également la surface en

Ni et Co métalliques, améliorant la conductivité électrique des particules et la réaction catalytique d'absorption et de désorption d'hydrogène. Par ailleurs, pour les solutions de  $\text{KBH}_4$  et  $\text{HF}+\text{KF}$ , une amélioration de la tenue au cyclage, associée à la formation de composé Ni-B et La-F à la surface des particules, est également observée.

Le placage chimique de nickel sur les alliages  $\text{MmB}_5$  a également été identifié comme une méthode efficace pour augmenter la capacité de décharge, améliorer la tenue au cyclage et la déchargeabilité à haut régime (high-rate dischargeability) [JUN 94, WU 00].

#### ***2.5.4. Taille des particules***

Les approches théoriques concernant l'effet de la taille des particules sur les propriétés électrochimiques prédisent une cinétique et une capacité plus élevées, ainsi qu'un potentiel plus faible avec des particules plus petites [VII 93, VID 95]. Cependant, ces approches ne prennent pas en compte les phénomènes de décrépitation et de corrosion. Aussi les résultats sur les performances électrochimiques des alliages de type  $\text{AB}_5$  apparaissent plus complexes et sont parfois contradictoires.

L'activation des électrodes  $\text{AB}_5$  semble plus rapide avec des particules plus petites, du fait d'une surface spécifique plus grande qui favorise l'efficacité de charge et de décharge [BOO 90, YUA 01]. En revanche, selon les études, la capacité de décharge maximum est plus élevée avec des particules plus grosses [BOO 90, GEN 98, YUA 01] ou plus petites [NAI 93, HON 99]. Dans le premier cas, la faible surface active des particules de grandes tailles, qui limitent l'oxydation de l'électrode, est avancée pour expliquer ce phénomène, alors que dans le second cas, une différence de résistance de contact et de transfert de charge est privilégiée. Par ailleurs, différentes études [ZHA 98, ISE 00, YUA 01] ont montré que les électrodes constituées de particules de petite taille ont une tenue au cyclage plus faible.

De manière générale, il semble donc qu'une taille intermédiaire, typiquement entre 25 et 75  $\mu\text{m}$ , soit la plus adaptée afin d'obtenir de bonnes propriétés électrochimiques (capacité de décharge, cinétique de transfert de charge, déchargeabilité

à haut régime élevées), tout en maintenant une durée de vie satisfaisante [ZHA 98, ISE 00, YUA 01].

## 2.6. Optimisation des alliages à base de magnésium

Comme vu précédemment, des capacités de décharge de l'ordre de 500 mAh/g peuvent être obtenues avec des alliages à base de magnésium. Néanmoins la dégradation, associée à la décrépitation de l'électrode et la corrosion du magnésium en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  par l'électrolyte KOH, entraîne une chute rapide de cette capacité. Pour limiter ces phénomènes, plusieurs voies ont été examinées (Figure 17).

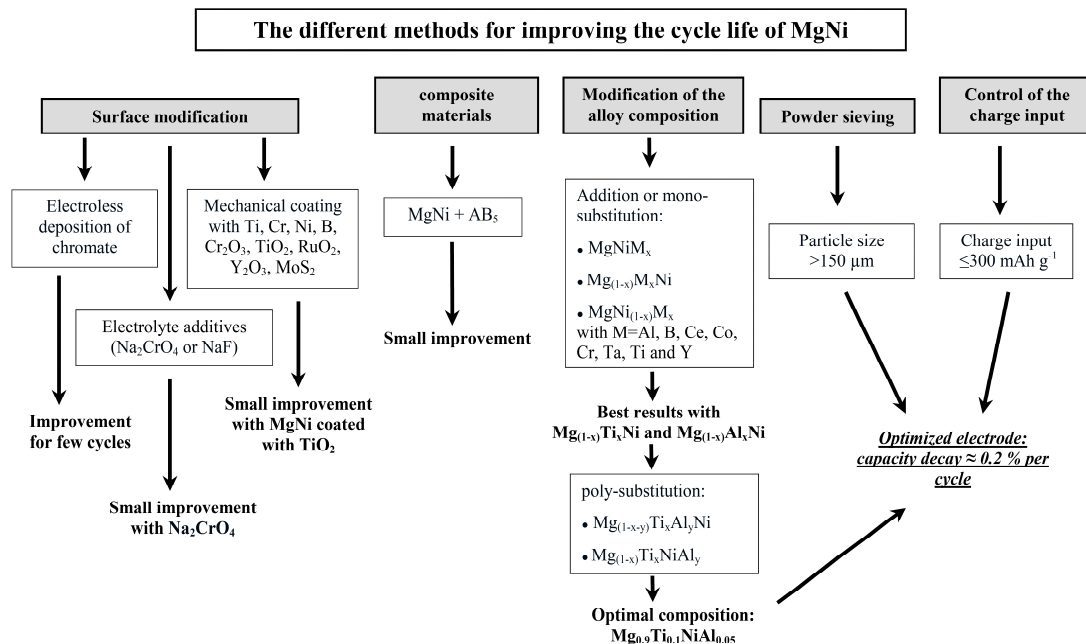


Figure 17 - Approches évaluées pour améliorer la tenue au cyclage de l'alliage MgNi amorphe [RON 06]

### 2.6.1. Modification de surface

Le placage de Cu [WAN 99], Ni [CHE 98-B], Ni-B, Ni-P-Pd, Ni-P [LUO 98] sur des alliages à base  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  permet d'augmenter la capacité électrochimique maximale, mais sans être réellement satisfaisant en terme de tenue au cyclage. La déposition d'hydroxyde de chrome sur l'alliage de MgNi diminue légèrement la capacité de décharge et améliore la tenue au cyclage mais uniquement sur quelques cycles [RON 06]. Ces mauvaises performances peuvent être reliées à la décrépitation des particules, entraînant la rupture du film d'oxydes et la création de nouvelles surfaces non protégées.



L'addition de composés dans l'électrolyte permettrait théoriquement la formation au cours du cyclage d'une couche protectrice sur les surfaces créées. De légères améliorations de la stabilité ont été obtenues pour les alliages à base de  $Mg_2Ni$  avec l'ajout de  $PdCl_2$  sans modifier la capacité de décharge [RON 06]. Une bonne tenue au cyclage de cet alliage peut être atteinte avec l'ajout de KF mais au détriment de la capacité de décharge (env. 100 mAh/g) [KIM 02]. Des résultats similaires sont obtenus avec  $MgNi$  et l'ajout de sel de chromate. Une amélioration progressive de la tenue au cyclage est observée avec l'augmentation de la concentration d'additif dans l'électrolyte mais avec une diminution progressive de la capacité maximum, probablement du fait d'une augmentation de la résistance de polarisation [RON 06].

Une autre méthode employée pour modifier la surface de l'alliage est le broyage mécanique pendant une faible durée. Il apparaît que le broyage de Ni avec  $Mg_2Ni$  [GOO 99], de Ti, Zr, [JIA 00] et C [IWA 02] avec  $MgNi$  peut avoir un effet bénéfique sur la stabilité de la capacité de décharge. L'enrobage mécanique de  $MgNi$  avec Al [JIA 00], Ti, Ni, B,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $Y_2O_3$  ou  $MoS_2$  [RON 06] semble en revanche avoir un effet très limité sur la tenue au cyclage.

### **2.6.2. Matériaux composites**

Les matériaux composites ont souvent été expérimentés pour améliorer les propriétés des hydrures. L'élaboration du matériau composite de  $Mg_2Ni$  avec  $Mm(Ni)_{5-x}(Al,Mn,Co)_x$  par broyage mécanique a permis d'augmenter la capacité de décharge [ZHU 03]. Le composite  $Mg_2Ni-TiNi$  présente une tenue au cyclage nettement améliorée mais avec en contrepartie, une capacité initiale relativement faible (de l'ordre de 130 mAh/g) [HAN 01, HAN 03]. Plusieurs auteurs ont rapporté que les matériaux composites de  $MgNi$  avec Ni-P [ZHA 09-C], CoSi [ZHA 08], CuO [ZHA 09-D] ou un alliage de type  $AB_5$  [RON 06] améliore la tenue au cyclage mais avec une diminution de la capacité de décharge initiale.

### 2.6.3. Modification de la composition

La modification de la composition des alliages à base de Mg par la substitution et/ou l'addition d'élément a été expérimentée par de nombreux auteurs, avec des résultats parfois contradictoires.

#### Substitution du Mg

Ye et al. [YE 00] ont démontré que tous les alliages  $Mg_{0.9}M_{0.1}Ni$  ( $M= Ni, Ti, Co, Si$ ) présentent des capacités de décharge initiales inférieures à MgNi mais avec une meilleure stabilité. Han et al. [HAN 00] observent pour les alliages  $Mg_{1-x}Ti_xNi$ , une augmentation de la capacité initiale par rapport à MgNi pour des taux de Ti faible ( $x < 0.2$ ) et une augmentation de la stabilité corrélée à la concentration de Ti dans l'alliage. Une légère augmentation de la capacité de décharge est observée par Ruggeri et al. [RUG 02-B] pour  $x = 0,05$  mais diminue ensuite pour  $x=0,2$  et  $0,5$ . La tenue au cyclage s'améliore avec le taux de Ti dans l'alliage. Pour Zhang et al. [ZHA 01], la capacité maximum diminue et la tenue au cyclage augmente en fonction du taux de Ti. Iwakura et al. [IWA 01] observent pour les alliages  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni$  et  $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$ , une légère diminution de la capacité maximum et une amélioration de la stabilité par rapport à MgNi. La même observation est faite par Nohara et al. [NOH 98] sur l'alliage  $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$  et Lenain et al. [LEN 99] sur l'alliage  $Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni$ . Anik et al. [ANI 11] ont comparé les propriétés électrochimiques des alliages MgNi,  $Mg_{0.9}M_{0.1}Ni$  et  $Mg_{0.8}M_{0.2}Ni$  avec  $M= Ti, Al, B, Zr$ . Le Ti améliore significativement les performances électrochimiques, Al diminue la capacité de décharge mais augmente la stabilité au cours du cyclage, B et Zr n'ont qu'un effet limité sur la tenue au cyclage.

#### Substitution du Ni

Liu et al. [LIU 97] ont investigué l'effet de la substitution de Ni ( $Mg_{50}Ni_{45}M_5$ ) par différents éléments ( $M= Ti, Zn, Mn, Fe, Co, Zr, W, Cr, Se, Sb$  et C). Ils concluent que (i) Ti augmente la capacité de décharge et la chute de capacité, (ii) Zn ne modifie pas la capacité initiale mais diminue la stabilité, (iii) Fe, W, Cu, Mn, Cr, Al et C diminuent la capacité et la dégradation de l'électrode et (iv) Se, Sb, Co et Si diminue à la fois capacité et stabilité. En revanche, Sun et al. [SUN 95] observent une diminution de la capacité initiale mais une amélioration de la stabilité avec la substitution de Ni par Co, Si et Al.

À partir de ces différents résultats et de la comparaison réalisée par Rongeat et al. [RON 06] des alliages  $MgNiM_x$ ,  $Mg_{1-x}M_xNi$  et  $MgNi_{1-x}M_x$  ( $0.05 < x < 0.5$ ) avec  $M = Al, B, Ce, Co, Cr, Ta, Ti$  et  $Y$ , il apparaît que la substitution partielle de  $Mg$  est une méthode plus efficace que la substitution de  $Ni$  ou l'addition d'éléments afin d'améliorer la stabilité de l'électrode, ce qui n'est pas surprenant étant donné que  $Mg$  est l'élément le plus sensible à la corrosion dans l'alliage  $MgNi$ .

Par ailleurs, l'effet synergique entre le titane et différents éléments, comme  $Al$  [ZHA 01, RON 05],  $Co$  [HUA 10],  $Cr$  [WAN 03],  $Mn$  [HUA 10],  $Pd$  [TIA 06],  $V$  [IWA 01],  $Y$  [ZHA 01],  $Zr$  [ZHA 01], a été rapporté par différents auteurs. L'élaboration de ces composés quaternaires permet d'atteindre des tenues au cyclage nettement meilleures que pour  $MgNi$  avec des capacités initiales intéressantes. Les propriétés de quelques-uns de ces alliages sont présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6 - Propriétés électrochimiques d'alliages polysubstitués à base de  $Mg$

Alliages	Capacités initiales (mAh/g)	Taux de rétention $C_n/C_1$ (%) (n)	Références
$Mg_{35}Ti_5Cr_5Ni_{55}$	294	69,7 (40)	[WAN 03]
$Mg_{35}Ti_1Cr_9Ni_{55}$	210	86,4 (40)	
$Mg_{35}Ti_{10}Al_5Ni_{50}$	203	89,7(20)	[ZHA 01]
$Mg_{35}Ti_{10}Zr_5Ni_{50}$	251	78,9(20)	
$Mg_{35}Ti_{10}Y_5Ni_{50}$	109	91,7(20)	
$Mg_{0.86}Ti_{0.1}Pd_{0.04}Ni$	391	66,7 (20)	[TIA 06]
$Mg_{0.7}Ti_{0.1}Pd_{0.1}Ni$	326	74,2 (20)	
$Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{0.9}Co_{0.1}$	232	68 (20)	[HUA 10]
$Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{0.9}Mn_{0.1}$	249	67(20)	
$Mg_{0.9}Ti_{0.06}V_{0.04}Ni$	510	67 (20)	[IWA 01]
$Mg_{0.7}Ti_{0.225}Al_{0.075}Ni$	343	74,2 (25)	[LIU 05]
$Mg_{35}Ti_5Cr_5Ni_{55}$	294	64,6 (50)	[ZHA 02-A]
$Mg_{35}Ti_5Zr_5Ni_{55}$	332	60,2(50)	
$Mg_{35}Ti_5V_5Ni_{55}$	305	60,9(50)	
$Mg_{42.5}Ti_5Al_{2.5}Ni_{50}$	-	62 (20)	[HAN 99]
$Mg_{35}Ti_5Zr_5Ni_{55}$	332	64,1(50)	[ZHA 02-B]
$Mg_{35}Ti_1Zr_9Ni_{55}$	293	49,2(50)	
$Mg_{35}Ti_9Zr_1Ni_{55}$	310	50,1(50)	
$Mg_{0.9}Al_{0.09}Ce_{0.01}Ni$	436	34,1 (30)	[FEN 07]
$Mg_{0.9}Al_{0.025}Ce_{0.075}Ni$	322	29,1 (30)	
$Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}$	404	67 (15)	[RON 05]
$Mg_{0.8}Ti_{0.1}Al_{0.08}Pd_{0.02}Ni$	383	39,6 (100)	[ZHA 10]
$Mg_{0.8}Ti_{0.1}Al_{0.02}Pd_{0.08}Ni$	360	58,4 (100)	

#### 2.6.4. Contrôle de la charge appliquée

Ruggeri et al. [RUG 03] ont démontré que la tenue au cyclage de l'électrode MgNi peut être fortement améliorée avec un contrôle stricte de la charge appliquée. En effet, une importante chute de la capacité (Figure 18) apparaît pour des charges appliquées plus élevées que 233 mAh/g et la chute de capacité est d'autant plus importante que la charge appliquée est grande. L'évolution de la capacité de décharge n'étant pas corrélée au temps d'immersion dans l'électrolyte, il a été avancé dans cet article [RUG 03] que la cause principale de la dégradation de l'électrode est la décrépitation, qui semble donc fortement accentuée au-delà de 233 mAh/g.

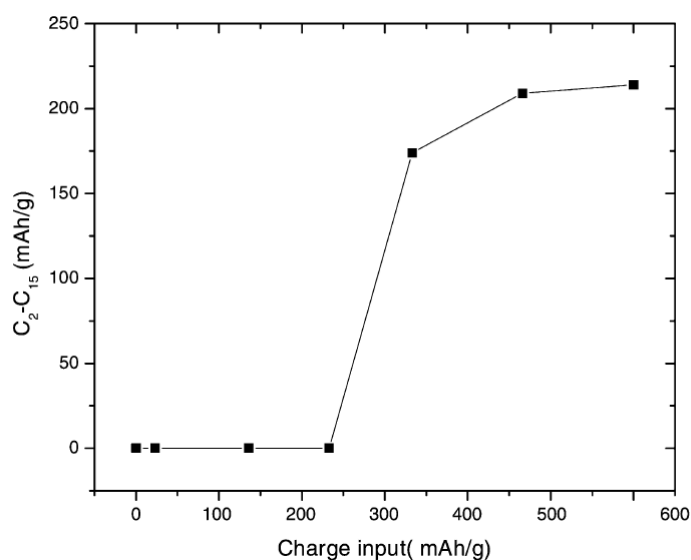


Figure 18 - Chute de la capacité de décharge de l'électrode MgNi entre le 2<sup>e</sup> et le 15<sup>e</sup> cycle en fonction de la charge appliquée [RUG 03]

#### 2.6.5. Taille de particules

Rongeat et al. [RON 04] ont démontré que la taille des particules de MgNi obtenues par broyage mécanique influence fortement les propriétés électrochimiques de l'électrode : la capacité initiale, la tenue au cyclage et la déchargeabilité à haut régime sont améliorées avec des particules plus grosses. De plus, la charge appliquée critique entraînant une chute de la capacité est plus élevée. Ces résultats ont été attribués à une plus faible sensibilité à la corrosion et à une meilleure résistance à la décrépitation.

## 2.7. Études de la décrépitation des électrodes MH

La décrépitation des électrodes MH a été observée dans de nombreuses études au microscope électronique à balayage (MEB) [ALC 01, LEG 02, JOU 02, AYA 05, LIU 08, JAN 11, KON 12] ou au microscope à effet tunnel [NAN 99]. Pour toutes les électrodes étudiées, la densité des fissures augmente fortement avec le nombre de cycles. L'influence de la composition d'électrodes AB<sub>5</sub> et R-Mg-Ni sur la décrépitation a aussi pu être évaluée qualitativement [ALC 01, LIU 08, JAN 11, KON 12]. La fissuration induisant une diminution de la taille des particules MH, l'estimation du diamètre moyen et/ou de la surface spécifique par MEB [LEG 02, AYA 05], granulométrie laser [DUR 00, JOU 02, LIU 08] ou BET [DUR 00, GAO 00], a également été utilisée pour suivre le taux de décrépitation au cours du cyclage.

La décrépitation a également été étudiée en mesurant l'évolution du ratio entre le coefficient de diffusion et le rayon des particules ( $D/a^2$ ) estimé par chronoampérométrie. Un saut de potentiel est appliqué à l'électrode chargée et l'évolution du courant de décharge est mesurée en fonction du temps. Pour des temps suffisamment longs, l'évolution du courant au cours du temps est donnée par l'équation suivante, en considérant que les particules sont sphériques :

$$\log i = \log \left( \pm \frac{6FD}{da^2} (C_0 - C_s) \right) - \frac{\pi^2}{2.303} \frac{D}{a^2} t \quad (26)$$

avec  $i$  : courant de diffusion ( $A\ g^{-1}$ ),  $F$  : constante de Faraday,  $D$  : coefficient de diffusion de l'hydrogène ( $cm^2\ s^{-1}$ ),  $d$  : densité de l'alliage ( $g\ cm^{-3}$ ),  $a$  : rayon d'une particule (cm),  $C_0$  : concentration initiale d'hydrogène dans l'alliage ( $mol\ cm^{-3}$ ),  $C_s$  : concentration constante d'hydrogène à la surface des particules ( $mol\ cm^{-3}$ ),  $t$  : temps de décharge (s).

Le tracé de la courbe  $\log i$  en fonction du temps permet de déterminer la pente pour des temps suffisamment longs et donc de calculer le rapport  $D/a^2$ . En considérant que le coefficient de diffusion est constant au cours des cycles de charge/décharge, la variation de ce rapport permet de suivre l'évolution de la taille des particules au cours des cycles. L'effet de la composition sur la fissuration des particules MH de type AB<sub>5</sub> [GEN 00, ALC 01] et MgNi [RON 05] a ainsi pu être estimé par cette méthode. Cependant, elle a l'inconvénient de probablement sous-estimer la taille des particules du fait de leur forme

très irrégulière, alors qu'elles sont considérées sphérique dans ce modèle. De plus le coefficient de diffusion est considéré comme constant alors qu'il peut être affecté par l'oxydation des particules. Enfin, les particules de grosses tailles influencent fortement la réponse en courant, reliée à la diffusion de l'hydrogène. La contribution des particules plus petites sur le courant de diffusion peut ainsi être négligée pour de longs temps de décharge [RON 05].

Ces différentes techniques ne permettent pas un suivi in-situ de la décrépitation lors de l'hydruration. De plus, même si l'intensité de ce phénomène peut être évaluée qualitativement par observations MEB ou quantitativement par l'analyse de l'évolution de la taille/surface spécifique des particules, déterminées par MEB, BET ou des mesures électrochimiques, ces méthodes restent assez approximatives et ne permettent pas l'analyse dynamique du processus de fissuration. Afin d'établir des solutions pour améliorer la durée de vie des électrodes MH, il est nécessaire de développer une méthode expérimentale performante permettant d'étudier in-situ la décrépitation de nos électrodes dépendamment de leurs particularités chimiques, microstructurales et morphologiques et des conditions de charge/décharge. Aussi, la technique d'émission acoustique (EA) apparaît comme une méthode prometteuse pour remplir cet objectif.

