

Université du Québec
INRS Énergie, Matériaux et Télécommunications

**DÉVELOPPEMENT DE MATÉRIAUX HYDRURABLES À BASE DE
MAGNÉSIUM PAR MÉCANOSYNTÈSE.
APPLICATION POUR L'ÉLECTRODE NÉGATIVE DES BATTERIES Ni-MH.**

Par
Stéphane RUGGÉRI
DEA Electrochimie

Thèse présentée
Pour l'obtention
Du grade de Philosophiae Doctor (Ph. D)
En Sciences de l'Énergie et des Matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury
et examinateur interne

Dr. **Daniel GUAY**
Professeur d'Université
INRS-Énergie, Matériaux et
Télécommunications

Examineur interne

Dr. **Jacques HUOT**
Chercheur principal
HERA Hydrogen Storage Systems Inc.
Professeur invité INRS-EMT

Examineur externe

Dr. **Jacques Goyette**
Professeur d'Université
Institut de Recherche sur l'Hydrogène
Université du Québec à TroisRivières

Examineur externe

Dr. **Hugues Ménard**
Professeur d'Université
Département de Chimie
Université de Sherbrooke

Directeur de recherche

Dr. **Lionel ROUÉ**
Professeur d'Université
INRS-Énergie, Matériaux et
Télécommunications

*À mes parents,
Qui m'ont soutenu à chaque instant.*

Résumé

Ce travail de thèse avait pour objectif d'élaborer des alliages hydrurables peu coûteux et performants pour les batteries Ni-MH. Nous avons privilégié des alliages à base de magnésium qui ont l'avantage d'être beaucoup moins dispendieux et plus légers que les alliages à base de terres rares habituellement utilisés pour ce type de batterie. Ces alliages ont été élaborés par mécanosynthèse, méthode encore peu utilisée pour ce type d'application mais qui offre de nombreux avantages par rapport aux méthodes métallurgiques conventionnelles. On peut en effet préparer des alliages à partir de composés ayant des points de fusion très différents. De plus, ces alliages sont en général nanocristallins ou amorphe, peuvent être métastables et présentent de nombreux joints de grain et défauts de structure. C'est l'ensemble de ces caractéristiques que nous avons voulu mettre à profit pour élaborer des matériaux hautement performants.

L'optimisation des paramètres de broyage nous a permis d'obtenir un composé MgNi amorphe après seulement 10 heures de broyage ce qui tend à confirmer la viabilité économique du procédé. Ce matériau présente une capacité de 1^{ère} décharge égale à 522 mAh/g soit une capacité largement supérieure à celle des alliages commerciaux à base de terres rares (280-320mAh/g).

Nos résultats montrent que le graphite utilisé comme additif pour limiter le collage de la poudre durant le broyage provoque une diminution importante de la capacité de 1^{ère} décharge de l'électrode bien que le composé MgNi maintienne sa structure amorphe. L'incorporation du carbone au sein de MgNi à la place de l'hydrogène pourrait participer à cette perte d'activité mais elle ne peut l'expliquer en totalité. Une étude approfondie sur l'effet du graphite démontre que le carbone incorporé au sein de l'alliage MgNi diminue sa capacité d'hydruration en modifiant ses propriétés thermodynamique (élargissement du spectre d'énergie des sites d'hydruration) et cinétique (limitation du transfert électronique).

Nos travaux indiquent par ailleurs une recristallisation partielle du MgNi amorphe en Mg₂Ni plus MgNi₂ lorsque le broyage est prolongé au-delà de 10 heures ce qui, à ce jour, n'avait jamais été reporté dans la littérature. La recristallisation a un effet néfaste sur la capacité d'hydruration du matériau et doit donc être évité. Ce phénomène de recristallisation est attribuable aux conditions extrêmement énergétiques de notre broyage qui pourraient déstabiliser la structure amorphe par l'accumulation de défauts à la surface et au sein de matériau. Le fait de réaliser le broyage de manière discontinue limite considérablement le phénomène de recristallisation. Ce résultat est particulièrement surprenant et démontre pour la première fois que non seulement la durée du broyage mais aussi le mode de broyage a une influence sur la structure finale du composé.

L'oxydation irréversible du magnésium en hydroxyde de magnésium par contact avec l'électrolyte KOH diminue notablement la durée de vie de l'alliage MgNi en diminuant la quantité de matière active et possiblement en affectant les réactions de transfert de charge et de diffusion de l'hydrogène à l'interface alliage/électrolyte. Ainsi, l'électrode MgNi perd 70% de sa capacité de décharge après seulement 20 cycles de charge/décharge. Un effort considérable a donc été consacré à l'amélioration de la tenue au cyclage de l'électrode MgNi. Les meilleurs résultats ont été obtenus en substituant

partiellement le magnésium par du titane. Ainsi, l'alliage $Mg_{0.5}Ti_{0.5}Ni$ conserve plus de 70 % de sa capacité initiale après 20 cycles. L'amélioration de la durée de vie de l'électrode peut s'expliquer par la formation de TiO_2 à la surface de l'alliage qui augmenterait sa résistance à la corrosion.

Finalement, nos travaux sur l'influence du taux de charge de l'électrode $MgNi$ sur son comportement au cyclage montre une stabilisation de la capacité de décharge à partir du second cycle lorsque le taux de charge est limité à 233 mAh/g, ce qui correspond à un taux d'hydruration de 0,8 % pds. Pour des taux d'hydruration inférieurs, les contraintes mécaniques engendrées par l'expansion volumique de l'alliage lors de l'absorption d'hydrogène sont considérées comme insuffisantes pour assurer une décrépitation continue de l'électrode ce qui permet à la couche passivante $Mg(OH)_2$ de maintenir sa fonction protectrice contre la corrosion. Cette étude démontre clairement que la dégradation de l'électrode $MgNi$ durant les cycles de charge/décharge n'est pas simplement due à une corrosion temporel de l'alliage mais est directement liée à sa décrépitation qui crée de nouvelles surfaces oxydables. Sur la base de ces résultats, nous en concluons que les futurs efforts de recherche pour améliorer la durée de vie des électrodes à base de magnésium devront se focaliser sur une amélioration de leur résistance à la décrépitation par exemple en diminuant leur coefficient d'expansion volumique et/ou en augmentant leur résistance à la rupture.

Étudiant

Directeur de recherche

Table des matières

Résumé.....	iii
Remerciements.....	v
Table des matières.....	vi
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xi

Chapitre I :Introduction

I. Mise en contexte.....	2
II. Présentation de l'étude.....	3
III. Bibliographie.....	6

Chapitre II :Généralités

Première partie

I. La batterie Ni-MH.....	8
I.1. Domaine d'application.....	8
I.2. Performances.....	12
I.3. Description de l'accumulateur Ni-MH.....	14
I.3.1. Électrode positive.....	15
I.3.2. Électrode négative.....	16
I.4. Assemblage.....	16
I.5. Fonctionnement de la batterie Ni-MH.....	18
I.5.1. En régime normal.....	18
I.5.2. En surrégime.....	20
Bibliographie-première partie.....	24

Seconde partie

II. Les alliages hydrurables pour l'électrode négative des batteries Ni-MH.....	25
II.1. Quelques principes généraux.....	25
II.1.1. Isothermes pression-composition-température (pc-T).....	25
II.1.2. Enthalpie et entropie de formation des hydrures.....	27
II.1.3. Relation entre le potentiel d'équilibre et la pression d'équilibre PH ₂	30

II.2. Critères pour un bon alliage d'électrode hydrurable.....	31
II.3. Les différentes familles d'hydrures.....	31
II.3.1. Famille de composés AB ₅	32
II.3.2. Famille de composés AB ₂	34
II.3.3. Famille de composés AB.....	38
II.3.4. Les composés à base de Mg.....	39
II.4. Alliages à base de Mg en milieu alcalin : problématique.....	47
II.4.1. Substitution partielle du Mg et/ou Ni.....	48
II.4.2. Modification surfacique des alliages à base de Mg.....	49
II.4.3. Matériaux composites avec des alliages à base de Mg.....	51
Bibliographie-seconde partie.....	53

Troisième partie

III. La mécanosynthèse.....	61
III.1. Introduction.....	61
III.2. Le processus de broyage mécanique.....	62
III.3. Nomenclature.....	65
III.4. Les différentes variables du processus de broyage mécanique.....	65
III.4.1. Les différents types de broyeur.....	65
III.4.2. Capsule et billes de broyage.....	69
III.4.3. Atmosphère de broyage.....	69
III.4.4. Additifs.....	70
III.4.5. Rapport massique poudre/bille.....	71
III.4.6. Vitesse des billes.....	71
III.4.7. Température de broyage.....	71
III.5. Formation de phases amorphes.....	72
III.5.1. Amorphisation par mécanosynthèse.....	72
III.5.2. Amorphisation par broyage mécanique.....	73
III.6. Application : synthèse d'alliages stockeur d'hydrogène à base de Mg.....	74
Bibliographie-troisième partie.....	88

Chapitre III : Procédure expérimentale

I. Synthèse des matériaux	101
I.1. Matériaux de départ.....	101
I.2. Protocole de broyage.....	101
II. Caractérisations électrochimiques	102
II.1. Cellule électrochimique.....	102
II.2. Cyclage.....	104
II.3. Autres analyses électrochimiques.....	106
II.3.1. Mesure de coefficient de diffusion de l'hydrogène (D_H) par saut de potentiel	106
II.3.2. Densité de courant d'échange I_0	107
II.3.3. Isothermes pression composition (pc-T)	108
III. Autres caractérisations	108
III.1. Diffraction des rayons X.....	108
III.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	109
III.3. Mesure de surfaces spécifiques B.E.T.....	110
III.4. Spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS).....	111
III.5. Analyse calorimétrique différentielle.....	112
Bibliographie	113

Chapitre IV : Présentation des articles

I. Résumé des articles	115
I.1. Optimisation des conditions de broyage (article 1).....	116
I.2. Étude de l'influence du carbone sur les propriétés du MgNi (article 2).....	119
I.3. Étude du phénomène de recristallisation du MgNi lors d'un broyage prolongé (article 3).....	120
I.4. Tentative d'amélioration de la tenue au cyclage de l'électrode MgNi : cas particulier du système ternaire Mg-Ni-Ti (article 4).....	122
I.5. Influence du taux de charge sur la tenue au cyclage de MgNi (article 5).....	126
II. Les articles	127

<u>Conclusion</u>	128
--------------------------------	------------

Liste des figures

Chapitre II : Généralités

Première partie

Figure II-1 : production de petites batteries rechargeables au Japon.....	9
Figure II-2 : exemple de quelques véhicules purement électriques propulsés par une batterie Ni-MH.....	10
Figure II-3 : autonomie en fonction de l'énergie de batterie pour des véhicules électriques commercialisés et en développement au Japon.....	11
Figure II-4 : densités d'énergie volumique et massique pour des petites batteries rechargeables.....	13
Figure II-5 : représentation schématique des structures des différentes phases impliquées lors du cyclage d'une batterie ayant de l'hydroxyde de nickel à l'électrode positive.....	15
Figure II-6 : construction des batteries scellées de type Ni-MH.....	17
Figure II-7 : schémas représentant les processus de surcharge et de surdécharge dans une batterie Ni-MH.....	21

Seconde partie

Figure II-8 : isothermes de pression-composition-température idéale montrant la phase de solution solide α et la phase hydrurée β	25
Figure II-9 : diagramme pc-T (à gauche) et diagramme dérivé de Van't Hoff (à droite).....	28
Figure II-10 : diagramme de Van't Hoff pour quelques hydrures.....	29
Figure II-11 : sites d'absorption des hydrures dans la structure cristalline AB_5 (type $CaCu_5$).....	32
Figure II-12 : structure de type $MgZn_2$ (hexagonal C14).....	35
Figure II-13 : structures de type $MgCu_2$ (cubique C15).....	36
Figure II-14 : structures de type $MgNi_2$ (hexagonal C36).....	36
Figure II-15 : structure cristalline de Mg_2NiD_4	40

Troisième partie

Figure II-16 : schéma montrant l'évolution de la structure des poudres au cours du broyage.....	63
Figure II-17 : distribution en taille des particules broyées.....	64
Figure II-18 : capsule et billes de broyage en acier inoxydable utilisés dans un broyeur de type Spex.....	66
Figure II-19 : le broyeur spex 8000 et son principe de fonctionnement.....	66
Figure II-20 : le broyeur Fritsch et son principe de fonctionnement.....	67
Figure II-21 : l'attriteur et son schéma de fonctionnement.....	68
Figure II-22 : le diagramme de phase du système Mg-Ni élaboré par broyage mécanique.....	76

Chapitre III : Procédure expérimentale

Figure III-1 : capsule de broyage étanche utilisée à l'I.N.R.S.....	102
Figure III-2 : schéma éclaté représentant une cellule électrochimique utilisée comme demi-pile pour les cycles de charge décharge.....	104
Figure III-3 : cycleur Arbin et son présentoir de cellules électrochimiques.....	106
Figure III-4 : diffractomètre RX et son principe de fonctionnement.....	109
Figure III-5 : microscope électronique à balayage JEOL utilisé à l'INRS-Énergie et matériaux.....	110
Figure III-6 : XPS utilisé à l'INRS-Énergie et matériaux.....	111

Liste des tableaux

Chapitre II : Généralités

Première partie

Tableau II-1 : comparaison entre les performances des batteries Ni/Cd, Ni/MH et Li-ion.....	12
Tableau II-2 : les principaux avantages et inconvénients des batteries Ni-MH par rapport aux batteries Ni-Cd.....	13

Seconde partie

Tableau II-3 : données thermodynamiques pour quelques hydrures.....	29
Tableau II-4 : paramètres de maille, absorption maximale d'hydrogène H/M, enthalpie de formation, entropie de réactions et capacité électrochimique des alliages AB ₂	37
Tableau II-5 : comparaison entre les performances des alliages AB ₂ à base de Zr/Ti et AB ₅ à base de terres rares.....	38
Tableau II-6 : propriétés d'hydrogénation des composés intermétalliques AB.....	39
Tableau II-7 : résumé des travaux sur les matériaux hydrurables à base de Mg et Ni pour l'électrode négative des batteries Ni-MH.....	47
Tableau II-8 : performances de divers matériaux substitués vs MgNi.....	49
Tableau II-9 : exemples de travaux effectués sur des matériaux à base de Mg-Ni modifiés en surface selon différentes méthodologies.....	50

Troisième partie

Tableau II-10 : résumé des travaux sur les matériaux hydrurables à base de Mg et Ni qui ont été réalisés à ce jour.....	87
--	----

Chapitre I : Introduction

I. Mise en contexte

Durant les deux dernières décennies, les avancées rapides en électronique ont augmenté de façon importante l'utilisation dans notre quotidien de dispositifs électroniques portatifs tels que les téléphones cellulaires, les ordinateurs portatifs et l'électronique grand public. Ceci a eu pour effet de stimuler la demande pour des batteries rechargeables de plus en plus performantes. Nous nous attendons à ce que cette tendance s'accroisse dans le futur. En outre, l'augmentation de la pollution atmosphérique et des normes d'émissions polluantes pour les véhicules à combustion de plus en plus strictes contribuent à accentuer l'intérêt pour les véhicules électriques et hybrides.

Afin de répondre à ces nouvelles demandes, les batteries modernes doivent être à la fois performantes, économiques, sécuritaires, légères, ergonomiques, tout en préservant l'environnement. Jusqu'à présent et malgré les diverses innovations réalisées, aucune batterie n'a pu satisfaire pleinement les exigences requises.

Les premières batteries rechargeables au plomb, utilisées depuis 1859 pour l'application automobile, ont fait place à d'autres types d'accumulateur comme la batterie nickel-cadmium (Ni-Cd) qui est beaucoup plus légère mais qui a l'inconvénient de présenter une toxicité élevée due à sa teneur en cadmium. Les batteries au lithium, quant à elles, pourraient répondre à plusieurs critères mais peuvent exploser en cas de chocs et restent très coûteuses.

En s'inspirant du fonctionnement de la batterie Ni-Cd, les recherches ont abouti à l'élaboration de nouvelles batteries nickel-metal hydrure (Ni-MH) non polluantes et tout aussi performantes.

A l'origine, dans les années 70, les hydrures métalliques n'étaient pas utilisés dans les batteries rechargeables mais plutôt pour le stockage de l'hydrogène gazeux. Les plus connus sont des alliages basés sur Mg_2Ni , $FeTi$, $TiNi$, $LaNi_5$ et $ZrCr_2$ [1-6]. Parmi eux, l'alliage à base de terres rares $LaNi_5$, de la famille des AB_5 , s'est démarqué grâce à ses propriétés d'hydruration supérieures : ce composé pouvait absorber de l'hydrogène à température ambiante sous une pression de 2 bars, puis désorber cet hydrogène par un faible réchauffement. L'application électrochimique de $LaNi_5$ ne s'est faite que peu de temps après comme matériau d'électrode négative dans les batteries alcalines rechargeables en vue du remplacement des batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd) [7-11].

La batterie Ni-MH est la troisième batterie rechargeable la plus vendue au monde (après les batteries acides au plomb et les batteries alcalines Ni-Cd) et elle est maintenant un composant clé non seulement pour l'information avancée et les systèmes de télécommunications, mais aussi pour la prochaine génération de véhicules hybrides ou entièrement électriques. La batterie Ni-MH est cependant une technologie récente qui possède un potentiel d'amélioration important. Cette amélioration passe nécessairement par la conception de nouveaux matériaux hydrurables.

II. Présentation de l'étude

L'objectif de cette thèse vise à mettre au point de nouveaux matériaux hydrurables pour batteries Ni-MH. L'objectif sera d'obtenir des matériaux d'électrode performants (capacité de décharge élevée, cinétique de charge et de décharge rapide et durée de vie satisfaisante), peu coûteux et non toxiques. D'un point de vue plus fondamental, il s'agira d'établir la corrélation entre les caractéristiques physico-chimiques d'un matériau et ses propriétés électrochimiques pour l'hydruration.

La principale originalité de ce travail sera d'utiliser le broyage mécanique à haute énergie comme méthode de synthèse des alliages hydrurables, technique encore peu utilisée dans ce domaine mais qui suscite un intérêt croissant. De plus, nous travaillerons avec des alliages à base de magnésium qui ont l'avantage d'être beaucoup moins coûteux et plus légers que les alliages à base de terres rares habituellement utilisés pour ce type de batterie.

Le plan de cette thèse est décrit comme suit. Dans la première partie du chapitre II intitulé « Généralités », nous présenterons le domaine d'application de la batterie Ni-MH sur le marché des batteries rechargeables ainsi que ses performances. Puis nous décrirons de façon détaillée les différents constituants d'une batterie Ni-MH, et son mode de fonctionnement. Dans la seconde partie de ce même chapitre, nous présenterons les différents types d'alliages hydrurables utilisés pour l'électrode négative des batteries Ni-MH et nous rappellerons quelques principes généraux se rapportant aux hydrures métalliques. Nous présenterons également les différents familles d'hydrures (AB_5 , AB_2 et AB) en s'arrêtant plus particulièrement sur ceux à base de magnésium. La troisième partie

de ce chapitre sera consacrée à la mécanosynthèse. Elle permettra au lecteur de mieux comprendre les particularités de cette méthode de synthèse et de son intérêt pour la synthèse d'alliages hydrurables à base de magnésium.

Les procédures expérimentales seront exposées dans le troisième chapitre. Ce chapitre présentera le protocole de synthèse des matériaux, leur caractérisation électrochimique, ainsi que d'autres caractérisations physico-chimiques utilisés au cours de cette thèse.

Le chapitre IV rassemble les différents articles issus de mon travail de thèse. Ils seront précédés d'un résumé des articles. Le premier article présentera l'optimisation des conditions de broyage afin de préparer l'alliage amorphe MgNi avec une durée de broyage la plus courte possible et une capacité de décharge la plus élevée possible. Le second article présentera l'influence néfaste du carbone sur les performances du matériau. Le troisième article traitera du phénomène de recristallisation observé au cours du broyage, ainsi que son effet néfaste sur les propriétés d'hydruration du matériau. Un quatrième article présentera les effets bénéfiques du titane incorporé par substitution ou par addition au sein du matériau MgNi sur ses performances électrochimiques. Enfin, le cinquième et dernier article témoignera de l'importance du taux de charge sur la durée de vie de l'électrode MgNi.

La conclusion permettra de faire le point sur le travail accompli durant cette thèse et ouvrira la voie à de futurs travaux.

Bibliographie

- [1] Reilly, J.J. et R.H. Wiswall. **1968**. "The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 ". Inorganic chemistry. Vol. **7**(11): p. 2254-2256.
- [2] Reilly, J.J. et R.H. Wiswall. **1973**. "Formation and properties of iron titanium hydride". Inorganic chemistry. Vol. **13**(1): p. 218-222.
- [3] Justi, E.W., H.H. Ewe, A.W. Kalberlah, N.M. Saridakis et M.H. Schaefer. **1970**. "Electrocatalysis in the Nickel-Titanium system". Energy conversion. Vol. **10**: p. 183-187.
- [4] Beccu, *Accumulator electrode with capacity for storing hydrogen and method of manufacturing said electrode*, dans *United states patent office*. **1972**, Patent pending, 3669745: USA.
- [5] Beccu, K., *Negative electrode of titanium-nickel alloy hydride phase*, dans *United states patent*. **1974**, Patent pending, 3824131: USA.
- [6] Vucht, J.H.N.V., F.A. Kuijpers et H.C.A.M. Bruning. **1970**. "Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds". Philips Res. Repts. Vol. **25**: p. 133-140.
- [7] Ewe, H., E.W. Justi et K. Stephan. **1973**. "Elektrochemische speicherung und oxidation von wasserstoff mit der intermetallischen verbindung $LaNi_5$ ". Energy conversion. Vol. **13**: p. 109-113.
- [8] Will, F.G., *Hermetically sealed secondary battery with lanthanum nickel anode*, dans *United states patent*. **1975**, Patent pending, 3874928 General electric company: USA.
- [9] Dunlop, J., M.W. Earl et G. Van-Ommering, *Low pressure nickel hydrogen cell*, dans *United states patent*. **1976**, Patent pending, 3959018: USA.
- [10] Bronoel, G., J. Sarradin, M. Bonnemay, A. Percheron, J.C. Achard et L. Schlapbach. **1976**. "A new hydrogen storage electrode". Inter. J. Hydrogen Energy. Vol. **1**: p. 251-254.
- [11] Dunlop, *Lanthanum nickel hydride-hydrogen/metal oxide cell*, dans *United states patent*. **1978**, Patent pending, 4112199: USA.

Chapitre II : Généralités

I. La batterie Ni-MH

I.1. Domaine d'application

La commercialisation des batteries Ni-MH pour équipements électroniques s'est effectuée simultanément au Japon (Sanyo, Matsushita..) et aux États-Unis (Eveready, Duracell) depuis 1993, et plus récemment en Europe (Varta, SAFT). La production est actuellement en pleine croissance afin de répondre au développement exponentiel des équipements électroniques portables (téléphones mobiles, ordinateurs portables,...). Cette croissance est aussi associée au remplacement progressif des batteries Ni-Cd reconnues comme étant hautement toxiques pour l'environnement [I.1]. Au Japon, la production de batteries Ni-MH atteignait 570 millions de cellules en 1997 soit 40 % du marché des petites batteries rechargeables (voir figure II-1). Ceci représente un marché de 100 milliards de yens (1.2 milliards \$CAN). En 1999, pas moins de 900 millions de cellules Ni-MH ont été produites dans le monde.

Ces batteries sont également envisagées comme une technologie d'avenir pour le développement des véhicules électriques. Des programmes importants de recherche, soutenus financièrement par les organismes d'état (DOE, MITI) et les grands constructeurs automobiles (Toyota, Honda, Daimler Chrysler, Ford, General Motors), ont été lancés au Japon et aux États-Unis. Les actions au niveau européen sont plus modestes mais on peut citer l'existence de deux contrats Brite Euram, l'un impliquant Varta, l'autre Leclanché et Tudor.