### **3. L'émission acoustique**

#### **3.1. Définition**

L'émission acoustique (EA) est définie par la norme AFNOR NF A 09-350 [AFN 84] comme l'ensemble des phénomènes dans lesquels des ondes élastiques transitoires sont générées par les dissipations d'énergie provenant de sources localisées au sein d'un matériau. L'ensemble des fréquences des ondes concernées s'étend dans le domaine de l'ultrasonore, de quelques kHz à quelques MHz. Elle est analogue à l'activité sismique [ROG 90]. Par abus de langage, le terme d'émission acoustique est employé pour désigner la technique de mesure.

#### **3.2. Historique**

Étant donné que l'activité micro-séismique existe de manière naturelle, il n'est pas évident de déterminer exactement la première observation de l'émission acoustique liée à cette activité, alors qu'un phénomène comme le "cri de l'étain", a pu être entendu dès 2600 avant J.C. La première référence écrite de l'émission acoustique peut être attribuée à l'alchimiste arabe Geber (VIIIe siècle) dont le texte, traduit en latin en 1545, évoque le son émis par le fer lors du forgeage, correspondant à la formation martensitique. Par la suite, plusieurs alchimistes ont mentionné ces émissions audibles pour différents métaux comme le cadmium, le zinc ou l'étain [NON 05].

Ce n'est qu'à partir du milieu du XXe siècle et le développement de différentes instrumentations de détection, que l'émission acoustique a commencé à avoir une tournure plus scientifique. En 1933, la sismologue Fuyuhiko Kishinouye amplifie et enregistre l'émission acoustique issue de la fracture du bois. En 1936, Friedrich Förster et Erich Scheil ont mesuré l'EA produite par des mouvements de contraintes causées par une transformation martensitique dans des échantillons d'acier au nickel. En 1948, les américains W.P. Mason, H.J. McSkimim et W. Shockley détectent des mouvements de dislocations dans l'étain pur et en 1950, D.J. Milliard, des phénomènes de maclage dans le cadmium [NON 05].

La technique d'émission acoustique telle qu'elle est utilisée actuellement peut être attribuée à Josef Kaiser qui a été le premier, en 1950, à publier une investigation

expliquant le phénomène d'EA. Il utilise alors des tests de traction classique pour déterminer quels bruits sont générés par l'échantillon, le mécanisme acoustique impliqué, le niveau de fréquence, et la relation entre la courbe de traction et les fréquences observées pour différentes contraintes appliquées. Son résultat le plus important, communément appelé effet Kaiser, démontre l'irréversibilité de l'EA [NON 05]. Ainsi, à un niveau de sensibilité fixé, aucune émission acoustique n'est détecté jusqu'à excéder le niveau de contrainte appliquée précédemment [HEL 01].

Par la suite, en 1954, Bradford H. Schofield conclut, grâce à l'étude de monocristaux orientés d'aluminium et d'or, que l'EA est un phénomène volumique et non pas surfacique. Il est également le premier à introduire le terme d'émission acoustique dans ces publications.

De nombreuses recherches ont ensuite été réalisées pour perfectionner la technique, jusqu'à que soit publié en 1987 un volume sur l'émission acoustique de *Nondestructive Testing Handbook*, parallèlement à une certification des inspecteurs, démontrant que cette technologie était mature et couramment acceptée par l'industrie [NON 05].

L'émission acoustique a été appliquée la première fois industriellement en 1964 pour contrôler les réservoirs des fusées Polaris. En France, la Marine national l'a systématiquement utilisée, dès 1975, pour contrôler des capacités à pression. La technique a été par la suite homologuée par les autorités de sureté pour la surveillance de l'étanchéité du circuit primaire des centrales nucléaires lors des épreuves hydrauliques réglementaires du circuit primaire. Elle est couramment appliquée, à partir des années 80, dans des domaines variés tels que le contrôle non-destructif des matériaux métalliques, la surveillance des structures, le suivi de fabrication, ... (Fig. 19). [ROG 90]



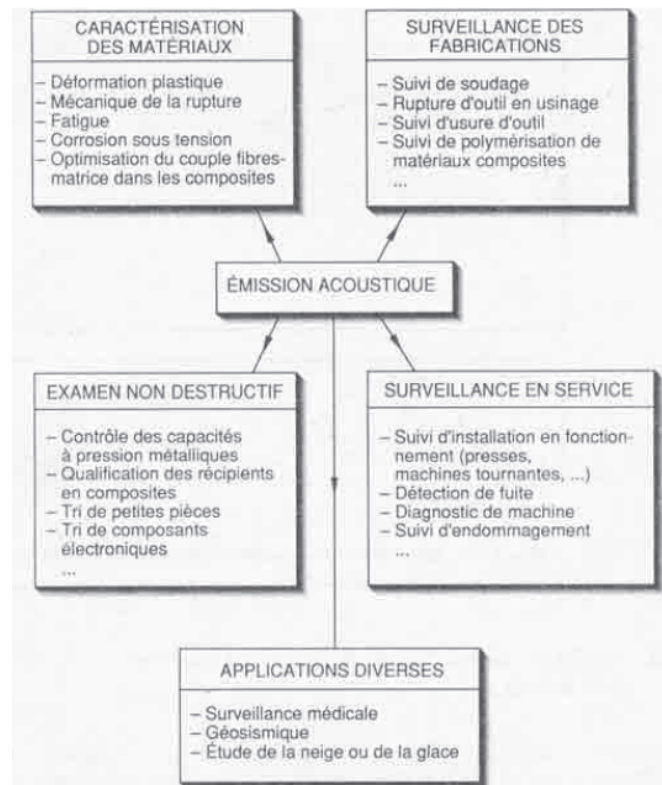


Figure 19 - Principales applications de l'émission acoustique [ROG 90]

### 3.3. Nature du signal d'émission acoustique

La déformation irréversible d'un matériau peut engendrer deux types d'émission acoustique :

- une émission d'un signal continu qui correspond à un événement microscopique, peu énergétique et fréquent dans le temps, cette émission a été parfois utilisée pour étudier les mécanismes de déformation plastique ou pour analyser le mouvement de dislocations [VAN 02, VIN 03]. Elle n'est cependant pas utilisée en milieu industriel [ROG 90].
- une émission de signaux impulsionnels qui correspond à des événements brefs de forte amplitude et de courte durée.

Ces signaux résultent des événements sources d'EA qui génèrent divers types d'ondes à travers le matériau :

- des ondes longitudinales ou de compression,
- des ondes transversales ou de cisaillement

- des ondes de plaque ou ondes de Lamb (se propagent dans les matériaux en forme de plaque, elles correspondent à la superposition de deux ondes transversales ou longitudinales se réfléchissant successivement sur les faces supérieures et inférieures de la plaque)
- des ondes de surface ou ondes de Rayleigh (se propagent dans une zone très proche de la surface du matériau, elles peuvent être longitudinales ou transversales).

Leur détection et analyse permettent d'extraire des informations sur la source [ROG 90]. Ces ondes ont chacune une vitesse de propagation qui leur est propre et qui dépend du matériau étudié. Dans le cas des métaux, et contrairement aux ondes de Lamb, les ondes longitudinales, transversales et de surface sont non dispersives ce qui signifie que leur vitesse de propagation est indépendante de leur fréquence propre. Les vitesses moyennes de propagation dans l'aluminium de ces trois types d'ondes sont présentées dans le Tableau 7.

*Tableau 7 - Vitesses moyennes de propagation des ondes mécaniques dans l'aluminium [PER 92]*

<b>Matériau</b>	<b>V<sub>L</sub> (longitudinale)</b> <b>m/s</b>	<b>V<sub>T</sub> (transversale)</b> <b>m/s</b>	<b>V<sub>S</sub> (surfactive)</b> <b>m/s</b>
<b>Aluminium</b>	6400	3130	≅ 2800

La propagation des ondes au sein du matériau induit une modification continue de leur énergie et de leur spectre de fréquence. Ces modifications sont le produit de divers phénomènes physiques tels que les réflexions et absorptions. De plus, le signal est modifié par l'ensemble des éléments de la chaîne d'acquisition. Aussi, le signal fourni par la chaîne d'acquisition d'EA est un signal complexe qui résulte du produit de convolution de trois fonctions de transfert schématisé par la relation [BEL 02] :

$$V(t) = S(t) * G(t) * R(t) * H(t) \quad (27)$$

$S(t)$  est l'expression du signal tel que la source le génère.  $G(t)$  est appelée fonction de Green et représente la réponse impulsionnelle du milieu. Elle rend compte des modifications de l'onde tout au long de son parcours entre la source et le capteur.  $R(t)$  est la fonction de transfert propre du capteur.  $H(t)$  est la fonction de transfert propre au système d'acquisition. Elle prend en compte les modifications induites par les préamplificateurs et l'application des différents filtres fréquentiels.

### 3.4. Systèmes d'EA

L'instrumentation de l'émission acoustique est schématisée sur la Figure 20.

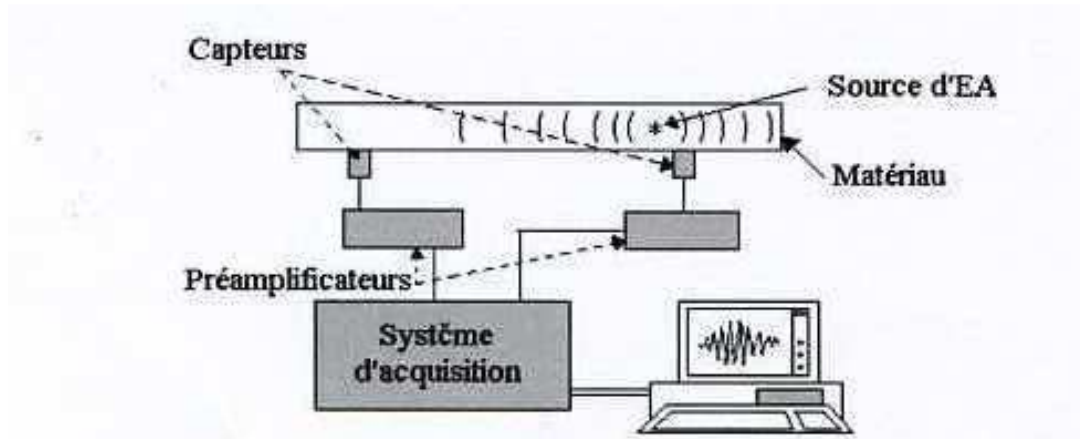


Figure 20 - Schéma de l'acquisition de l'émission acoustique

La chaîne d'acquisition d'EA (fig. 20) est constituée d'un ou plusieurs capteurs reliés à un système d'acquisition. Les capteurs piézoélectriques (fig. 21) sont les plus utilisés car ils sont très sensibles et stables dans le temps. Ils ont la propriété de convertir les ondes élastiques qui les excitent en signaux électriques selon le domaine de fréquence ultrasonore des ondes générées.

Les ondes élastiques sont alors converties en signaux électriques transmis à une carte d'acquisition par le biais d'un préamplificateur (gain 20, 40 et 60 dB, Eq. 28) dont le rôle est d'une part, d'améliorer le rapport signal sur bruit et d'autre part, de filtrer les fréquences indésirables.

$$G = -20 * \log \left( \frac{V_s}{V_e} \right) \quad (28)$$

La carte d'acquisition permet la gestion de la configuration du système (paramètres d'acquisition, visuels type graphiques, paramètres de localisation) ainsi que l'analyse par extraction des caractéristiques d'EA lorsque la salve est numérisée. Le stockage des données est également assuré par le système d'acquisition.

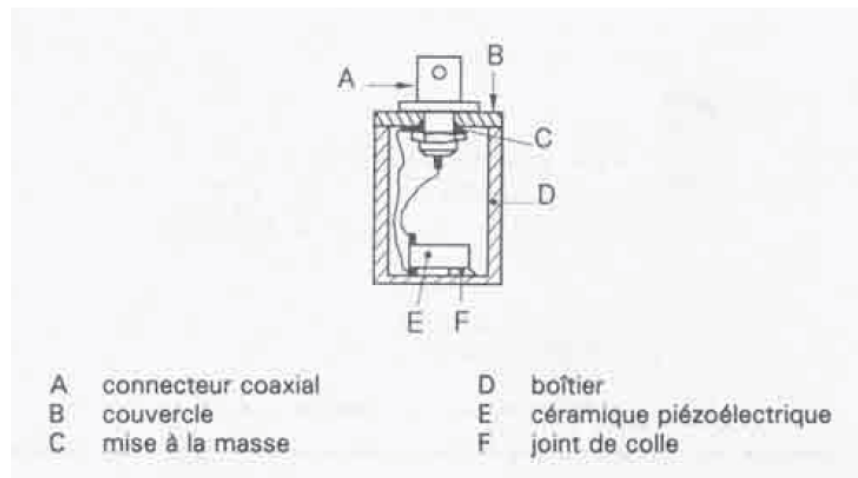


Figure 21 - Capteur piézoélectrique d'émission acoustique [ROG 90]

### 3.5. Paramètres d'acquisition de l'émission acoustique

Différents paramètres d'acquisition de l'émission acoustique doivent être définis afin de limiter le bruit et d'assurer une acquisition efficace des signaux transitoires:

- Le seuil d'acquisition (*Threshold*) en dB peut être fixé et correspond au niveau d'amplitude du signal en dessous duquel les événements acoustique ne sont pas détectés. Un seuil flottant peut être paramétré dans des conditions expérimentales de bruit élevé et variable au cours du temps.
- Le taux d'échantillonnage (*Sample Rate*) correspond au nombre de points de la forme d'onde qui peuvent être enregistrés par la carte d'acquisition par seconde. Un taux d'échantillonnage de 1 MSPS (*Mega Samples per Second*) signifie ainsi qu'un point de la forme d'onde sera enregistrée chaque  $\mu\text{s}$ .
- *Peak Definition Time (PDT)* correspond au temps maximum autorisé entre le début du signal et son pic d'amplitude maximum
- *Hit Definition Time (HDT)* permet au système de déterminer la fin de l'évènement acoustique. Ce paramètre doit être assez long pour enregistrer l'ensemble du signal.
- *Hit Lockout Time (HLT)* est la durée de la période après l'évènement où aucun signal n'est enregistré, pour éviter la détection d'ondes réfléchies ou d'écho.

- Le temps *Pre-trigger* correspond à la durée de la période avant le début du signal (dépassement du seuil) qui sera enregistrée dans la forme d'onde.
- La fonction *Analog filter* permet de fixer les bornes supérieure et inférieure de détection en termes de fréquence du signal (kHz).
- *Hit Length* permet de déterminer le nombre de points enregistrés pour chaque forme d'onde.

### 3.6. Analyse des signaux d'émission acoustique

A partir de la forme d'onde des signaux enregistrés, différents paramètres temporels et énergétiques peuvent être distingués sur la Figure 22.

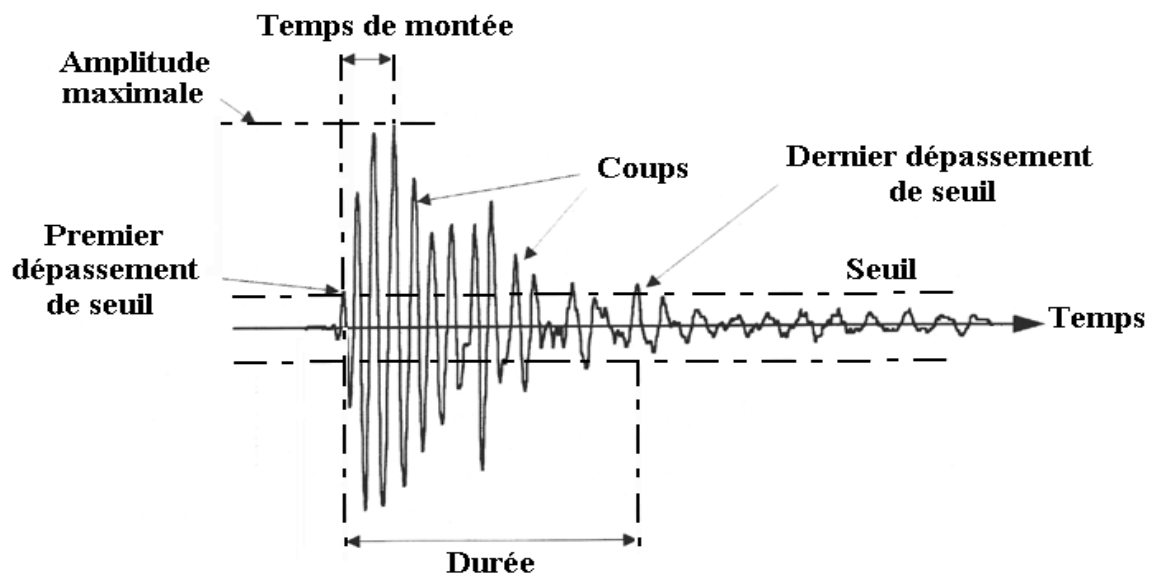


Figure 22 - Définition des paramètres d'un signal d'EA

Les paramètres temporels et énergétiques les plus couramment utilisés sont les suivants :

- **Temps de montée,  $R(\mu s)$**  : temps qui sépare l'instant du premier dépassement de seuil et l'instant où le signal atteint l'amplitude crête.
- **La durée,  $D (\mu s)$**  : la durée totale entre le premier coup et le dernier ayant dépassé le seuil
- **Nombre de coups**: nombre d'alternances franchissant du seuil.
- **Amplitude crête** : déterminée sur une durée bien définie par l'amplitude maximale atteinte par le signal. Elle est exprimée en volt ou décibel.

- **Nombre de coups jusqu'au pic** : nombre de franchissements du seuil jusqu'à l'amplitude crête.
- **Fréquence initiale** : c'est la fréquence du signal entre le premier dépassement du seuil et l'amplitude crête.
- **Fréquence de réverbération** : fréquence du signal en phase amortissement.
- **Énergie d'une salve** : elle est calculée pour une durée D de la salve en utilisant l'expression suivante où  $V_s(t)$  désigne l'amplitude du signal  $s$  à l'instant  $t$ .

$$E = \int [V_s(t)]^2 dt \quad (29)$$

- **La tension efficace moyenne (notée RMS)** : en émission acoustique la valeur de la RMS est considérée comme la racine carrée du rapport de l'énergie de la salve (E) sur sa durée (D) :

$$\text{RMS} = (E / D)^{1/2} \quad (30)$$

On peut également réaliser une analyse fréquentielle sur les spectres des signaux d'EA obtenue par une transformée de Fourier de la forme d'onde. Deux paramètres peuvent être définis: la fréquence d'amplitude maximum ou pic fréquentiel PFRQ (kHz) et le barycentre fréquentiel FCOG (kHz).

### 3.6.1. Analyse d'évolution temporelle

La méthode la plus courante et la plus simple est de suivre dans le temps différents paramètres, en taux ou en cumulée, tels que le nombre de coups, l'amplitude, le nombre de salves, .... [ROG 90].

### 3.6.2. Analyse statistique de la distribution des salves

Elle consiste à tracer la distribution statistique des salves suivant l'un des paramètres mesurés en caractérisation individuelle. Les résultats peuvent se présenter sous la forme d'histogrammes ou d'histogrammes cumulées.

### 3.6.3. Analyse statistiques multi-variables

Il est nécessaire d'avoir à notre disposition plusieurs méthodes d'analyse permettant de définir les ressemblances ou les différences parmi les données à partir de plusieurs paramètres. Ces méthodes d'analyses consistent à corréler des paramètres deux à deux ou de manière plus complexe en faisant appel à la reconnaissance des formes, à la

classification automatique, à l'analyse discriminante ou aux analyses factorielles. Elles sont utilisées pour identifier des populations de signaux caractéristiques de mécanismes sources différents [ROG 90].

L'analyse par reconnaissance de motif (*Pattern Recognition Pattern (PRA)*) est une technique qui détermine les populations de signaux acoustiques similaires. Le procédé consiste en une discrimination des formes d'onde, caractérisés par les paramètres acoustiques typiques, et permet de déterminer le degré de corrélation entre ces différents paramètres (Fig. 23). On rencontre deux méthodes de classification. Une des méthodes dite supervisée nécessite un jeu de données déjà identifiées, à savoir que les classes sont déjà connues, permettant de construire le modèle. L'autre méthode dite non supervisée ne possède aucun modèle ou classes connus. Ces méthodes utilisent des algorithmes permettant de réduire les données puis identifient les classes par la représentation graphique.

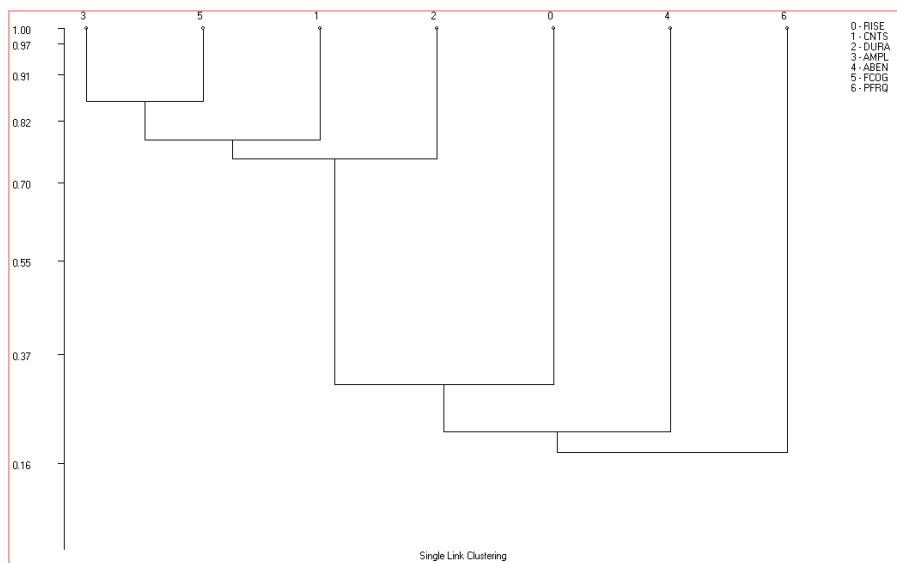


Figure 23 - Dendrogramme déterminé par méthode PRA

### 3.7. Sources d'émission acoustique

Les sources d'EA sont nombreuses et sont liées à des phénomènes irréversibles qui résultent de l'endommagement ou de l'évolution des matériaux. On trouve parmi les phénomènes potentiellement acoustiquement émissifs [ROG 90]:

- Déformation plastique, mouvement de dislocations, glissement aux joints de grains, rupture d'inclusions ou de composés intermétalliques, transformation de phase;
- Amorçage et propagation de fissures;
- Fragilisation par hydrogène;
- Corrosion;
- Ruptures micro et macroscopiques;
- Frottement;
- Impacts mécaniques;
- Fuite, cavitation, ébullition;
- Bruits extérieurs aux essais.

L'EA est utilisée dans de très nombreuses études pour la détection de phénomènes de fissuration ou de rupture de divers matériaux. Cette technique a fait par exemple ces preuves pour la détection de micro ou macro fissures lors d'essais mécaniques sur des roches [SHI 01, PRI 03, VIL 08], le béton [WU 01, LAN02, CAR 08, CAR 10, VID 11], des céramiques [TIE 81, AUE 98], des plastiques [GUT 11] des fibres [PAP 04] ou des matériaux composites [PAR 99, BUS 08]. La fissuration de matériaux métalliques, tels que les aciers [ENN 06, ROY 08, YU 11], les alliages à base de nickel [BER 95], magnésium [DOB 07], aluminium [WIT 97, AHN 03] ont également été abondamment étudiée par EA.

L'analyse de procédés chimiques est également un domaine où l'EA a été évaluée par différents auteurs. Boyd et al. [BOY 01] ont synthétisé des exemples de mesures d'EA de réactions chimiques ou de phénomènes pouvant intervenir dans une installation chimique. Le caractère émissif, par la détection du dégagement de bulles, de la réaction d'évolution de gaz ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ), obtenue par électrolyse ou réaction chimique, a été mentionné par de nombreux auteurs [CRO 91, WEN 91, CAO 98, BOY 01].

Il a été démontré que l'EA permet le suivi in-situ de phénomènes de corrosion, dont les sources d'EA possibles sont présentées sur la Figure 24. Des études ont été menées couplées à des essais mécaniques, comme la corrosion sous contrainte [RAM 08,



DU 11, ALV 12], l'abrasion-corrosion [OLT 95, FER 99], la fatigue-corrosion [WAN 91] et la fragilisation par l'hydrogène [PER 10], mais également dans le cas de corrosion uniforme [JOM 07, JIR 10], par piqûres [MAZ 95, JOM 07, JIR 10], caverneuse [JOM 07], sélective [ASS 03], exfoliante [BEL 02, BOI 10] de différents matériaux métalliques en milieu agressif, avec la possibilité de localiser la source par triangulation [JOM 07].

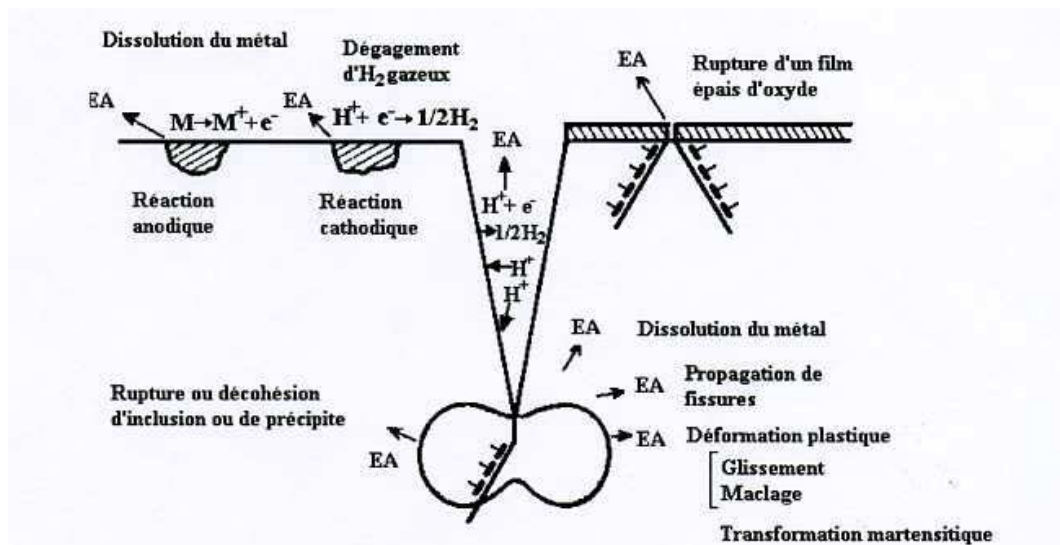


Figure 24 - Sources d'EA lors de phénomènes de corrosion

### 3.8. Étude d'électrodes de batteries par EA

L'émission acoustique a été employée, en particulier ces dernières années, pour l'étude de matériaux pour électrodes des batteries Ni-MH et Li-ion.

Ohzuku et al. ont, les premiers, utilisé l'émission acoustique pour l'étude d'électrodes positives ( $MnO_2$ ) [OHZ 97] et négatives (graphite) [OZH 01] pour batteries Li-ion. Pour l'électrode  $MnO_2$ , des signaux avec de hautes fréquences, associés à la fissuration du matériau lors de l'insertion du lithium dans la matrice sont détectés en fin de décharge. Une activité acoustique élevée est observée en début de décharge de l'électrode de graphite lors de la formation de la couche de passivation (Solid Electrolyte Interface) et est associée au dégagement de bulles gazeuses dû à la dégradation de l'électrolyte. Quelques signaux associés à la fissuration sont ensuite détectés lors de l'intercalation du

lithium. Plusieurs études menées sur le graphite ont par la suite observé la même évolution de l'activité acoustique [MAT 11, KIR 12, KIR 13].

Des matériaux métalliques, formant un alliage avec le lithium et utilisés comme électrode négative des batteries Li-ion, ont également fait l'objet d'études par émission acoustique. Pour l'électrode  $\text{NiSb}_2$ , une augmentation de l'activité acoustique est observée lors de la formation de la couche de SEI et lors des processus de conversion biphasé en décharge et en charge [VIL 10]. La fissuration d'une électrode d'aluminium lors de la lithiation a également été caractérisée par EA [KIR 13]. Enfin la décrépitation d'électrode à base de silicium a été suivi in-situ par émission acoustique [RHO 10] et corrélée à l'évolution structural du matériau déterminée par diffraction des rayons X [RHO 11-A, RHO 11-B]. L'évolution de l'EA lors de l'intercalation du lithium dans des électrodes de Si a également été corrélée à des modèles numériques de la dégradation et une taille critique en dessous de laquelle peu de signaux sont détectés a été établie [KAL 11]. Des signaux acoustiques ont également été détectés lors du cyclage d'une électrode positive  $\text{LiFePO}_4$  pour batteries Li-ion et ont été associés à l'intercalation du lithium dans la matrice [KIR 13].

Quelques études par émission acoustique ont également porté sur les matériaux metal-hydrure. La décrépitation de l'alliage  $\text{LaNi}_5$  a été suivie in-situ lors de son hydruration par voie gazeuse [DER 11]. Lors du cyclage d'une électrode MH de type  $\text{AB}_5$  ou  $\text{AB}_2$ , une augmentation de l'activité acoustique, associée à la décrépitation a été observée en début de charge [INO 06, INO 07, DID 08]. Des signaux associés au dégagement de bulles lors de la réaction d'évolution de l'hydrogène ont également été caractérisés.

## **4. Conclusion**

Les caractéristiques énergétiques, de durée de vie, de coût et parfois de sécurité et de toxicité des technologies de batteries disponibles commercialement ne sont toujours pas complètement satisfaisantes pour toutes les applications, en particulier pour l'électrification des transports. Les batteries Ni-MH sont aujourd'hui fortement concurrencées par les batteries Li-ion, du fait principalement de leur densité d'énergie massique plus élevée. L'augmentation de la densité d'énergie des accumulateurs passe principalement par l'amélioration de la capacité de stockage des matériaux actifs.

Pour les batteries Ni-MH, l'électrode positive est connue et étudiée depuis des décennies et les progrès en terme de capacité de stockage passe nécessairement par le développement de nouveaux matériaux hydrurables pour l'électrode négative. La majorité des électrodes négatives des batteries Ni-MH sont constituée d'alliages dérivés de  $\text{LaNi}_5$ . Optimisées, ces électrodes présentent une tenue au cyclage satisfaisantes (>1000 cycles) mais avec une capacité électrochimique limitée (<300 mAh.g<sup>-1</sup>). De plus, la substitution du nickel par le cobalt, nécessaire pour avoir une durée de vie correcte, augmente significativement le coût de la batterie et les risques toxicologiques. Aussi, les alliages hydrurables à base de magnésium sont des candidats prometteurs car ils présentent des capacités de stockage de l'hydrogène élevées, sont légers, peu couteux et non toxiques. Cependant, leur tenue en cyclage est très faible, due à l'oxydation du magnésium par l'électrolyte KOH qui est accentuée par la décrépitation de l'électrode. Des améliorations notables ont été obtenues par modification de la composition, de la taille des particules et de la charge appliquée. Ces résultats restent cependant insuffisants pour une utilisation commerciale.

Afin d'identifier des solutions adéquates, il est donc primordial d'analyser en détails les phénomènes responsables de leur faible durée de vie, en particulier la décrépitation qui est bien moins connue. L'étude de ce phénomène se limite généralement à des observations post-mortem par microscopie et ne permet pas une quantification précise de la fissuration du matériau. Afin de répondre à cette problématique, l'objectif premier de cette étude est de développer une méthode expérimentale, couplant des mesures d'émission acoustique et d'électrochimie, qui nous

permettra d'étudier in-situ la décrépitation de nos électrodes dépendamment de leurs particularités chimiques, microstructurales et morphologiques et des conditions de charge/décharge.

## Références

- [ADZ 95] G. Adzic, J.R. Johnson, J.J. Reilly, J. McBreen, S. Mukerjee, M.P.S. Kumar, W. Zhang, S. Srinivasan, *Cerium content and cycle life of multicomponent AB<sub>5</sub> hydride component*, Journal of Electrochemical Society, **142**, 3429 (1995)
- [ADZ 97] G. Adzic, J.R. Johnson, S. Mukerjee, J. McBreen, J.J. Reilly, *Function of cobalt in AB<sub>5</sub>H<sub>x</sub> electrodes*, Journal of Alloys and Compounds, **253-254**, 579 (1997)
- [AFN 84] Norme AFNOR (Association française de normalisation) NF A 09-350, *Vocabulaire utilisé en émission acoustique*, Juillet 1984
- [AHN 03] S.-K. Ahn, K.-W. Nam, *Characteristics of elastic waves generated by fatigue crack penetration and growth in an aluminum plate*, KSME International Journal, **17**, 1599 (2003)
- [ALC 01] R. Alcantara, C. Audry, B. Knosp, L. Le Guenne, P. Bernard, *Study of decrepitation and corrosion effects of AB<sub>5</sub> alloys used in Ni/MH batteries by X-Ray diffraction, step potential electrochemical spectroscopy and impedance spectroscopy*, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, **4**, 107 (2001)
- [ALV 12] M.G. Alvarez, P. Lapitz, J. Ruzzante, *Analysis of acoustic emission signals generated from SCC propagation*, Corrosion Science, **55**, 5 (2012)
- [ANI 11] M. Anik, G.Özdemir, N. K. Kdeveci, B. Baksan, *Effect of Al, B, Ti and Zr additive elements on the electrochemical hydrogen storage performance of MgNi alloy*, International Journal of Hydrogen Energy, **36**, 1568 (2011)
- [ASS 03] B. Assouli, A. Srhiri, H. Idrissi, *Characterization and control of selective corrosion of  $\alpha,\beta'$ -brass by acoustic emission*, NDT&E International, **36**, 117 (2003)
- [AUE 98] J. Aué, J. TH. M. De Hosson, *A study of the mechanical properties of highly porous ceramics using acoustic emission*, Journal of Materials Science, **33**, 5455 (1998)
- [AVI 10] Avicenne Development, *The portable rechargeable battery (PRB) market in Europe (2008-2015), Report for Rechargeable aisbl*, (2010), <http://www.rechargebatteries.org/>
- [AYA 05] M. Ayari, V. Paul-Boncour, J. Lamloumi, A. Percheron-Guégan, M. Guillot, *Study of aging of LaNi<sub>3.55</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>(Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>0.75</sub> (0 ≤ x ≤ 1) compounds in Ni-MH batteries by SEM and magnetic measurement*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **228**, 374 (2005)
- [BEL 02] F. Bellenger, H. Mazille, H. Idrissi, *Use of acoustic emission technique for the early detection of aluminum alloys exfoliation corrosion*, NDT&E International, **35**, 385 (2002)
- [BER 95] A. Berkovits, D. Fang, *Study of fatigue crack characteristics by acoustic emission*, Engineering Fracture Mechanics, **51**, 401 (1995)
- [BOI 10] M. Boinet, J. Bernard, M. Chatelet, F. Dalard, S. Maximovitch, *Understanding aluminum behaviour in aqueous alkaline solution using coupled techniques Part II : Acoustic emission study*, Electrochimica Acta, **55**, 3454 (2010)
- [BOO 90] A.H. Boonstra, T.N. Bernards, G.J.M. Lippits, *The influence of oxidation upon the storage capacity of LaNi<sub>5</sub> electrodes*, Journal of Less Common Metals, **159**, 327 (1990)

- [BOY 01] J.W.R. Boyd, J. Varley, *The uses of passive measurements of acoustic emissions from chemical engineering processes*, Chemical Engineering Science, **56**, 1749 (2001)
- [BRO 76] G. Bronoël, J. Sarradion, M. Bonnemay, A. Percheron-Guégan, J.-C. Achard, L. Schlapbach, *A new hydrogen storage electrode*, International Journal of Hydrogen Energy, **1**, 251 (1976)
- [BUR 79] R. Burch, N.B. Mason, *Absorption of hydrogen by titanium-cobalt and titanium-nickel intermetallics alloys*, Journal of Chemical Society Faraday Transactions I, **75**, 561 (1979)
- [BUR 07] A. Burke, B. Jungers, C. Yang, J. Ogden, *Battery Electric Vehicles: An Assessment of the Technology and Factors Influencing Market Readiness*, California Energy Commission (2007)
- [BUS 08] A. Bussida, M. Kupiec, S. Ifergane, R. Piat, T. Böhlke, *Damage evolution and fracture events sequence in various composites by acoustic emission technique*, Composite Science and Technology, **68**, 1144 (2008)
- [CAI 01] G. Caillon, *Les accumulateurs portables*, Technique de l'ingénieur, **E2140** (2001)
- [CAO 98] Z. Cao, B.-F. Wang, K.-M. Wang, H.-G. Lin, R.-Q. Yu, *Chemical acoustic emissions from gas evolution processes recorded by a piezoelectric transducer*, Sensors and Actuators B, **50**, 27 (1998)
- [CAR 08] A. Carpinteri, G. Lacidogna, G. Niccolini, S. Puzzi, *Critical defect size distributions in concrete structures detected by the acoustic emission technique*, Meccanica, **43**, 349 (2008)
- [CAR 10] A. Carpinteri, F. Cardone, G. Lacidogna, *Energy emissions from failure phenomena: Mechanical, Electromagnetic, Nuclear*, Experimental Mechanics, **50**, 1235 (2010)
- [CHA 96] D. Chartouni, F. Meli, A. Züttel, K. Gross, L. Schlapbach, *The influence of cobalt on the electrochemical cycling stability of LaNi<sub>5</sub>-based hydride forming alloys*, Journal of Alloys and Compounds, **241**, 160 (1996)
- [CHE 96] J. Chen, S.X. Dou, H.K. Liu, *Effect of partial substitution of La with Ce, Pr, Nd on the properties of LaNi<sub>5</sub>-based alloy electrodes*, Journal of Power Sources, **63**, 267 (1996)
- [CHE 98-A] W. Chen, Z. Tang, H. Guo, Z. Liu, C. Chen, Q. Wang, *Effects of surface treatment on performances of metal hydride electrodes and Ni/MH batteries*, Journal of Power Sources, **74**, 34 (1998)
- [CHE 98-B] J. Chen, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu, *The effect of chemical coating with Ni on the electrochemical properties of Mg<sub>2</sub>Ni alloys*, Journal of Alloys and Compounds, **280**, 290 (1998)
- [CHE 00] W. Chen, *Cyclic voltammetry and electrochemical impedance of MmNi<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> alloy electrode before and after treatment with a hot alkaline solution containing reducing agent*, Journal of Power Sources, **90**, 201 (2000)
- [CHE 01] W. Chen, *Effects of surface treatments of MmNi<sub>4.0</sub>Co<sub>0.6</sub>Al<sub>0.4</sub> hydrogen storage alloy on the activation, charge/discharge cycle and degradation of Ni/MH batteries*, Journal of Power Sources, **92**, 102
- [CRO 91] T.G. Crowther, A.P. Wade, P.D. Wentzell, *Characterization of acoustic emission from an electrolysis cell*, Analytica Chimica Acta, **254**, 223 (1991)
- [CUE 01] F. Cuevas, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, *Intermetallic Compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries*, Applied Physics A **72**, 225 (2001)

- [CUI 95] N. Cui, B. Luan, H.K. Liu, H.J. Zhao, S.X. Dou, *Characteristics of magnesium-based hydrogen-storage alloy electrodes*, Journal of Power Sources, **55**, 263 (1995)
- [DER 11] I. M. De Rosa, A. Dell’Era, M. Pasquali, C. Santulli, F. Sarasini, *Acoustic emission monitoring of activation behavior of LaNi<sub>5</sub>-hydrogen storage alloy*, Science and Technology of Advanced Materials, **12**, 045004 (2011)
- [DID 08] S. Didier-Laurent, H. Idrissi, L. Roué, *In-situ study of the cracking of metal hydride electrode by acoustic emission technique*, Journal of Power Sources, **179**, 412 (2008)
- [DOB 07] P. Dobron, J. Bohlen, F. Chmelik, P. Lukac, D. Letzig, K.U. Kainer, *Acoustic emission during stress relaxation of pure magnesium and AZ magnesium alloys*, Materials Science and Engineering A, **462**, 307
- [DU 11] G. Du, J. Li, W.K. Wang, C. Jiang, S.Z. Song, *Detection and characterization of stress-corrosion cracking on 304 stainless steel electrochemical noise and acoustic emission techniques*, Corrosion Science, **53**, 2918 (2011)
- [DUN 11] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices*, Science, **334**, 928 (2011)
- [DUR 00] A. Durairajan, B. S. Haran, R.E. White, B.N. popov, *Pulverization and corrosion studies of bare and cobalt-encapsulated metal hydride electrodes*, Journal of Power Sources, **87**, 84 (2000)
- [ELE 12] Element Energy, *Cost and performance of EV batteries, Final report for the committee on climate change* (2012)
- [ENN 06] C. Ennaceur, A. Laksimi, C. Hervé, M. Cherfaoui, *Monitoring crack growth in pressure vessel steels by the acoustic emission technique and the method of potential difference*, International Journal of Pressure Vessels and Piping, **83**, 197 (2006)
- [FEN 01] F. Feng, M. Geng, D.O. Northwood, *Electrochemical behaviour of intermetallic-based hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review*, International Journal of Hydrogen Energy, **26**, 725 (2001)
- [FEN 07] Y. Feng, L. Jiao, H. Yuan, M. Zhao, *Effect of Al and Ce substitutions of the electrochemical properties of amorphous MgNi-based alloy electrodes*, International Journal of Hydrogen Energy, **32**, 1701 (2007)
- [FER 99] F. Ferrer, H. Idrissi, H. Mazille, P. Fleischmann, P. Labeeuw, *On the potential of acoustic emission for the characterization and understanding of mechanical damaging during abrasion–corrosion processes*, Wear, **231**, 108 (1999)
- [GAO 00] X.-P. Gao, Y.-M. Sun, E. Toyoda, E. Higuchi, T. Nakagima, S. Suda, *The effect of the particle pulverization on electrochemical properties of Laves phase alloys*, Electrochimica Acta, **45**, 3099 (2000)
- [GEN 98] N. Geng, J. Han, F. Feng, D. O. Northwood, *Hydrogen-absorbing alloys for the nickel-metal hydride battery*, International Journal of Hydrogen Energy, **23**, 1055 (1998)
- [GEN 00] M. Geng, J. Han, F. Feng, D.O. Northwood, *Electrochemical measurements of a metal hydride electrode for Ni/MH battery*, International Journal of Hydrogen Energy, **25**, 203