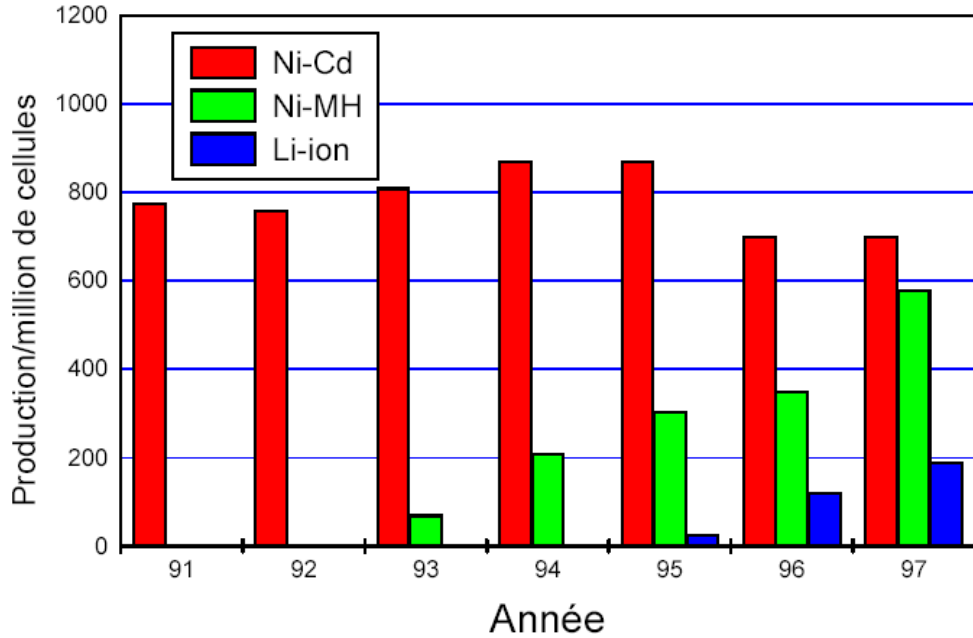


Figure II-1 : production de petites batteries rechargeables au Japon [I.2]

L'utilisation de la technologie Ni-MH pour les véhicules électriques est devenue une réalité en 1996 avec la commercialisation de la Toyota RAV4 utilisant une batterie Ni-MH mise au point par Panasonic. Depuis lors, plusieurs modèles ont été commercialisés et dont plusieurs exemples sont présentés sur la figure II-2.



Toyota Rav4 (en vente)



Honda EV Plus (en location)



Mitsubishi Libero EV



Mazda Demio EV



Toyota e-com (voiture de travail)



Exemple d'un pack de batterie pour véhicule électrique

Figure II-2 : exemple de quelques véhicules purement électriques propulsés par une batterie Ni-MH

Leurs performances sont proches de celles des voitures à essence avec une autonomie de 200 Kms et plus par charge (voir figure II-3) et une durée de vie de l'ordre de 1000 cycles.

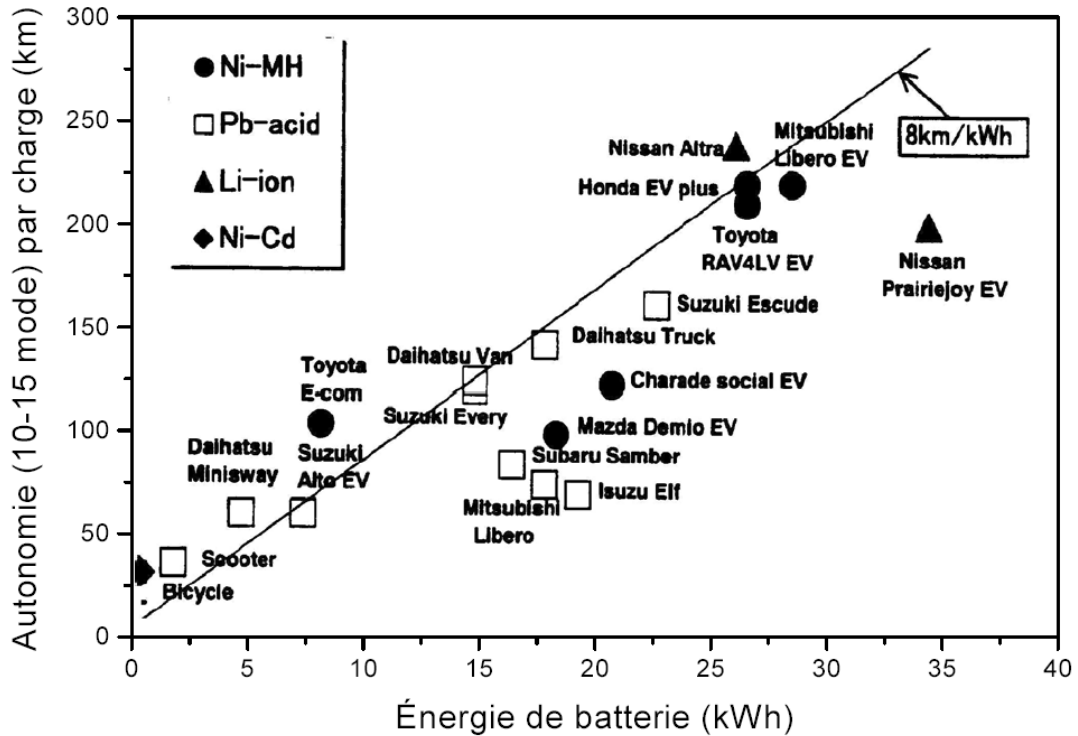


Figure II-3 : autonomie en fonction de l'énergie de batterie pour des véhicules électriques commercialisés et en développement au Japon [I.2].

Le problème est que le prix de ces véhicules reste encore très élevé (plus du double d'un véhicule à essence) ce qui limite notablement leur pénétration sur le marché. On observe par ailleurs un intérêt croissant pour les véhicules hybrides tels que la Toyota Prius qui utilise une batterie Ni-MH couplée à moteur à essence ce qui permet de diviser par deux la production de CO₂. Au Japon, depuis 2 ans, plus de 35.000 utilisateurs ont déjà été séduits c'est dire si le phénomène a une autre ampleur que la diffusion de voitures 100% électriques (il a fallu 30 ans, toutes marques de véhicules électriques confondues, pour vendre autant d'exemplaires).

I.2. Performances

Comme le montre le tableau II-1 et la figure II-4, les performances de batteries Ni-MH sont à mi-chemin entre celles des batteries Ni-Cd et Li-ion en terme de densités d'énergie. Par ailleurs, elle présente l'avantage d'un coût de fabrication bien inférieur à celui d'une batterie au lithium. De plus, elle ne représente pas de risque pour l'environnement.

Spécificités	Ni/Cd	Ni/MH	Li-ion
Voltage (V)	1.28	1.3	3.8
Énergie massique (Wh/kg)	45-55	70-80	120
Énergie volumique (Wh/dm³)	80-100	150-200	150
Puissance (W/kg)	400-600	200-300	500
Durée de vie (nombre de cycles)	2000	1000	1500
Cinétique	10-15C	2-3C	C/3
Risque	toxicité de Cd	-	Dangereux
Coût (euro/kWh)	300	330	800

Tableau II-1: comparaison entre les performances des batteries Ni/Cd, Ni/MH et Li-ion [I.2]

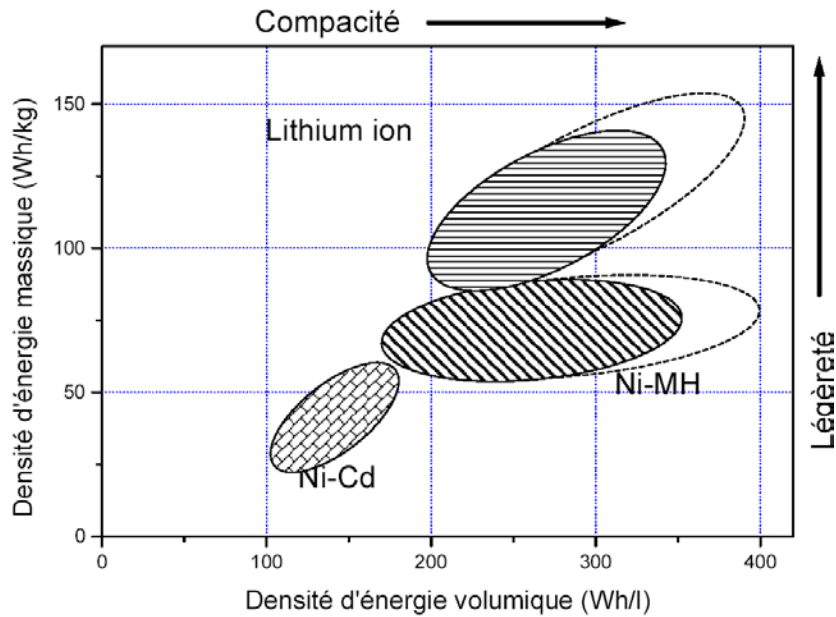


Figure II-4 : densités d'énergie volumique et massique pour des petites batteries rechargeables selon [I.2]

Les principaux avantages et inconvénients des batteries Ni-MH par rapport aux batteries Ni-Cd sont résumés dans le tableau II-2.

Avantages	Inconvénients
Capacités plus élevées	Performances moins bonnes en décharge rapide
Construction scellée : pas de maintenance	Rétention de charge faible
Sans cadmium, faibles problèmes environnementaux	Effet mémoire modéré
Possibilité de charge rapide	
Longue durée de vie	
Longue durée de conservation dans n'importe quel état de charge	

Tableau II-2 : les principaux avantages et inconvénients des batteries Ni-MH par rapport aux batteries Ni-Cd [I.3]

Entre autres, les performances électrochimiques des batteries Ni-MH incluent [I.4] :

- i) une forte capacité : les capacités des batteries Ni-MH sont en augmentation constante. Par exemple, pour une pile de type AAA, sa capacité était de 500 mAh en 1996 et atteint maintenant 700 mAh. La densité d'énergie peut atteindre jusqu'à 75-85Wh/kg.
- ii) un potentiel moyen de travail élevé (supérieur à 1.2V)
- iii) une cinétique de décharge rapide : les capacités mesurées à 1C et 0.2C sont identiques à 4% près.
- iv) un faible taux d'autodécharge : la rétention de charge après un mois de stockage à température ambiante est au dessus de 80%
- v) une longue durée de vie (500 cycles et plus)

I.3. Description de l'accumulateur Ni-MH

La batterie ou accumulateur Ni-MH est constituée d'une électrode positive à base d'hydroxyde de nickel, d'une électrode négative constituée d'un alliage hydrurable, d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium concentré comme électrolyte et d'une membrane synthétique comme séparateur.

Les éléments constituant l'électrode positive et négative sont décrits ci-après.

I.3.1. Électrode positive

L'électrode à hydroxyde de nickel est connue depuis plus d'un siècle et les différentes technologies développées pour mettre en œuvre cette électrode sont aujourd'hui adaptées à une production de masse.

Malgré tout, l'électrode positive $\text{Ni}(\text{OH})_2$ fait encore l'objet de nombreux travaux, les problèmes à résoudre sont essentiellement liés à une augmentation de la capacité massique et volumique, à une stabilisation du comportement électrochimique lors des cycles de charge-décharge répétés et au vieillissement des électrodes surtout aux températures de fonctionnement élevées, voisines de 50°C .

La figure II-5 représente de façon schématique les structures des différentes phases impliquées lors du cyclage d'une batterie ayant de l'hydroxyde de nickel à l'électrode positive. La cathode NiOOH a une densité d'énergie maximum de 289 mAh/g.

Actuellement le principal fabricant d'électrode à hydroxyde de nickel est le japonais Tanaka.

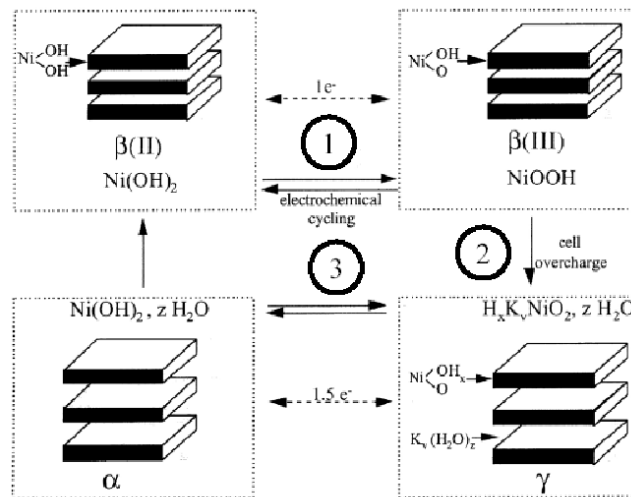


Figure II-5 : représentation schématique des structures des différentes phases impliquées lors du cyclage d'une batterie ayant de l'hydroxyde de nickel à l'électrode positive [I.5].

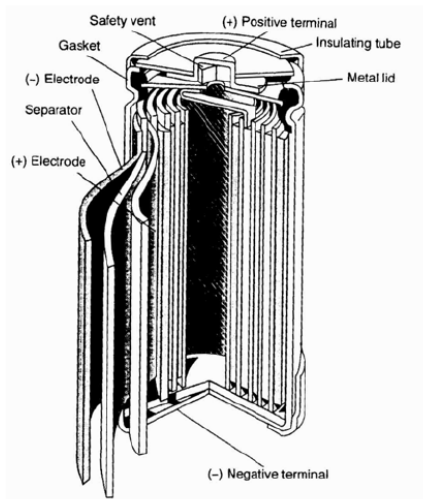
I.3.2. Électrode négative

Dans l'accumulateur Ni-MH, l'électrode négative est constituée d'un alliage qui présente la propriété de réagir réversiblement avec l'hydrogène pour former un hydrure. Le cycle de charge/décharge s'effectue par formation et décomposition de l'hydrure. Actuellement, les alliages hydrurables utilisés dans les batteries Ni-MH commerciales sont essentiellement des matériaux à base de terres rares du type $Mm(Ni,Co,Mn,Al)_5$, composés dérivés de l'alliage $LaNi_5$ (voir la partie II de ce chapitre intitulé « les alliages hydrurables pour la batterie Ni-MH » pour plus de détails).

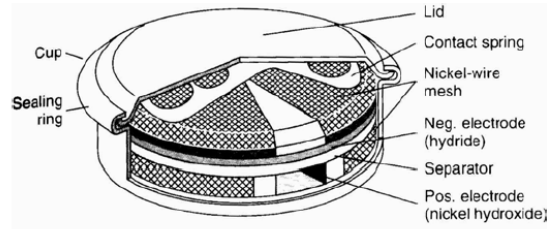
I.4. Assemblage

Les batteries Ni-MH sont construites avec des configurations de type cylindrique, bouton ou prismatique, comme dans le cas des batteries Ni-Cd (voir figure II-6).

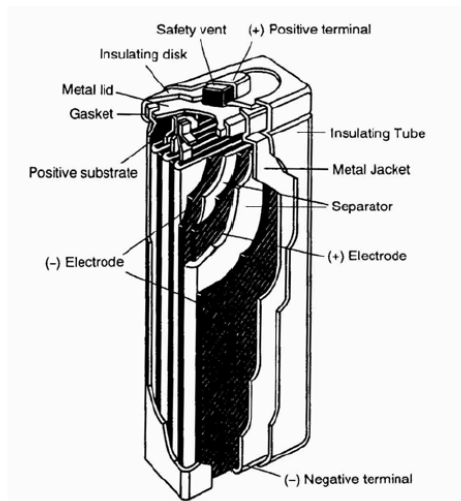
Les éléments sont construits avec des structures hautement poreuses, dont la grande superficie assure une faible résistance interne ainsi que de bonnes performances à haute vitesse. En éliminant au maximum les volumes morts, les cellules du type prismatique sont particulièrement adéquates pour les équipements ayant des contraintes de volume importantes tels que pour les véhicules électriques.



a



b



c

Figure II-6 : construction des batteries scellées de type Ni-MH : a-cylindrique, b-bouton, c-prismatique(d'après [I.3]).

I.5. Fonctionnement de la batterie Ni-MH

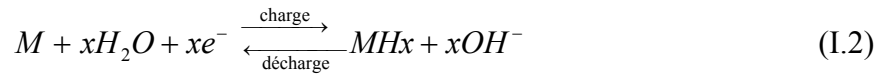
Les réactions électrochimiques dans une cellule Ni-MH peuvent être représentées par les réactions de demi-pile suivantes :

I.5.1. En régime normal

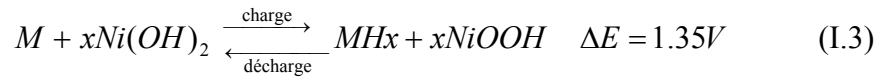
Électrode positive :



Électrode négative :



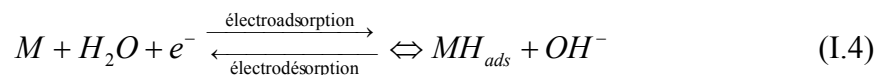
Réaction bilan :



L'équation (I.3) indique qu'il n'y a pas de consommation d'eau ni d'ions OH^- lors de la réaction bilan dans une cellule Ni-MH, ce qui constitue un avantage certain dans le mode de fonctionnement d'une batterie (pas de risque d'assèchement).

En fait, l'équation (I.2) est simplifiée, elle comporte différentes étapes.

Il y a d'abord une première étape d'électroadsorption (en charge) ou d'électrodésorption (en décharge) de l'hydrogène à l'interface solide-solution appelée réaction de Volmer:



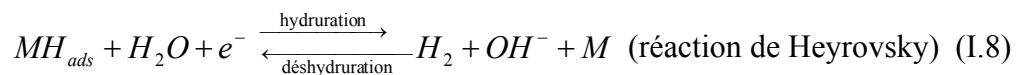
Ensuite, il y a diffusion de l'hydrogène à l'état solide par hydruration (en charge) ou déshydruration (en décharge). Ces phénomènes sont résumés dans les équations (I.5) et (I.6).



où M est le métal ou l'alliage formant l'hydrure, H_{ads} l'atome d'hydrogène adsorbé à la surface, H_{α} l'atome d'hydrogène en solution solide, H_{β} l'atome d'hydrogène dans la maille du métal hydruré.

Ainsi, pendant la charge, les atomes d'hydrogène adsorbés sont générés à l'électrode par électro-réduction des molécules d'eau (eq. (I.4)). Plusieurs d'entre eux se déplacent par diffusion à l'intérieur du matériau d'électrode formant ainsi une solution solide dans la matrice hôte (phase MH_{α} dans l'équation (I.5)). Enfin, lorsque la solution solide devient saturée, l'hydrure commence à se former (phase MH_{β} dans l'équation (I.6)).

De plus, si l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau est beaucoup plus lente que l'étape initiale de transfert de charge, alors les atomes H_{ads} peuvent participer à des étapes de recombinaisons chimiques et/ou électrochimiques (éq. (I.7) et (I.8)) conduisant à la formation d'hydrogène gazeux:



Le mécanisme de Volmer Tafel pour l'évolution de H_2 a été très bien démontré pour le palladium et ses alliages aussi bien que pour de nombreux alliages hydrurables basés sur $LaNi_5$ et $Ti-Zr-V-Ni$ [I.6].

Il faut cependant noter que l'évolution de l'hydrogène réduit l'efficacité des cycles d'hydruration/déshydruration des électrodes hydrurables. C'est pourquoi il est important de développer des alliages pour lesquels la réaction de Volmer et la diffusion de l'hydrogène doivent imposer leur cinétique sur les réactions de Tafel et/ou Heyrovsky.

I.5.2. En surrégime

- **En surcharge**

Dans la construction actuelle de cellule, spécialement dans une cellule étanche, la capacité de l'électrode négative à hydrures est plus élevée que celle de l'électrode positive. C'est donc l'électrode positive qui est limitante : celle-ci évite l'augmentation de pression interne pendant la surcharge [I.4].

Ainsi, pendant la surcharge, la réaction de dégagement d'oxygène va se produire à l'électrode positive (eq. (I.9)), pendant que l'électrode négative continuera à se charger (voir eq. (I.10) et figure II-7).

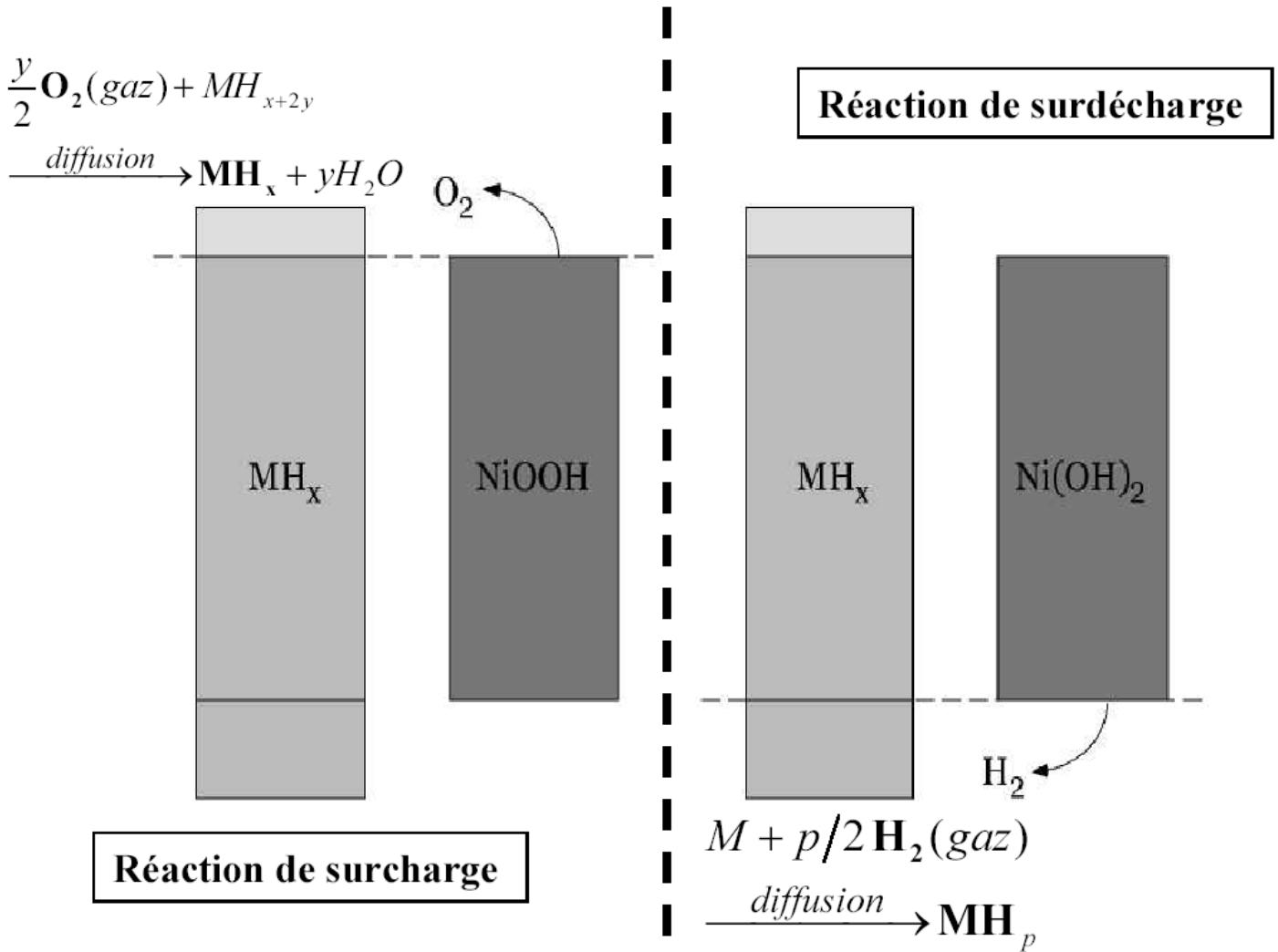
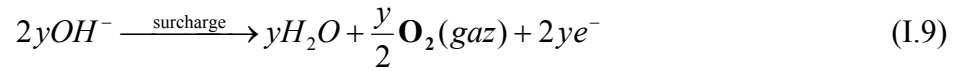


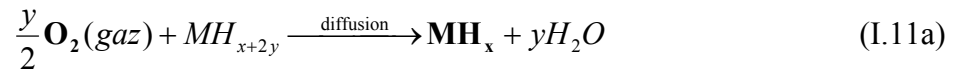
Figure II-7 : schémas représentant les processus de surcharge et de surdécharge dans une batterie Ni-MH.

L'oxygène généré va diffuser vers l'électrode négative pour se combiner avec l'hydrogène atomique afin de former de l'eau (eq. (I.11a)). Ce phénomène est appelé « la recombinaison de l'oxygène » dans la batterie. Par conséquent, l'accumulation de gaz dans la batterie sera éliminée ou réduite substantiellement.