- [GOO 99] N.H. Goo, J.H. Woo, K.S. Lee, *Mechanism of rapid degradation of nanostructured Mg<sub>2</sub>Ni hydrogen storage alloy electrode synthesized by mechanical alloying and the effect of mechanically coating with nickel*, Journal of Alloys and Compounds, **288**, 286 (1999)
- [GUT 11] R. Gutkin, C.J. Green, S. Vangrattanachai, S.T. Pinho, P. Robinson, P.T. Curtis, *On acoustic emission for failure investigation in CFRP: Pattern recognition and peak frequency analyses*, Mechanical Systems and Signal Processing, **25**, 1393 (2011)
- [HAN 99] S.-C. Han, J.-J. Jiang, J.-G. Park, K.-J. Jang, E.-Y. Chin, J.-Y. Lee, *The electrochemical evaluation of ball-milled MgNi-based hydrogen storage alloys*, Journal of Alloys and Compounds, **285**, L8 (1999)
- [HAN 00] S.-C. Han, P.S. Lee, J.-Y. Lee, A. Züttel, L. Schlapbach, *Effects of Ti on the cycle life of amorphous MgNi-based alloy prepared by ball milling*, Journal of Alloys and Compounds, **306**, 219 (2000)
- [HAN 01] S.S. Han, N.H. Goo, W.T. Jeong, K.S. Lee, *Synthesis of composite metal hydride alloy of A<sub>2</sub>B and AB type by mechanical alloying*, Journal of Power Sources, **92**, 157 (2001)
- [HAN 03] S.S. Han, M.H. Goo, K.S. Lee, *Effects of sintering on composite metal hydride alloy of Mg<sub>2</sub>Ni and TiNi synthesized by mechanical alloying*, Journal of Alloys and Compounds, **360**, 243 (2003)
- [HEL 01] C. J. Hellier, *Handbook of non-destructive evaluation*, Ed. Mc Graw-Hill (2001)
- [HON 99] J. Hogmei, L. Guoxun, Z. Chuanhua, W. Ruikun, *Factors affecting the characteristics of the negative electrodes for nickel-metal hydride batteries*, Journal of Power Sources, **77**, 123 (1999)
- [HON 01] K. Hong, *The development of hydrogen storage alloys and the progress of nickel metal hydride batteries*, Journal of Alloys and Compounds, **321**, 307 (2001)
- [HUA 10] H. Huang, K. Huang, S. liu, D. Chen, *Microstructures and electrochemical properties of Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>Ni<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M=Co, Mn; x=0, 0.1, 0.2) hydrogen storage alloys*, Powder Technology, **198**, 144 (2010)
- [IMO 99-A] T. Imoto, K. Kato, N. Higashiyama, M. Kimoto, Y. Itoh, K. Nishio, *Influence of surface treatment by HCl aqueous solution on the electrochemical characteristics of a Mm(Ni-Co-Al-Mn)<sub>4.76</sub> alloy for nickel-metal hydride batteries*, Journal of Alloys and Compounds, **282**, 274 (1999)
- [IMO 99-B] T. Imoto, K. Kato, N. Higashiyama, M. Kimoto, Y. Itoh, K. Nishio, *Microstructure and electrochemical characteristics of surface-treated Mm(Ni-Co-Al-Mn)<sub>4.76</sub> alloys for nickel-metal hydride batteries*, Journal of Alloys and Compounds, **285**, 272 (1999)
- [INO 06] H. Inoue, R. Tsuzuki, S. Nohara, C. Iwakura, *In situ monitoring of hydrogen storage alloy negative electrode during charging by acoustic emission*, Electrochemical and Solid-State Letters, **9**, A504 (2006)
- [INO 07] H. Inoue, R. Tsuzuki, S. Nohara, C. Iwakura, *Characterization of initial activation behavior for hydrogen storage alloys by acoustic emission technique*, Journal of Alloys and Compounds, **446**, 681 (2007)



- [ISE 00] T. Ise, T. Murata, Y. Hirota, M. Nogami, S. Nakahori, *The effect of particle size on the electrochemical properties of hydrogen absorbing alloy electrodes*, Journal of Alloys and Compounds, **298**, 310 (2000)
- [IWA 01] C. Iwakura, R. Shin-ya, K. Miyanojara, S. Nohara, H. Inoue, *Effects of Ti-V substitution on electrochemical and structural characteristics of MgNi prepared by mechanical alloying*, Electrochimica Acta, **46**, 2781 (2001)
- [IWA 02] C. Iwakura, H. Inoue, S. Nohara, R. Shin-ya, S. Kurosaka, K. Miyanojara, *Effects of surface and bulk modifications on electrochemical and physicochemical characteristics of MgNi alloys*, Journal of Alloys and Compounds, **330**, 636 (2002)
- [JAN 11] I.-S. Jang, R.S. Kalubarme, D.-C. Yang, T.-S. Kim, C.-N. Park, *Mechanism for the degradation of  $MmNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.3}Al_{0.2}$  electrode and effects of additives on electrode degradation for Ni-MH secondary batteries*, Metal and Materials International, **17**, 891 (2011)
- [JIA 00] J.J. Jiang, M. Gasik, *An electrochemical investigation of mechanical alloying of MgNi-based hydrogen storage alloys*, Journal of Power Sources, **89**, 117 (2000)
- [JIR 10] C. jirarungsatian, A. Prateepasen, *Pitting and uniform corrosion source recognition using acoustic emission parameters*, Corrosion Science, **52**, 187 (2010)
- [JOH 81] J.R. Johnson, *Reaction of hydrogen with the high-temperature (C14) form of  $TiCr_2$* , Journal of Less-Common Metals, **73**, 345 (1981)
- [JOM 07] C. Jomdecha, A. Prateepasen, P. Kaewtrakulpong, *Study on source location using an acoustic emission system for various corrosion types*, NDT&E International, **40**, 584 (2007)
- [JOU 02] J.-M Joubet, M. Latroche, R. Cerny, A. Percheron-Guégan, K. Yvon, *Hydrogen cycling induced degradation in  $LaNi_5$ -type materials*, Journal of Alloys and Compounds, **330**, 208 (2002)
- [JUN 94] C. Jun, Z. Yunshi, *Nickel/metal hydride batteries using microencapsulated hydrogen storage alloy*, International Journal of Hydrogen Energy, **20**, 235 (1994)
- [JUS 70] E.W. Justi, H.H. Ewe, A.W. Kalberlah, N.M. Saridakis, M.H. Schaefer, *Electrocatalysis in the nickel-titanium system*, Energy Conversion, **10**, 183 (1970)
- [KAL 11] S. Kalnaus, K. Rhodes, C. Daniel, *A study of lithium ion intercalation induced fracture of silicon particles used as anode material in Li-ion battery*, Journal of Power Sources, **196**, 8116 (2011)
- [KHA 09] C. Hhaldi, H. Mathlouthi, J. Lamloumi, *A comparative study, of 1M and 8M KOH electrolyte concentrations, used in Ni-MH batteries*, Journal of Alloys and Compounds, **469**, 464 (2009)
- [KIM 02] J.S. Kim, C.R. Lee, J.W. Choim S.G. Kang, *Effects of the F-treatment on degradation of  $Mg_2Ni$  electrode fabricated by mechanical alloying*, Journal of Power Sources, **104**, 201 (2002)
- [KIM 09] H.-K. Kim, D.-C. Yang, I.-S Jang, C.-0N. Park, C.-J. Park, J. Choi, *Effects of pretreatment of  $LM-Ni_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.3}Al_{0.2}$  alloy powders in a KOH/ $NaBH_4$  solution on the electrode characteristics and inner pressure of nickel-metal-hydride secondary batteries*, International Journal of Hydrogen Energy, **34**, 9570

- [KIR 12] N. Kircheva, S. Genies, D. Brun-Buisson, P.-X. Thivel, *Study of solid electrolyte interface formation and lithium intercalation in Li-ion batteries by acoustic emission*, Journal of Electrochemical Society, **159**, A18 (2012)
- [KIR 13] N. Kircheva, *Thèse de doctorat : Méthodes couplées pour la gestion et la sécurité des batteries Li-ion*, Université de Grenoble, France (2013)
- [KLE 01] K. Kleperis, G. Wojcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Kopczyk, M. Beltowska-Brzezinska, *Electrochemical behavior of metal hydrides*, Journal of Solid State Electrochemistry, **5**, 229 (2001)
- [KON 12] L. Kong, B. Chen, K. Young, J. Koch, A. Chan. W. Li, *Effects of Al- and Mn-contents in the negative MH alloy on the self-discharge and long-term storage properties of Ni/MH battery*, Journal Power Sources, **213**, 128 (2012)
- [LAN 02] E. N. Landis, L. Baillon, *Experiments to relate acoustic energy to fracture energy of concrete*, Journal of Engineering Mechanics, **128**, 698 (2002)
- [LAN 08] P. Langlois. *Rouler sans pétrole*, Ed. MultiMondes, Montréal (2008)
- [LAT 95] M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Y. Chabre, J. Bouet, J. Pannetier, E. Ressouche, *Intrinsic behaviour analysis of substituted LaNi<sub>5</sub>-type electrodes by means of in-situ neutron diffraction*, Journal of Alloys and Compounds, **231**, 537 (1995)
- [LAT 99] M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Y. Chabre, *Influence of cobalt content in mmNi<sub>4.3</sub>.<sub>x</sub>Mn<sub>0.3</sub>Al<sub>0.4</sub>Co<sub>x</sub> alloy (x=0.36 and 0.69) on its electrochemical behaviour studied by in situ neutron diffraction*, Journal of Alloys and Compounds, **293**, 637 (1999)
- [LEE 09] H.-J. Lee, D.-C. Yang, C.-J. Park, C.-N. Park, H.-J. Jang, *Effects of surface modifications of LMNi<sub>3.9</sub>Co<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.3</sub>Al<sub>0.2</sub> alloy in a KOH/NaBH<sub>4</sub> solution upon its electrode characteristics within a Ni-MH secondary battery*, International Journal of Hydrogen Energy, **34**, 481 (2009)
- [LEG 02] L. Le Guenne, P. Bernard, *Life duration of Ni-MH cells for high power applications*, Journal of Power Sources, **105**, 134 (2002)
- [LEN 98] C. Lenain, L. Aymard, J.-M. Tarascon, *Electrochemical properties of Mg<sub>2</sub>Ni et Mg<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> prepared by mechanical alloying*, Journal of Solid State Electrochemistry, **2**, 285 (1998)
- [LEN 99] C. Lenain, L. Aymard, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *A new Mg<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>Ni hydride forming composition obtained by mechanical grinding*, Journal of Alloys and Compounds, **292**, 84 (1999)
- [LIB 58] G.G. Libowitz, H.F. Hayes, T.R.P. Gibb Jr, *The system Zirconium-Nickel and Hydrogen*, Journal of Physical Chemistry, **62**, 76 (1958)
- [LIU 97] W. Liu, H. Wu, Y. Lei, Q. Wang, J. Wu, *Effects of substitution of other elements for nickel in mechanically alloyed Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> amorphous alloys used for nickel-metal hydride batteries*, Journal of Alloys and Compounds, **261**, 289 (1997)
- [LIU 05] J.-W. Liu, H.-T. Yuan, J.-S. Cao, Y.-J. Wang, *Effect of Ti-Al substitution on the electrochemical properties of amorphous MgNi-based secondary hydride electrodes*, Journal of Alloys and Compounds, **392**, 300 (2005)

- [LIU 08] Y. Liu, H. Pan, M. Gao, H. Miao, Y. Lei, Q. Wang, *Function of Al on the cycling behavior of the La-Mg-Ni-Co-type alloy electrodes*, International Journal of Hydrogen Energy, **33**, 124 (2008)
- [LIU 11] Y. Liu, Y. Cao, L. Huang, M. Gao, H. Pan, *Rare earth-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries*, Journal of Alloys and Compounds, **509**, 675 (2011)
- [LUO 98] J.L. Luo, N. Cui, *Effects of microencapsulation on the electrode behaviour of Mg<sub>2</sub>Ni-based hydrogen storage alloy in alkaline solution*, Journal of Alloys and Compounds, **264**, 299 (1998)
- [MAN 11] A. Manthiram, *Materials challenges and opportunities of Lithium ion batteries*, Journal of Physical Chemistry Letters, **2**, 373 (2011)
- [MAT 11] T. Matsuo, M. Uchida, H. Cho, *Development of acoustic emission clustering method to detect degradation of lithium ion batteries*, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, **5**, 678 (2011)
- [MAZ 95] H. Mazille, R. Rothea, C. Tronel, *An acoustic emission technique for monitoring pitting corrosion of austenitic stainless steels*, Corrosion Science, **37**, 1365 (1995)
- [NAI 93] K. Naito, T. Matsunami, K. Okuno, M. Matsuoka, C. Iwakura, *Factors affecting the characteristics of the negative electrodes for nickel-hydrogen batteries*, Journal of Applied Electrochemistry, **23**, 1051 (1993)
- [NAN 99] J.M. Nan, Y. Yang., J.K. You, X.Q. Li, Z.G. Lin, *In-situ and ex-situ characterization of surface films on AB<sub>5</sub>-type metal hydride electrodes*, Journal of Alloys and Compounds, **293**, 747 (1999)
- [NAN 01] J. Nan, Y. Yang, Z. Lin, *The effects of surface treatment on metal hydride electrodes using a weak acid solution containing Ni(II)*, Journal of Alloys and Compounds, **316**, 131 (2001)
- [NIE 05] R.A.H. Niessen, P.H.L. Notten, *Electrochemical hydrogen storage characteristics of thin film MgX (X=Sc, Ti, V, Cr) compounds*, Electrochemical and Solid-State Letters, **8**, A534 (2005)
- [NOH 98] S. Nohara, K. Hamasaki, S. G. Zhang, H. Inoue, C. Iwakura, *Electrochemical characteristics of an amorphous Mg<sub>0.9</sub>V<sub>0.1</sub>Ni alloy prepared by mechanical alloying*, Journal of Alloys and Compounds, **280**, 104 (1998)
- [NON 05] *Nondestructive testing handbook, Vol. 6, Acoustic emission testing*, American Society for non-destructive testing, US (2005)
- [NOT 94] P.H.L. Notten, J.L.C. Daams, R.E.F. Einerhand, *On the nature of the electrochemical cycling stability of non-stoichiometric LaNi<sub>5</sub>-based hydride-forming compounds Part II. In situ X-ray diffractometry*, Journal of Alloys and Compounds, **210**, 233 (1994)
- [NOT 95] P.H.L. Notten, J.L.C. Daams, R.E.F. Einerhand, *How to achieve long-term electrochemical cycling stability with hydride-forming electrode materials*, Journal of Alloys and Compounds, **231**, 604 (1995)
- [ODR 10] P. Odrů, *Le stockage de l'énergie*, Ed. Dunod, Paris (2010)
- [OHZ 97] T. Ohzuku, H. Tomura, K. Sawai, *Monitoring of particle fracture by acoustic emission during charge and discharge of Li/MnO<sub>2</sub> Cells*, Journal of Electrochemical Society, **144**, 3496
- [OHZ 01] T. Ohzuku, N. Matoba, K. Sawai, *Direct evidence on anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry*, Journal of Power Sources, **97**, 73 (2001)

- [OLT 95] R. Oltra, B. Chapey, L. Renaud, *Abrasion-corrosion studies stainless steels in acidic media: combination of acoustic emission and electrochemical techniques*, *Wear*, **186-187**, 533 (1995)
- [PAP 04] Y.Z. Pappas, A. Kontsos, T.H. Loutas, V. Kostopoulos, *On the characterization of continuous fibres fracture by quantifying acoustic emission and acoustic-ultrasonics waveforms*, *NDT&E International*, **37**, 389 (2004)
- [PAR 99] J.-M. Park, W.-G. Shin, D.-J. Yoon, *A study of interfacial aspects of epoxy-based composites reinforced with dual basalt and SiC fibres by means of the fragmentation and acoustic emission techniques*, *Composites Science and Technology*, **59**, 355 (1999)
- [PER 92] M. Perdrix, *Propagation des ondes ultrasonores*. Lyon : CAST, Institut des sciences appliquées, chapitre I. , p. 31 (1992)
- [PER 10] M. Perrin, L. Gaillet, C. Tessier, H. Idrissi, *Hydrogen embrittlement of prestressing cables*, *Corrosion Science*, **52**, 1915 (2010)
- [PRI 03] R. Prikryl, T. Lokajiček, C. Li, V. Rudejev, *Acoustic emission characteristics and failure of uniaxially stressed granitic rocks : the effect of rock fabric*, *Rock Mechanics and Rock Engineering*, **36**, 255 (2003)
- [RAM 08] S. Ramadan, L. Gaillet, C. Tessier, H. Idrissi, *Detection of stress corrosion cracking of high-strength steel used in prestressed concrete structures by acoustic emission technique*, *Applied Surface Science*, **254**, 2255 (2008)
- [REI 74] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, *Formation and properties of iron titanium hydride*, *Inorganic Chemistry*, **13**, 218 (1974)
- [REI 99] J.J. Reilly, G.D. Adzic, J.R. Johnson, T. Vogt, S. Mukerjee, J. McBreen, *The correlation between composition and electrochemical properties of metal hydride electrodes*, *Journal of Alloys and Compounds* **293-295**, 569 (1999)
- [RHO 10] K. Rhodes, N. Dudney, E. Lara-Curzio, C. Daniel, *Understanding the degradation of silicon electrodes for lithium-ion batteries using acoustic emission*, *Journal of Electrochemical Society*, **157**, A1354 (2010)
- [RHO 11-A] K. Rhodes, M. Kirkham, R. Meisner, C.M. Parish, N. Dudney, C. Daniel, *Novel cell design for combined in situ acoustic emission and X-ray diffraction study during electrochemical cycling of batteries*, *Review of Scientific Instruments*, **82**, 075107 (2011)
- [RHO 11-B] K. Rhodes, *Thèse de doctorat: Acoustic emission and X-Ray diffraction techniques for the in-situ of the electrochemical energy storage materials*, Université du Tennessee, Etats-Unis (2011)
- [ROG 90] J. Roget, *Émission acoustique*, *Technique de l'ingénieur*, **R3200** (1990)
- [RON 04] C. Rongeat, L. Roué, *Effect of particle size on the electrode performance of MgNi hydrogen storage alloy*, *Journal of Power Sources*, **132**, 302 (2004)
- [RON 05] C. Rongeat, L. Roué, *Synergetic effect between Ti and Al on the cycling stability of MgNi-based metal hydride electrodes*, *Journal of Electrochemical Society*, **152**, A1354 (2005)

- [RON 06] C. Rongeat, M.-H. Grosjean, S. Ruggeri, M. Dehmas, S. Bourlot, S. Marcotte, L. Roué, *Evaluation of different approaches for improving the cycle life of MgNi-based electrodes for Ni-MH batteries*, Journal of Power Sources, **158**, 747 (2006)
- [ROU 09-A] S. Rousselot, *Thèse de doctorat : Développement de matériaux hydrurables à base de magnésium et de titane par mécanosynthèse. Application à l'électrode négative des batteries Ni-MH*, Université du Québec, INRS Matériaux, Énergie et Télécommunications, Varennes, Canada (2009)
- [ROU 09-B] S. Rousselot, M.-P. Bichat, D. Guay, L. Roué, *Structural and electrochemical hydriding characteristics of Mg-Ti based alloys prepared by high energy ballmilling*, Journal of Electrochemical Society, **156**, A967 (2009)
- [ROU 10] S. Rousselot, A. Gazeau, D. Guay, L. Roué, *Influence of Pd on the structure and electrochemical hydrogen storage properties of Mg<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> alloy prepared by ball milling*, Electrochimica Acta, **55**, 611 (2010)
- [ROY 08] H. Roy, N. Parida, S. Sivaprasad, S. Tarafder, K.K. ray, *Acoustic emission during fracture toughness tests of steels exhibiting varying ductility*, Materials Science and Engineering A, **486**, 562 (2008)
- [RUG 02] S. Ruggeri, C. Lenain, L. Roué, G. Liang, J. Huot, R. Schlutz, *Mechanically driven crystallization of amorphous MgNi alloy during prolonged milling : applications in Ni-MH batteries*, Journal of Alloys and Compounds, **339**, 195 (2002)
- [RUG 02-B] S. Ruggeri, L. Roué, J. Huot, R. Schulz, L. Aymard, J.-M. Tarascon, *Properties of mechanically alloyed Mg-Ni-Ti ternary hydrogen storage alloys for Ni-MH batteries*, Journal of Power Sources, **112**, 547 (2002)
- [RUG 03] S. Ruggeri, L. roué, *Correltion between charge input and cycle life of MgNi electrode for Ni-MH batteries*, Journal of Power Sources, **117**, 260 (2003)
- [RUI 13] F.C. Ruiz, P.S. Matinez, E.B. Castro, R. Humana, H.A. Peretti, A. Visintin, *Effect of electrolyte concentration on the electrochemical properties of an AB5-type alloy for Ni/MH batteries*, International Journal of Hydrogen Energy, **38**, 240 (2013)
- [SAK 07] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage : A review*, International Journal of Hydrogen Energy, **32**, 1121 (2007)
- [SHI 01] T. Shiotani, M. Ohtsu, K. Ikeda, *Detection and evaluation of AE waves due to rock deformation*, Construction and Building Materials, **15**, 235 (2001)
- [SIN 98] D. Singh, *Characteristics and effects of  $\gamma$ -NiOOH on cell performance and a method to quantify it in nickel electrodes*, Journal of Electrochemical Society, **145**, 116 (1998)
- [SUN 95] D. Sun, Y. Lei, W. Liu, J. Jiang, J. Wu, Q. Wang, *The relation between the discharge capacity and cycling number of mechanically alloyed Mg<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> amorphous electrode alloys*, Journal of Alloys and Compounds, **231**, 621 (1995)
- [TIA 06] Q.-F. Tian, Y. Zhang, L.-X. Sun, F. Xu, Z.-C. Tan, H.-T. Yuan, T. Zhang, *Effetcs of Pd substitution on the electrochemical properties of Mg<sub>0.9-x</sub>Ti<sub>0.1</sub>Pd<sub>x</sub>Ni (9x=0.04-0.1) hydrogen storage alloys*, Journal of Power Sources, **158**, 1463 (2006)

- [TIE 81] J.J. Tien, B.T. Khuri-Yakub, G.S. Kino, D.B. Marshall, A.G. Evans, *Surface acoustic wave measurements of surface cracks in ceramics*, Journal of Non-Destructive Evaluation, **2**, 219 (1981)
- [VAL 00] L.O. Valøen, A. Zaluska, L. Zaluski, H. Tanaka, N. Kuriyama, J.O. Ström-Olsen, R. Tunold, *Structure and related properties of (La, Ce, Nd, Pr)Ni<sub>5</sub> alloys*, Journal of Alloys and Compounds, **306**, 235 (2000)
- [VAL 02] L.O. Valøen, A. Lasia, J.O. Jensen, R. Tunold, *The electrochemical impedance of metal hydride electrodes*, Electrochimica Acta **47**, 2871 (2002)
- [VAN 70] J.H.N. Van Vucht, F.A. Kuijpers, H.C.A.M. Bruning, *Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds* Philips, Research Report, **25**, 133 (1970)
- [VAN 02] S. M.C. Van Bohemen, M.J.M. Hermans, G. Den Ouden, I.M. Richardson, *Study of acoustic emission energy generated during bainite and martensite formation*, Journal of physics D: Applied Physics, **35**, 1889 (2002)
- [VER 06] P. Vermeulen, R.A.H. Niessen, P.H.L. Notten, *Hydrogen storage in metastable Mg<sub>y</sub>Ti<sub>(1-y)</sub> thin films*, Electrochemistry Communications, **8**, 27 (2006)
- [VID 95] P. De Vidts, J. Delgado, R.E. White, *Mathematical modeling for the discharge of metal hydride electrode*, Journal of Electrochemical Society, **142**, 4006 (1995)
- [VID 11] R. Vidya Sagar, B.K. Raghu Prasad, *An experimental study on acoustic emission energy as a quantitative measure of size independent specific fracture energy of concrete beams*, Construction and Building Materials, **25**, 2349 (2011)
- [VII 93] M. Viitanen, *A mathematical model for metal hydride electrodes*, Journal of Electrochemical Society, **140**, 936 (1993)
- [VIL 08] J. Vilhelm, V. Rudajev, T. Lokajiček, R. Živor, *Application of autocorrelation analysis for interpreting acoustic emission in rock*, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, **45**, 1068 (2008)
- [VIL 10] C. Villevieille, M. Boinet, L. Monconduit, *Direct evidence of morphological changes in conversion type electrodes in Li-ion battery by acoustic emission*, Electrochemistry Communications, **12**, 1336 (2010)
- [VIN 03] A. Vinogradov, D.L. Merson, V. Patlan, S. Hashimoto, *Effect of solid solution hardening and stacking fault energy on plastic flow and acoustic emission in Cu-Ge alloys*, Materials Science and Engineering, **A341**, 57 (2003)
- [WAN 91] Z.F. Wang, Z. Zhu, W. Ke, *Behavior of acoustic emission of low-strength structural steel during fatigue and corrosion fatigue*, Metallurgical Transactions A, **22A**, 2677 (1991)
- [WAN 99] C.Y. Wang, P. Yao, D.H. Bradhurst, H.K. Liu, S.X. Dou, *Surface modification of Mg<sub>2</sub>Ni alloy in an acid solution of copper sulfate and sulfuric acid*, Journal of Alloys and Compounds, **285**, 267 (1999)
- [WAN 03] Q.-D. Wang, Y. Zhang, Y.-Q. Lei, *The electrochemical properties of the mechanically alloyed Mg<sub>35</sub>Ti<sub>10-x</sub>Cr<sub>x</sub>Ni<sub>55</sub> (x=5,7, 9) electrode alloys*, Journal of Alloys and Compounds, **356**, 784

- [WAN 05] C.Y. Wang, J. Sun, H.K. Liu, S.X. Dou, D. MacFarlace, M. Forsyth, *Potential application of solid electrolyte P11OH in Ni-MH batteries*, Synthetic Metals, **152**, 57 (2005)
- [WEN 91] P.D. Wentzell, S.J. Vanslyke, K.P. Bateman, *Evaluation of acoustic emission as a means of quantitative chemical analysis*, Analytica Chimica Acta, **246**, 43 (1991)
- [WES 01] M. H. Westbrook. *The Electric Car: Development and Future of Battery, Hybrid and Fuel-Cell Cars*. Ed. The institution of Electrical Engineers (2001)
- [WIT 97] Z. Witczak, *Acoustic emission investigations of the ductility of  $Li_2Al_3Ti + Cr$  under high hydrostatic pressure*, Materials Science and Engineering A, **239**, 206 (1997)
- [WU 00] M.-S. Wu, H.-R. Wu, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan, *Surface treatment for hydrogen storage alloy of nickel/metal hydride battery*, Journal of Alloys and Compounds, **302**, 248 (2000)
- [WU 01] K. Wu, B. Chen, W. Yao, *Study of the influence of aggregate size distribution on mechanical properties of concrete by acoustic emission technique*, Cement and Concrete Research, **31**, 919 (2001)
- [YE 00] H. Ye, Y.Q. Lei, L.S. Chen, H. Zhang, *Electrochemical characteristics of amorphous  $Mg_{0.9}M_{0.1}Ni$  ( $M=Ni, Ti, Zr, Co$  and  $Si$ ) ternary alloys prepared by mechanical alloying*, Journal of Alloys and Compounds, **311**, 194 (2000)
- [YIN 06] T.K. Ying, X.P. Gao, W.K. Hu, F. Wu, D. Noréus, *Studies in rechargeable NiMH batteries*, International Journal of Hydrogen Energy, **31**, 525 (2001)
- [YU 11] J. Yu, P. Ziehl, B. Zarate, J. Caicedo, *Prediction of fatigue crack growth in steel bridge components using acoustic emission*, Journal of Constructional Steel Research, **67**, 1254 (2011)
- [YUA 01] X. Yuan, N. Xu, *Electrochemical performance of hydrogen storage alloy  $MNi_{3.65}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.2}$  with various particle sizes*, International Journal of Hydrogen Energy, **26**, 697 (2001)
- [ZHA 98] Z. Zhaoliang, S. Dongsheng, *Effets of particle size on the electrochemical properties of  $Mm(NiCoMnAl)_5$  alloy*, Journal of Alloys and Compounds, **270**, L7 (1998)
- [ZHA 01] Y. Zhang, S.-K. Zhang, L.-X. Chen, Y.-Q. Lei, Q.-D. Wang, *The study on the electrochemical performance of mechanically alloyed Mg-Ti-Ni- based ternary and quaternary hydrogen storage electrode alloys*, International Journal of Hydrogen Energy, **26**, 801 (2001)
- [ZHA 02-A] Y. Zhang, L.-X. Chen, Y.-Q. Lei, Q.-D. Wang, *The effect of partial substitution of Ti with Zr, Cr, or V in the  $Mg_{35}Ti_{10}Ni_{55}$  electrode alloy on its electrochemical performance*, Electrochimica Acta, **47**, 1739 (2002)
- [ZHA 02-B] Y. Zhang, Y.-Q. Lei, L.-X. Chen, J. Yuan, Z.-H. Zhang, Q.-D. Wang, *The effect of partial substitution of Zr for Ti on the electrochemical properties and surface passivation film of  $Mg_{35}Ti_{10-x}Zr_xNi_{55}$  ( $x=1, 3, 5, 7, 9$ ) electrode alloys*, Journal of Alloys and Compounds, **337**, 296 (2002)
- [ZHA 07] F.L. Zhang, Y.C. Luo, DH. Wang, R.X. Yan, L. Kang, J.H. Chen, *Structure and electrochemical properties of  $La_{2-x}Mg_xNi_{7.0}$  ( $x=0.3-0.6$ ) hydrogen storage alloys*, Journal of Alloys and Compounds, **439**, 181 (2007)

- [ZHA 08] Y. Zhang, L. Jiao, Y. Wang, Q. Wang, Y. Zhang, L. Liu, H. Yuan, *Influence of CoSi on the electrochemical hydrogen storage properties of MgNi alloy*, International Journal of Hydrogen Energy, **33**, 4819 (2008)
- [ZHA 09-A] X. Zhao, L. Ma, *Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries*, International Journal of Hydrogen Energy, **34**, 4788 (2009)
- [ZHA 09-B] X. Zhao, L. Ma, Y. Ding, M. Yang, X. Shen, *Novel surface treatment for hydrogen storage alloy in Ni/MH battery*, International Journal of Hydrogen Energy, **34**, 3506 (2009)
- [ZHA 09-C] Y. Zhang, L. Jiao, Y. Wang, Q. Wang, L. Liu, Y. Zhang, H. Yuan, S. Liu, *Electrochemical hydrogen storage properties of MgNi-NiP composite material*, Journal of Alloys and Compounds, **474**, 279 (2009)
- [ZHA 09-D] Y. Zhang, L. Jiao, H. Yuan, Y. Miao, Q. Wang, L. Liu, G. Liu, S. Liu, Y. Wang, *Study on the electrochemical properties of MgNi-CuO hydrogen storage composite materials*, Journal of Alloys and Compounds, **481**, 639 (2009)
- [ZHA 10] Y. Zhang, L. Jiao, Y. Hao, H. Yuan, Y. Wang, Y. Li, J. Pei, J. Ren, *Study on the electrochemical properties of  $Mg_{0.8}Ti_{0.1}Al_{0.1-x}Pd_xNi$  ( $x=0.02-0.08$ ) hydrogen storage alloys*, International Journal of Hydrogen Energy, **35**, 7815 (2010)
- [ZHU 03] M. Zhu, Z.M Wang, C.H. Peng, M.Q. Zeng, Y. Gao, *The effect of grain refining on the discharge capacity of  $Mg_2Ni/MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x$  composite prepared by mechanical alloying*, Journal of Alloys and Compounds, **349**, 284 (2003)
- [ZUT 04] A. Züttel, *Hydrogen storage methods*, Naturwissenschaften, **91**, 157 (2004)



---

## **Chapitre II**

### **Procédure expérimentale**

## **1. Synthèse des matériaux**

Pour l'étude des matériaux hydrurables de type AB<sub>5</sub>, nous avons utilisé une poudre de composition (La<sub>0.69</sub>Ce<sub>0.31</sub>)Ni<sub>3.97</sub>Al<sub>0.26</sub>Mn<sub>0.29</sub>Co<sub>0.79</sub> de chez Japan Metals & Chemicals.

Dans le cas des alliages à base de Mg, nous avons étudié les composés MgNi, Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>Ni, Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NiAl<sub>0.05</sub> et Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NiAl<sub>0.05</sub>Pd<sub>0.1</sub>. Ils ont été synthétisés par broyage mécanique à partir des métaux purs :

- des copeaux de magnésium (99.9%) produits à partir d'un lingot fourni par Norsk Hydro, Canada Inc.;
- une poudre de nickel (99.9%, 325 mesh) fournie par Cerac;
- une poudre de titane (99.5%, 325 mesh) fournie par Alfa Aesar;
- une poudre d'aluminium (99%, 625 mesh) fournie par Alfa Aesar;
- une poudre de palladium (99.5%, 325 mesh) fournie par Alfa Aesar.

Toutes les poudres sont stockées et manipulées dans une boîte à gant sous atmosphère d'argon 4.8 (99.9998%)

Les matériaux hydrurables des batteries Ni-MH sont actuellement synthétisés en amenant les éléments constitutifs à fusion dans un four à arc. Les lingots obtenus sont pulvérisés en poudre, utilisable dans la batterie Ni-MH. À moins d'un refroidissement assez rapide, les matériaux formés cristallisent dans une phase stable suivant le diagramme de phase de l'alliage et respectent les limites de solubilité de chaque élément l'un dans l'autre. Il est donc difficile d'obtenir des alliages amorphes et/ou métastables tels que MgNi et MgTi. Parmi les techniques disponibles pour former ces matériaux, le broyage mécanique apparaît comme une méthode simple, relativement peu chère et applicable à pratiquement tous les types de matériaux [ROU 09].

Le broyage mécanique consiste à former des matériaux homogènes, aux propriétés structurales et morphologiques désirées, par un procédé qui utilise l'énergie mécanique de billes de broyage entrant en collision avec des particules de poudres. Les particules subissent des déformations sous l'effet des nombreux impacts, entraînant un durcissement qui facilite leur rupture. Les surfaces engendrées par la fracturation permettent aux particules de se souder entre elles [SUR 01]. Après un certain temps de

broyage, ces évènements répétés de fracturation et soudage atteignent un équilibre. La poudre est alors constituée d'agglomérats de particules généralement de taille micrométrique mais dont la taille des cristallites est nanométrique.

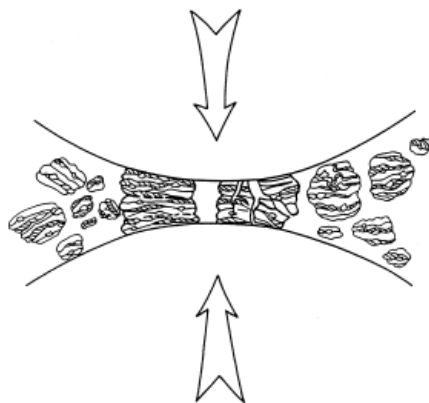
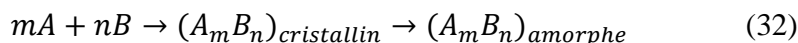


Figure 25 - Collisions billes-particules lors du broyage mécanique

La synthèse d'alliages amorphes peut également se faire par broyage mécanique. La formation de cette phase peut être directe (31) ou indirecte (32):



Le procédé de broyage entraîne une augmentation de l'énergie libre associée aux défauts,  $G_d$ , et de l'énergie interne de la phase cristalline,  $G_c$ . L'amorphisation d'un composé lors d'un broyage mécanique est initiée lorsque la somme de l'énergie libre de la phase cristalline ( $G_c$ ) et celle de défauts ( $G_d$ ) est supérieure à celle de la phase amorphe ( $G_a$ ) [SUR 01]. Un modèle reposant sur des considérations thermodynamiques et cinétiques permet d'expliquer l'amorphisation d'alliages. Ce modèle de réaction d'amorphisation à l'état solide de deux métaux A et B impose que les matériaux présentent à la fois une enthalpie de mélange négative, un coefficient de diffusion de A dans B relativement différent de celui de B dans A et ces coefficients de diffusion doivent être élevés. Il est ainsi préférable que les deux éléments aient des rayons atomiques de taille très différente. Les défauts associés aux déformations plastiques induites par le broyage mécanique peuvent aussi influencer à la fois la thermodynamique et la cinétique des réactions d'amorphisation durant la mécanosynthèse [ROU 09]. Si l'enthalpie de mélange est positive, ce modèle ne s'applique pas et l'amorphisation est générée par

l'insertion d'atomes dans les sites interstitiels de la maille, provoquant sa déformation jusqu'à démantèlement. Plus la différence de rayons atomiques est grande, plus l'amorphisation est facilitée [ROU 09].

Le broyage d'une poudre élémentaire conduit à la nanocristallisation plutôt qu'à son amorphisation. Les déformations plastiques se produisent sous le passage de dislocations au sein du réseau cristallin, tant qu'il y a cohérence entre le réseau cristallin et la dislocation. Sous l'effet d'une contrainte, le déplacement de ces dislocations provoque des déformations plastiques au sein d'une cristallite sous forme de glissement de plan/maillage (faibles vitesses de déformation) ou de bandes de cisaillement (fortes vitesses de déformation). Lorsque la concentration des dislocations est suffisamment élevée dans les régions fortement déformées, la cristallite se brise en sous-grains qui donneront des nanocristallites [ROU 09].

La synthèse des alliages MH à base de magnésium et l'influence des paramètres de broyage sur leur structure et leurs propriétés électrochimiques ont été étudiées en détail dans des thèses précédentes [RUG 02, RON 04, ROU 09]. Il a été montré qu'une phase amorphe MgNi, observée par DRX, peut être formée par broyage mécanique de poudres de Mg et Ni purs, durant 10 h et avec rapport massique billes/masse de poudre (BPR) de 10:1. Cependant la formation de nanocristaux de Mg<sub>2</sub>Ni et MgNi<sub>2</sub> ne peut pas être totalement exclue comme montré par Gizman et al. [GUZ 10] à partir d'analyses par microscopie à haute-résolution de MgNi amorphe en DRX, produit par mécanosynthèse.

Dans cette étude, les poudres sont insérées dans un creuset étanche en acier inoxydable (55mL) sous atmosphère d'argon et en proportion déterminée. Le rapport massique billes/ poudres (BPR) et la taille des billes ont une influence importante sur le procédé de broyage mécanique, en particulier sur le temps nécessaire pour obtenir une structure stable. [SUR 01] Pour cette étude, il est fixé à 10:1 avec une masse totale de billes (deux de 7/16'' et une de 9/16'') de 23g. Le creuset est introduit dans un broyeur vibratoire de type Spex 8000M, qui décrit des mouvements en forme de 8 dans toutes les directions de l'espace à une vitesse d'environ 1200 tours par minute. Le temps de broyage est fixé à 10 h pour obtenir une structure amorphe.



Figure 26 - Broyeur vibratoire Spex 8000M et creuset de broyage

## **2. Techniques de caractérisation**

### **2.1. Diffraction de rayon X (DRX)**

Le pouvoir séparateur d'une radiation électromagnétique, comme la lumière, dépend de sa longueur d'onde. Pour déterminer la structure des solides cristallins à l'échelle de l'atome, il est indispensable d'utiliser des rayonnements qui ont une longueur d'onde voisine ou inférieure à la distance interatomique. La méthode la plus utilisée pour étudier la structure cristalline est la diffraction des rayons X ( $\lambda \approx 0,1$  nm). Ceux-ci, en raison de leur faible coefficient d'absorption, pénètrent en profondeur dans la matière.