➤ Électrode positive : production d'oxygène gazeux

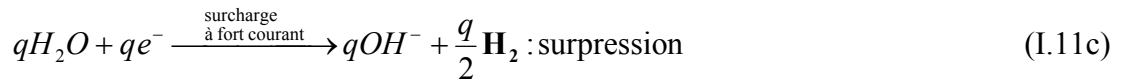
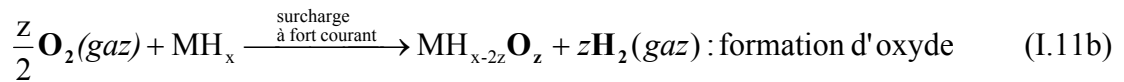


➤ Électrode négative : recombinaison par diffusion de l'oxygène gazeux



En pratique, l'oxygène généré peut également réagir avec l'alliage pour former des oxydes (eq.(I.11b)). Aussi, l'évolution de l'hydrogène se produit souvent pendant les forts courants de charge (eq. I.11c).

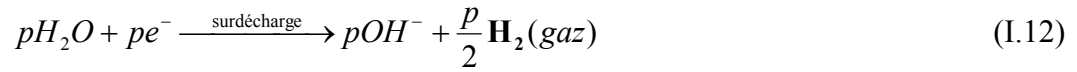
Cas non idéal :



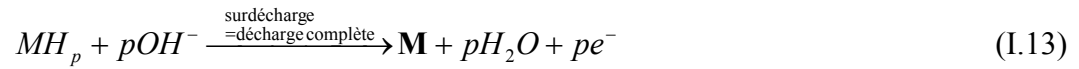
- **En surdécharge**

Lors d'une décharge complète, l'électrode positive se décharge en premier et produit par conséquent de l'hydrogène (eq.(I.12)). A l'opposé, l'électrode négative continue à se décharger sans évolution d'oxygène. L'hydrogène généré à l'électrode positive va diffuser vers l'électrode négative et être absorbé par celle-ci (eq. (I.14)). Ainsi, l'électrode à hydrure ne sera pas oxydée et aucune pression interne ne sera emmagasinée dans la cellule étanche. Toutes ces réactions sont données dans les équations suivantes et schématisées dans la figure II-7 :

- Électrode positive : production d'hydrogène gazeux



- Électrode négative : recombinaison de l'hydrogène gazeux



Dans un processus de surdécharge prolongé et/ou à fort courant, le taux de recombinaison de l'hydrogène n'est en général pas assez rapide pour maintenir l'électrode à hydrure rechargé. Par conséquent, l'électrode se déchargera complètement et l'oxygène va s'accumuler. En conséquence, la pression interne de la cellule va s'accroître et l'électrode à hydrure peut être partiellement oxydée et endommagée.

Bibliographie-première partie

- [I.1] Zhang, G.C., E. Lindars, Z. Chao, Y. Bai et J. Spickett. **2002**. "Biological monitoring of cadmium exposed workers in a nickel-cadmium battery factory in China". Journal of Occupational Health. Vol. **44**(1): p. 15-21.
- [I.2] Sakai, T., I. Uehara et H. Ishikawa. **1999**. "R&D on metal hydride materials and Ni-MH batteries in Japan". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **293-295**: p. 762-769.
- [I.3] Linden, D., *Basic concepts*, dans *Handbook of batteries*, D. Linden, Editor. **1994**, McGraw-Hill: New York. p. 1.3-1.11.
- [I.4] Hong, K. **2001**. "The development of hydrogen storage alloys and the progress of Ni-MH batteries". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **321**: p. 307-313.
- [I.5] Singh, D. **1998**. "Characteristics and effects of gamma-NiOOH on cell performance and a method to quantify it in nickel electrodes". Journal of the Electrochemical Society. Vol. **145**(1): p. 116-120.
- [I.6] Popov, B.N., G. Zheng et R.E. White. **1996**. "Determination of transport and electrochemical kinetic parameters of MH electrodes". J. Appl. Electrochem. Vol. **26**: p. 603-611.

II. Les alliages hydrurables pour l'électrode négative des batteries Ni-MH

II.1. Quelques principes généraux

II.1.1. Isothermes pression-composition-température (pc-T)

Les propriétés thermodynamiques d'un système métal-hydrogène peuvent être résumées par un diagramme pression-composition-température (pc-T), dont la version idéale est montrée à la figure II-8.

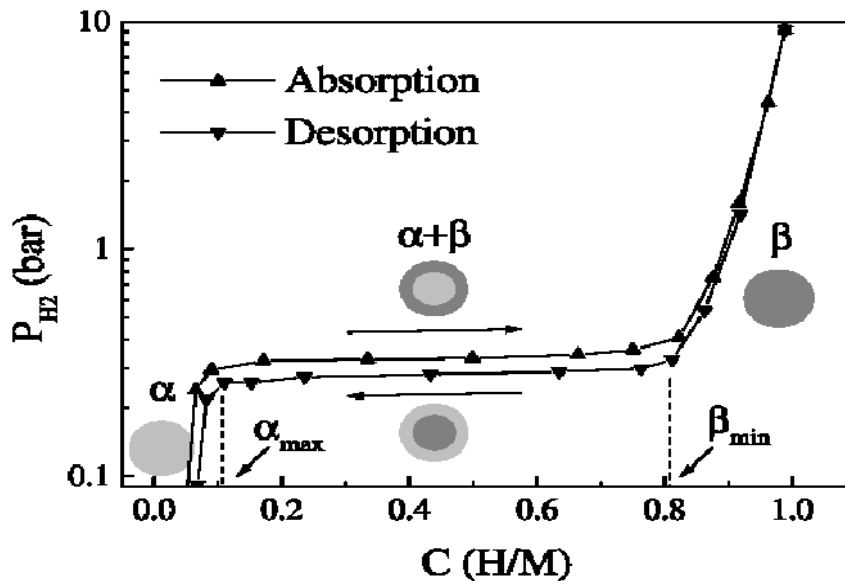


Figure II-8 : isothermes de pression-composition-température idéale montrant la phase de solution solide α et la phase hydrurée β . Le plateau marque la coexistence des phases α et β [II.1].

C'est essentiellement un diagramme de phase mettant en relation la pression d'équilibre de l'hydrogène à la quantité d'hydrogène dans le métal pour une température donnée. Aux faibles concentrations en hydrogène (typiquement $H/M < 0.1$), l'isotherme monte très rapidement quand l'hydrogène se dissout dans le métal pour former une

solution solide appelée phase α . Dans cette région, le comportement est idéal et l'isotherme obéit à la loi de Sievert, c'est à dire :

$$H_{solide} = K_s P^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

où H_{solide} est la concentration en hydrogène dans le métal, K_s la constante de Sievert et P la pression d'équilibre de l'hydrogène.

Au fur et à mesure que la concentration en hydrogène dans le solide augmente, le système s'éloigne du comportement idéal causé par les interactions attractives H-H, ce qui se traduit par une diminution de la pente de l'isotherme. Quand la solubilité maximale de l'hydrogène dans la phase α est dépassée, il y a apparition de la phase hydrurée β et l'isotherme forme un plateau. Ce plateau va persister aussi longtemps que les deux phases α et β vont coexister. Quand la conversion de phase est complétée (typiquement pour $H/M > 0.8$), le système redevient divariant et la pression augmente de nouveau en fonction de la concentration en hydrogène. On remarque que le nombre de plateaux est fonction du nombre de phases hydrurées.

Par ailleurs, on observe habituellement un phénomène d'hystérésis entre les processus d'absorption et de désorption, qui s'illustre par une plus haute pression du plateau d'isotherme pour la conversion $\alpha \rightarrow \beta$ que pour le processus inverse $\beta \rightarrow \alpha$. La pression est plus haute lors de l'hydruration ($\alpha \rightarrow \beta$) car l'insertion de l'hydrogène induit des contraintes dans la maille cristalline, ce qui nécessite une énergie supplémentaire.

II.1.2. Enthalpie et entropie de formation des hydrures

À partir de diagrammes pression-composition-Température (pc-T) réalisés à différentes températures (voir figure II-9), il est possible de déterminer l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) de formation de l'hydrure à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln \left[\frac{p_{H_2}}{p^0} \right] = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{II.2})$$

où p_{H_2} est la pression d'équilibre du plateau, p^0 est la pression standard, R est la constante des gaz parfaits et T la température.

On remarquera que plus la température augmente, plus la pression de plateau est élevée. Associée à ce phénomène, la longueur du plateau d'absorption, c'est-à-dire la capacité d'hydruration, diminue jusqu'à une température critique T_c à partir de laquelle le plateau disparaît. Il n'existe plus alors qu'une seule solution solide d'hydrogène quelle que soit la concentration en hydrogène.

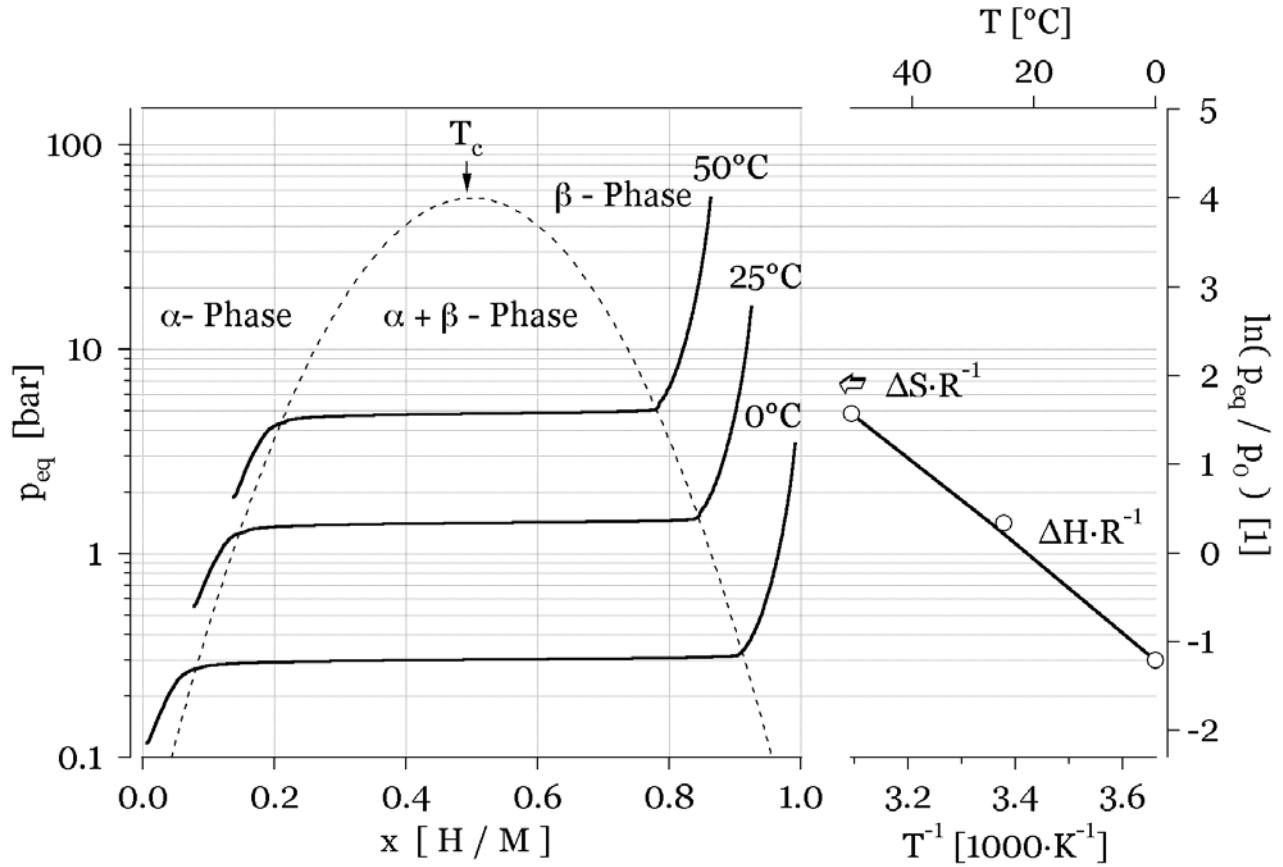


Figure II-9 : diagramme p - T (à gauche) et diagramme dérivé de Van't Hoff (à droite)

La chaleur de formation de l'hydrure (ΔH) est un paramètre important qui caractérise la stabilité de l'hydrure. En effet, un hydrure est d'autant plus stable que son enthalpie de décomposition est élevée. Selon Hong [II.2], la chaleur de formation de l'hydrure (ΔH_f) devrait se situer entre -15kJ/mole et -40kJ/mole pour une application en batterie. Au dessus de -15kJ , l'hydrure n'est pas assez stable pour charger l'électrode MH, et au delà de -40kJ/mole , l'hydrure est trop stable pour décharger l'électrode MH à température ambiante. À titre d'exemple, le tableau II-3 et la figure II-10 fournissent les données thermodynamiques pour quelques composés représentatifs.

Alliage	Conversion de phase	ΔH (kJ.mol ⁻¹ H ₂)	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ H ₂)
MgH ₂	$\beta \rightarrow \alpha$	77.1	137
TiH ₂	Ti \rightarrow Ti H ₂	-123	-125
LaH ₂	$\alpha \rightarrow \varepsilon$	-206	-147
Mg ₂ NiH ₄	$\beta \rightarrow \alpha$	64.2	122
FeTiH _x	$\gamma \rightarrow \beta$	33.3	104
FeTiH _x	$\beta \rightarrow \alpha$	28.1	106
LaNi ₅ H _x	$\beta \rightarrow \alpha$	30.0	108
MmNi	$\beta \rightarrow \alpha$	20.9	96

Tableau II-3: données thermodynamiques pour quelques hydrures [II.3]

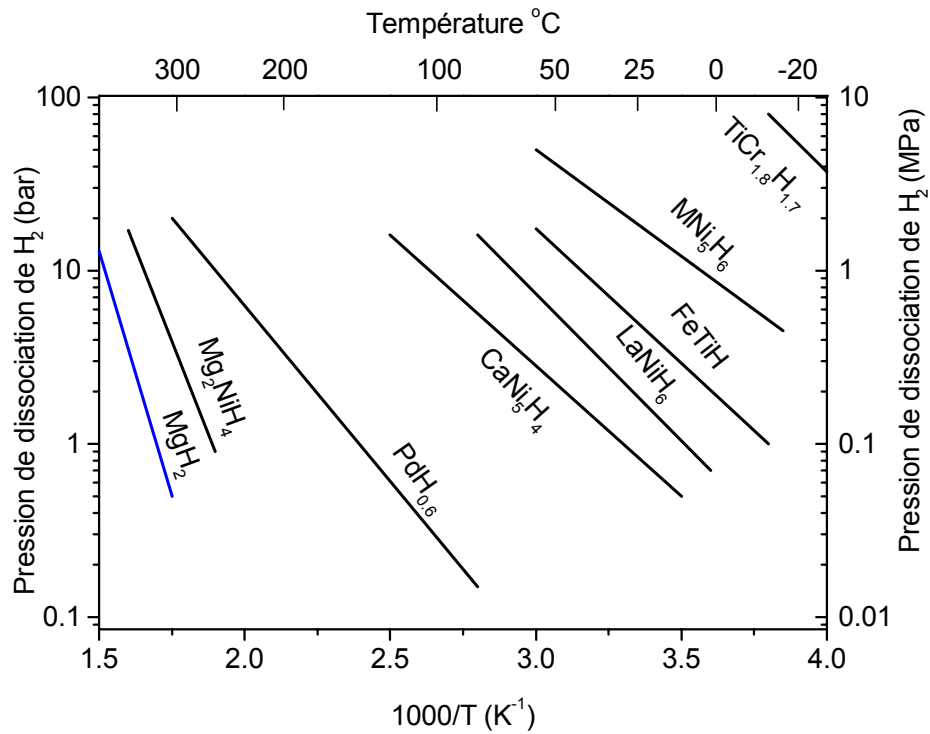


Figure II-10 : diagramme de Van't Hoff pour quelques hydrures [II.4]

II.1.3. Relation entre le potentiel d'équilibre et la pression d'équilibre P_{H_2}

Le potentiel d'équilibre de l'électrode varie en fonction de la pression d'équilibre d'hydrogène. La valeur de ce potentiel d'équilibre pour une électrode à hydrure MH dans une solution alcaline et mesuré par rapport à une électrode de référence Hg/HgO se détermine par la relation de Nernst selon [II.5]:

$$\begin{aligned}
 E_{(MH,eq)} &= E^o_{(H_2O/H_2)} - E^o_{(Hg,HgO/OH^-)} - \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{a^{H_2O}}{a^{H_2}} \right] \\
 &= E^o_{(H_2O/H_2)} - E^o_{(Hg,HgO/OH^-)} - \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left\{ \left[\frac{a^{H_2O}}{\gamma^{H_2}} \right] * \left[\frac{p^{H_2}}{p^o} \right] \right\}
 \end{aligned}
 \tag{II.3}$$

où $E^o_{(H_2O/H_2)}$ et $E^o_{(Hg, HgO/OH^-)}$ représentent les potentiels standards du couple redox respectifs H_2O/H_2 et $Hg, HgO/OH^-$, a^{H_2O} l'activité de l'eau, a^{H_2} l'activité de l'hydrogène, γ^{H_2} le coefficient d'activité de l'hydrogène, et p^o la pression standard. Dans KOH 6M à $T=293K$ et à pression atmosphérique, la relation entre $E_{(MH,eq)}$ et $p^{(H_2)}$ est la suivante :

$$E_{(MH,eq)} (V \text{ vs. } Hg, HgO / OH^-) = -0.9324 - 0.0291 \log(p^{H_2} (atm))
 \tag{II.4}$$

Nous pouvons ainsi, à partir de diagramme pCT, convertir la pression d'équilibre de l'hydrogène en potentiel électrochimique d'équilibre de l'électrode à hydrure et vice-versa. Ainsi, plus un hydrure est stable, plus sa pression d'équilibre est basse et donc plus son potentiel d'équilibre sera élevé.

II.2. Critères pour un bon alliage d'électrode hydrurable

Les alliages hydrurables par voie solide-gaz ne peuvent pas tous être chargés et déchargés électrochimiquement. Ainsi, un bon matériau d'électrode hydrurable doit avoir les propriétés suivantes [II.6] :

- i. une capacité de stockage d'hydrogène hautement réversible, supérieure à 1% en poids à pression constante et température ambiante
- ii. de bonnes propriétés électrocatalytiques pour la génération et l'oxydation d'atome d'hydrogène à la surface du matériau.
- iii. une excellente résistance à la corrosion en milieu aqueux alcalin
- iv. une pression d'équilibre d'hydrogène convenable, idéalement entre 0.01 et 1 atmosphère à 25°C.
- v. de bonnes cinétiques de charge/décharge
- vi. une longue durée de vie (> 500 cycles)
- vii. des isothermes avec de faibles hystérésis entre la charge et la décharge
- viii. un faible coût.

II.3. Les différentes familles d'hydrures

Les hydrures métalliques peuvent être classés en trois familles principales : AB_5 , AB_2 et AB où A représente un élément métallique ayant une forte affinité pour l'hydrogène (lanthane, magnésium, calcium, vanadium, titane, etc.) et B est un élément ayant une faible affinité pour l'hydrogène (nickel, fer, cobalt, aluminium, etc.).

II.3.1. Famille de composés AB_5

Les alliages de type AB_5 comme $LaNi_5$ ont été utilisés pour la première fois en 1973 par Van Vucht et al [II.7] comme matériau d'électrode hydrurable. $LaNi_5$ est de type $CaCu_5$ avec une structure hexagonale (groupe spatial $P6/mmm$) avec 3 sites tétraédriques et 3 sites octaédriques par unité élémentaire. Les sites occupés par l'hydrogène sont montrés sous la forme d'un tétraèdre à la figure II-11.

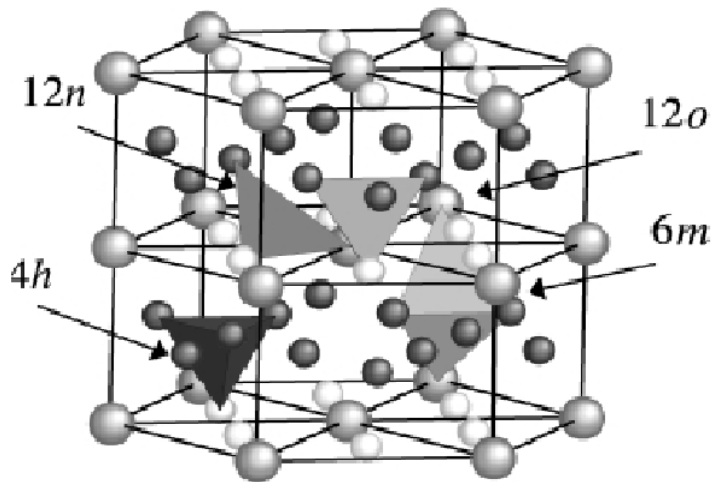


Figure II-11 : sites d'absorption des hydrures dans la structure cristalline AB_5 (type $CaCu_5$). Les gros atomes correspondent à A et les petits à B. La cellule cristallographique a été doublée le long de l'axe c dans un souci de clarté [II.1]

Les premières batteries basées sur $LaNi_5$ ont été utilisées dans des cellules électrochimiques expérimentales [II.8-12], mais la pression d'hydruration était trop élevée (2 bar) et la durée de vie trop courte pour intéresser le marché des batteries rechargeables. La perte de capacité observée était due principalement à la décomposition en milieu alcalin de l'alliage en hydroxyde $La(OH)_3$ et en particules de nickel. De plus, $LaNi_5$ se pulvérisait au cours des cycles de charge-décharge. Cette pulvérisation est

principalement causée par une trop forte expansion volumique (de l'ordre de 25%) du réseau cristallin lors de l'absorption d'hydrogène. Cette pulvérisation du matériau d'électrode en particules de petite taille, également appelée décrépitation, diminue la durée de vie de l'électrode en augmentant la résistance de contact entre les particules et en favorisant sa corrosion par la création de nouvelles surfaces en contact avec l'électrolyte. La substitution partielle du nickel par le cobalt a permis de réduire cette décrépitation en formant un hydrure intermédiaire γ qui favoriserait la diminution du stress au sein du matériau lors de l'absorption d'hydrogène et contribuerait ainsi à réduire sa décrépitation [II.1, 13].

Par ailleurs, le remplacement partiel du nickel par des éléments tels que l'aluminium et le manganèse ont également permis d'améliorer sa résistance à la corrosion et d'augmenter la stabilité thermodynamique de l'hydrure.

Parallèlement, le remplacement du lanthane par un mélange d'éléments de terres rares tels que le cérium (30-52% poids), le lanthane (13-25% poids), le néodyme, le praséodyme ou le samarium (13-57 % poids) [II.5] ont permis de diminuer notablement le prix de l'alliage, tout en lui conférant de bonnes performances électrochimiques.

Finalement, en 1987, l'alliage de composition $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ rencontra les critères requis pour sa commercialisation [II.14, 15]. La composition des alliages actuellement commercialisés est très proche de celle-ci. Leurs capacités sont de l'ordre de 280-320 mAh/g avec une tenue au cyclage d'environ 400 cycles sans diminution importante de capacité. Les recherches actuelles visent principalement à diminuer la

teneur en cobalt des matériaux afin de baisser leur prix sachant que 10 % en poids de cobalt dans l'alliage représente environ 40% de son prix [II.16].

II.3.2. Famille de composés AB₂

La recherche de performances accrues, en terme de capacité de stockage, a naturellement conduit à l'étude de matériaux mettant en jeu des éléments plus légers que le lanthane et les terres rares. Afin de répondre à ces objectifs, des études ont été effectuées sur des matériaux de type AB₂ (phase de laves), avec A = zirconium, titane et B = vanadium, chrome, manganèse, cobalt.

Il existe trois types de structure de phases de Laves : le C14 hexagonal (MgZn₂), le C15 cubique (MgCu₂), et l'hexagonal C36 (MgNi₂) [II.17] (voir figure II-12, figure II-13, figure II-14).

En fonction du nombre d'électrons de valence par atome métallique, les phases de Laves cristallisent dans l'une ou l'autre des trois structures. Par contre, lorsque les alliages sont ternaires ou quaternaires (cas des matériaux pour batteries), il peut y avoir coexistence de plusieurs phases simultanément

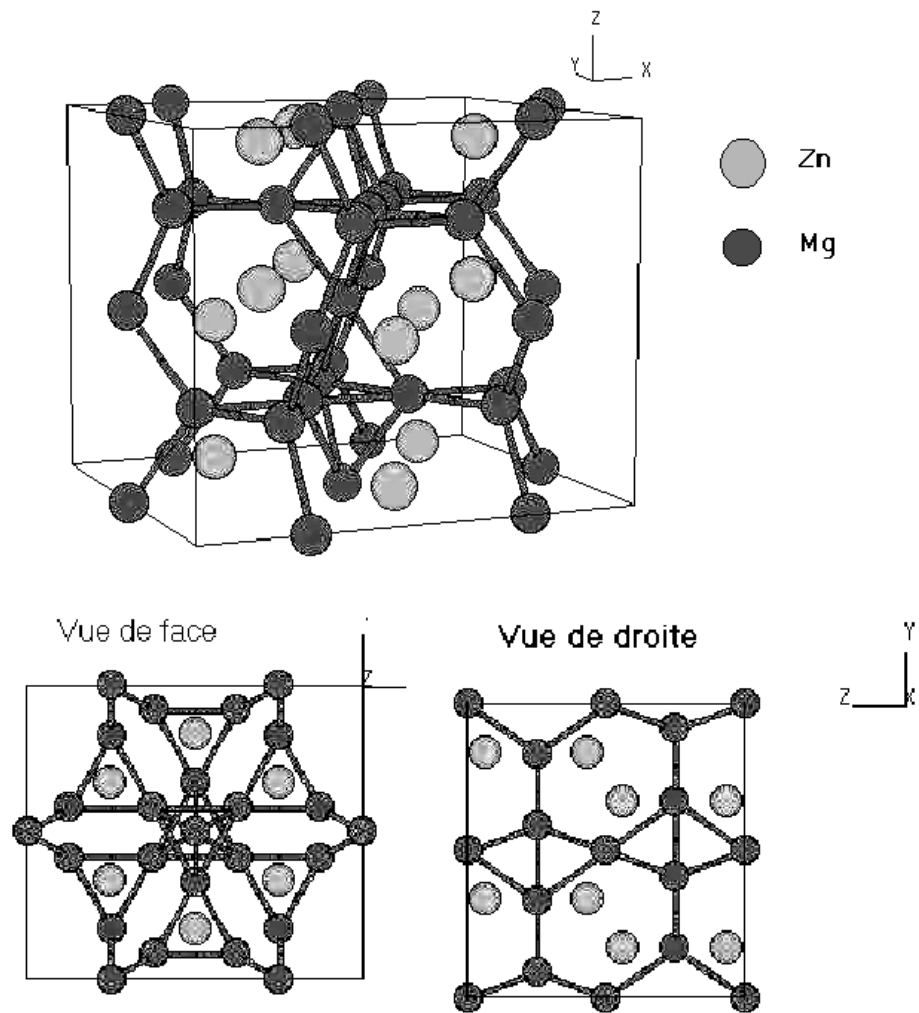


Figure II-12 : structure de type MgZn₂ (hexagonal C14) (<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/mainpage.html>)

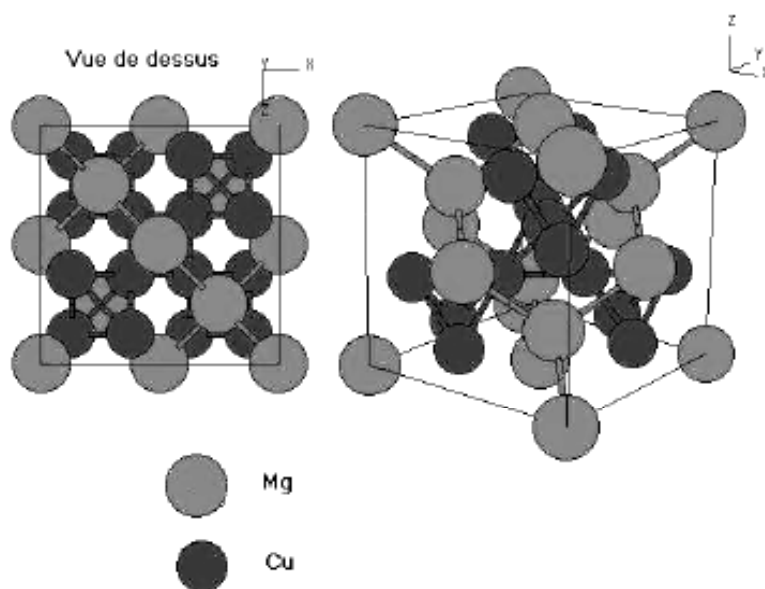


Figure II-13 : structures de type $MgCu_2$ (cubique C15) (<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/mainpage.html>.)

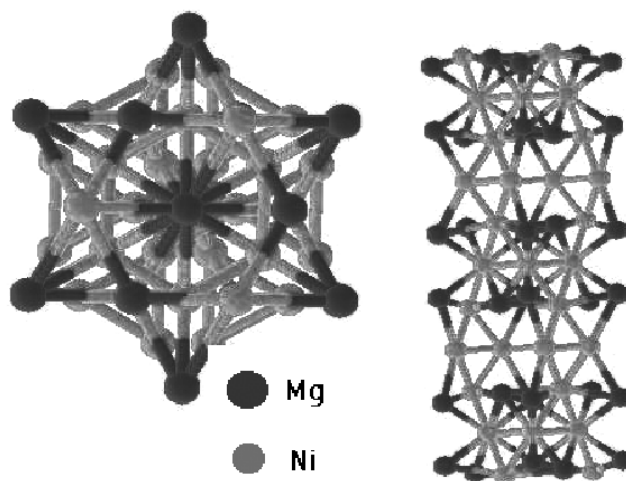


Figure II-14 : structures de type $MgNi_2$ (hexagonal C36) (<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/mainpage.html>.)

Comme le montre le tableau II-4, ce type de composés présente en réaction solide-gaz des capacités plus élevées que celles des composés dérivés de LaNi_5 (>300 mAh/g).

Alliage	Paramètres de maille		H/M	$P_{\text{eq}}(50^\circ\text{C})$ (bar)	ΔH (kJ.mol H_2)	ΔS (J.K.mol H_2)	C^{el} (mAh/g)
	a (Å)	c (Å)					
ZrV ₂	7.44		1.8	10-8	78		750
ZrCr ₂	7.2		1.3	0.012	39.2	98.0	520
ZrMn ₂	5.03	8.26	1.2	0.007	36.4	121.0	480
ZrCo ₂	6.95		0.11	1 (-55°C)	40.4		

Tableau II-4 : paramètres de maille, absorption maximale d'hydrogène H/M, enthalpie de formation, entropie de réactions et capacité électrochimique C^{el} des alliages AB_2 selon [II.1].

Mais dans la plupart des cas, leur stabilité ne permet pas d'envisager une utilisation par voie électrochimique. Cependant, comme pour les composés de type AB_5 , il a été possible d'adapter les propriétés d'hydrogénation de ces composés pour une utilisation en batterie grâce à une substitution partielle judicieuse de A et B par divers éléments à partir de modèles prédictifs établis sur des considérations thermodynamiques et géométriques (relation entre pression d'équilibre de l'hydrure et volume de maille du composé intermétallique). Nous noterons cependant que les composés AB_2 nécessitent habituellement une phase d'activation et que leur cinétique de charge/décharge est lente : ce phénomène est dû à la présence d'une couche dense d'oxydes de zirconium et de titane à la surface des particules qui bloque les réactions électrochimiques (voir tableau II-5).

Performance	Alliages à base de Zr/Ti	Alliages à base de terres rares
Capacité (mAh/g)	250-430	230-310
Activation avant assemblage	Requise	Non nécessaire
Durée de vie	Bonne/excellente	Bonne/excellente

Tableau II-5 : comparaison entre les performances des alliages AB₂ à base de Zr/Ti et AB₅ à base de terres rares

Les recherches récentes s'orientent vers l'élaboration de matériaux composites à l'échelle microscopique associant des propriétés complémentaires de différentes phases telles que grande capacité d'absorption, résistance à la corrosion, action catalytique, etc [II.18-28]. À titre d'exemple, nous pouvons citer les composé multiphasés développés par la compagnie Ovonic, tel que le matériau $V_5Ti_9Zr_{26.2}Ni_{38}Cr_{3.5}Co_{1.5}Mn_{15.6}Al_{0.4}Sn_{0.8}$ qui présente une capacité maximale de l'ordre de 385-450 mAh/g [II.29]. Ces matériaux sont actuellement testés comme matériaux de batteries pour les futurs véhicules électriques de General Motors [II.30].

II.3.3. Famille de composés AB

Les composés de type AB absorbant l'hydrogène sont essentiellement basés sur les composés binaires TiNi, TiFe, ZrCo et ZrNi.

Comme le montre le tableau II-6, les composés de type AB ont des capacités en réaction solide-gaz comprises entre 1.4H et 3H/formule, ce qui permet d'espérer de grandes capacités électrochimiques (de 350 mAh/g à 515 mAh/g).

Composé (type de structure)	C^{sg} (H/u.f.), (PH ₂ (bar))	C^{el} (mAh/g)
TiFe (CsCl)	2, (20)	515
TiNi cubique (CsCl)	1.4, (20)	355
ZrCo (CsCl)	3, (1)	535
ZrNi (CrB)	2.8, (1)	500

Tableau II-6 : propriétés d'hydrogénation des composés intermétalliques AB. C^{sg} représente la capacité d'hydrogène par voie solide-gaz à la pression indiquée entre parenthèses. C^{el} est la capacité électrochimique correspondante [II.1].

Exepté TiFe, ils forment des hydrures très stables et leurs propriétés doivent être adaptées aux conditions d'utilisation par le jeu de substitutions partielles des substituants. Un des matériaux les plus performants à ce jour est le composé $Ti_{0.36}Zr_{0.64}Ni$ qui présente une capacité maximale de 335 mAh/g [II.31].

II.3.4. Les composés à base de Mg

Hormis le fait d'être peu coûteux (Mg est le sixième élément le plus abondant sur terre), le magnésium a l'avantage de pouvoir absorber de l'hydrogène jusqu'à 7.6% en poids. Cependant, l'hydrure formé MgH_2 est très stable. L'enthalpie de formation de l'hydrure est de -75 kJ/mol H₂ et la désorption ne peut s'effectuer que par chauffage vers 600 K [II.32]. Une solution pour diminuer la stabilité de l'hydrure est d'allier le magnésium à d'autres éléments comme le nickel.

Reilly et Wiswall [II.33] ont été les premiers à montrer que lorsque le magnésium est allié par fusion avec le nickel pour former l'alliage Mg_2Ni , il est capable de réagir avec l'hydrogène pour former l'hydrure Mg_2NiH_4 (3.8 % pds. H_2). Une structure deutérée de Mg_2Ni est représentée à la figure II-15.

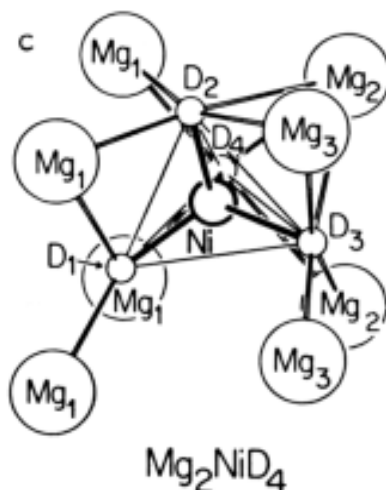


Figure II-15 : structure cristalline de Mg_2NiD_4 selon [II.34]

Au niveau électrochimique, la capacité de décharge théorique du Mg_2Ni est de 1000 mAh/g contre seulement 370 mA/g pour $LaNi_5$. Hélas, les cinétiques d'hydruration/deshydruration du Mg_2Ni polycristallin sont lentes et nécessitent des températures élevées (au-delà de 500K) pour être réellement efficaces, ce qui interdit son utilisation comme matériau de batterie.

Cependant, Lei et al. [II.35] ont montré en 1994 que la synthèse par broyage mécanique à haute énergie de composés à base de Mg et Ni conduit à des matériaux présentant des capacités de décharge exceptionnelles (>500 mAh/g) à température ambiante et à pression atmosphérique. L'amélioration notable des propriétés d'hydruration de ces matériaux pourrait s'expliquer par le caractère nanocristallin voire

amorphe de ces structures préparés par mécanosynthèse, ce qui faciliterait l'absorption d'hydrogène. Nous développerons ce point plus en détail dans la 3^{ème} partie de ce chapitre sur la mécanosynthèse.

Depuis les travaux de Lei et al. [II.35], plusieurs équipes de recherche ont travaillé sur des matériaux hydrurables à base de Mg et Ni préparés par mécanosynthèse et utilisés comme électrode négative pour batterie Ni-MH. A ce titre, le tableau II-7 présente les principaux travaux réalisés à ce jour dans ce domaine. Quelques études portant sur des matériaux à base de Mg préparés par d'autres méthodes que la broyage mécanique y sont également présentés.

Composition	Auteur, [référence]	Année	Capacité initiale (mAh/g) [courant de décharge(mA/g)]	Structure	Méthode de synthèse
(Mg _{0.7} Zr _{0.3}) ₂ Ni	Lee et al [II.36]	2000	530 [10]	nanocristallin	M.S.
(Mg _{0.9} Zr _{0.1}) ₂ Ni			400 [10]		
(Mg ₂ Ni+70%Ni pds.)	Iwakura et al [II.37]	1998	636	composite	B.M.
Mg _{0.7} Ti _{0.3} Ni	Han et al [II.38]	2000	325 [100]	amorphe	M.S.
Mg _{0.9} Co _{0.1} Ni	Ye et al [II.39]	2000	353 [50]	amorphe	M.S. sous Ar
Mg _{0.9} Ni _{0.1} Ni			401 [50]		
Mg _{0.9} Si _{0.1} Ni			413 [50]		
Mg _{0.9} Ti _{0.06} V _{0.04} Ni	Iwakura et al [II.40]	2002	480	amorphe	M.S. sous Ar
Mg _{0.9} Ti _{0.06} V _{0.04} Ni	Iwakura et al [II.41]	2001	505	amorphe	M.S. sous Ar
Mg _{0.9} Ti _{0.06} V _{0.04} Ni+C	Iwakura et al [II.40]	2002	490	composite	M.S. sous Ar puis B.M.

Composition	Auteur, [référence]	Année	Capacité initiale (mAh/g) [courant de décharge(mA/g)]	Structure	Méthode de synthèse
Mg _{0.9} Ti _{0.1} Ni	Iwakura et al [II.41]	2001	500	amorphe	M.S. sous Ar
Mg _{0.9} Ti _{0.1} Ni	Ye et al [II.39]	2000	439 [50]	amorphe	M.S. sous Ar
Mg _{0.9} V _{0.1} Ni	Nohara et al [II.42]	1998			
Mg _{0.9} V _{0.1} Ni	Iwakura et al [II.41]	2001	480	amorphe	M.S. sous Ar
Mg _{0.9} Y _{0.1} Ni	Lenain et al [II.43]	1999	323		M.S. sous Ar
Mg _{0.9} Zr _{0.1} Ni	Ye et al [II.39]	2000	455 [50]	amorphe	M.S. sous Ar
Mg _{1.7} Al _{0.3} Ni	Jianshe et al [II.44]	2000	350 [100]		M.S. sous Ar
Mg _{1.8} Al _{0.2} Ni			460 [100]		
Mg _{1.8} Ce _{0.2} Ni	Chen et al [II.45]	1999	414 [50]	nanocristallin	M.S. sous Ar
Mg _{1.8} Ce _{0.2} Ni +Ni			658* [50]	nanocomposite	
Mg _{1.8} Ti _{0.2} Ni			490 [50]	nanocristallin	
Mg _{1.8} Ti _{0.2} Ni +Ni			720* [50]	nanocomposite.	
Mg _{1.95} Y _{0.05} Ni _{0.92} Al _{0.08}	Cui et al [II.46]	2000	470 [5]	nanocristallin	M.S.
Mg _{1.95} Y _{0.05} Ni _{0.92} Al _{0.08}	Cui et al [II.47]	1999	378		M.S.
Mg _{1.9} Al _{0.1} Ni _{0.7} Y _{0.3}	Cui et al [II.48]	1996	170		M.S.
Mg _{1.9} Al _{0.1} Ni _{0.8} Co _{0.1} Mm _{0.1} +Ni	Sun et al [II.49]	1999	630* [50]	nanocristallin	fusion sous Ar puis M.S.
Mg _{1.9} Ti _{0.1} Ni _{0.9} Mn _{0.1}	Yuan et al [II.50]	2001	335 [50]		fusion 550-580C sous Ar
Mg _{1.9} Y _{0.1} Ni _{0.9} Al _{0.1}	Liu et al [II.51]	1998	150 [10]	composite	fusion sous vide
Mg _{1.9} Y _{0.1} Ni _{0.9} Al _{0.1}	Luo et Cui [II.52]	1998	150 [5]		fusion sous vide
Mg _{1.9} Y _{0.1} Ni _{0.9} Al _{0.1} +Ni-B			175 [10]	composite	

Composition	Auteur, [référence]	Année	Capacité initiale (mAh/g) [courant de décharge(mA/g)]	Structure	Méthode de synthèse
Mg _{1.9} Y _{0.1} Ni _{0.9} Al _{0.1} +Ni-P	Luo et Cui [II.52]	1998	200 [10]	composite	fusion sous vide
Mg _{1.9} Y _{0.1} Ni _{0.9} Al _{0.1} +Ni-Pd-P	Luo et Cui [II.52]	1998	230 [10]	composite	fusion sous vide
Mg ₂ Ni	Inoue et al [II.53]	1998	400 (T=70C)	crystallin	M.S. +recuit 400C
Mg ₂ Ni+C	Iwakura et al [II.54]	1998	300 (T=30C)	nanocomposite	B.M.
Mg ₂ Ni	Wang et al [II.55]	1999	25 [40]		four à vide
Mg ₂ Ni	Chen et al [II.45]	1999	420 [50]	nanocrystallin	M.S. sous Ar
Mg ₂ Ni	Goo et al [II.56]	1999	172	nanocrystallin	M.S.
Mg ₂ Ni	Lee et al [II.36]	2000	380 [10]	nanocrystallin	M.S.
Mg ₂ Ni	Lenain et al [II.57]	1998	270 [20]	nanocrystallin	M.S. sous Ar
Mg ₂ Ni	Inoue et al. [II.58]	1998	25 (30°C)	crystallin	Fusion à induction
Mg ₂ Ni	Woo et al [II.59]	1999	170	nanocrystallin	M.S.
Mg ₂ Ni +Ni	Chen et al [II.45]	1999	680*	nanocrystallin	M.S. sous Ar
Mg ₂ Ni +Ni	Goo et al [II.56]	1999	180	nanocrystallin	M.S.
Mg ₂ Ni(phase alpha et beta), DH	Cui et al [II.60]	2001		M.S. sous Ar
Mg ₂ Ni+C	Iwakura et al [II.61]	1996	510	nanocrystallin	B.M.
Mg ₂ Ni	Wang et al [II.55]	1999	210 [40]	crystallin	four à vide puis modification CuSO ₄
Mg ₂ Ni+Ni	Chen et al [II.62]	1998	756* [50]		M.S. sous Ar
Mg ₂ Ni+Ni	Chen et al [II.63]	1999	680* [50]	composite	M.S. sous Ar

Composition	Auteur, [référence]	Année	Capacité initiale (mAh/g) [courant de décharge(mA/g)]	Structure	Méthode de synthèse
Mg ₂ Ni+Ni	Chen et al [II.63]	1999	756 [50]	composite	M.S. puis revêtement chimique de Ni
Mg ₂ Ni+TiNi	Han et al [II.64]	2001	213 [30]	composite	M.S.
Mg ₂ Ni _{0,6} Co _{0,4}	Sun et al [II.65]	1999	505		M.S.
Mg ₂ Ni _{0,8} Co _{0,2}	Chen et al [II.45]	1999	470 [50]	nanocristallin	M.S. sous Ar
Mg ₂ Ni _{0,8} Co _{0,2} +Ni			710 [50]	composite	
Mg ₂ Ni _{0,8} Mn _{0,2}			580 [50]	nanocristallin	
Mg ₂ Ni _{0,8} Mn _{0,2} +Ni			756* [50]		
Mg ₂ Ni _{0,9} NiCo _{0,1}	Woo et al [II.59]	1999	40	nanocristallin	M.S.
Mg ₂ Ni _{0,9} NiCu _{0,1}			350		
Mg ₂ Ni _{0,9} NiMn _{0,1}			125		
Mg ₃₅ Ti ₁₀ Al ₅ Ni ₅₀	Zhang et al [II.66]	2001	203		M.S. sous Ar
Mg ₃₅ Ti ₁₀ Y ₅ Ni ₅₀			109		
Mg ₃₅ Ti ₁₀ Zr ₅ Ni ₅₀			251		
Mg ₃₅ Ti ₁₅ Ni ₅₀			399		
Mg ₃₅ Ti ₁₅ Ni ₅₀ +Ni			178		
Mg ₄₀ Ti ₁₀ Ni ₅₀			406		
Mg ₄₀ Ti ₁₀ Ni ₅₀ +Ni			249		
Mg _{42,5} Ti ₅ Al _{2,5} Ni ₅₀	Jiang et al [II.67]	2000	?		M.S. sous Ar
Mg _{42,5} Ti ₅ Zr _{2,5} Ni ₅₀			?		

Composition	Auteur, [référence]	Année	Capacité initiale (mAh/g) [courant de décharge(mA/g)]	Structure	Méthode de synthèse
Mg ₄₅ Ti ₅ Ni ₅₀	Zhang et al [II.66]	2001	430		M.S. sous Ar
Mg ₄₅ Ti ₅ Ni ₅₀ +Ni			349		
Mg ₅₀ Ni ₄₀ Co ₁₀	Sun et al [II.68]	1995	320	amorphe	M.S.
Mg ₅₀ Ni ₄₅ Al ₅			210		
Mg ₅₀ Ni ₄₅ Si ₅			300		
Mg ₅₀ Ni ₅₀			400		
Mg ₅₀ Ni ₅₀ Cu ₅	Liu et al [II.69]	1997	343 [100]	amorphe	M.S. sous Ar
Mg ₅₀ Ni ₅₀ Fe ₅			273 [100]		
Mg ₅₀ Ni ₅₀ Mn ₅			345 [100]		
MgNi	Abe et al [II.70]	2002	430	amorphe	B.M. sous Ar
MgNi	Hatano et al [II.71]	2002	400	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi	Iwakura et al [II.72]	1999	500	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi	Iwakura et al [II.40]	2002	500	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi	Iwakura et al [II.41]	2001	510	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi	Jiang et al [II.67]	2000	80 [600]	amorphe	M.S. sous Ar
			140 [20]		
			250 [50]		
			325 [300]		
			390 [100]		
MgNi	Lei et al [II.35]	1994	500 [20]	amorphe	M.S.

Composition	Auteur, [référence]	Année	Capacité initiale (mAh/g) [courant de décharge(mA/g)]	Structure	Méthode de synthèse
MgNi	Lenain et al [II.57]	1998	500 [20]	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi	Mu et al [II.73]	2002	25 [250]	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi	Nohara et al [II.74]	1997	?	amorphe	
MgNi	Sun et al [II.75]	2000	336 [50]	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi	Sun et al [II.65]	1999	468	amorphe	M.S.
MgNi	Ye et al [II.39]	2000	486 [50]	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi	Zhang et al [II.76-78]	1998, 1999, 2001	490	amorphe	M.S.
MgNi +TiV _{2.1} Ni _{0.3}	Choi et al [II.79]	2000	470	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi +TiV _{2.1} Ni _{0.3}	Iwakura et al [II.80]	2000	470	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi +C	Iwakura et al [II.40, 72]	1999, 2002	510	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi+Ti ₂ Ni	Liu et al [II.51]	1998	170	composite	M.S. sous Ar
MgNi _{1.14} V _{0.1}	Sun et al [II.75]	2000	362 [50]		M.S. sous Ar
MgNi _{1.5}	Zhang et al [II.77, 78]	1999, 2001	370	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi ₂	Zhang et al [II.78]	2001	200	amorphe	M.S. sous Ar
MgNi ₂	Zhang et al [II.77]	1999	200	amorphe	M.S. sous Ar
MgNiV _{0.1}	Sun et al [II.75]	2000	414 [50]	amorphe	M.S. sous Ar
MgNiV _{0.2}			357 [50]		
MgNiV _{0.4}			361 [50]		

Tableau II-7 : résumé des travaux sur les matériaux hydrurables à base de Mg et Ni pour l'électrode négative des batteries Ni-MH.