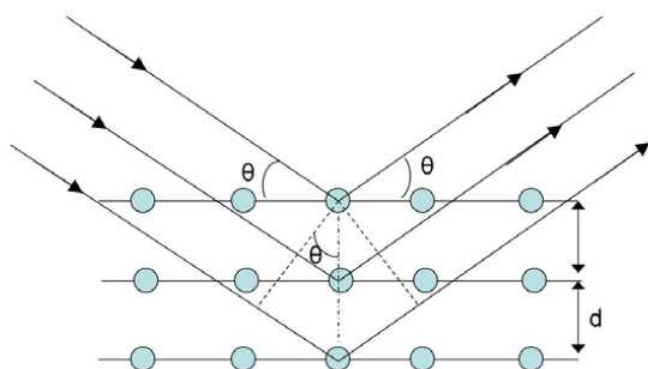


Figure 27 - Diffraction des rayons X sur les plans cristallins

Lorsqu'une radiation RX frappe un plan réticulaire d'un cristal, la radiation incidente est partiellement réfléchi par le plan d'atomes (Fig. 27). L'intensité absorbée par un plan réticulaire est très faible et le phénomène de réflexion partielle se reproduit en

cascade sur l'ensemble des plans d'atomes du cristal. On n'observe cependant une réflexion de la radiation incidente que pour une valeur bien définie de l'angle d'incidence. Ce phénomène résulte d'interférences entre les radiations réfléchies par l'ensemble des plans parallèles. En effet, pour que les ondes réfléchies soient en phase au moment où elles atteignent le détecteur, il faut que les divers trajets parcourus par la radiation soient égaux à un nombre entier  $n$  de longueur d'onde  $\lambda$ . L'intensité lumineuse sera donc maximum pour un angle d'incidence  $\theta$  satisfaisant à l'équation suivante (*loi de Bragg*):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (33)$$

Dans cette équation  $n$  est un entier positif et  $\theta$  représente l'angle formé entre la radiation incidente et la famille des plans diffractant. L'angle de diffraction  $\theta$  dépend de la distance  $d_{hkl}$  entre les plans. Dans le cas d'un système cubique, la distance  $d_{hkl}$  entre les plans peut être exprimée en fonction des paramètres de Miller ( $hkl$ ) et le paramètre de maille,  $a$ , selon la relation:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (34)$$

Dans cette étude, la diffractométrie de rayon X est appliquée pour caractériser les matériaux MH pour batteries Ni-MH. Les mesures DRX ont été conduites avec un diffractomètre BRÜKER D8 Advance équipé d'une anticathode de Cu (radiation Cu  $K\alpha$ )

## 2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation à un fort grossissement par microscopie optique conventionnelle d'une surface est impossible car le pouvoir séparateur de la lumière est limité à environ  $0,2\mu\text{m}$  et la profondeur de champ à  $1\mu\text{m}$  pour un grossissement maximal de 1500. Afin de dépasser ces restrictions, la microscopie électronique à balayage a été élaboré en 1942 aux Etats-Unis par Zvorykine et al..

Cette technique est une un type de microscopie électronique qui permet d'observer un échantillon en balayant la surface avec un faisceau d'électrons très fin. Les électrons subissent un certain nombre d'interactions, inélastiques ou élastiques, avec les électrons des orbitales atomiques et/ou le noyau, qui conduisent à l'émission de différents signaux (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, cathodoluminescence, ...).

L'analyse la plus commune consiste en la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact du pinceau d'électrons primaires. Issus de l'interaction inélastique des électrons primaires avec les électrons orbitaux, les électrons secondaires possèdent une énergie faible (de l'ordre de quelques eV). De cette faible énergie, il résulte notamment que seuls ceux qui sont émis très près de la surface ont assez d'énergie pour s'échapper. De plus, ils proviennent d'une zone située à l'impact du faisceau primaire et sont très sensibles aux irrégularités de surface. Cette technique permet ainsi d'obtenir des images topographiques avec un pouvoir séparateur de 5 nm, une grande profondeur de champ, et d'atteindre des grossissements de 10 à 500 000 fois.

Les électrons rétrodiffusés, appartenant au faisceau primaire et ayant subis pour la plupart qu'un nombre limité de chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux, ressortent de la cible avec une énergie plus ou moins proche de celle du faisceau incident. Le spectre énergétique des électrons rétrodiffusés dépend de la nature de la cible et plus le numéro atomique est élevé, plus la distribution est resserrée vers les hautes énergies. L'émission de ces électrons dépend donc de la composition chimique de l'échantillon, qui peut ainsi être déterminée par l'analyse des pics d'énergie caractéristiques.

Dans cette étude, la morphologie des échantillons est caractérisée par MEB avec un microscope JEOL JSM-6300F (INRS-EMT) ou Philips XL 20 (Insa-Lyon), équipés d'un canon à électrons thermo-ionique constitué d'un fil de tungstène. La composition des poudres est déterminée grâce à un système de spectroscopie à dispersion d'énergie de rayon X (OXFORD).

### **2.3. Analyse Brunauer, Emmett et Teller (BET)**

Lorsqu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide, il est retenu par les atomes superficiels de celui-ci et se concentre à la surface. Ce phénomène d'adsorption est induit par deux types de force qui conduisent à distinguer l'adsorption physique et l'adsorption chimique. L'adsorption chimique est associée à un échange d'électrons entre la surface du solide et les molécules adsorbées, alors que l'adsorption physique met en jeu les forces responsables des interactions entre les molécules de gaz réels et de la condensation des vapeurs. Cependant, seule la physisorption, qui contrairement à la

chimisorption ne modifie pas les propriétés du solide, peut être utilisée pour caractériser la texture des matériaux [ROU 03].

Il a été montré que la quantité de gaz retenu à la surface d'un adsorbant dépend de la surface de l'interface, la pression du gaz et la température. Il en résulte que l'isotherme d'adsorption, correspondant pour une température donnée à l'ensemble des états d'équilibre à des pressions comprise entre 0 et la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé, est caractéristique du couple adsorbant/adsorbable.

Emmet et Brunauer ont constaté, en 1937, que l'isotherme d'adsorption de diazote à 77,4K sur un catalyseur contenant du fer supporté par de l'alumine présente une partie quasi linéaire. En 1938, Brunauer, Emmet et Teller ont décrit quantitativement les isothermes d'absorption multimoléculaire (type II), par analogie avec la théorie de Langmuir appliquée à l'adsorption chimique. Sous forme linéaire, l'équation entre la quantité adsorbée,  $n^a$ , et la pression relative d'équilibre  $x=p/p^0$ , appelée équation transformée BET, est exprimée, pour  $x < 0.35$ , selon [ROU 03] :

$$\frac{x}{n^a(1-x)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[ \frac{C-1}{n_m^a C} \right] (x) \quad (35)$$

$n_m^a$ , quantité d'adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche moléculaire, et  $C$ , constante liée à l'énergie d'absorption de la première couche de molécules, l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable, la température et la constante des gaz parfaits, peuvent être déterminés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite BET.

La surface d'un solide entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées peut être calculée, en fonction de la capacité monomoléculaire,  $n_m^a$ , et de l'aire  $\sigma_m$  occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert, selon [ROU 03] :

$$\frac{A}{m^s} = \left( \frac{n_m^a}{m^s} \right) N_A \sigma_m \quad (36)$$

avec  $m^s$ , masse de l'adsorbant, et  $N_A$ , nombre d'Avogadro. L'aire  $\sigma_m$ , qui dépend de la masse molaire de l'adsorbable, de la masse volumique de l'adsorbable liquide et d'un facteur d'arrangement des molécules dans la couche monomoléculaire est déterminée selon le gaz utilisée et la température (0.162 nm<sup>2</sup> pour le diazote adsorbé à 77,4K).



La régression linéaire de l'isotherme d'adsorption pour  $p/p_0 < 0,35$ , exprimée selon l'équation transformée BET, permet ainsi de déterminer la surface spécifique d'un solide.

Dans cette étude, la méthode BET a été utilisée pour déterminer les surfaces spécifiques de nos poudres obtenues par mécanosynthèse ( $m^s=300\text{mg}$ ) à partir des isothermes d'adsorption du diazote collectés à 77K avec un analyseur de sorption des gaz Quantachrome.

## 2.4. Mesures de dureté

Les mesures de dureté Vickers ont été conduites sur les pastilles utilisées comme électrode de travail lors des essais d'émission acoustique (voir Figure 30).

Un indenteur pyramidal normalisé en diamant applique une force donnée sur l'échantillon pendant un certain temps puis se retire. La dureté est déterminée à partir de la taille de l'empreinte, selon la formule :

$$HV = \frac{P}{(d_1*d_2)C} = \frac{1.8544P}{(d_1*d_2)} \quad (37)$$

avec  $P$ , force appliquée en kgf,  $d_1$  et  $d_2$ , diagonales de l'empreinte en mm, et  $C$ , constante de l'indenteur dépendant de sa géométrie.

La force appliquée pour les mesures de cette étude est de 100 gf pendant 10 s. La surface à analyser est repérée et l'empreinte observée par un microscope optique, piloté par un logiciel d'acquisition qui mesure sa taille et indique la valeur de la dureté correspondante. Afin d'avoir des mesures significatives, quinze indentations ont été réalisées pour chaque échantillon.

## 2.5. Mesures électrochimiques

### 2.5.1. Cellule électrochimique

Pour l'étude des propriétés électrochimiques des matériaux hydrurables, une cellule (Fig. 28), constituée de trois parties (base, corps, bouchon) en polyméthacrylate de méthyle (PMMA), a été utilisée.

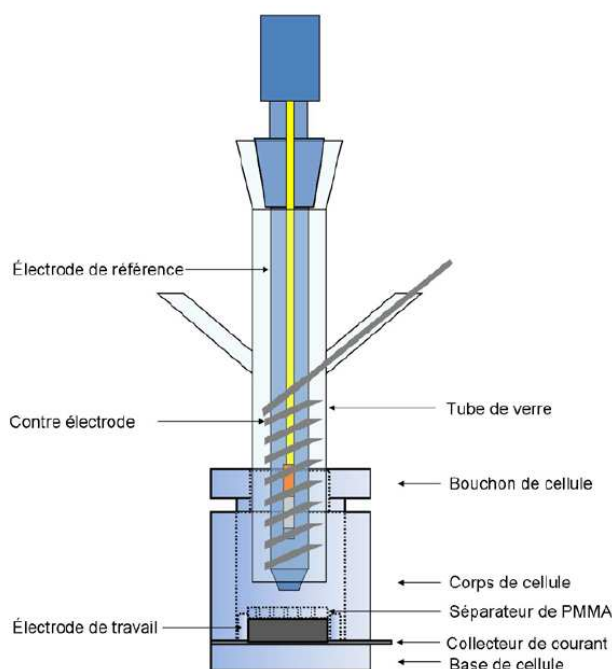
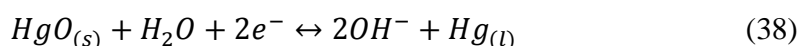


Figure 28 - Représentation de la cellule de mesure électrochimique [ROU 09]

L'électrode de travail est constituée de 100 mg de matière active mélangée avec 800 mg de graphite mésoporeux (MCMB 25-28, Osaka Gas Chemicals Co, Ltd.) et de 20 mg de noir de carbone (Vulcan XR72). Deux couches de séparateurs en polyamide non tissé (Freudenberg FS 2119) et un séparateur percé en PMMA sont déposés à la surface du mélange. Une pression homogène est appliquée lors du visage du bouchon afin de maintenir la compacité du mélange. La contre-électrode, constitué d'un fil de nickel, et l'électrode de référence Hg/HgO (KOH 1M, Radiometer Analytical XR 440) sont plongées dans un verre rodé, contenant l'électrolyte de KOH 6M. La cellule est placée sous vide primaire pendant quelques minutes afin de dégazer la poudre et d'assurer une bonne imprégnation de la poudre et des couches de séparateur par l'électrolyte. Le potentiel de l'électrode de référence Hg/HgO dépend de la concentration en ions OH<sup>-</sup> selon la réaction :



et peut être déterminé par la relation de Nernst :

$$E(V \text{ vs ENH}) = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[\text{a}_{\text{OH}^-}]^2}{[\text{a}_{\text{H}_2\text{O}}]} \right) \quad (39)$$

Sachant que  $E^0=0,099V$ , on obtient, dans l'électrolyte de KOH 6M à température ambiante,  $E (V \text{ vs ENH}) = 0,021$ .

Les propriétés et les performances électrochimiques de nos matériaux d'électrode ont été caractérisées par différentes techniques décrites ci-après.

### **2.5.2. Cycles de charge-décharge**

Les cycles de charge/décharge sont effectués en mode galvanostatique. L'électrode de travail est ainsi chargée (hydruration) à courant constant pendant une durée donnée. Elle est ensuite déchargée (deshydruration) toujours à courant constant jusqu'à un potentiel donné, appelé « potentiel de fin de décharge ». L'opération est répétée un certain nombre de fois afin de connaître la tenue en cyclage du matériau. La capacité de stockage de l'électrode (exprimée en mAh/g de matière active) est calculée en décharge, selon la relation :

$$C = I \cdot t \quad (40)$$

avec  $I$ , courant de décharge appliquée (mA/g), et  $t$ , temps de décharge (h).

Dans cette étude, le cyclage des matériaux hydrurables a été effectué, sauf indication contraire, avec un courant de charge de  $-200\text{mA g}^{-1}$  pendant 3 h et un courant de décharge de  $20 \text{ mA g}^{-1}$  jusqu'à atteindre un potentiel de  $-0,6V$  vs Hg/HgO. L'instrumentation utilisée est un cycleur Arbin Instruments BT2000 piloté à l'aide du logiciel MITS'97.

### **2.5.3. Voltampérométrie cyclique (VC)**

La voltampérométrie cyclique est une technique classique de mesures électrochimiques et consiste à faire varier le potentiel de l'électrode linéairement en fonction du temps en suivant la réponse du courant. Lorsqu'une borne de potentiel basse ou haute est atteinte, le sens de variation du potentiel est inversé.

Cette technique est utilisée dans cette étude pour caractériser le comportement de passivation-oxydation des matériaux hydrurables. Les mesures sont conduites par un potentiostat/galvanostat VMP3 (Biologic), entre le potentiel de circuit-ouvert et  $-0,6V$  vs Hg/HgO avec une vitesse de balayage de  $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ , sur des électrodes non-chargées et après une courte période (5min) en circuit ouvert.

### 2.5.4. Isothermes pression-composition

Les isothermes pression-composition (appelés communément courbes PCT) des hydrures sont obtenus par voie électrochimique. Les pressions d'équilibre d'hydrogène,  $P_{H_2}$ , sont calculées à différents taux de décharge à partir du potentiel de circuit ouvert,  $E_{eq}$ , selon l'équation de Nernst établie précédemment (voir partie I.2.1.3):

$$E_{eq}(V \text{ vs } Hg/HgO) = E_{Hg/HgO}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P^0} \right) = -0,926 - 0,0293 \log P_{H_2} (atm)$$

Les mesures sont conduites à température ambiante (23°C) sur un cycleur Arbin BT 2000 et réalisées sur des électrodes chargées à leur capacité maximale. Un courant de décharge de 5 mA/g est alors appliqué pendant 1 ou 2 h et le potentiel d'équilibre est déterminé après une période de 2 h en circuit ouvert. La mesure est répétée jusqu'à décharge complète du matériau.

### 2.5.5. Courbes de polarisation anodique

Des courbes de polarisation anodique ont été réalisées sur des électrodes complètement chargées afin de déterminer la densité de courant limite de diffusion,  $i_L$ , la densité de courant d'échange,  $i_0$ , et le coefficient de transfert de charge des hydrures,  $\alpha$ . Lorsque la surtension augmente, le courant anodique augmente jusqu'à atteindre le courant limite  $i_L$  associé aux contraintes de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage. La surtension anodique,  $\eta$ , peut être reliée à ces paramètres caractéristiques par l'équation [BAR 01]:

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (41)$$

avec R, constante des gaz parfaits, F, constante de Faraday et T, la température.

Le premier terme de l'équation correspond à la surtension d'activation,  $\eta_a$ , due à la résistance de transfert de charge. Le second terme est la surtension de concentration,  $\eta_c$ , due à la résistance de diffusion de l'hydrogène.

L'équation précédente peut être réarrangée sous la forme suivante :

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \left( \frac{i_L}{i_0} \right) + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \left( \frac{i}{i_L - i} \right) \quad (42)$$

Ainsi, en traçant la surtension,  $\eta$ , en fonction de  $\ln(i/(i_L-i))$ , une droite peut être observée dans un domaine de surtension intermédiaire. Le courant d'échange limitant,  $i_0$ , et le coefficient de transfert de charge,  $\alpha$ , peuvent alors être déterminés à partir des valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente de cette droite. Ces données sont ensuite réintégréées dans l'équation (41) ce qui permet de calculer la surtension d'activation et la surtension de concentration en fonction de la densité de courant.

Les mesures de polarisation anodique ont été conduites avec un potentiostat/galvanostat VoltaLab40 (Radiometer Analytical). L'électrode de travail est préalablement chargée à -200 mA/g pendant 3 h et laissée en circuit ouvert pendant 2 h pour permettre la stabilisation du système. Les courbes de polarisation anodique sont obtenues en balayant le potentiel de l'électrode à 1 mV/s entre 0 et 700 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert. Les courbes ont été corrigées de la chute ohmique déterminée par des mesures d'impédance.

## 2.6. Montage expérimental couplant mesures électrochimiques et d'EA

Le montage expérimental couplant mesures électrochimiques et d'émission acoustique est schématisé en Figure 29.

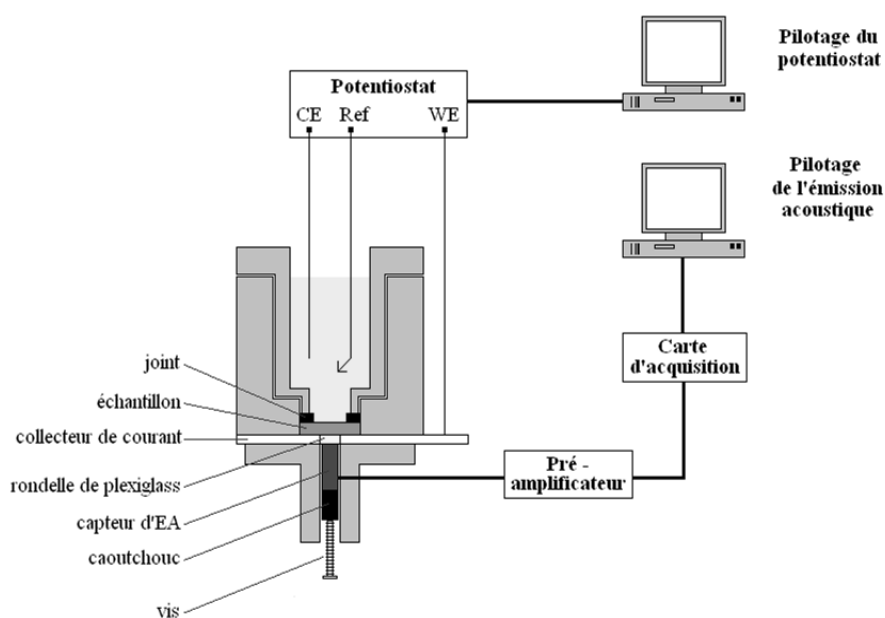


Figure 29 - Représentation de la cellule expérimentale couplant mesures électrochimiques et d'EA

Pour former l'électrode de travail, 200 mg de matière active est mélangée manuellement avec 200 mg de poudre de cuivre, pressée à froid sur 2 g de poudre de cuivre sous  $6t.cm^{-2}$  dans une matrice d'acier inoxydable. La pastille obtenue (16 mm de diamètre et  $\sim 2$  mm d'épaisseur) est utilisée comme électrode de travail, le reste de la cellule électrochimique étant similaire à celle décrite dans le paragraphe 2.5.1 de ce chapitre.

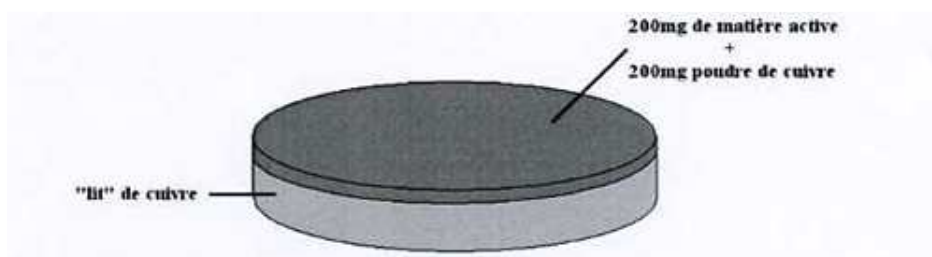


Figure 30 - Représentation de l'électrode de travail

Les essais sont conduits avec un potentiostat/galvanostat VoltaLab PGZ 301 et pilotés avec le logiciel Voltmaster 4. Sauf indication contraire, un courant de charge de  $-100$  mA/g est appliquée pendant 3 h pour les alliages de type AB<sub>5</sub> et 5 h pour les alliages à base de magnésium. Lors de la décharge, un courant de 20 mA/g est appliquée jusqu'à atteindre un potentiel de  $-0,6$  V vs Hg/HgO. Avant la première charge, le potentiel de l'électrode de travail est maintenu à  $-0,85$ V vs Hg/HgO pendant plusieurs minutes afin de réduire la couche d'oxydes présente sur la poudre de cuivre et le matériau actif.

Les signaux d'émission acoustique sont enregistrés par un capteur piézoélectrique large-bande EPA micro 80, dont le spectre de sensibilité est donné en Figure 31, placé sous l'électrode travail. Ils sont ensuite transmis à un ordinateur via une carte d'acquisition EPA USB Node (Mistras) pilotée par le logiciel AE Win (Mistras). Les paramètres d'acquisition utilisés sont donnés dans le Tableau 7. Les signaux sont analysés avec le logiciel Noesis (*Advanced Acoustic Emission Data Analysis Pattern Recognition & Neural Networks Software for Acoustic Emission Applications*, Mistras).