Abbréviations utilisées : M.S.=mécanosynthèse, B.M. = broyage mécanique, Ar=argon, H.F. = haute fréquence.

* la masse additionnelle de Ni n'est pas prise en considération dans le calcul de la capacité (= capacité surévaluée).

II.4. Alliages à base de Mg en milieu alcalin : problématique

Si la mécanosynthèse a permis d'obtenir des alliages à base de Mg capables de s'hydrurer/deshydrurer par voie électrochimique, la durée de vie de ces matériaux est très faible : quelques cycles seulement contre plusieurs centaines de cycles pour un alliage commercial du type AB₅.

En effet, en présence d'un électrolyte alcalin, le magnésium forme de l'hydroxyde de magnésium Mg(OH)₂ [II.56, 57, 81, 82]. Cet hydroxyde, appelé également brucite, consomme de la matière active et, en s'accumulant à la surface des particules, est susceptible d'empêcher le transfert électronique à la surface de l'électrode et la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau. Cette couche de brucite a été mesurée par décapage sous argon lors de mesures XPS : elle peut atteindre jusqu'à 4000Å après 10 cycles complets de charge/décharge de Mg₂Ni dans KOH 6N [II.56].

Différents moyens ont été envisagés pour améliorer la durée de vie des électrodes hydrurables à base de magnésium et de nickel : la substitution partielle du Mg et/ou Ni par divers éléments, la modification surfacique de l'alliage ou la formation de matériaux composites. Quelle que soit l'approche proposée, l'idée reste la même : il s'agit de limiter l'oxydation du magnésium en protégeant le matériau par des éléments ou des composés reconnus pour leur résistance à la corrosion en milieu alcalin. Le défi est que cette protection contre la corrosion ne doit pas empêcher l'hydruration du matériau.

II.4.1. Substitution partielle du Mg et/ou Ni

Parmi les nombreux éléments testés à ce jour et malgré certaines études contradictoires, quelques éléments peuvent être identifiés comme plus prometteurs dont les capacités sont résumées dans le tableau II-8 :

- i. le cobalt est connu pour ses propriétés anti corrosion : il diminue la capacité initiale car n'absorbe pas H₂ mais améliore la durée de vie en cyclage, comme le démontre le composé Mg₅₀Ni₄₀Co₁₀ [II.68] qui perd 34% de sa capacité après 9 cycles complets de charge/décharge contre 65% de perte pour a-MgNi.
- ii. le vanadium ne diminue pas la capacité initiale et améliore la durée de vie comme Mg_{0.9}V_{0.1}Ni [II.41] qui perd 46% de sa capacité initiale contre 65% pour a-MgNi après 20 cycles complets.
- iii. l'aluminium [II.68, 83-85] avec comme exemple l'alliage Mg₅₀Ni₄₅Al₅ [II.68] qui conserve 52% de sa capacité initiale après 9 cycles complets.
- iv. l'yttrium [II.43, 84] est parmi les meilleurs substituants puisqu'il permet à l'alliage Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni [II.43] de conserver 68 % de sa charge initiale, même après 30 cycles complets.
- v. le titane [II.38, 39, 41, 45, 66, 86] est jusqu'à présent le meilleur substituant car l'alliage Mg_{0.7}Ti_{0.3}Ni [II.38] ne perd que 8% de sa capacité initiale après 20 cycles .

Élément de substitution	Composition	1 ^{ère} décharge (mAh/g)	n ^{ème} décharge (mAh/g)	Nombre de cycles	Rétention de capacité C _n /C ₁ (%)	Auteurs, [référence]
Cobalt	Mg ₅₀ Ni ₄₀ Co ₁₀ <i>MgNi</i>	320 <i>400</i>	210 <i>140</i>	9	66 <i>35</i>	Sun et al. [II.68]
Vanadium	Mg _{0.9} V _{0.1} Ni <i>MgNi</i>	480 <i>512</i>	260 <i>180</i>	20	54 <i>35</i>	Iwakura et al. [II.41]
Aluminium	Mg ₅₀ Ni ₄₅ Al ₅ <i>MgNi</i>	210 <i>400</i>	110 <i>140</i>	9	52 <i>35</i>	Sun et al. [II.68]
Yttrium	Mg _{0.9} Y _{0.1} Ni <i>MgNi</i>	323 <i>500</i>	220 <i>120</i>	30	68 <i>24</i>	Lenain et al. [II.43]
Titane	Mg _{0.7} Ti _{0.3} Ni <i>MgNi</i>	325 <i>375</i>	300 <i>75</i>	20	92 <i>20</i>	Han et al. [II.38]

Tableau II-8 : Performances de divers matériaux substitués vs MgNi

II.4.2. Modification surfacique des alliages à base de Mg

La modification surfacique du matériau a également été envisagée selon essentiellement trois protocoles : le dépôt d'un composé par voie chimique ou électrochimique, l'addition d'un élément par broyage mécanique de courte durée, l'enrichissement préférentiel en Ni par un traitement chimique de surface. Le tableau ci-dessous résume les travaux les plus significatifs (voir tableau II-9).

Type de traitement de surface	Composé modifié	Remarques	Auteurs, [référence]
Chimique	Mg₂Ni_{0.75}Co_{0.25} traité par solution de NH ₄ F 0.06M conduisant à un enrichissement surfacique en <u>Ni</u> et à la formation de MgF ₂ poreux	Amélioration de la cinétique d'absorption/désorption. Par contre, effet néfaste sur sa résistance à la corrosion.	H. Yang et al. [II.87, 88]
	Mg₂Ni traité par solution acide de sulfate de <u>Cu</u>	Amélioration de la capacité initiale (210 mAh/g contre 25 pour Mg ₂ Ni non modifié)	Wang et al. [II.55]
	Mg₂Ni traité par NiSO ₄ .6H ₂ O+Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O+NH ₄ Cl+NaHPO ₂	Augmentation de la surface spécifique et meilleure capacité	Chen et al. [II.62]
Thermique	MgNi amorphe chauffé sous Ar à 573K (avant cristallisation)	amélioration de la durée de vie par enrichissement de Ni en surface	Hatano et al. [II.71]
Mécanique (broyage mécanique)	Addition de Ti, Al, Zr sur MgNi amorphe par broyage de courte durée.	Durée de vie améliorée	Han et al [II.85], Jiang et al.[II.67]

Tableau II-9 : exemples de travaux effectués sur des matériaux à base de Mg-Ni modifiés en surface selon différentes méthodologies .

II.4.3. Matériaux composites avec des alliages à base de Mg

N. Cui et al. [II.89] ont étudié des matériaux composites $Mg_{1.9}Y_{0.1}Ni_{0.9}Al_{0.1} - 5$ %pds MO (MO= Ag_2O , RuO_2 et V_2O_5). L'addition de ces oxydes permet d'améliorer notablement la cinétique de décharge du matériau à base de Mg mais diminue en contrepartie sa durée de vie.

Par ailleurs, Yang et al. ont étudié des matériaux composites du type $AB_5 + 5$ %pds a-MgNi. [II.90]. Les résultats expérimentaux montrent que les électrodes fabriquées à partir de matériaux composite ont les avantages suivants par rapport au composé AB_5 seul :

- i) une élimination de l'activation initiale
- ii) une amélioration significative de la cinétique de l'électrode, conduisant à de meilleures capacités et de meilleur rendement de charge
- iii) une chute de la surtension de charge, conduisant à un meilleur rendement énergétique de la batterie
- iv) un meilleur comportement au cyclage
- v) dans la plupart des cas, une augmentation considérable de la capacité de décharge.

En résumé, les matériaux à base de Mg préparés par mécanosynthèse présentent un réel potentiel comme matériau d'électrode pour batteries Ni-MH. Cependant, la perte d'activité des électrodes au cours des cycles charge/décharge est encore trop importante pour envisager une utilisation commerciale de ces matériaux. Par ailleurs, leur cinétique de décharge est encore trop lente pour des applications exigeant une puissance élevée (voitures électriques, outils, etc.). De fait, les principaux efforts de recherche devront se focaliser sur deux points:

- (i) l'augmentation de leur durée de vie en limitant la formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
- (ii) l'amélioration de leur cinétique de décharge en diminuant la stabilité de l'hydruure.

Bibliographie-seconde partie

- [II.1] Cuevas, F., J.M. Joubert, M. Latroche et A. Percheron-Guegan. **2001**. "Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries". Applied Physics a-Materials Science & Processing. Vol. **72**(2): p. 225-238.
- [II.2] Hong, K., dans *Gambler*. **1991**, Patent pending, 5006328 US patent.
- [II.3] Reilly, J.J., *Metal Hydride Electrodes*, dans *Handbook of Battery Materials*, J.O. Besenhard, Editor. **1999**, Wiley-VCH: Weinheim. p. 209-230.
- [II.4] Sandrock, G.D. et E.L. Huston. **1981**. Chemtech. Vol. **11**: p. 754.
- [II.5] Kleperis, J., G. Wojcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Kopczyk et M. Beltowska-Brzezinska. **2001**. "Electrochemical behavior of metal hydrides". Journal of Solid State Electrochemistry. Vol. **5**(4): p. 229-249.
- [II.6] Hong, K.C. **2001**. "The development of hydrogen storage alloys and the progress of nickel hydride batteries". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **321**(2): p. 307-313.
- [II.7] Vucht, J.H.N.V., F.A. Kuijpers et H.C.A.M. Bruning. **1970**. "Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds". Philips Res. Repts. Vol. **25**: p. 133-140.
- [II.8] Ewe, H., E.W. Justi et K. Stephan. **1973**. "Elektrochemische speicherung und oxidation von wasserstoff mit der intermetallischen verbindung LaNi₅". Energy conversion. Vol. **13**: p. 109-113.
- [II.9] Will, F.G., *Hermetically sealed secondary battery with lanthanum nickel anode*, dans *United states patent*. **1975**, Patent pending, 3874928 General electric company: USA.
- [II.10] Bronoel, G., J. Sarradin, M. Bonnemay, A. Percheron, J.C. Achard et L. Schlapbach. **1976**. "A new hydrogen storage electrode". Inter. J. Hydrogen Energy. Vol. **1**: p. 251-254.
- [II.11] Dunlop, J., M.W. Earl et G. Van-Ommering, *Low pressure nickel hydrogen cell*, dans *United states patent*. **1976**, Patent pending, 3959018: USA.
- [II.12] Dunlop, *Lanthanum nickel hydride-hydrogen/metal oxide cell*, dans *United states patent*. **1978**, Patent pending, 4112199: USA.
- [II.13] Latroche, M., A. Percheron-Guegan et Y. Chabre. **1999**. "Influence of cobalt content in MmNi_(4.3-x)Mn_(0.3)Al_(0.4)Co_(x) alloy (x=0.36 and 0.69) on its

- electrochemical behaviour studied by in situ neutron diffraction". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **295**: p. 637-642.
- [II.14] Ogawa, H., M. Ikowa, H. Kawano et I. Matsumoto. **1988**. Journal of Power Sources. Vol. **12**: p. 393.
- [II.15] Ikowa, M., H. Kawano, I. Matsumoto et N. Yanagihara, dans *Eur. Patent Appl.* **1987**, Patent pending, 0271043.
- [II.16] Vogt, T., J.J. Reilly, J.R. Johnson, G.D. Adzic et J. McBreen. **1999**. "Crystal structure of nonstoichiometric La(Ni,Sn)(5+x) alloys and their properties as metal hydride electrodes". Electrochemical and Solid State Letters. Vol. **2**(3): p. 111-114.
- [II.17] Shi, Chumbley et Laabs. **2000**. "Electron diffraction analysis of an AB₂-type Laves phase for hydrogen battery applications". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **312**: p. 41-52.
- [II.18] Matsuoka, M., E. Nakayama, F. Uematsu, Y. Yamamoto et C. Iwakura. **2001**. "Activation mechanism of Ti_{0.5}Zr_{0.5}Ni_{1.3}V_{0.7}Mn_{0.1}Cr_{0.1} electrode in nickel-hydride batteries". Electrochem. Acta. Vol. **46**: p. 2693-2697.
- [II.19] Choi, W.K., S.G. Zhang, J. Murayama, R. Shin-ya, H. Inoue et C. Iwakura. **1998**. "Surface analyses of an alkali-treated Zr_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1.1}Co_{0.1}Mn_{0.6}V_{0.2} alloy for use in nickel metal hydride batteries". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **280**(1-2): p. 99-103.
- [II.20] Yu, J.S., S.M. Lee, K. Cho et J.Y. Lee. **2000**. "The cycle life of Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{0.5}Mn_{0.5-x}Cr_xNi_{0.8} (x=0 to 0.5) alloys for metal hydride electrodes of Ni-metal hydride rechargeable battery". J. Electrochem. Soc. Vol. **147**(6): p. 2013-2017.
- [II.21] Lupu, Biris, Misan et Indrea. **2000**. "Hydrogen absorption and electrode properties of Zr_{1-x}TiV_{1.2}Cr_{0.3}Ni_{1.5} laves phases". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **312**: p. 302-306.
- [II.22] Lee, S.M., H. Lee, J.H. Kim, P.S. Lee et J.Y. Lee. **2000**. "A study on the development of hypo-stoichiometric Zr-based hydrogen storage alloys with ultra-high capacity for anode material of Ni-MH secondary battery". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **308**: p. 259-268.
- [II.23] Lee, S.M., H. Lee, J.S. Yu, G.A. Fateev et J.Y. Lee. **1999**. "The activation characteristics of a Zr-based hydrogen storage alloy electrode surface -modified by ball milling process". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **292**: p. 258-265.

- [II.24] Iwakura, C., W.K. Choi, S.G. Zhang et H. Inoue. **1999**. "Mechanism of hydrogen absorption in Zr_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1.1}Co_{0.1}Mn_{0.6}V_{0.2} alloy during alkali treatment with a boiling 6M KOH solution". Electrochem. Acta. Vol. **44**: p. 1677-1679.
- [II.25] Choi, W.-K., K. Yamataka, H. Inoue et C. Iwakura. **1999**. "Kinetic study on the surface treatment of a Zr_{0.9}Ti_{0.7}Ni_{1.1}Co_{0.1}Mn_{0.6}V_{0.2} electrode with a boiling alkaline solution". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **290**: p. 110-113.
- [II.26] Choi, W.K., K. Yamataka, S.G. Zhang, H. Inoue et C. Iwakura. **1999**. "Effects of surface treatment with boiling alkaline solution on electrochemical and physicochemical properties of the Zr_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1.1}Co_{0.1}Mn_{0.6}V_{0.2} alloy electrode". J. Electrochem. Soc. Vol. **146**(1): p. 46-48.
- [II.27] Yu, J.S., B.H. Liu, K. Cho et J.Y. Lee. **1998**. "The effects of partial substitution of Mn by Cr on the electrochemical cycle life of Ti-Zr-V-Mn-Ni alloy electrodes of a Ni/MH battery". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **278**: p. 283-290.
- [II.28] Chen, J., D.H. Bradhurst, S.X. Dou et H.K. Liu. **1998**. "Surface and electrode properties of Zr(V_{0.25}Ni_{0.75})₂ alloy treated with ultrasound-solution". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **265**: p. 281-285.
- [II.29] Ovshinsky, S.R. et M.A. Fetcenko. **2001**. "Development of high catalytic activity disordered hydrogen-storage alloys for electrochemical application in nickel-metal hydride batterie". Applied Physics a-Materials Science & Processing. Vol. **72**(2): p. 239-244.
- [II.30] Gifford, P., J. Adams, D. Corrigan et S. Venkatesan. **1999**. "Development of advanced Ni-MH batteries for electric and hybrid vehicles". J. Power Sources. Vol. **80**: p. 157-163.
- [II.31] Cuevas, F., M. Latroche, P. Ochin, A. Dezellus, J.F. Fernandez, C. Sanchez et A. Percheron-Guégan. dans *Int. Synp. Metal-Hydrogen Systems-Fundamentals and Applications*. **2000**. Noosa, Australia.
- [II.32] Orimo, S. et H. Fujii. **2001**. "Materials science of Mg-Ni-based new hydrides". Applied Physics a-Materials Science & Processing. Vol. **72**(2): p. 167-186.
- [II.33] Reilly, J.J. et R.H. Wiswall. **1968**. "The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄". Inorganic chemistry. Vol. **7**(11): p. 2254-2256.
- [II.34] Song, M.Y., M. Pezat, B. Darriet et P. Haggemuller. **1986**. J. Solid State Chemistry. Vol. **56**: p. 3590.
- [II.35] Lei, Y., Y. Wu, Q. Yang, J. Wu et Q. Wang. **1994**. "Electrochemical Behaviour of some mechanically alloyed Mg-Ni-Based Amorphous Hydrogen storage alloys". Physikalische Chemie. Vol. **183**: p. 1419-1424.

- [II.36] Lee, H.Y., N.H. Goo, W.T. Jeong et K.S. Lee. **2000**. "The surface state of nanocrystalline and amorphous Mg₂Ni alloys prepared by mechanical alloying". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **313**: p. 258-262.
- [II.37] Iwakura, C., H. Inoue, S.G. Zhang et S. Nohara. **1998**. "Hydriding and electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous Mg₂Ni-Ni composite". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **270**(1-2): p. 142-144.
- [II.38] Han, S.C., P.S. Lee, J.Y. lee, A. Zuttel et L. Schlapbach. **2000**. "Effects of Ti on the cycle life of amorphous MgNi-based alloy prepared by ball milling". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **306**: p. 219-226.
- [II.39] Ye, H., Y.Q. Lei, L.S. Chen et H. Zhang. **2000**. "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. Vol. **311**(2): p. 194-199.
- [II.40] Iwakura, C., H. Inoue, S. Nohara, R. Shin-ya, S. Kurosaka et K. Miyanohara. **2002**. "Effects of surface and bulk modifications on electrochemical and physicochemical characteristics of MgNi alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **330**: p. 636-639.
- [II.41] Iwakura, C., R. Shin-ya, K. Miyanohara, S. Nohara et H. Inoue. **2001**. "Effects of Ti-V substitution on electrochemical and structural characteristics of MgNi alloy prepared by mechanical alloying". Electrochimica Acta. Vol. **46**(18): p. 2781-2786.
- [II.42] Nohara, S., K. Hamasaki, S.G. Zhang, H. Inoue et C. Iwakura. **1998**. "Electrochemical characteristics of an amorphous Mg_{0.9}V_{0.1}Ni alloy prepared by mechanical alloying". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **280**(1-2): p. 104-106.
- [II.43] Lenain, C., L. Aymard, L. Dupont et J.M. Tarascon. **1999**. "A new Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni hydride forming composition obtained by mechanical grinding". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **292**(1-2): p. 84-89.
- [II.44] Jianshe, X., L. Guoxun, H. Yaoqin, D. Ju, W. Chaoqun et H. Guangyong. **2000**. "Electrochemical characteristics of Al-substituted Mg₂Ni as negative electrode". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **307**: p. 240-244.
- [II.45] Chen, J., P. Yao, D.H. Bradhurst, S.X. Dou et H.K. Liu. **1999**. "Mg₂Ni-based hydrogen storage alloys for metal hydride electrodes". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **293-295**: p. 675-679.
- [II.46] Cui, N., J.L. Luo et K.T. Chuang. **2000**. "Nickel-metal hydride (Ni-MH) battery using Mg₂Ni-type hydrogen storage alloy". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **302**(1-2): p. 218-226.

- [II.47] Cui, N., P. He et J.L. Luo. **1999**. "Magnesium-based hydrogen storage materials modified by mechanical alloying". Acta Materialia. Vol. **47**(14): p. 3737-3743.
- [II.48] Cui, N., B. Luan, H.J. Zhao, H.K. Liu et S.X. Dou. **1996**. "Effects of yttrium additions on the electrode performances of magnesium-based hydrogen storage alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **233**: p. 236-240.
- [II.49] Sun, L., H. Liu, D.H. Bradhurst et S. Dou. **1999**. "The electrodes properties of Mg_{1.9}Al_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1} alloy by mechanical grinding with Ni powders". Electrochemical and solid-state letters. Vol. **2**(4): p. 164-166.
- [II.50] Yuan, H.t., R. Cao, L.B. Wang, Y.J. Wang, X.P. Gao, H.B. Yang, M.Z. Li et S.F. Wang. **2001**. "Characteristic of a new Mg-Ni hydrogen storage system: Mg_{2-x}Ni_{1-y}Ti_xMn_y (0 < x < 1, 0 < y < 1) alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **322**(1-2): p. 246-248.
- [II.51] Liu, H.K., N. Cui, B. Luan, J. Chen, S.X. Dou et D.H. Bradhurst. **1998**. "Improving the performance of hydrogen-storage alloy electrodes". J. New materials for electrochemical systems. Vol. **1**: p. 77-82.
- [II.52] Luo, J.L. et N. Cui. **1998**. "Effects of microencapsulation on the electrode behavior of Mg₂Ni-based hydrogen storage alloy in alkaline solution". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **264**: p. 299-305.
- [II.53] Inoue, H., S. Hazui, S. Nohara et C. Iwakura. **1998**. "Preparation and electrochemical characterization of Mg₂Ni alloys with different crystallinities". Electrochimica Acta. Vol. **43**(14-15): p. 2221-2224.
- [II.54] Iwakura, C., S. Hazui et H. Inoue. **1996**. "Effect of temperature on electrochemical characteristics of Mg₂Ni alloy". Electrochimica Acta. Vol. **41**(3): p. 471-472.
- [II.55] Wang, C.Y., P. Yao, D.H. Bradhurst, H.K. Liu et S.X. Dou. **1999**. "Surface modification of Mg₂Ni alloy in an acid solution of copper sulfate and sulfuric acid". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **285**: p. 267-271.
- [II.56] Goo, N.H., J.H. Woo et K.S. Lee. **1999**. "Mechanism of rapid degradation of nanostructured Mg₂Ni hydrogen storage alloy electrode synthesized by mechanical alloying and the effect of mechanically coating with nickel". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **288**(1-2): p. 286-293.
- [II.57] Lenain, C., L. Aymard et J.M. Tarascon. **1998**. "Electrochemical properties of Mg₂Ni and Mg₂Ni₂ prepared by mechanical alloying". Journal of Solid State Electrochemistry. Vol. **2**(5): p. 285-290.

- [II.58] Inoue, H., T. Ueda, S. Nohara, N. Fujita et C. Iwakura. **1998**. "Effect of ball-milling on electrochemical and physicochemical characteristics of crystalline Mg₂Ni alloy". Electrochimica Acta. Vol. **43**(14-15): p. 2215-2219.
- [II.59] Woo, J.H. et K.S. Lee. **1999**. "Electrode characteristics of nanostructured Mg₂Ni-type alloys prepared by mechanical alloying". Journal of the Electrochemical Society. Vol. **146**(3): p. 819-823.
- [II.60] Cui, N., J.L. Luo et K. Chuang. **2001**. "Study of hydrogen diffusion in alpha- and beta-phase hydrides of Mg₂Ni alloy by microelectrode technique". Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. **503**(1-2): p. 92-98.
- [II.61] Iwakura, C., S. Nohara, H. Inoue et Y. Fukumoto. **1996**. "Surface modification of Mg₂Ni alloy with graphite by ball milling for use in nickel-metal hydride batteries". Chem. Commun. Vol.: p. 1831-1832.
- [II.62] Chen, J., D.H. Bradhurst, S.X. Dou et H.K. Liu. **1998**. "The effect of chemical coating with Ni on the electrode properties of Mg₂Ni alloy". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **280**: p. 290-293.
- [II.63] Chen, Bradhurst, Dou et Liu. **1999**. "Mg₂Ni alloy for metal hydride electrodes". Journal of Materials Science. Vol. **33**: p. 4671-4675.
- [II.64] Han, S.S., N.H. Goo, W.T. Jeong et K.S. Lee. **2001**. "Synthesis of composite metal hydride alloy of AB₂ and AB type by mechanical alloying". J. Power Sources. Vol. **92**: p. 157-162.
- [II.65] Sun, L., G.X. Wang, H.K. Liu, D.H. Bradhurst et S.X. Dou. **1999**. "The effect of Co addition on Mg₂Ni alloy hydride electrodes prepared by sintered and followed by ball milling". J. New. Mat. Electrochem. Systems. Vol. **2**: p. 211-214.
- [II.66] Zhang, Y., S.K. Zhang, L.X. Chen, Y.Q. Lei et Q.D. Wang. **2001**. "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. Vol. **26**(8): p. 801-806.
- [II.67] Jiang, J.J. et M. Gasik. **2000**. "An electrochemical investigation of mechanical alloying of MgNi-based hydrogen storage alloys". Journal of Power Sources. Vol. **89**(1): p. 117-124.
- [II.68] Sun, D., Y. Lei, W. Liu, J. Jiang, J. Wu et Q. Wang. **1995**. "The relation between the discharge capacity and cycling number of mechanically alloyed Mg_xNi_{100-x} amorphous electrode alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **231**: p. 621-624.
- [II.69] Liu, W., H. Wu, Y. Lei, Q. Wang et J. Wu. **1997**. "Effects of substitution of other elements for nickel in mechanically alloyed MgNi amorphous alloys used for

- nickel-metal hydride batteries". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **261**: p. 289-294.
- [II.70] Abe, T., T. Tachikawa, Y. Hatano et K. Watanabe. **2002**. "Electrochemical behavior of amorphous MgNi as negative electrodes in rechargeable Ni-MH batteries". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **330**: p. 792-795.
- [II.71] Hatano, Y., T. Tachikawa, D.B. Mu, T. Abe, K. Watanabe et S. Morozumi. **2002**. "Degradation of amorphous MgNi electrode and effect of heat treatment in Ar". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **330**: p. 816-820.
- [II.72] Iwakura, C., H. Inoue, S.G. Zhang et S. Nohara. **1999**. "A new electrode material for nickel-metal hydride batteries: MgNi-graphite composites prepared by ball-milling". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **295**: p. 653-657.
- [II.73] Mu, D., Y. Hatano, T. Abe et K. Watanabe. **2002**. "Degradation kinetics of discharge capacity for amorphous Mg-Ni electrode". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **334**: p. 232-237.
- [II.74] Nohara, S., H. Inoue, Y. Fukumoto et C. Iwakura. **1997**. "Compositional and structural characteristics of MgNi alloy prepared by mechanical alloying for use as negative electrodes in nickel-metal hydride batteries". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **259**: p. 183-185.
- [II.75] Sun, L., G.X. Wang, H.K. Liu, D.H. Bradhurst et S.X. Dou. **2000**. "Synthesis of nonstoichiometric amorphous Mg-based alloy electrodes by mechanical alloying". Electrochemical and solid state letters. Vol. **3**(3): p. 121-124.
- [II.76] Zhang, S.G., K. Yorimitsu, S. Nohara, T. Morikawa, H. Inoue et C. Iwakura. **1998**. "Surface analysis of an amorphous MgNi alloy prepared by mechanical alloying for use in nickel metal hydride batteries". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **270**(1-2): p. 123-126.
- [II.77] Zhang, S.G., Y. Hara, T. Morikawa, H. Inoue et C. Iwakura. **1999**. "Electrochemical and structural characteristics of amorphous MgNix ($x \geq 1$) alloys prepared by mechanical alloying". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **295**: p. 552-555.
- [II.78] Zhang, S.G., Y. Hara, S. Suda, T. Morikawa, H. Inoue et C. Iwakura. **2001**. "Physicochemical and electrochemical hydriding-dehydriding characteristics of amorphous MgNix ($x=1.0, 1.5, 2.0$) alloys prepared by mechanical alloying". Journal of Solid State Electrochemistry. Vol. **5**(1): p. 23-28.
- [II.79] Choi, W.K., T. Tanaka, T. Morikawa, H. Inoue et C. Iwakura. **2000**. "Effect of surface modification of TiV₂.1Ni_{0.3} by ball-milling with MgNi on charge-discharge cycle performance". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **302**: p. 82-86.

- [II.80] Iwakura, C., W.K. Choi, T. Tanaka, R. Miyauchi, T. Morikawa et H. Inoue. **2000**. "Electrochemical and structural characteristics of TiV₂.1Ni_{0.3} surface-modified by ball-milling with MgNi". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **299**: p. 141-147.
- [II.81] Liu, W. et e. al. **1996**. "A study of the degradation of the electrochemical capacity of amorphous MgNi alloy". J. Power Sources. Vol. **58**: p. 243-247.
- [II.82] Watanabe, K., W.M. Shu, K. Mizukami, K. Kobayashi, Y. Hatano et S. Morozumi. **1999**. "Charge and discharge characteristics of sintered Mg₂Ni". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **295**: p. 626-631.
- [II.83] Kohno, T. et M. Kanda. **1997**. "Effect of partial substitution on hydrogen storage properties of Mg₂Ni alloy". J. electrochem. Soc. Vol. **144**(7): p. 2384-2388.
- [II.84] Terashita, N., M. Takahashi, K. Kobayashi, T. Sasai et E. Akiba. **1999**. "Synthesis and hydriding/dehydriding properties of amorphous Mg₂Ni_{1.9}M_{0.1} alloys mechanically alloyed from Mg₂Ni_{0.9}M_{0.1} (M=none, Ni, Ca, La, Y, Al, Si, Cu, Mn) and Ni powder". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **293-295**: p. 541-545.
- [II.85] Han, S.C., J.J. Jiang, J.G. Park, K.J. Jang, E.Y. Chin et J.Y. Lee. **1999**. "The electrochemical evaluation of ball milled MgNi-based hydrogen storage alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **285**(1-2): p. L8-L11.
- [II.86] Zhang, Y., B. Liao, L.X. Chen, Y.Q. Lei et Q.D. Wang. **2001**. "The effect of Ni content on the electrochemical and surface characteristics of Mg_{90-x}Ti₁₀Ni_x (x=50, 55, 60) ternary hydrogen storage electrode alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **327**(1-2): p. 195-200.
- [II.87] Yang, H.B., H.T. Yuan, Z.X. Zhou, G.S. Wang et Y.S. Zhang. **2000**. "Characteristics of Mg₂Ni_{0.75}Co_{0.25} alloy after surface treatment". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **305**(1-2): p. 282-289.
- [II.88] Yang, H., J. Ji, H. Sun, H. Yan, Z. Zhou et Y. Zhang. **2001**. "Properties of the ternary Mg₂Ni_{0.75}Co_{0.25} hydrogen storage alloy after fluorination treatment". J. Electrochem. Soc. Vol. **148**(6): p. A554-A558.
- [II.89] Cui, N. et J.L. Luo. **1998**. "Effects of oxide additions on electrochemical hydriding and dehydriding behavior of Mg₂Ni-type hydrogen storage alloy electrode in 6 M KOH solution". Electrochimica Acta. Vol. **44**: p. 711-720.
- [II.90] Yang, Q.M., M. Ciureanu, D.H. Ryan et J.O. Ström-Olsen. **1998**. "Composite hydride electrode materials". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **274**: p. 266-273.

III. La mécanosynthèse

III.1. Introduction

Tout d'abord, il faut rappeler que les matériaux de batterie sont actuellement préparés par une technique métallurgique conventionnelle. Ce processus consiste en une fusion des éléments constitutifs dans un four à arc. Les lingots formés doivent par la suite être pulvérisés afin d'obtenir des poudres utilisables comme matériaux de batteries.

Cette méthode par fusion présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, les étapes sont nombreuses, longues et coûteuses en énergie (hautes températures). Par ailleurs, la synthèse d'alliages à partir d'éléments ayant des points de fusion très différents tels que le magnésium ($T_f = 922 \text{ K}$) et le nickel ($T_f = 1726 \text{ K}$) est délicate. De plus, l'obtention de composés amorphes, nanocristallins ou métastable est difficile à obtenir par fusion. En effet, si le refroidissement n'est pas assez rapide, la phase liquide se réarrange en phases cristallines plus stables selon le diagramme de phase de l'alliage considéré.

La solidification rapide, plus communément appelée trempe, est un moyen pour éviter ce réarrangement [III.1, 2]. Cette méthode de synthèse permet la formation d'alliages amorphes ou nanocristallins à base de magnésium. Ainsi, Spassov et al. [III.3, 4], [III.5, 6] [III.7] ont synthétisé des alliages pour le stockage de l'hydrogène à base de Mg et Ni par solidification rapide. Pour cela, ils ont utilisé une technique par fusion tournante appelée "melt-spinning", et ont substitué les alliages basés sur Mg-Ni par divers éléments. Tous les alliages obtenus présentaient une structure nanométrique avec des nanocristaux d'environ 2 à 3 nm entourés par une phase amorphe.

Une toute autre technique, à la fois originale et facile de mise en œuvre, a vu le jour dans les années 1970, par l'équipe de Benjamin et al. pour le Laboratoire International sur le Nickel (INCO) [III.8-10]. Cette technique, appelée mécanosynthèse, était utilisée pour la synthèse d'alliages ODS (Oxide Dispersion Superalloy). L'obtention de ces alliages était effectuée par un broyeur à haute énergie qui agite une capsule scellée contenant les particules d'alliage et d'oxyde avec des billes. Longtemps considérée comme une méthode empirique, elle a connu un regain d'intérêt en 1983 par les travaux de Koch et al. avec l'obtention d'une phase amorphe $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ à partir d'un mélange de poudres élémentaires [III.11]. Cette technique a été ainsi reconnue comme méthode de synthèse de composés hors d'état d'équilibre. Plus tard, vers les années 1990, des modèles mathématiques prédictifs ont été développés notamment par Abdellaoui et Gaffet [III.12, 13], Maurice et Courtney [III.14-19] et Chattopadhyay et al. [III.20] afin d'expliquer les phénomènes mis en cause dans les broyeurs mécaniques. Par la suite, le broyage mécanique s'est diversifié et a été utilisé intensément pour la synthèse de céramiques [III.21] et de polymères comme le polyéthylène [III.22].

III.2. Le processus de broyage mécanique

Il faut retenir que, pendant toutes les étapes du broyage à haute énergie, les particules de poudre sont emprisonnées par deux billes qui entrent en collision ou lorsqu'une bille entre en contact avec la paroi de la capsule de broyage (voir figure II-16). Ces particules sont donc constamment écrasées, soudées à froid, fracturées et soudées à nouveau. Lors des collisions poudre/billes, les cristallites sont fracturées en des entités de plus en plus petites, conduisant progressivement à la formation d'un matériau

nanocristallin voire amorphe. De plus, les déformations mécaniques répétées que subissent les particules de la poudre créent de très nombreux défauts dans la structure initiale des cristallites et favorisent ainsi l'interdiffusion des éléments. Dès lors, une réaction à l'état solide entre les composants initiaux du mélange peut avoir lieu et conduit à la formation de composés intermétalliques

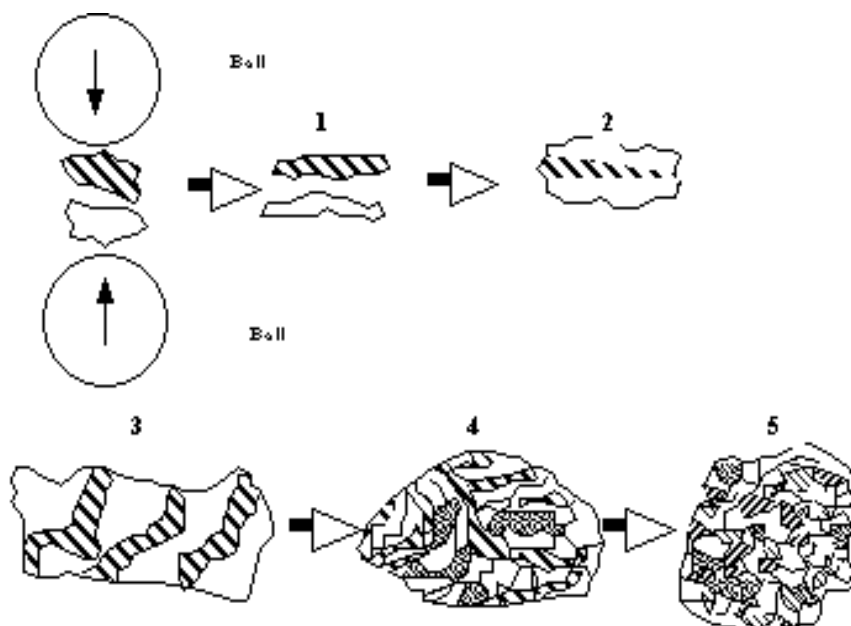


Figure II-16 : schéma montrant l'évolution de la structure des poudres au cours du broyage

Dans les premières étapes du broyage, les particules ont tendance à s'agglomérer pour former de grosses particules (surtout si on utilise des combinaisons de matériaux ductile-ductile ou ductile-fragile). Les déformations répétées induisent par la suite, selon un mécanisme de fatigue, la propagation de fissures dans le matériau. Dans le cas de particules ductiles, il n'y a pas de mélange intime des matériaux mais plutôt des particules equiaxiale dont la forme rappelle celle du « popcorn ». Après un certain temps, un équilibre stationnaire est atteint et il s'établit un équilibre entre le taux de pulvérisation, qui tend à diminuer la taille des particules, et la soudure à froid qui, au contraire, tend à

l'augmenter. Nous pouvons résumer l'évolution de la taille des particules par une gaussienne qui est fonction des fractures et soudures selon le schéma de la figure II-17.

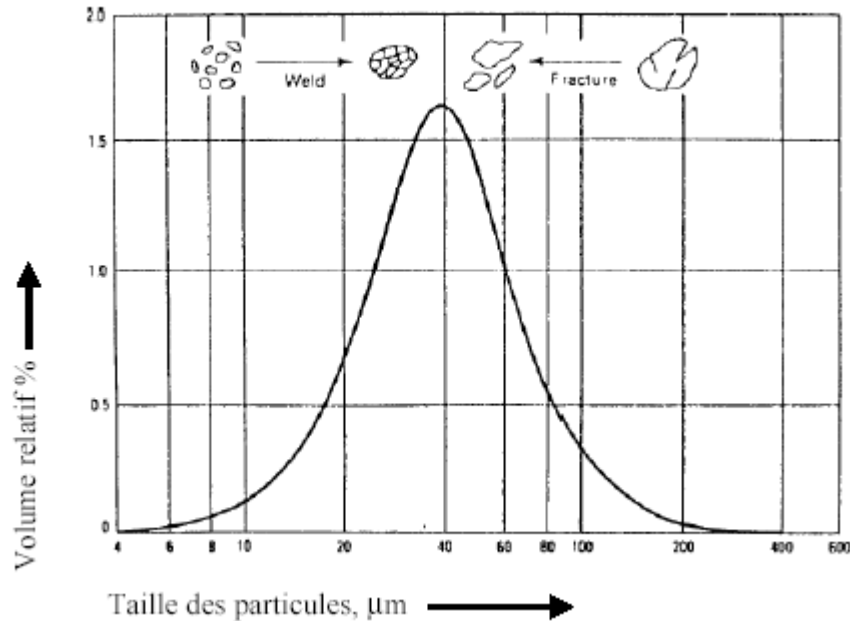


Figure II-17 : distribution en taille des particules broyées selon [III.23]

À cette étape, les alliages formés sont homogènes avec une accumulation de tensions. À la fin du broyage, l'alliage aura subi beaucoup de déformations plastiques et les tensions accumulées auront provoqué au sein de sa structure beaucoup de variétés de défauts comme des dislocations, des sites vacants, des fautes d'empilement et une augmentation des joints de grain : c'est cette présence de défauts structuraux qui augmente considérablement la diffusion des éléments solubles dans la matrice.

III.3. Nomenclature

Le terme broyage mécanique est généralement employé lorsque le procédé est simplement utilisé pour provoquer des modifications morphologiques, texturales ou même structurales d'un solide (par exemple, passage de l'état cristallin à amorphe). Si ces changements induisent une réactivité chimique et aboutissent à la formation d'alliages, on parlera alors de mécanosynthèse.

III.4. Les différentes variables du processus de broyage mécanique

Les variables qu'il faut considérer pendant le broyage mécanique sont nombreuses. Elles comprennent le type de broyeur, la nature de la capsule et des billes de broyage, sa durée, la vitesse du creuset, le milieu, le rapport massique bille/poudre, l'atmosphère de broyage et la température de broyage.

III.4.1. Les différents types de broyeur

Il existe différents types de broyeurs pour différentes applications, de capacité et d'énergie différentes. Nous expliquerons en détail les broyeurs vibratoire de type Spex, planétaire Fritsch et les attriteurs que nous avons utilisés au cours de cette thèse.

- *Broyeur vibratoire de type Spex 8000*

Les broyeurs de type Spex peuvent broyer au maximum 10 à 20 g de poudre, ceux-ci ne sont donc utilisés qu'à l'échelle du laboratoire. Ce type de broyeur ne peut utiliser qu'une seule capsule de broyage à la fois. Celle-ci contient les billes et la poudre en proportions désirées. La capsule est ensuite scellée par un couvercle fileté (voir figure

II-18), puis maintenue par l'étai du broyeur qui l'agite dans les trois dimensions de l'espace (voir figure II-19).



Figure II-18 : capsule et billes de broyage en acier inoxydable utilisés dans un broyeur de type Spex

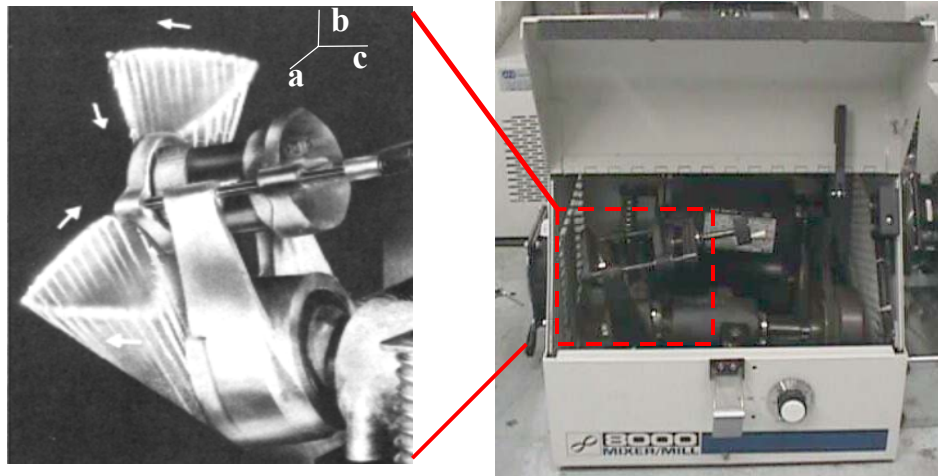


Figure II-19 : Le broyeur spex 8000 et son principe de fonctionnement

Dans les années 90, Maurice et al. ont proposé des modèles mathématiques sur la dynamique dans un broyeur de type Spex [III.14]. Ils ont essayé de donner une approche définissant la géométrie et les mécanismes de base de l'interaction poudre-bille comme la vitesse de l'impact, le délai entre les impacts, etc. Les résultats sont les suivants :

l'amplitude des mouvements (environ 5cm) et la vitesse de rotation (environ 1200 tours/min) procurent une très grande vitesse aux billes, de l'ordre de 5m/s, créant ainsi de violents impacts des billes dans la capsule de broyage. D'après ces constatations, ce type de broyage est considéré comme étant le plus énergétique et demande ainsi moins de temps pour la synthèse des alliages [III.18].

- *Broyeur planétaire de type Fritsch*

Ce type de broyeur utilise également des capsules de broyage scellées. Sa conception permet d'utiliser jusqu'à quatre capsules en même temps. Le broyage repose sur la force de centrifugation qui fait tourner les capsules dans un sens et la platine sur laquelle repose celles-ci d'un sens inverse (voir figure II-20). Cet effet provoque le déplacement des billes le long des parois, puis leur éjection. Cette friction permet l'obtention de l'alliage désiré.

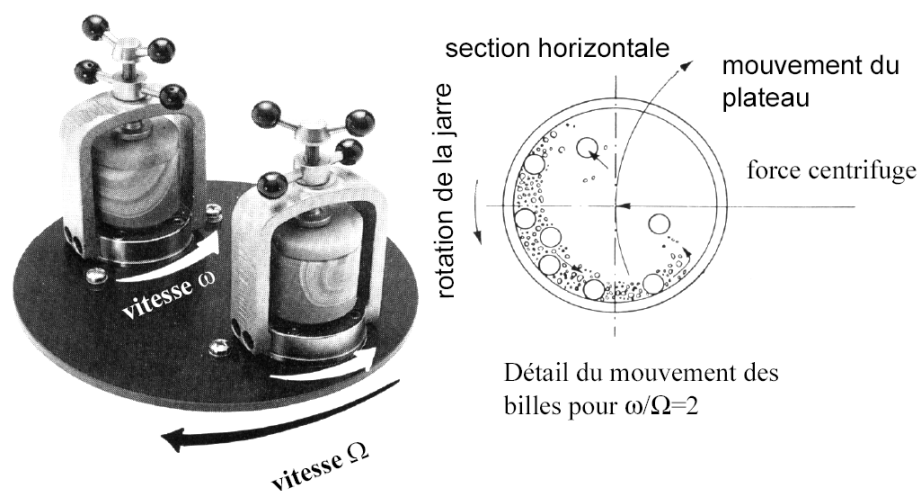


Figure II-20 : le broyeur Fritsch et son principe de fonctionnement

Selon Abdellaloui et al. [III.12], l'efficacité du broyage dépendra de la puissance des chocs injectée (fréquence des chocs multiplié par l'énergie des chocs).

- *Attriteur*

Ce type de broyeur utilise beaucoup plus de billes et permet d'obtenir plusieurs kg de poudres. Le principe de base consiste à agiter au moyen de pales des billes dans un contenant en acier (voir figure II-21). L'énergie du broyage et donc son efficacité est moins élevée que dans un broyeur vibratoire, mais sa simplicité de fonctionnement en fait un broyeur idéal pour la production industrielle.

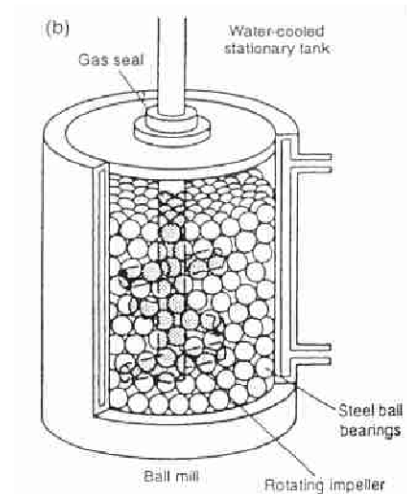


Figure II-21 : l'attriteur et son schéma de fonctionnement

On notera que l'influence du type de broyeur sur l'efficacité du broyage sera présenté dans le chapitre IV de cette thèse par l'article « Optimization of the ball-milling

parameters for the synthesis of amorphous MgNi alloy used as negative electrode for Ni-MH batteries »

III.4.2. Capsule et billes de broyage

Il existe différents types de capsules et de billes de broyage. En général, les capsules et les billes sont en acier inoxydable. Si les composés à broyer sont très abrasifs et réactifs, elles peuvent être également en carbure de tungstène qui a l'avantage de mieux résister à l'érosion et à la corrosion et permet donc de limiter la pollution des alliages obtenus. Cependant, le carbure de tungstène est plus pesant et nécessite une conception de capsule plus petite pour éviter le bris du broyeur. D'autres matériaux sont également disponibles comme l'agate, l'aluminium, le nitrure de silicium, le plastique et le méthacrylate. Pour la synthèse de nos matériaux à base de magnésium-nickel, nous avons utilisé des billes en acier inoxydable et des capsules de broyage en acier trempé.

Le nombre et la taille des billes varient également en fonction du broyeur : de quelques billes pour les broyeurs vibratoire Spex et planétaire Fritsh jusqu'à plusieurs centaines dans les attriteurs et les broyeurs commerciaux.

III.4.3. Atmosphère de broyage

Le broyage mécanique crée des surfaces fraîches très réactives avec le milieu environnant, c'est pourquoi il est recommandé de contrôler l'atmosphère de broyage en fonction des applications. La plupart des poudres sont broyées sous atmosphère inerte comme l'argon.