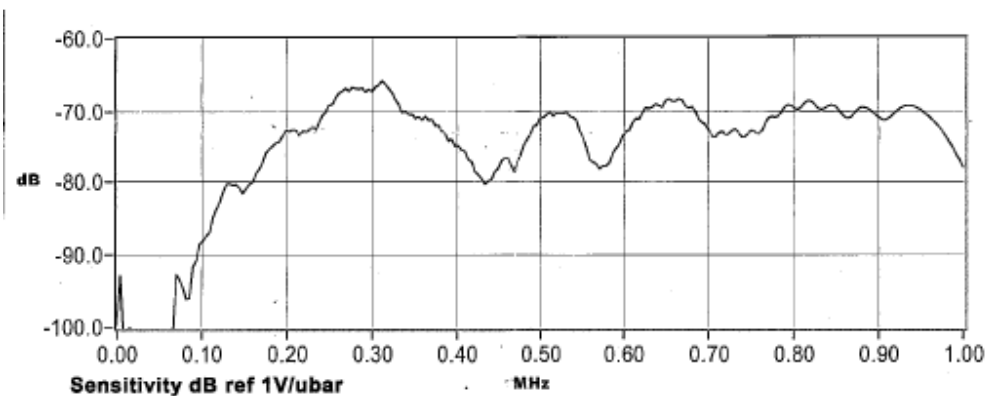


Figure 31 - Spectre de sensibilité du capteur EPA micro 80

Tableau 8 - Paramètres d'acquisition de l'émission acoustique

Paramètres d'acquisition	PDT (μs)	HDT (μs)	HLT (μs)	Pre-trigger (μs)	Sample Rate (MSPS)	Bande de fréquence (kHz)	Seuil	Gain
	200	250	600	20	5	10-1000	27	40

## 2.7. Montage expérimental couplant mesures électrochimiques, d'EA et de force en compression

Le montage expérimental couplant mesures électrochimiques, d'émission acoustique et de force en compression est schématisé en Figure 32.

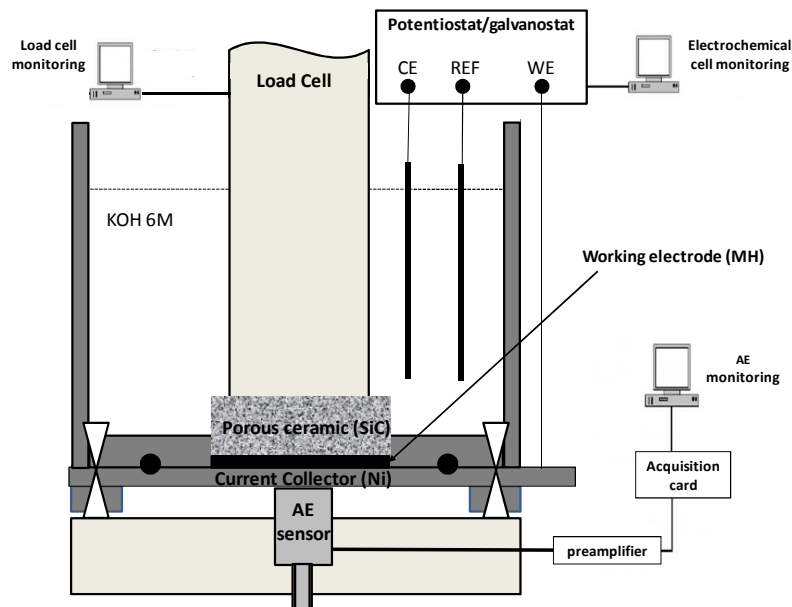


Figure 32 - Représentation de la cellule expérimentale couplant mesures électrochimiques, d'EA et de force

---

La préparation de l'électrode de travail, les dispositifs de mesures électrochimiques et d'EA, et les paramètres de cyclage et d'acquisition de l'EA sont identiques à ceux décrits dans le paragraphe précédent (2.6.). La force générée durant les cycles de charge/décharge est mesurée avec une cellule de force en compression de 500N, montée sur un équipement Instron 1195. Une augmentation (diminution) de la force indique une expansion (contraction) de l'électrode de travail. Afin d'assurer le contact entre l'électrode de travail et l'électrolyte, une pastille de céramique SiC (16mm de diamètre, 8mm d'épaisseur) avec une porosité de 60% est placée entre l'électrode de travail et la cellule de force. Une faible précontrainte de 2 N est appliquée sur l'électrode travail avant de démarrer les essais.



*Figure 33 - Photos du montage expérimental couplant mesures électrochimiques, d'EA et de force*



---

## Références

- [BAR 01] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods – fundamentals and application*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York (2001)
- [GUZ 10] D. Guzman, S. Ordonez, D. Serafini, P.A. Rojas, C. Aguilar, M. Santander. *Thermal stability of amorphous Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> alloy produced by mechanical alloying*, Journal of Non-Crystalline Solids, **356**, 120 (2010)
- [ROU 03] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, Techniques de l'ingénieur, **P1050** (2003)
- [RON 04] C. Rongeat, *Thèse de doctorat : Etude d'alliages hydrurables à base de magnésium pour batteries secondaires Nickel/Hydrure métallique*, Université du Québec, INRS Matériaux, Énergie et Télécommunications, Varennes, Canada (2004)
- [ROU 09] S. Rousselot, *Thèse de doctorat : Développement de matériaux hydrurables à base de magnésium et de titane par mécanosynthèse. Application à l'électrode négative des batteries Ni-MH*, Université du Québec, INRS Matériaux, Énergie et Télécommunications, Varennes, Canada (2009)
- [RUG 02] S. Ruggeri, *Thèse de doctorat : Développement de matériaux hydrurables à base de magnésium par mécanosynthèse. Application pour l'électrode négative des batteries Ni-MH*, Université du Québec, INRS Matériaux, Énergie et Télécommunications, Varennes, Canada (2002)
- [SUR 01] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Process in Materials Science, **46**, 1 (2001)

---

## **Chapitre III**

### **Résultats expérimentaux (articles)**

**Article #1: On the decrepitation mechanism of MgNi and LaNi<sub>5</sub>-Based electrodes studied by in situ acoustic emission**

A. Etienne, H. Idrissi, L. Roué

*J. Power Sources* 196 (2011) 5168-5173.

**Article #2: In-situ investigation of the volume change and pulverization of hydride materials for Ni-MH batteries by concomitant generated force and acoustic emission measurements**

A. Etienne, H. Idrissi, S. Meille, L. Roué

*J. Power Sources* 205 (2012) 500-505.

**Article #3: Effect of Ti and Al on the pulverization resistance of MgNi-based metal hydride electrodes evaluated by acoustic emission**

A. Etienne, H. Idrissi, L. Roué

*Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 1136-1144.

**Article #4: Influence of Pd addition on the electrochemical performance of Mg-Ni-Ti-Al-based metal hydride for Ni-MH batteries**

A. Etienne, S. Rousselot, W. Guo, H. Idrissi, L. Roué

*Inter. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 7169-7177

Les résultats expérimentaux obtenus dans la cadre de cette thèse sont présentés sous forme de 4 articles scientifiques. Ceux-ci ont été publiés dans les revues *J. Power Sources* (2) et *Inter. J. Hydrogen Energy* (2). *J. Power Sources* est une revue spécialisée dans le domaine du stockage de l'énergie électrochimique (batteries, piles à combustibles, supercapacités, photoélectrochimie) et une des plus réputées dans ce domaine avec un facteur d'impact de 4.95 (2011). *Inter. J. Hydrogen Energy* est également une revue d'excellent niveau avec un facteur d'impact de 4.05 (2011) et couvre les domaines de la production, du stockage, du transport et de l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie.

Notons également que ces travaux ont été présentés dans le cadre de plusieurs conférences internationales :

- A. Etienneble, H. Idrissi, L. Roué "*In-Situ Characterization of Active Materials in Ni-MH and Li-Ion Batteries by Electrochemical Acoustic Emission Method*" 223rd ECS Meeting, Toronto, Canada, May 12-16, 2013.
- A. Etienneble, L. Roué, H. Idrissi, "*On the Use of the Acoustic Emission Technique for In-situ Monitoring of the Pulverization of Battery Electrodes*" 30<sup>th</sup> European Conference on Acoustic Emission Testing, Granada, Spain, September 12-15, 2012.
- A. Etienneble, L. Roué, H. Idrissi, "*In-situ characterization of the cracking of battery electrodes by acoustic emission*" 221st ECS Meeting - Seattle, Washington, USA, May 6-11, 2012
- A. Etienneble, H. Idrissi, S. Meille, L. Roué "*In-situ damage monitoring of metal hydrides for Ni-MH batteries by concomitant generated force and acoustic emission measurements*" 221st ECS Meeting - Seattle, Washington, USA, May 6-11, 2012. (**3eme prix** de la meilleure affiche sur une centaine en lice).
- A. Etienneble, H. Idrissi, L. Roué "*Study of the cracking of metal hydride electrodes by acoustic emission measurements*" 219th ECS Meeting, Montreal, Canada, May 1-6, 2011
- A. Etienneble, H. Idrissi, L. Roué "*Study of metal hydride electrodes for Ni-MH batteries by acoustic emission*" EWGAE 2010, Vienna, September 8-10, 2010.

- A. Etiemble, H. Idrissi, L. Roué « *Étude in situ par émission acoustique de la décrépitation de matériaux hydrurables pour batteries Ni-MH* » Congrès Matériaux 2010, Nantes, France, 18-22 octobre, 2010.

Certaines de ces présentations ont données lieu à des actes de colloque (avec jury) :

- A. Etiemble, H. Idrissi, L. Roué, *On the Use of the Acoustic Emission Technique for In-situ Monitoring of the Pulverization of Battery Electrodes*, J. Acoustic Emission 30 (2012) 54-63.

- A. Etiemble, H. Idrissi, L. Roué, *On the use of Acoustic Emission Technique for In-situ Monitoring of the Pulverization of Battery Electrodes*”, EWGAE proceeding E30 (2012) 1-9.

- A. Etiemble, L. Roué, H. Idrissi, *Étude in situ par émission acoustique de la décrépitation de matériaux hydrurables pour batteries Ni-MH*, proceeding Matériaux 2010, paper 589 (6 pages).

- A. Etiemble, L. Roué, H. Idrissi, *Study of metal hydride electrodes for Ni-MH batteries by acoustic emission*, EWGAE proceeding E29 (2010) 133-139.

## **1. Résumé des articles**

Les résumés des articles présentés ci-après visent à mettre en exergue les faits saillants de chaque article et permettront au lecteur de comprendre la démarche scientifique qui relie les 4 articles selon une suite logique et pas simplement chronologique.

### **1.1. Article 1: On the decrepitation mechanism of MgNi and LaNi<sub>5</sub>-Based electrodes studied by in situ acoustic emission**

La décrépitation des alliages MgNi amorphe et à base de LaNi<sub>5</sub> cristallin durant les cycles d'absorption/desorption de l'hydrogène a été suivie in-situ en couplant des mesures d'émission acoustique et électrochimiques. Notre objectif était en premier lieu de : (i) démontrer la possibilité d'étudier in situ la décrépitation d'hydrures métalliques pour batteries Ni-MH par EA et (ii) mettre en évidence une éventuelle différence dans le processus de décrépitation des alliages du type LaNi<sub>5</sub> et MgNi.

Pour ces deux matériaux, deux populations de signaux acoustiques détectés durant la charge ont été distinguées selon leurs caractéristiques énergétiques, temporelles et fréquentielles. La première population, appelée P1 et associée à la décrépitation, présente des temps de montée et des durées courtes (<30  $\mu$ s et <100  $\mu$ s, respectivement), des amplitudes et des énergies élevées (jusqu'à 70 dB et 100 eu, respectivement) et des fréquences de pic situées autour de 250-350 kHz. Les signaux de type P2, liés à la formation de bulles de H<sub>2</sub> sont caractérisés par des temps de montée et des durées plus longs (jusqu'à 200  $\mu$ s et 250  $\mu$ s, respectivement), des amplitudes et des énergies plus faibles (<40 dB et <20 eu, respectivement) et des fréquences de pic plus basses (80-150 kHz).

Pour l'électrode à base de LaNi<sub>5</sub>, sur la base de l'évolution de l'activité acoustique P1 (nombre d'évènements) avec la charge appliquée, la fissuration des particules a lieu principalement en début de charge (~5-25 mAh/g) soit pour une quantité d'hydrogène dans l'alliage d'environ 0.02 à 0.09 %<sub>m</sub>, ce qui correspond à l'intervalle de concentration où la transition de phase de la solution solide  $\alpha$  à l'hydrure  $\beta$  est habituellement initiée. Cela confirme que la fissuration des alliages à base de LaNi<sub>5</sub> a lieu essentiellement lors

de la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  qui, sur la base de la littérature, induit une expansion volumique abrupte de l'alliage.

Pour l'électrode MgNi amorphe, l'évolution de l'activité acoustique P1 avec la charge appliquée diffère notablement de ce qui a été observé pour l'électrode à base de LaNi<sub>5</sub>. Une faible augmentation de l'activité acoustique P1 est observée pour des charges appliquées de ~25 à 100 mAh/g. Ensuite, aucune activité n'est détectée jusqu'à atteindre une charge appliquée de 365 mAh/g, où une augmentation abrupte de l'activité P1 est détectée, simultanément à une augmentation importante de l'activité acoustique P2. Ces observations suggèrent que la fissuration des particules de MgNi est principalement induite par la réaction d'évolution de l'hydrogène, plutôt que par la réaction d'absorption de l'hydrogène. Ce résultat peut être relié à la morphologie et la structure particulière des poudres de MgNi. En effet, l'alliage MgNi produit par broyage mécanique a une structure amorphe, susceptible de favoriser une transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  moins abrupte que dans le cas de l'alliage cristallin LaNi<sub>5</sub>. On peut donc supposer que les contraintes mécaniques exercées par l'expansion volumique dans l'alliage MgNi amorphe sont plus faibles et plus progressives que pour l'alliage à base de LaNi<sub>5</sub> cristallin. Par ailleurs, la poudre de MgNi est composée d'agglomérats poreux constitués de particules micrométriques et submicrométriques soudées entre elles. Ces agglomérats sont facilement cassés par les contraintes mécaniques induites par l'accumulation de bulles de H<sub>2</sub> dans les pores lors de la réaction d'évolution de l'hydrogène.

L'évolution de l'activité acoustique P1 avec le nombre de cycles montre, pour les deux électrodes, que la décrépitation a lieu principalement lors de la première charge. Par ailleurs, la charge critique induisant la fissuration de l'alliage à base de LaNi<sub>5</sub> augmente de 5 mAh/g au 1<sup>er</sup> cycle à 50 mAh/g au 5<sup>e</sup> cycle. Ce résultat reflète probablement l'augmentation de la résistance à la rupture du matériau actif car les contraintes liées à l'expansion volumique peuvent être plus facilement libérées avec la diminution de la taille des particules au cours du cyclage. À l'opposé, la charge critique diminue avec le nombre de cycles sur l'électrode MgNi de 365 mAh/g au 1<sup>er</sup> cycle à 275 mAh/g au 5<sup>e</sup> cycle. Ceci est relié au fait que la réaction d'évolution de l'hydrogène débute à des charges appliquées plus faibles avec le nombre de cycle, du fait de l'oxydation de l'électrode.

L'évolution de la capacité de décharge avec le nombre de cycles lorsque la charge appliquée est limitée à 300 mAh/g montre une accélération de la perte de capacité par cycle à partir du 6<sup>e</sup> cycle qui est corrélée à une augmentation importante de l'activité acoustique P1 et P2. Ce résultat confirme que la fissuration des particules MgNi accélère fortement la dégradation de l'électrode.

Nos résultats montrent également que la décrépitation de l'électrode MgNi augmente lorsque la cinétique de charge est plus rapide. Cela peut être relié au fait que la réaction d'évolution de l'hydrogène débute plus tôt et est plus intense pour des densités de courant de charge élevées.

Enfin, concernant l'influence de la taille des particules MgNi, il a été observé que la décrépitation est plus intense pour les particules plus grosses. Cela peut être associé à la proportion plus grande de pores et la plus faible résistance mécanique des particules plus grosses. Par ailleurs, la charge critique induisant la fissuration augmente légèrement avec la taille des particules, ce qui indique que la réaction d'évolution de l'hydrogène est initiée plus tard. Cela peut être expliqué par une capacité d'absorption plus élevée reliée à une oxydation moins importante par l'électrolyte, due à une surface spécifique plus faible.

### **1.2. Article 2: In-situ investigation of the volume change and pulverization of hydride materials for Ni-MH batteries by concomitant generated force and acoustic emission measurements**

Un nouveau montage expérimental constitué d'une cellule électrochimique connectée à une cellule de force en compression et un équipement d'émission acoustique a été utilisé pour suivre la force et la fissuration d'électrodes MH générées par leur expansion/contraction volumique durant leur cyclage. L'objectif premier de cette étude était de vérifier l'hypothèse, émise dans l'article 1, que l'expansion volumique serait plus progressive lors de l'hydruration de l'alliage MgNi que dans le cas de l'alliage LaNi<sub>5</sub>.

Durant la charge de l'électrode à base de LaNi<sub>5</sub>, une concordance est observée entre l'augmentation de la force générée par l'expansion volumique et l'augmentation de



l'activité acoustique P1, associée à la fissuration des particules. Cela tend à confirmer que les contraintes mécaniques exercées par l'expansion volumique lors de la formation de la phase  $\beta$  est principalement responsable de la décrépitation de l'électrode à base de  $\text{LaNi}_5$ . Cette corrélation entre l'augmentation de la force générée et l'activité acoustique n'est pas observée lors de la charge de l'électrode  $\text{MgNi}$ . En début de charge, jusqu'à 50 mAh/g, la force générée augmente rapidement, ce qui peut être attribué à la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$ . Ensuite, la force générée augmente plus progressivement jusqu'à atteindre un plateau en fin de charge. L'activité acoustique P1 est faible lors de la réaction d'absorption de l'hydrogène (RAH) puis augmente fortement lorsque la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) est initiée. Ce résultat confirme que la décrépitation de l'électrode  $\text{MgNi}$  est associée à l'accumulation de bulles de  $\text{H}_2$  dans les pores lors de la REH, plutôt que par l'expansion volumique lors de la RAH. De plus, l'augmentation de la force générée, associée à l'absorption de l'hydrogène, est plus progressive et légèrement plus faible pour l'électrode  $\text{MgNi}$  que pour l'électrode à base de  $\text{LaNi}_5$ , malgré une quantité d'hydrogène absorbée plus importante. Cela peut être expliqué par une absence de transition de phase abrupte pour l'alliage  $\text{MgNi}$  due à sa structure amorphe, confirmant l'hypothèse émise dans l'article 1.

Durant la décharge des électrodes, la force générée diminue du fait de la contraction de l'alliage lors de la désorption de l'hydrogène. Pour l'électrode à base de  $\text{LaNi}_5$ , la contraction volumique est rapide en début de décharge et ralentit progressivement lorsque la profondeur de décharge augmente, ce qui est interprété comme le signe d'une limitation cinétique liée à la mobilité de l'interface  $\alpha/\beta$ . Pour l'électrode  $\text{MgNi}$ , la force générée diminue presque linéairement en début de décharge, jusqu'à atteindre la région biphasé  $\alpha+\beta$ . Par la suite, la contraction ralentit fortement pour les mêmes raisons cinétiques que l'alliage à base de  $\text{LaNi}_5$ . Par ailleurs, sur la base de la vitesse de relaxation de la force mesurée lors de la décharge, la contraction volumique apparaît beaucoup plus lente pour l'alliage  $\text{MgNi}$  que pour l'alliage à base de  $\text{LaNi}_5$ , même dans la région de la phase  $\beta$ .

Au cours du cyclage, la capacité de décharge de l'électrode à base de  $\text{LaNi}_5$  augmente, reflétant l'activation de l'électrode, liée à la fissuration des particules. Une diminution progressive de la force maximum générée lors de la charge est également

observée. Ce résultat semble en contradiction avec l'augmentation de la capacité de stockage en hydrogène de l'électrode. Cependant, cela peut s'expliquer par une augmentation de sa porosité, observée par MEB et résultant de la fissuration des particules. Cette porosité peut jouer le rôle d'une zone tampon durant l'expansion volumique. L'expansion des particules est ainsi détectée macroscopiquement par la mesure de la force générée uniquement lorsque la porosité est comblée.

Pour l'électrode MgNi, la capacité de décharge diminue avec le nombre de cycles, du fait de son oxydation irréversible par l'électrolyte de KOH menant à la formation de  $\text{Mg(OH)}_2$ . La force maximale générée lors de la charge diminue avec le nombre de cycles, en accord avec la diminution de la capacité de stockage en hydrogène de l'électrode. Cette diminution de la force avec le cyclage peut aussi résulter d'une augmentation de la porosité générée par la fissuration des particules, comme évoqué pour l'alliage à base de  $\text{LaNi}_5$ . En comparaison, lorsque la charge appliquée à l'électrode MgNi est limitée à 200 mAh/g afin de prévenir sa décrépitation, aucune chute de capacité significative n'est observée. De plus, la force maximum générée reste presque constante à partir du 2<sup>e</sup> cycle et est complètement relaxée cycle après cycle, indiquant qu'aucune fissuration des particules et croissance de  $\text{Mg(OH)}_2$  n'ont lieu dans ces conditions. Ce résultat tend à confirmer la corrélation entre la fissuration des particules, favorisant la formation de la couche d'oxyde, et la dégradation de la capacité de l'électrode.