Les poudres peuvent être aussi broyées sous différentes atmosphères comme l'azote pour la formation de nitrures, l'oxygène pour la formation d'oxydes ou l'hydrogène pour la formation d'hydrures. Par exemple, le broyage mécanique a été utilisé pour la synthèse de nitrure de gallium [III.24], de fer [III.25], de titane [III.26], de zirconium [III.27] et de Al-Ti [III.28]. Le broyage mécanique du magnésium sous H₂ gazeux conduit à la formation de l'hydrure MgH₂ [III.29-32]

III.4.4. Additifs

Pendant le broyage des éléments initiaux, il peut y avoir agglomération par soudure à froid, surtout si les poudres sont ductiles, à cause de leur très forte déformation plastique. Cependant, la formation de l'alliage entre deux éléments différents ne peut avoir lieu que s'il y a un équilibre entre le taux de soudure à froid et le taux de fracture. C'est pourquoi un additif agissant comme surfactant ou lubrifiant est ajouté au mélange de poudres pendant le broyage pour réduire cet effet de soudure à froid. Les additifs peuvent être solide, liquide ou gazeux. Typiquement, la quantité d'additifs est de 1-5 % en poids. La plupart du temps, ce sont des composés organiques (acide stéarique, hexane, méthanol, etc.) qui, en s'adsorbant à la surface des poudres, diminuent la tension de surface et de fait, minimisent la soudure à froid entre les particules de poudres, inhibant ainsi l'agglomération. On notera cependant que ces additifs ont le désavantage d'être une source de pollution susceptible de modifier la structure (par exemple, par la formation de carbures) et éventuellement les propriétés du composé formé comme cela a été mis en évidence dans l'article « Influence of carbon on the electrode characteristics of MgNi prepared by mechanical alloying » présenté dans le chapitre IV de cette thèse.

III.4.5. Rapport massique poudre/bille

Le rapport massique poudre/bille est un paramètre important car il y a une influence directe sur l'énergie du broyage et donc sur son efficacité. Plus ce rapport sera faible, plus le temps de broyage pour obtenir le matériau désiré sera court. Cet effet a d'ailleurs été observé dans le cadre de nos travaux (voir l'article « Optimization of the ball-milling parameters for the synthesis of amorphous MgNi alloy used as negative electrode for Ni-MH batteries » présenté dans le chapitre 4 de cette thèse).

En général, des rapport de l'ordre de 1 :10 sont utilisés avec les broyeurs de laboratoire Spex et Fritsch. Pour la synthèse de plus grandes quantités de poudre à l'aide d'un attriteur, un rapport massique poudre/bille plus faible, typiquement 1 :50 à 1 :100, est généralement utilisé.

III.4.6. Vitesse des billes

La vitesse des billes a également une influence directe sur l'énergie du broyage. La vitesse des billes varie de 0 à 0.8m/s dans un attriteur, cette valeur est bien supérieure dans un broyeur Spex : de 4m/s [III.14] jusqu'à 6 m/s [III.33]. Ceci explique pourquoi le processus de broyage est plus efficace et requiert donc moins de temps avec un broyeur Spex qu'avec un attriteur.

III.4.7. Température de broyage

L'élévation de la température pendant le broyage mécanique ou la mécanosynthèse peut s'effectuer aussi bien au niveau macroscopique (élévation de la température de la capsule de broyage) que localement au niveau microscopique (entre la

poudre et les billes). Plusieurs études ont été effectuées pour évaluer la température lors d'un broyage [III.14, 34-37]. Pour certains l'élévation de la température durant le broyage serait de quelques degrés et pour d'autres, elle pourrait localement être de plusieurs centaines de degrés (300°C [III.33], 570°C [III.36]). Ce point sera discuté plus précisément dans l'article intitulé « Mechanically driven crystallization of amorphous MgNi alloy during prolonged milling: applications in Ni-MH batteries » présenté dans le chapitre 4.

III.5. Formation de phases amorphes

Selon Koch et Whittenberger [III.38], il faut distinguer l'amorphisation par broyage mécanique d'alliages de l'amorphisation par mécanosynthèse à partir de poudres élémentaires.

III.5.1. Amorphisation par mécanosynthèse

Initialement, l'amorphisation lors de la mécanosynthèse d'alliages était attribuée à la formation de zones de fusion locale, produite par la collision des billes qui, en se solidifiant rapidement, forment des régions microscopiques amorphes [III.39, 40]. Par la suite, des théories ont été développées par Schwarz et al. [III.35, 41] sur la base de considérations thermodynamiques et cinétiques pour expliquer le phénomène d'amorphisation. Ainsi, la formation d'un composé amorphe peut être favorisée si la formation de l'alliage est gênée pour des raisons cinétiques telles qu'une différence marquée au niveau des vitesses de diffusion des différents éléments constitutifs du matériau. Toutefois, les défauts créés pendant la déformation plastique induite par le

broyage peuvent aussi influencer à la fois la thermodynamique et la cinétique des réactions d'amorphisation durant la mécanosynthèse.

D'autre part, il existe un autre type d'amorphisation caractérisé par un déplacement et un élargissement continus des pics de diffraction des éléments constitutifs au fur et à mesure du broyage. Ce mécanisme est attribuée à l'existence de "contraintes polymorphes" [III.42], c'est à dire des contraintes qui maintiennent le système dans une phase unique sans qu'une ségrégation des éléments soit suffisante pour qu'un équilibre de deux phases métastables coexistent. C'est par exemple le cas du système Zr-Al [III.43].

III.5.2. Amorphisation par broyage mécanique

Selon Koch et Kim [III.44], l'amorphisation d'un composé lors d'un broyage mécanique a lieu lorsque la somme de l'énergie libre de la phase cristalline (G_c) et celle des défauts (G_d) est supérieure à celle de la phase amorphe (G_a). D'un point de vue thermodynamique, on peut se demander quels défauts peuvent apporter l'énergie libre requise pour permettre $G_c + G_d > G_a$. Il faut savoir que l'énergie libre entre l'état cristallin et amorphe est en général supérieure à 5kJ/mole.

Les dislocations, qui sont des défauts communs générés par les déformations mécaniques, ne semblent pas fournir une énergie suffisante qui est habituellement de 1 à 2kJ/mole [III.45]. Par contre, les énergies associées au désordre peuvent être significatives et les désordres anti-site et/ou les jonctions antiphase créés lors d'un broyage sont susceptibles de stocker suffisamment d'énergie pour conduire à l'amorphisation. De plus, il a été montré que les défauts créés par les joints de grain peuvent également être responsables de l'amorphisation [III.46].

III.6. Application : synthèse d'alliages stockeur d'hydrogène à base de Mg

Ivanov et al. [III.47-50] ont été les premiers à développer des alliages à base de magnésium par mécanosynthèse pour le stockage de l'hydrogène par voie solide-gaz. Depuis lors, l'intérêt de préparer des alliages à base de Mg pour le stockage d'hydrogène ne s'est jamais démenti. Cet intérêt se justifie pleinement par leurs propriétés d'hydruration exceptionnelles tant du point de vue de leur capacité d'hydruration que de leur cinétique d'hydruration.

Selon divers auteurs, l'amélioration de leur activité pour l'hydruration s'expliquerait par les raisons suivantes :

-Zaluska et al [III.51] suggèrent que l'amélioration des propriétés d'hydruration d'un mélange $MgH_2 + Mg_2NiH_2$ suite à son broyage serait d'origine cinétique plutôt que thermodynamique. Cette amélioration de la cinétique (particulièrement lors de la désorption de l'hydrogène) serait causée par une combinaison des modifications de surface et des imperfections structurales créées lors du broyage mécanique.

- R. Schulz et al. [III.52] ont montré que les alliages nanocristallins à base de Mg et Ni préparés par mécanosynthèse sont non seulement plus efficaces que leurs équivalents polycristallins pour absorber l'hydrogène mais en outre ils ne nécessitent aucune activation normalement requise pour éliminer la couche externe d'oxydes qui réduit la cinétique d'absorption de l'hydrogène. Ils expliquent cette efficacité à la finesse de la structure cristalline et à la non-homogénéité chimique de la surface des cristallites. Ainsi, la présence de petits amalgames de Ni pur à la surface des alliages faciliteraient la dissociation de l'hydrogène moléculaire adsorbé et de là, l'absorption des atomes d'hydrogène au sein de la structure. La présence d'un grand nombre de joints de grains et

de défauts de surface qui faciliterait la diffusion de l'hydrogène dans la structure pourraient également expliquer l'efficacité de l'hydruration.

-C. Lenain [III.53] suggère que le broyage modifierait la valeur de l'enthalpie libre de la réaction d'hydruration par l'introduction de défauts structuraux dans les alliages. De plus, la division des poudres comme les défauts favoriseraient leur réactivité et améliorerait leur cinétique d'hydruration.

-Une des équipes les plus actives dans l'étude d'alliages hydrurables à base de Mg préparés par mécanosynthèse est celle de Orimo et al.[III.54, 55]. Entre autres, ils ont travaillé sur le système $Mg_{100-x}Ni_x$ (avec $x = 33, 38, 43, 50$ et 66). Les différentes structures obtenues sont résumées dans la figure II-22. La relation entre les caractéristiques structurales et les propriétés d'hydruration de ces composé a été étudiée en détail. Il en ressort que l'amélioration des propriétés d'hydruration est liée à la formation de régions inter-grains où l'hydrogène s'absorberait préférentiellement du fait de l'imperfection des liaisons covalentes Mg-Ni dans ces régions. L'amélioration des propriétés d'hydruration pourrait également être attribuable à une effet coopératif entre les régions intra- et inter-grains du matériau.

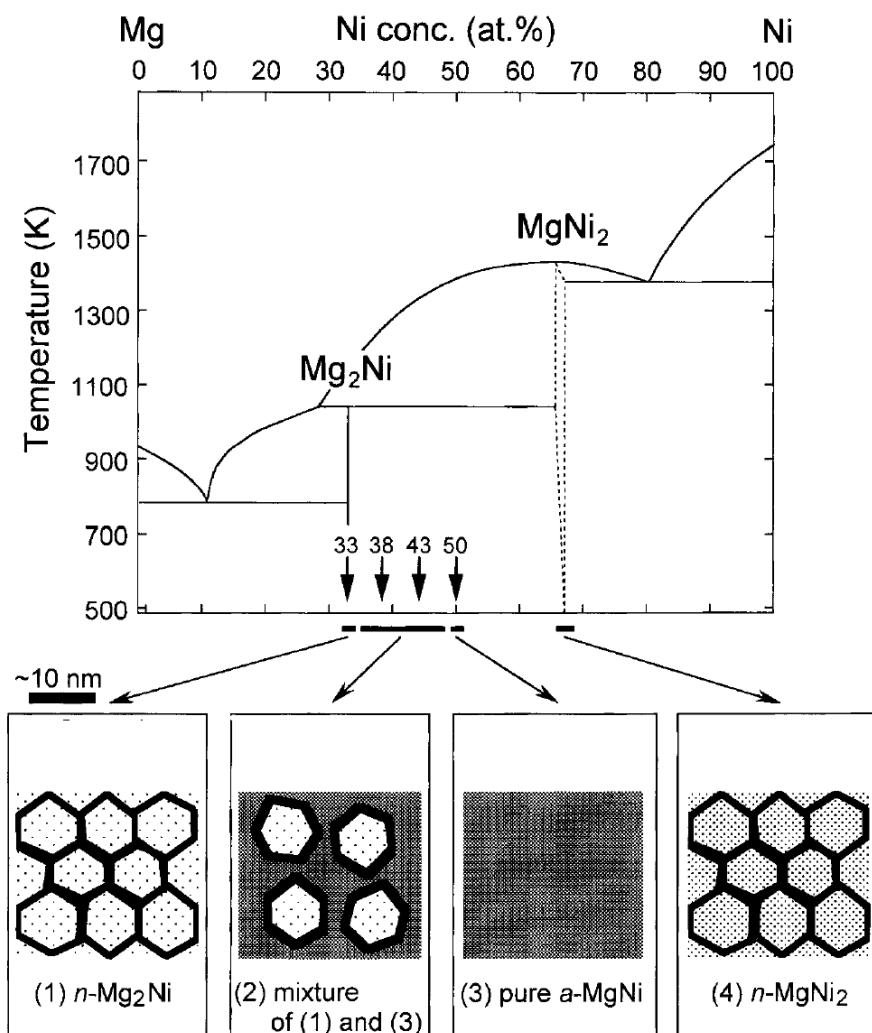


Figure II-22 : Le diagramme de phase du système Mg-Ni élaboré par broyage mécanique selon Orimo et al. [III.54, 55]

En résumé, le tableau II-10 présente les principaux travaux réalisés à ce jour sur les matériaux à base de Mg préparés par mécanosynthèse et dont la capacité d'hydruration a été mesurée par voie solide/gaz. Pour comparaison, des études portant sur des matériaux à base de Mg préparés par d'autres méthodes que le broyage mécanique y sont également présentés. On rappellera que les matériaux appliqués aux batteries Ni-MH ont été présentés précédemment (voir tableau II-7 du paragraphe II-3.4).

Composition	Auteur, [référence]	Année	Hydruration maximum		T°C	Pression	Structure	Méthode de synthèse
			H/M	H pds. %				
$(La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni_9$	Kadir et al. [III.56]	2000		1.87	10	3.3MPa		fusion
$(Mg_{0.7}Al_{0.3})Ni$	Orimo et al [III.57]	1998		1.2	20	1 MPa	Nano	M.S. sous Ar
$(Mg_{0.9}Al_{0.1})Ni$				1.8	20	1MPa		
66.6 wt.% La_2Mg_{17} + 33.3wt.% $LaNi_5$	Gross et al. [III.58]	1996		3.5	330			M.S.
$LaMg_{17}+LaNi_5$	Gross et al. [III.59]	1998		3.5	250		Comp	M.S.
$LaMg_2Ni_9$	Kadir et al. [III.56]	2000		0.33	10	3.3MPa		fusion
$Mg_{0.56}Al_{0.34}Ni_{0.05}$ $Y_{0.05}$	Nachman et al. [III.60]	1981	0.8	2.6	310	1.5atm		
$Mg_{0.59}Al_{0.36}Ni_{0.05}$			0.9	3.4	310	1.8atm		
$Mg_{0.67}Li_{0.11}Ni_{0.11}$ $Sn_{0.06}Cu_{0.06}$			0.6	1.7	310	2atm		
$Mg_{0.7}Ti_{0.3}Ni$	Han et al. [III.61]	2000		1.77	140	40 atm	AM	M.S.
$Mg_{0.725}Li_{0.1}Ni_{0.1}$ $Sn_{0.025}Zn_{0.025}Cu_{0.0}$ 25	Nachman et al. [III.60]	1981	0.4	1.4	310	1.8atm		
$Mg_{0.725}Li_{1.1}Ni_{1.1}$ $Sn_{0.05}Cu_{0.025}$			0.5	1.5	310	2atm		
$Mg_{0.75}Li_{1.1}Ni_{1.1}Cu_{0.05}$			0.5	1.9	310	1.6atm		
$Mg_{0.75}Li_{1.1}Ni_{1.1}Sn_{0.05}$	Nachman et al. [III.60]	1981	0.6	1.9	310	1.8atm		
$Mg_{0.75}Li_{1.1}Ni_{1.1}Zn_{0.05}$			0.3	1	--	--		
$Mg_{0.75}Zn_{1.1}Ni_{0.05}$	Rohy et al [III.62]	1978	0.96	3	299	1.4atm		

Composition	Auteur, [référence]	Année	Hydruration maximum		T°C	Pression	Structure	Méthode de synthèse
			H/M	H pds. %				
$\text{Mg}_{.7}\text{Li}_{.1}\text{Ni}_{.1}\text{Cu}_{.1}$	Nachman et al. [III.60]	1981	0.5	1.6	310	1 atm		
$\text{Mg}_{.7}\text{Li}_{.1}\text{Ni}_{.1}\text{Sn}_{.05}\text{Zn}_{.05}$			0.5	1.5	310	2 atm		
$\text{Mg}_{.7}\text{Li}_{.1}\text{Ni}_{.1}\text{Sn}_{.1}$			0.8	2.3	310	2.4 atm		
$\text{Mg}_{.7}\text{Li}_{.1}\text{Ni}_{.1}\text{Zn}_{.1}$			0.3	0.9	--	--		
$\text{Mg}_{.8275}\text{Ni}_{.05}\text{Cu}_{.077}\text{Zn}_{.045}$	Rohy et al. [III.62]	1978	1.2	3.8	299	1.6 atm		
$\text{Mg}_{.833}\text{Ni}_{.066}\text{Cu}_{.095}\text{M}_{1.006}(\text{M})$ (M1=La-rich Mm)	Au et al. [III.63]	1995	1.58	4.9	357	25 atm		
$\text{Mg}_{.845}\text{Ni}_{.05}\text{Cu}_{.1}\text{Y}_{.005}$	Rohy et al. [III.62]	1978	0.91	2.9	299	1.5 atm		
$\text{Mg}_{.855}\text{Ni}_{.044}\text{Cu}_{.017}\text{Si}_{.004}\text{Y}_{.008}$	Au et al. [III.63]	1995	1.5	5.1	--	--		
$\text{Mg}_{.85}\text{Cu}_{.1}\text{Ni}_{.05}\text{Sn}_{.02}$	Rohy et al. [III.62]	1978	0.74	2.3	299	1.6 atm		
$\text{Mg}_{.85}\text{Li}_{.05}\text{Ni}_{.1}$	Nachman et al. [III.60]	1981	0.4	1.4	310	1 atm		
$\text{Mg}_{.8}\text{Li}_{.05}\text{Ni}_{.1}\text{Cu}_{.05}$			0.3	1.1	310	0.9 atm		
$\text{Mg}_{.846}\text{Ni}_{.05}\text{Cu}_{.09}\text{Si}_{.006}\text{M}_{1.008}$ (M1=La-rich Mm)	Au et al. [III.63]	1995	5.2	--	--			
$\text{Mg}_{.8}\text{Li}_{.05}\text{Ni}_{.1}\text{Sn}_{.05}$	Nachman et al. [III.60]	1981	0.9	2.5	310	2 atm		
$\text{Mg}_{.8}\text{Li}_{.05}\text{Ni}_{.1}\text{Zn}_{.05}$			0.5	1.6	310	1.8 atm		
$\text{Mg}_{.8}\text{Li}_{.1}\text{Ni}_{.1}$			0.5	2	310	1.2 atm		

Composition	Auteur, [référence]	Année	Hydruration maximum		T°C	Pression	Structure	Méthode de synthèse
			H/M	H pds. %				
Mg+1%pds. YNi₂Al₃	Khrussanova et al. [III.64]	2000		6.4	350	0.15 MPa	Comp	B.M.
Mg+10%pds. LaNi₅				4	350	0.15 MPa		
Mg+10%pds.YNi₂Al₃				5.7	350	0.15 MPa		
Mg+10%pds.YNi₄Al				5	350	0.15 MPa		
Mg+YNi	Nakhl et al. [III.65]	2001		4	300	1.1 MPa	Comp	M.S.
(Mg_{0.5}Ca_{0.5})Ni₂	Terashita et al. [III.66]	2001		1.5	40	3.5 MPa		fusion à induction H.F.
(Mg_{0.67}Ca_{0.33})Ni₂				1.4	40	3.5 MPa		
(Mg_{0.83}Ca_{0.17})Ni₂				0.55	40	4 MPa		
Mg_{0.87}Ni_{0.13}	Friedlmeier et al. [III.67]	1999		6	165	2 MPa	AM	fusion tournante
Mg_{1.75}Ti_{0.25}Ni_{0.75} Cu_{0.25}	Yuan et al. [III.68]	1999			300	2 MPa		M.S. sous Ar
Mg_{1.7}NiAl₃ (M)	Biris et al. [III.69]	1982	1	2.7	312	4.5 atm		
Mg_{1.92}NiAl_{0.08}	Hirata et al. [III.70]	1983	1.3	3.5	295	4 atm		
Mg_{1.9}Al₁Ni	Tsushio et al. [III.71]	1998	1.3		250	1 atm	Crist	fusion à induction
Mg_{1.9}Al₁Ni₈Co₂			--	--	250	0.42 atm	Crist	
Mg_{1.9}Al₁Ni₈Cu₂			--	--	250	1.4 atm		
Mg_{1.9}Al₁Ni₈Mn₂			--	--	250	0.95 atm		
Mg_{1.9}B₁Ni			1		250	0.9 atm	Crist	
Mg_{1.9}Ca₁Ni₈Cu₂			--	--	250	1.7 atm		
Mg_{1.9}Si₁Ni			1.1		250	1 atm	Crist	

Composition	Auteur, [référence]	Année	Hydruration maximum		T°C	Pression	Structure	Méthode de synthèse
			H/M	H pds. %				
Mg_{1.9}Ti_{1.1}Ni	Liang et al. [III.72]	1999	1.1	2.9	300	14 bar	N.C.	M.S. sous Ar
Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni				3	150			
Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni_{0.9}M n_{0.1}	Yuan et al. [III.73]	2001		3.3	250	2.5 MPa		fusion 550- 580C sous Ar
Mg-10Ni	Boulet et al. [III.74]	1983	1	3.6	335	9 atm		
Mg-10Ni (M)	Akiba et al. [III.75]	1982	--	--	303	2 atm		
Mg₁₁CeNi	Pezat et al. [III.76]	1980	1.7	4.5	--			
Mg₁₆La_{1.6}Ca₄Ni	Khrussanova et al. [III.77]	1987	1.26 (Dp)	3.4	--			
Mg₁₆La_{1.8}Ca₂Ni			1.22 (Dp)	3.2	--			
Mg₁₆La₂Ni	Khrussanova et al. [III.78]	1982	1.54 (Dp)	3.9	--			
Mg₂(Ni_{0.9}Cu_{0.1})	Woo et al. [III.79]	1999		3	30			M.S.
Mg_{2.23}Ni (M)	Friedlmeier et al. [III.80]	1997	1.4	3.9	323	4.9 atm		
Mg_{2.42}Ni (M)	Post et al. [III.81]	1984	1.4	3.9	301	3.2 atm		
Mg₂Ni	Reilly et al. [III.82]	1968	1.33	3.6	299	3.2 atm	cris	fusion à induction sous Ar
Mg₂Ni	Lutz et al. [III.83]	1977	1.3	3.6	300	2.5 atm		
Mg₂Ni	Friedlmeier et al. [III.80]	1997	1.98	7.2	316	2.7 atm		
Mg₂Ni	Liang et al. [III.84]	1998	1.3		300	1.5 MPa	Nano	M.S.
Mg₂Ni	Tessier et al. [III.85]	1998		2.8			Nano	M.S. sous H ₂
Mg₂Ni	Tsushio et al. [III.71]	1998	1.3	3.5	250	1.1 atm		fusion à induction

Composition	Auteur, [référence]	Année	Hydruration maximum		T°C	Pression	Structure	Méthode de synthèse
			H/M	H pds. %				
Mg₂Ni	Tsushio et al. [III.71]	1998	1.3		250			fusion à induction
Mg₂Ni	Song et al. [III.86]	1998	1.2	3.3	300	3.1 atm		
Mg₂Ni	Abdellaoui et al. [III.87]	1999		3.75	280	21 bar	nano	M.S. sous Ar
Mg₂Ni	Dehouche et al. [III.88]	1999		3	300		Nano	M.S. sous Ar
Mg₂Ni	Woo et al. [III.79]	1999		0.075	30	6 MPa	nano	M.S.
				2.8	200	6 MPa		
				3.8	300	6 MPa		
Mg₂Ni	Bouaricha et al. [III.89]	2000		3.6	300	13 atm	Nano	M.S. 40h
Mg₂Ni	Stepanov et al. [III.49]	1987			310		Nano	
Mg₂Ni	Orimo et al. [III.55]	1997		1.6	175		Nano	M.S. sous Ar+1h sous H ₂
Mg₂Ni	Orimo et al. [III.54]	1997		1.6	175		Nano	M.S.
Mg₂Ni	Liang et al. [III.90]	1998		3.3	300	1.2 MPa	N.C.	M.S. sous Ar
				0.9	150	1.2 MPa		
Mg₂Ni	Sun et al. [III.91]	1999	1.2	3.3	300	3.2 atm	cris	M.S. sous Ar+recuit
Mg₂Ni	Aizawa et al. [III.92]	1999	1.2		300		Nano	M.S. par pressage successifs
Mg₂Ni	Goo et al. [III.93]	1999		3.7	300	2 MPa	nano	M.S.
Mg₂Ni	Dehouche et al. [III.88]	1999		2.6	300		nano (2100 cycles)	M.S. sous Ar
Mg₂Ni	Li et al. [III.94]	2001	1.3	3.6	300			Combustion par hydruration