### **1.3. Article 3: Effect of Ti and Al on the pulverization resistance of MgNi-based metal hydride electrodes evaluated by acoustic emission**

La décrépitation des matériaux MgNi,  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$  et  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$  préparés par broyage mécanique a été évaluée par des mesures d'émission acoustique lors de leur hydruration électrochimique. Notre objectif était de déterminer l'influence de la composition de l'alliage sur sa résistance à la décrépitation et de la corréler à sa tenue en cyclage.

L'analyse par DRX montre que les atomes de Ti et Al sont dissous dans la phase MgNi amorphe sans modification significative de la structure. La morphologie des particules, observée par MEB, est typique des matériaux obtenus par broyage mécanique

et consiste en des agglomérats de particules soudées entre elles. La composition de l'alliage ne modifie pas significativement la distribution de la taille des particules. Cependant, ces particules apparaissent, sur les observations MEB, moins poreuses pour les poudres de  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$  et  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$ , ce qui est confirmé par la diminution par rapport à  $\text{MgNi}$  de leur surface spécifique, déterminée par BET.

La substitution du Mg par le Ti et l'addition d'Al induisent une légère diminution de la capacité de décharge maximum ( $C_1 = 465, 448$  et  $437\text{mAh/g}$  pour respectivement  $\text{MgNi}$ ,  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$  et  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$ ). Néanmoins, la chute de capacité de décharge avec le nombre de cycles est moins marquée pour les électrodes  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$  et  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$ . Il est connu que ce résultat peut être relié à une amélioration de la résistance à la corrosion avec la substitution par le Ti et l'addition d'Al. Il pourrait également résulter d'une amélioration de la résistance à la décrépitation, mais cette hypothèse n'a jamais été vérifiée clairement.

L'évolution de l'activité acoustique P1, associée à la décrépitation, en fonction de la charge appliquée pour les électrodes  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$  et  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$  révèle un mécanisme de fissuration similaire à celui identifié dans les articles précédents pour l'alliage  $\text{MgNi}$ . En début de charge (région A, de  $\sim 25$  à  $150\text{mAh/g}$ ), lorsque la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  a lieu, une légère augmentation de l'activité acoustique est observée. Une seconde augmentation beaucoup plus élevée (région B) est observée à environ  $350\text{mAh/g}$  lorsque la réaction d'évolution de l'hydrogène s'intensifie. L'activité acoustique P1 est significativement plus faible pour les électrodes  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$  et  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$  que pour l'électrode  $\text{MgNi}$ . Cette diminution est particulièrement apparente pour la fissuration liée à l'accumulation de bulles de  $\text{H}_2$  dans les pores (région B). Ce résultat est remarquable en considérant, sur la base de l'activité acoustique P2, que la formation de bulles de  $\text{H}_2$  débute plus tôt et semble plus intense pour les alliages substitués que pour l'électrode  $\text{MgNi}$ . L'évolution de l'activité acoustique P1 avec le nombre de cycles montre pour les trois alliages que la décrépitation a lieu principalement lors de la première charge. De plus, sur la base de ces mesures d'émission acoustique, l'effet positif de la substitution par le Ti et de l'addition d'Al sur la résistance à la décrépitation est démontré. La décrépitation plus faible des électrodes substituées lors de la réaction d'évolution de l'hydrogène (région B) peut être expliquée par la diminution de la porosité

de ces matériaux, qui doit limiter l'accumulation de bulles de H<sub>2</sub> dans les pores. La diminution de la décrépitation observée en début de charge (région A) pour l'électrode Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NiAl<sub>0.05</sub> pourrait résulter d'une expansion volumique plus faible et/ou plus progressive, ainsi qu'une amélioration de la résistance à la rupture, due à une dureté plus faible de cet alliage.

La distribution de l'énergie des signaux acoustiques a ensuite été analysée. Pour toutes les électrodes, la proportion de signaux à haute énergie est plus grande dans la région A que dans la région B. Cela indique que la rupture des particules due à l'expansion volumique (région A) procède par des événements plus énergétiques que la fracture induite par l'action mécanique des bulles de H<sub>2</sub> dans les pores des agglomérats (région B). Par ailleurs, dans ces deux régions, la proportion de signaux de type P1 à haute énergie ainsi que l'énergie maximum détectée augmentent selon l'ordre MgNi < Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>Ni < Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NiAl<sub>0.05</sub>. Une analyse plus précise de la distribution de l'énergie des signaux d'émission acoustique a ensuite été accomplie à partir de la relation de Gutenberg-Richter (GR), décrite par:  $\log(N_E) = \alpha - \beta \cdot \log(E)$  avec N<sub>E</sub>, le nombre de signaux dans l'intervalle E±ΔE (avec ΔE=1e.u.), et α et β les paramètres de la distribution. La valeur de β, qui est définie comme la pente de la distribution de l'énergie, dépend du mécanisme de rupture. Les valeurs de β grandes reflètent une activité acoustique avec peu de rupture à énergie élevée, alors que les valeurs plus faibles de β indiquent une activité acoustique avec plus de rupture à énergie élevée. La pente β de la distribution de l'énergie est plus élevée dans la région B que dans la région A pour tous les alliages. Ce résultat confirme que la fissuration des particules associée à l'expansion volumique (région A) produit une proportion de signaux à énergie élevée plus grande que la décrépitation due à l'accumulation de bulles de H<sub>2</sub> dans les pores des agglomérats (région B). De plus, dans ces deux régions, la valeur de la pente β diminue avec la substitution par le Ti et l'addition d'Al. Ces résultats peuvent indiquer que la taille des fissures est plus grande pour les électrodes Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>Ni et Mg<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NiAl<sub>0.05</sub>. Ceci peut être expliqué par la porosité plus faible de ces matériaux, qui pourrait favoriser la formation de fissures plus grandes comparées à l'alliage MgNi, où la croissance des fissures doit être rapidement interrompue par la présence de nombreux pores.

#### 1.4. **Article 4: Influence of Pd addition on the electrochemical performance of Mg-Ni-Ti-Al-based metal hydride for Ni-MH batteries**

Les alliages  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}$  et  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}Pd_{0.1}$  ont été préparés par broyage mécanique avec pour objectif d'étudier en détail l'influence de l'addition de palladium sur le comportement électrochimique et la résistance à la fracturation de l'alliage.

Les analyses EDS révèlent que la composition de ces deux poudres est en accord avec leur composition nominale pour le Ti, Al et Pd. En revanche, une réduction en Mg compensée par un enrichissement en Ni est observée, ce qui peut résulter d'un collage préférentiel du magnésium sur les outils de broyage. L'analyse par DRX montre que le Pd est dissous dans la phase MgNi amorphe sans modification apparente de sa structure. La morphologie des particules, observée par MEB, est typique des matériaux obtenus par broyage mécanique et consiste en des agglomérats de particules soudées entre elles. La répartition de la taille de particules (<20, 20-75, 75-150 ou >150 $\mu m$ ) montre que la fraction 20-75  $\mu m$  est légèrement dominante pour la poudre  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}$ , alors qu'elle est équitablement réparti pour la poudre de  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}Pd_{0.1}$ . La surface spécifique des poudres broyées est de 0,45 et 0,60  $m^2/g$  pour  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}$  et  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}Pd_{0.1}$ , respectivement.

Les mesures électrochimiques par chronopotentiométrie montrent que la capacité de décharge maximum de l'électrode  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}$  est plus élevée ( $C_1 = 456mAh/g$ ) mais sa capacité chute rapidement avec le nombre de cycles ( $C_{100}/C_1 = 26 \%$ ). Pour l'électrode  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}Pd_{0.1}$ , la capacité initiale est plus faible ( $C_1 = 398 mAh/g$ ). Cependant, la chute de capacité avec le nombre de cycles est beaucoup plus faible ( $C_{100}/C_1 = 72 \%$ ), confirmant l'effet très positif de l'addition de Pd sur la durée de vie de l'électrode. Cet effet positif du Pd peut avoir deux origines : (i) une augmentation de la résistance à la corrosion par l'électrolyte et/ou (ii) une augmentation de la résistance à la décrépitation. Ces deux aspects ont été étudiés.

La résistance à l'oxydation par l'électrolyte a été évaluée par voltampérométrie cyclique sur des électrodes non chargées entre le potentiel à circuit ouvert et -0,6V/(Hg/HgO). Pour l'électrode  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}$ , un courant anodique important est

observé durant le premier cycle et peut être attribué à la formation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . La charge anodique diminue ensuite progressivement lors des cycles suivants, du fait de la passivation de l'électrode. Pour l'électrode  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}\text{Pd}_{0.1}$ , la charge anodique durant le premier cycle est plus faible et diminue plus rapidement avec le cyclage. Ces résultats illustrent l'effet significatif de l'addition de Pd sur l'amélioration de la résistance à l'oxydation dans l'électrolyte KOH. Après 20 cycles de charge/décharge de l'électrode  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$ , les analyses DRX montre que le pic relié à la phase amorphe devient difficilement discernable alors que les pics correspondant à  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et Ni sont clairement observables. En comparaison, les pics de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et Ni sont beaucoup moins intenses pour l'électrode  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}\text{Pd}_{0.1}$ , ce qui confirme clairement qu'elle est moins oxydée au cours du cyclage.

La résistance à la décrépitation a été évaluée par la technique d'émission acoustique couplée à des mesures électrochimiques. L'évolution de l'activité acoustique P1, associée à la fissuration des particules, selon la charge appliquée montre des comportements similaires pour les deux électrodes avec la présence de 2 régions d'activité acoustiques A et B comme observées dans l'article 3. L'activité acoustique P1 ne diffère pas significativement entre les électrodes  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$  (650 signaux) et  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}\text{Pd}_{0.1}$  (500 signaux). Cependant, en considérant l'évolution d'énergie cumulée, il apparait clairement que l'énergie des signaux P1 est beaucoup plus faible dans la région B pour l'électrode  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}\text{Pd}_{0.1}$ . Sachant que l'énergie acoustique augmente avec la taille des fissures, cela suggère que les fissures sont plus petites pour l'électrode  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}\text{Pd}_{0.1}$ . Cette observation peut être interprétée comme une amélioration de la résistance à la décrépitation avec l'addition de Pd, qui peut résulter d'une augmentation de la ductilité assurant une meilleure cohésion entre les particules soudées entre elles. L'évolution de l'activité acoustique et de l'énergie cumulée des signaux de type P1 montrent que la décrépitation de l'électrode a lieu principalement lors du premier cycle. En comparant entre l'évolution de la capacité de décharge et l'activité acoustique P1, aucune corrélation évidente entre la chute de la capacité et l'activité acoustique n'est observée. Une explication possible est que la dégradation de ces deux électrodes est principalement due à l'oxydation progressive de l'alliage (dépendante du temps d'immersion dans l'électrolyte et pas des conditions de cyclage) et

que la fissuration des particules lors du cyclage a un effet mineur sur leur cinétique d'oxydation par l'électrolyte contrairement à l'alliage MgNi. Cela est en accord avec le fait que la fissuration des particules est beaucoup moins intense avec les électrodes  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$  et  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}\text{Pd}_{0.1}$  que pour MgNi.

Il a également été montré que la déchargeabilité à haut régime (high-rate dischargeability) de l'électrode  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}\text{Pd}_{0.1}$  est plus élevée que celle de l'électrode  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$ . Cette augmentation avec l'addition de Pd peut résulter de (i) une diminution de la stabilité thermodynamique de l'hydrure, induisant une diminution du potentiel d'équilibre de l'électrode, (ii) une amélioration de la cinétique de transfert de charge induisant une diminution de la surtension d'activation et/ou (iii) une amélioration de la cinétique de diffusion de l'hydrogène induisant une diminution de la surtension de concentration. Ces différents aspects ont été évalués pour les deux alliages.

Les isothermes pression-composition obtenus électrochimiquement des alliages  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$  et  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}\text{Pd}_{0.1}$  ont été comparés. Pour l'électrode  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}\text{Pd}_{0.1}$ , un plateau de désorption de l'hydrogène moins bien défini et surtout plus haut en pression est observé. Cela indique que l'hydrure est déstabilisé avec l'addition Pd. Une explication possible est que la dissolution du Pd dans l'alliage change sa structure électronique, c'est-à-dire la force des liaisons M-H et M-M, induisant une diminution de l'énergie des sites d'hydrogène dans le matériau.

La densité du courant limite de diffusion  $i_L$ , la densité de courant d'échange  $i_0$  et le coefficient de transfert de charge  $\alpha$  ont été déterminés à partir des courbes de polarisation anodique. L'alliage  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}\text{Pd}_{0.1}$  présente une densité du courant limite de diffusion ( $i_L = 1180$  mA/g) plus élevée que l'alliage  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$  ( $i_L = 895$  mA/g), confirmant l'amélioration de la cinétique de diffusion de l'hydrogène avec l'addition de Pd. La densité de courant d'échange, qui est inversement proportionnelle à la résistance de transfert de charge, est légèrement plus élevée pour l'électrode  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}\text{Pd}_{0.1}$  ( $i_0 = 219$  mA/g) que pour l'électrode  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$  ( $i_0 = 196$  mA/g). Cela indique que l'addition de Pd améliore la cinétique de transfert de charge mais de manière assez limitée (du moins sur les électrodes non cyclées). Aucune différence significative du coefficient de transfert de charge n'est observée ( $\alpha = 0.55$ ). La

surtension d'activation,  $\eta_a$ , reliée à la résistance de transfert de charge, et la surtension de concentration,  $\eta_c$ , reliée à la résistance de diffusion de l'hydrogène, ont été calculées. Leur évolution avec la densité de courant de décharge montre que la contribution de  $\eta_a$  et  $\eta_c$  est significative sur un large intervalle de courant de décharge, signifiant que le processus de décharge est sous un contrôle mixte, transfert de charge + diffusion, sur une région étendue. Au-delà d'une certaine densité de courant,  $\eta_c$  excède largement  $\eta_a$ , la décharge est alors contrôlée par la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage. Cette caractéristique apparaît à une densité de courant de décharge plus élevée pour l'électrode  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}\text{Pd}_{0.1}$  (887 mA/g) que pour l'électrode  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NiAl}_{0.05}$  (603 mA/g). Ce résultat confirme que la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage est améliorée avec l'addition de Pd.



# Article #1

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur. Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :

A. Etienne, H. Idrissi, L. Roué, On the decrepitation mechanism of MgNi and LaNi<sub>5</sub>-based electrodes studied by in situ acoustic emission, *Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 11, 1 June 2011, Pages 5168-5173, ISSN 0378-7753, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.098>.

# Article #2

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur. Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :

A. Etiemble, H. Idrissi, S. Meille, L. Roué, In situ investigation of the volume change and pulverization of hydride materials for Ni-MH batteries by concomitant generated force and acoustic emission measurements, *Journal of Power Sources*, Volume 205, 1 May 2012, Pages 500-505, ISSN 0378-7753, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.066>.

# Article #3

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur. Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :

A. Etienne, H. Idrissi, L. Roué, Effect of Ti and Al on the pulverization resistance of MgNi-based metal hydride electrodes evaluated by acoustic emission, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, Issue 2, 24 January 2013, Pages 1136-1144, ISSN 0360-3199, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.082>.

# Article #4

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur. Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :

A. Etiemble, S. Rousselot, W. Guo, H. Idrissi, L. Roué, Influence of Pd addition on the electrochemical performance of Mg–Ni–Ti–Al-based metal hydride for Ni–MH batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, Issue 17, 10 June 2013, Pages 7169-7177, ISSN 0360-3199, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.080>.

## **Conclusion générale**

Cette étude a permis de montrer que la technique d'émission acoustique couplée à des mesures électrochimiques est une méthode expérimentale performante pour étudier in-situ la décrépitation d'alliages hydrurables pour batteries Ni-MH dépendamment de leurs caractéristiques chimiques, microstructurales et morphologiques et des conditions de charge/décharge.

Nous avons ainsi pu montrer que le mécanisme induisant la décrépitation des alliages amorphes à base de MgNi produits par broyage mécanique diffère notablement de celui des alliages à base de LaNi<sub>5</sub> cristallin. La fissuration des particules des alliages AB<sub>5</sub> a lieu principalement en début de charge, lors de la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$ , alors qu'elle est principalement observée en fin de charge, lorsque la réaction d'évolution de l'hydrogène est initiée, pour les alliages à base de MgNi. Cette différence peut être associée à leurs caractéristiques structurales et morphologiques. La poudre de MgNi est composée d'agglomérats poreux constitués d'une multitude de particules soudées entre elles, alors que les particules de LaNi<sub>5</sub> sont denses. Ces agglomérats sont facilement cassés par la contrainte mécanique induite par l'accumulation de bulles de H<sub>2</sub> dans les pores lors de la réaction d'évolution de l'hydrogène. Par ailleurs, grâce à la mise en place d'un montage expérimental constitué d'une cellule électrochimique connectée à une cellule de force en compression et un équipement d'émission acoustique, il a été démontré que l'expansion/contraction volumique lors de l'absorption/désorption de l'hydrogène est plus progressive pour l'électrode MgNi amorphe que pour l'électrode à base de LaNi<sub>5</sub> cristallin.

En mesurant l'activité acoustique liée à fissuration des particules au cours du cyclage, nous avons pu montrer que, quel que soit l'alliage, sa décrépitation a lieu principalement au cours de la première charge. Nous avons également montré que la charge appliquée, la cinétique de charge et la taille des particules de MgNi ont un effet notable sur leur décrépitation. De plus, une corrélation a pu être établie entre la fissuration des particules MgNi et la perte de capacité en cyclage de l'électrode.

La décrépitation des alliages à base de MgNi peut être significativement réduite par la substitution du magnésium par le titane et l'addition d'aluminium. Cette

amélioration est attribuée principalement à une diminution de la porosité des poudres de  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni$  et  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}$ , qui limite l'accumulation de bulles de  $H_2$  dans les pores des agglomérats.

L'étude comparée de  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}$  et  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}Pd_{0.1}$  a montré que l'activité acoustique liée à la fissuration des particules ne diffère pas significativement avec l'addition de Pd. Cependant, l'énergie de ces signaux est beaucoup plus faible pour l'électrode  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}Pd_{0.1}$ , suggérant que les fissures sont plus petites. Cette observation peut être interprétée comme une amélioration de la résistance à la décrépitation avec l'addition de Pd. L'addition de Pd améliore aussi significativement la résistance à la corrosion de l'alliage par l'électrolyte. L'alliage  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}Pd_{0.1}$  présente ainsi une capacité initiale proche de 400 mAh/g qui diminue de 28 % après 100 cycles. De plus, sa déchargeabilité à haut régime est plus élevée, du fait d'une diminution de la stabilité thermodynamique de l'hydrure et d'une augmentation de la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage avec l'addition de Pd. Les performances de l'alliage  $Mg_{0.9}Ti_{0.1}NiAl_{0.05}Pd_{0.1}$  sont remarquables pour un alliage à base de MgNi. Elles restent cependant insuffisantes pour concurrencer les électrodes commerciales à base de  $LaNi_5$ . Le prix élevé du Pd est aussi problématique pour une utilisation pratique. Des optimisations complémentaires de la composition avec des éléments moins chers que le palladium devront donc être réalisées. Des travaux visant à diminuer la porosité des agglomérats produits par broyage mécanique afin d'augmenter la résistance à la décrépitation de l'électrode peuvent aussi être envisagées.

La technique d'émission acoustique est une méthode performante pour étudier la décrépitation et optimiser les matériaux d'électrodes négatives pour batteries Ni-MH. D'autres matériaux prometteurs, en particulier de type R-Mg-Ni, subissent une chute drastique de leur capacité due à leur décrépitation et pourraient donc faire l'objet d'une étude par EA. Son utilisation pourrait également être élargie à d'autres technologies de batteries et en particulier aux batteries Li-ion. En effet, une source d'amélioration ayant potentiellement un large impact sur la densité d'énergie des batteries Li-ion est l'utilisation du silicium comme matériau actif à l'électrode négative en remplacement du graphite. Il s'agit d'un matériau actif très prometteur avec une capacité spécifique (3572

mAh/g) dix fois supérieure celle du graphite. Cependant, sa tenue en cyclage est très faible. Elle est due à l'expansion volumique importante du Si lors de sa réaction avec le lithium (~300 % avec Si contre ~10 % avec le graphite) conduisant à sa décrépitation. D'autres métaux (Sn, Ge, Sb...) peuvent aussi réagir électrochimiquement avec le lithium mais leur tenue en cyclage est également faible du fait d'une décrépitation importante. Ces matériaux pourraient donc faire l'objet d'études par EA afin d'établir les meilleures stratégies pour améliorer leur résistance à la décrépitation et ainsi augmenter leur tenue en cyclage. D'autres phénomènes susceptibles d'être acoustiquement émissifs tels que des transitions de phase ou la formation de la SEI ("Solid Electrolyte Interface") pourraient aussi être étudiés par EA. Enfin, il est également possible d'envisager la conception d'un outil de contrôle basé sur l'EA qui permettrait une meilleure gestion de la décharge et de la charge des batteries.