Composition	Auteur, [référence]	Année	Hydruration maximum		T°C	Pression	Structure	Méthode de synthèse
			H/M	H pds. %				
Mg₂Ni	Orimo et al. [III.95]	2001		1.6			nano	M.S. sous Ar puis B.M. sous H ₂
Mg₂Ni	Guthrie et al. [III.96]	1998	1.3	3.5	180	0.05 atm		fusion tournante
Mg₂Ni	Chen et al. [III.97]	2000	1.9	5.2	600	6 GPa		
Mg₂Ni	Guthrie et al. [III.96]	1998	1.3	3.5	180	0.09 atm		Vaporisation non tournante
			1.3	3.5	180	0.07 atm		Vaporisation tournante
Mg₂Ni	Ivanov et al. [III.47]	1987	1.3	3.6	--	--		M.S.
Mg₂Ni	Dehouche et al. [III.98]	1998	1.1	3.1	300	1 atm	N.C.	
Mg₂Ni	Guthrie et al. [III.96]	1998	1.3	3.6	180	0.06 atm		Fusion non tournante
Mg₂Ni + 5pds% C₆₀	Bouaricha et al. [III.89]	2000		3.35	300	12 atm	N.C.	M.S.
Mg₂Ni + 5pds% vulcan				3.4	300			
Mg₂Ni + 5pds.% graphite				3.45	300			
Mg₂Ni + 10pds% C₆₀				3.23	300	12 atm		
Mg₂Ni_{0.63}Fe_{0.37} (M)	Lupu et al. [III.99]	1983	1.3	3.7	320	1.7 atm		
Mg₂Ni_{0.75}Al_{0.25} (M)	Biris et al. [III.69]	1982	1.2	3.5	327	2 atm		
Mg₂Ni_{0.75}Co_{0.25} (Cal)	Selvam et al. [III.100]	1988	1.14	3.1	297	1 atm		
Mg₂Ni_{0.75}Co_{0.25}	Yang et al. [III.101]	2000	1.3	3.4	300	1 atm	Crist	B.M.
Mg₂Ni_{0.75}Cu_{0.25}	Darnaudery et al. [III.102]	1983	--	--	227	1 atm		
Mg₂Ni_{0.75}Co_{0.25}			1.15	3.1	279	1 atm		

Composition	Auteur, [référence]	Année	Hydruration maximum		T°C	Pression	Structure	Méthode de synthèse
			H/M	H pds. %				
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$	Darnaudery et al. [III.102]	1983	1.03	2.8	258	1 atm		
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$	Selvam et al. [III.103]	1988	1.05	2.9	285	1 atm		
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ (M)	Lupu et al. [III.99]	1983	1.33	3.6	312	2 atm		
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ (M)	Yuan et al. [III.104]	1997	1.2	3.3	300	1.9 atm		
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{V}_{0.25}$	Darnaudery et al. [III.102]	1983	1.1	2.9	250	1 atm		
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}$	Darnaudery et al. [III.102]	1983	1.22	3.3	246	1 atm		
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}$	Selvam et al. [III.103]	1988	1.15	3.1	283	1 atm		
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.85}\text{Al}_{0.15}$ (M)	Biris et al. [III.69]	1982	1.2	3.4	327	3 atm		
$\text{Mg}_2\text{Ni}+\text{Zr}_{0.9}$ ($\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{1.15}\text{V}_{0.2}\text{Cr}_{0.1}$)	Cracco et al. [III.89]	1998	2.6		70	11 bar	Comp	M.S.
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}$	Liang et al. [III.84]	1998	1.1		300	1.7 MPa	Nano	M.S.
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}$			1.2		300	1.7 MPa		
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}$ (M=Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn)	Yang et al. [III.105]	2002	1.2	3.3	250		Crist	B.M. +fluorination
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}$	Terashita et al. [III.106]	1999		2.2	100	1 MPa	Nano	fusion à induction H.F.
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}$				1.7	100	1 MPa		
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}$	Woo et al. [III.79]	1999		3	30	6 MPa	nano	M.S. sous Ar
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{1.9}$	Terashita et al. [III.106]	1999		1.9	100	1 MPa	Nano	fusion à induction H.F.
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{1.9}\text{La}_{0.1}$				1.9	100	1 MPa		

Composition	Auteur, [référence]	Année	Hydruration maximum		T°C	Pression	Structure	Méthode de synthèse
			H/M	H pds. %				
Mg₂Ni_{1.9}Mn_{0.1}	Terashita et al. [III.106]	1999		1.7	100	1 MPa	Nano	fusion à induction H.F.
Mg₂Ni_{1.9}Ni_{0.1}				1.9	100	1 MPa		
Mg₂Ni_{1.9}Si_{0.1}				1.9	100	1 MPa		
Mg₂Ni_{1.9}Y_{0.1}				1.8	100	1 MPa		
Mg₂Ni_{1-y}Be_y (y = 0.15-0.25)	Lupu et al. [III.107]	1982	1.33	3.9-4.1	337	3-6 atm		
Mg₂Ni_{1-y}Cu_y (y = 0-1)	Darnaudery et al. [III.108]	1983	1-1.3	2.6-3.5	300	3.5-8 atm		
Mg₂Ni_{1-y}Cu_y (y=0-1)	Selvam et al. [III.103]	1988	0.95-1.25	2.5-3.4	252-297	1 atm		
Mg₂NiH_{0.4}	Orimo et al. [III.109]	1997		0.4		1 MPa	Nano	B.M. 5min sous H ₂
Mg₂NiH_{0.9}				0.75		1 MPa	Nano	B.M. 17min sous H ₂
Mg₂NiH_{1.6}				1.4		1 MPa	nano	B.M. 60min sous H ₂
Mg₂NiH_{1.8}				1.6		1 MPa	Nano	B.M. 5000 min sous H ₂
Mg₂NiH₄	Zaluska et al.[III.51]	1999			40		Nano	M.S. sous Ar, bm sous H ₂
Mg₂NiH_x	Takahashi et al. [III.110]	1996						théorie
Mg₂NiH_x	Hong et al. [III.111]	2000		2.25	483	--		M.S.
Mg₂Ni-Ni	Iwakura et al. [III.112]	1999	1	2.4	30	3 MPa	nano	B.M.
Mg-30%pds.LaNi₅	Liang et al. [III.113]	2000		4.2	150	1 MPa	Comp	M.S. sous Ar
Mg₃₀Ni₇₀H₄₅	Yang et al. [III.114]	1994	0.45		146	3 MPa	AM	M.S. puis hydruration à 3MPa et 150C
Mg-₃₃Mg₂Ni (M)	Buchner et al. [III.115]	1978	--	5.8	302	2 atm		
Mg₅₀Ni₅₀H₅₄	Yang et al. [III.114]	1994	0.5		150	3 MPa	AM	M.S. puis hydruration à 3MPa et 150C

Composition	Auteur, [référence]	Année	Hydruration maximum		T°C	Pression	Structure	Méthode de synthèse
			H/M	H pds. %				
Mg₅Ni	Friedlmeier et al. [III.80]	1997	1.98	7.4	323	2.9 atm		
Mg₅Ni	Ivanov et al. [III.47]	1987	1.4	5.3	--	--		M.S. sous Ar
Mg₅Ni₅Y	Douglass et al. [III.116]	1978	1.4	5.2	--	--		
Mg₆₅Ni₃₅	Yang et al. [III.117]	1999		3.4	290		Comp	M.S. sous H2
				4.8	305			
Mg₇₅Ni₂₀Mm₅	Spasov et al. [III.6]	2002	4		--	--	AM	fusion à induction, puis trempe
Mg₇₅Ni₂₅	Liang et al. [III.90]	1998		4.6	300	1.2 MPa	N.C.	M.S. sous Ar
Mg₇₆Ni₁₉Y₅	Spasov et al. [III.6]	2002	3à4		--	--	AM	fusion à induction, puis trempe
Mg₇₈Mg₂Ni (M)	Buchner et al. [III.115]	1978	--	4.8	302	4 atm		
Mg₇₈Ni₁₈Y₄	Spasov et al. [III.6]	2002	3à4		--	--	AM	fusion à induction, puis trempe
Mg₇₅Ni₂₅	Liang et al. [III.90]	1998		2.1	150	1.2 MPa	N.C.	M.S. sous Ar
Mg₈₀Ni₁₀				5.6	300		Nano	
Mg₈₀Ni₁₅La₅	Tanaka et al. [III.118]	1999	1.5 (5 ^{ème} cycle)		300	3.5 MPa	Nano	fusion tournante sous Ar
Mg₈₀Ni₁₅Nd₅			1.5 (5 ^{ème} cycle)		300	3.5 MPa	Nano	
Mg₈₅Ni₁₅	Liang et al. [III.90]	1998		4.5	300	1.2 MPa	N.C.	M.S. sous Ar
				4.2	150	1.2 MPa	N.C.	
Mg₈₅Ni₁₅	Tanaka et al. [III.118]	1999	1.3 (5 ^{ème} cycle)		300	3.5 MPa	Crist	fusion tournante sous Ar

Composition	Auteur, [référence]	Année	Hydruration maximum		T°C	Pression	Structure	Méthode de synthèse
			H/M	H pds. %				
Mg₈Ti₂- 10%masseNi	Hong et al. [III.119]	2002		4.5	250	5 MPa		M.S.
Mg₈Ti₂-20% masse Ni				6	250	5 MPa		
Mg₉Ti₁-10% masse Ni				4.8	250	5 MPa		
Mg₉Ti₁- 20%masse Ni				5.5	250	5 MPa		
MgH₂- 30%pds.LaNi₅	Liang et al. [III.113]	2000		4.7	150	1 MPa	Comp	M.S. sous Ar
MgMn_{.35}Ni_{.35} (M)	Reilly et al. [III.120]	1976	1.27	3.3	349	6.5 atm		
MgNi	Orimo et al. [III.57]	1998		2.2	20	1MPa	AM	M.S. sous Ar
MgNi	Nohara et al. [III.121]	1997	1 (en 10h)		30		AM	M.S.
MgNi	Orimo et al. [III.55]	1997		2.2	175		AM	M.S. sous Ar+1h sous H2
MgNi	Orimo et al. [III.54]	1997		2.2	175		AM	M.S.
MgNi	Funaki et al. [III.122]	1998	0.8				AM	M.S.
MgNi	Orimo et al. [III.95]	2001		2.2	100		AM	M.S. sous Ar puis sous H2
MgNi	Zhang et al. [III.123]	2001	1.05 (500 min)				AM	M.S. sous Ar
Mg-Ni	Yao et al. [III.124]	2001					en ruban	fusion tournante sous Ar
MgNi amorphe +20%wt. C	Iwakura et al. [III.125, 126] [III.126]	1999	1				Comp	M.S. et B.M.
MgNi amorphe+5%pds C	Nohara et al. [III.121]	1997	1 (60 min)		30		Comp	M.S.
MgNi_{.5}Mn_{.5}	Reilly et al. [III.127]	1974	1.5	3.5	--			

Composition	Auteur, [référence]	Année	Hydruration maximum		T°C	Pression	Structure	Méthode de synthèse
			H/M	H pds. %				
MgNi+Fe	Holtz et Imam [III.128]	1999						B.M.
MgNi_{0.86}Co_{0.03}	Tsushio et al. [III.129]	1998	0.5	1.2	300	1.1 MPa	Nano	M.S. sous Ar
MgNi_{0.86}Cr_{0.03}			0.3	0.7	300	1.1 MPa	Nano	
MgNi_{0.86}Fe_{0.03}			0.4	0.9	300	1.1 MPa	Nano	
MgNi_{0.86}Mn_{0.03}			0.5	1.1	300	1.1 MPa	Nano	
MgNi_{1.5}	Zhang et al. [III.123]	2001	0.9 (100 min)				AM	M.S. sous Ar
MgNi₂	Reilly et al. [III.82]	1968	0	0	--		crist	Fusion à induction sous Ar
MgNi₂	Zhang et al. [III.123]	2001	0.8 (50 min)				AM	M.S. sous Ar
MgNi₂	Orimo et al. [III.95]	2001		0.5	25		nano	M.S. sous Ar puis sous H ₂
MgNiC_{0.16}	Funaki et al. [III.122]	1998	0.9				AM	M.S.
MgNiC_{0.22}			0.8				AM	
MgNiC_{0.52}			0.6				AM	
MgNiC_{0.85}			0.5				AM	
MgNiC_{1.31}			0.4				AM	
MgTi_{1.38}Ni_{1.12}	Reilly et al. [III.127]	1974	0.7	2.1	--			
MgYNi₄	Aono et al. [III.130]	2000	0.6	1.05	40	3 MPa	crist	M.S. sous Ar puis fusion sous vide

Tableau II-10 : présentation des travaux sur les matériaux hydrurables à base de Mg et Ni qui ont été réalisés à ce jour. Abréviations utilisées : M.S.=mécanosynthèse, B.M. = broyage mécanique, Ar=argon, H.F. = haute fréquence, AM = amorphe, nano = nanocristallin, crist = polycristallin, N.C. = nanocomposite

Bibliographie-troisième partie

- [III.1] Liebermann, H.H., ed. *Rapidly solidified alloys : Processes, structures, properties, applications*. **1993**, Marcel Dekker: New York, N.Y.
- [III.2] Anantharaman, T.R. et C. Suryanarayana, eds. *Rapidly solidified metals-a technological overview*. **1987**, Trans Tech publications: Aedermannsdorf, Switzerland.
- [III.3] Spassov, T. et U. Koster. **1998**. "Thermal stability and hydriding properties of nanocrystalline melt-spun Mg₆₃Ni₃₀Y₇ alloy". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **279**(2): p. 279-286.
- [III.4] Spassov, T. et U. Koster. **1999**. "Nanocrystalline Mg-Ni-based hydrogen storage alloys produced by nanocrystallization". Advances in Nanocrystallization. Vol. **307**: p. 197-202.
- [III.5] Spassov, T. et U. Koster. **1999**. "Hydrogenation of amorphous and nanocrystalline Mg-based alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **287**: p. 243-250.
- [III.6] Spassov, T., V. Rangelova et N. Neykov. **2002**. "Nanocrystallization and hydrogen storage in rapidly solidified Mg-Ni-RE alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **334**: p. 219-223.
- [III.7] Spassov, T. et U. Koster. **2000**. "Microstructure, microhardness and corrosion behavior of rapidly solidified magnesium based Mg-Ni-(Y, MM) alloys". Zeitschrift Fur Metallkunde. Vol. **91**(8): p. 675-679.
- [III.8] Benjamin, J.S. **1970**. "Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying". Metallurgical Transactions. Vol. **1**: p. 2943.
- [III.9] Benjamin, J.S. et T.E. Volin. **1974**. "The mechanism of mechanical alloying". Metallurgical Transactions. Vol. **5**: p. 1929.
- [III.10] Benjamin, J.S. **1976**. "Mechanical Alloying". Scientific American. Vol. **235**(4): p. 40-48.
- [III.11] Koch, C.C., O.B. Cavin, C.G. McKarney et J.O. Scarbrough. **1983**. "Preparation of "amorphous" Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying". Applied Physics Letters. Vol. **43**(11): p. 1017.
- [III.12] Abdellaoui, M. et E. Gaffet. **1994**. "A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled Ni₁₀Zr₇". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **209**: p. 351-361.

- [III.13] Abdellaoui, M. et E. Gaffet. **1995**. "The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill : mathematical treatment". Acta metall. mater. Vol. **43**(3): p. 1087-1098.
- [III.14] Maurice, D.R. et T.H. Courtney. **1990**. "The physics of mechanical alloying : a first report". Metallurgical Transactions. Vol. **21A**: p. 289-303.
- [III.15] Maurice, D. et T.H. Courtney. **1994**. "Modeling of mechanical alloying: Part I. Deformation, coalescence, and fragmentation mechanism". Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. **25A**: p. 147.
- [III.16] Maurice, D. et T.H. Courtney. **1995**. "Modeling of mechanical alloying: Part II. Development of computational modeling programs". Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. **26A**: p. 2431.
- [III.17] Maurice, D. et T.H. Courtney. **1995**. "Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs". Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. **26A**: p. 2437.
- [III.18] Maurice, D.R. et T.H. Courtney. **1996**. "Milling dynamics : partII. Dynamics of a spex mill and a one dimensional mill". Metallurgical Transactions. Vol. **27A**: p. 1973-1979.
- [III.19] Maurice, D.R. et T.H. Courtney. **1996**. "Milling dynamics : partIII. Integration of local and global modeling of mechanical alloying devices". Metallurgical and Material Transactions. Vol. **27A**: p. 1981-1986.
- [III.20] Chattopadhyay, P.P., I. Manna, S. Talapatra et S.K. Pabi. **2001**. "A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill". Materials Chemistry and Physics. Vol. **68**(1-3): p. 85-94.
- [III.21] Ma, Y.L., Q.M. Yuan, J.Q. Tan et X.H. Zhu. **1998**. "Process and properties of fine-grained (Y/Ce,M)-PSZ/MgAl₂O₄ ceramics". Journal of Inorganic Materials. Vol. **13**(4): p. 575-581.
- [III.22] Cao, X.P., Y.W. Luo et L.X. Feng. **1999**. "Synthesis and properties of magnets/polyethylene composites". Journal of Applied Polymer Science. Vol. **74**(14): p. 3412-3416.
- [III.23] *ASM Committee of milling*, dans *ASM Metal Handbook*. 1970, Powder Metallurgy. p. 56-70.
- [III.24] Millet, P., A. Calka, J.S. Williams et G.J.H. Vantenaar. **1993**. "Formation of gallium nitride by a novel hot mechanical alloying process". Applied Physics Letters. Vol. **63**(18): p. 2505.

- [III.25] Chen, Y., T. Halstead et J.S. Williams. **1996**. "Influence of milling temperature and atmosphere on the synthesis of iron nitrides by ball milling". Materials Science and Engineering A. Vol. **A206**: p. 24-29.
- [III.26] Campbell, S.J., M. Hofmann et A. Calka. **2000**. "The synthesis of TiN by ball-milling - a neutron diffraction study". Physica B. Vol. **276**: p. 899-900.
- [III.27] El-Eskandarany, M.S. et A.H. Ashour. **2000**. "Mechanically induced gas-solid reaction for the synthesis of nanocrystalline ZrN powders and their subsequent consolidations". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **313**: p. 224-234.
- [III.28] Moon, K.O., M.S. Oh et K.S. Lee. **2000**. "Tensile properties of nitride dispersed Al-Ti alloy synthesized by reactive ball milling in N₂ gas". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **302**(1-2): p. 227-234.
- [III.29] Wang, P., H.F. Zhang, B.Z. Ding et Z.Q. Hu. **2000**. "Direct hydrogenation of Mg and decomposition behavior of the hydride formed". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **313**: p. 209-213.
- [III.30] Wang, P., A.M. Wang, H.F. Zhang, B.Z. Ding et Z.Q. Hu. **2000**. "Hydrogenation characteristics of Mg-TiO₂ (rutile) composite". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **313**: p. 218-223.
- [III.31] Bobet, J.L., C. Even, Y. Nakamura, E. Akiba et B. Darriet. **2000**. "Synthesis of magnesium and titanium hydride via reactive mechanical alloying - Influence of 3d-metal addition on MgH₂ synthesis". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **298**(1-2): p. 279-284.
- [III.32] Bobet, J.L., B. Chevalier et B. Darriet. **2002**. "Effect of reactive mechanical grinding on chemical and hydrogen sorption properties of the Mg+10 wt.% Co mixture". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **330**: p. 738-742.
- [III.33] Davis, R.M., B. McDermott et C.C. Koch. **1988**. "Mechanical alloying of brittle materials". Metallurgical Transactions A. Vol. **19A**: p. 2867-2874.
- [III.34] Davis, R.M. et C.C. Koch. **1987**. "Mechanical alloying of brittle components : silicon and germanium". Pergamon Journals. Vol. **21**: p. 305-310.
- [III.35] Schwarz, R.B. et C.C. Koch. **1986**. "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics". Applied Physics Letters. Vol. **49**(3): p. 146.
- [III.36] Tonejc, A., A.M. Tonejc et D. Duzevic. **1991**. "Estimation of peak temperature reached by particles trapped among colliding balls in the ball-milling process using excessive oxidation of antimony". Scripta Metallurgica et Materialia. Vol. **25**: p. 1111-1113.

- [III.37] Eckert, J., L. Schultz, E. Hellstern et K. Urban. **1988**. "Glass-forming range in mechanically alloyed Ni-Zr and the influence of the milling intensity". J. Appl. Phys. Vol. **64**(6): p. 3224-3228.
- [III.38] Koch, C.C. et J.D. Whittenberger. **1996**. "Mechanical milling/alloying of intermetallics". Intermetallics. Vol. **4**: p. 339-355.
- [III.39] Yermakov, A.E., E.E. Yurchikov et V.A. Barinov. **1981**. Vol. **52**: p. 1184.
Dans Yermakov et al. **1982**. "Variation of the magnetic properties of powders of Gd-Co alloys after refinement resulting in amorphism." Vol. **545**: p. 90-96.
- [III.40] Yermakov, A.E., E.E. Yurchikov et V.A. Barinov. **1982**. "Variation of the magnetic properties of powders of Gd-Co alloys after refinement resulting in amorphism." The Physics of Metals and Metallography. Vol. **54**(5): p. 90-96.
- [III.41] Schwarz, R.B. et W.L. Johnson. **1983**. "Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals". Physical Review Letters. Vol. **51**(5): p. 415.
- [III.42] Ma, E. et M. Atzmon. **1995**. "Phase transformations induced by mechanical alloying in binary systems". Mater. Chem. Phys. Vol. **39**: p. 249.
- [III.43] Fecht, H.J., G. Han, Z. Fu et W.L. Johnson. **1990**. "Metastable phase formation in the Zr-Al binary system induced by mechanical alloying." J. Appl. Phys. Vol. **67**: p. 1744.
- [III.44] Koch, C.C. et M.S. Kim, dans *J. de Physique*, Colloque, Editor. **1985**. p. 573.
- [III.45] Bevert, M.B., D.L. Holt et A.L. Titchener. **1973**. Prog. Mater. Sci. Vol. **17**: p. 1.
- [III.46] Cho, Y.S. et C.C. Koch. **1993**. "Mechanical milling of ordered intermetallic compounds: the role of defects in amorphization." Journal of Alloys and Compounds. Vol. **194**(2): p. 287.
- [III.47] Ivanov, E., I. Konstanchuk, A. Stepanov et V. Boldyrev. **1987**. "Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage". Journal of the Less-Common Metals. Vol. **131**: p. 25-29.
- [III.48] Song, M.Y., E. Ivanov, B. Darriet, M. Pezat et P. Hagenmuller. **1987**. "Hydriding and dehydriding characteristics of mechanically alloyed mixtures Mg-xwt.%Ni ($x = 5, 10, 25$ and 55)". Journal of the Less-Common Metals. Vol. **131**: p. 71-79.
- [III.49] Stepanov, A., E. Ivanov, I.G. Konstanchuk et V. Boldyrev. **1987**. "Hydriding properties of mechanical alloys Mg-Ni". Journal of the Less-Common Metals. Vol. **131**: p. 89-97.

- [III.50] Konstanchuk, I.G., E.Y. Ivanov, M. Pezat, B. Darriet, V.V. Boldyrev et P. Hagenmuller. **1987**. "The hydriding properties of a mechanical alloy with composition mixtures Mg-25%Fe". Journal of the Less-Common Metals. Vol. **131**: p. 181-189.
- [III.51] Zaluska, A., L. Zaluski et J.O. Strom-Olsen. **1999**. "Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni". J. Alloys Comp. Vol. **289**: p. 197-206.
- [III.52] Schulz, R., J. Ström-Olsen et L. Zaluski, *Alliages nanocristallins à base de nickel et usage de ceux-ci pour le transport et le stockage de l'hydrogène*, dans *European patent office*. **1997**, Patent pending, EP 0 671 357 B1: Europe.
- [III.53] Lenain, C., *Application de la mécanochimie à la préparation d'alliages hydrurables nanocristallins AB₅, Mg-Ni, AB₂(M) et de composites M-C, M-Cu : étude de leurs propriétés électrochimiques*. **1999**, Université de Picardie Jules Vernes: Amiens. p. 181.
- [III.54] Orimo, S.I. et H. Fujii. **1998**. "Effects of nanometer-scale structure on hydriding properties of Mg-Ni alloys : a review". Intermetallics. Vol. **6**: p. 185-192.
- [III.55] Orimo, S., K. Ikeda, H. Fujii, Y. Fujikawa, Y. Kitano et K. Yamamoto. **1997**. "Structural and hydriding properties of the Mg-Ni-H system with nano and/or amorphous structures". Acta mater. Vol. **45**(6): p. 2271-2278.
- [III.56] Kadir, K., T. Sakai et I. Uehara. **2000**. "Structural investigation and hydrogen storage capacity of LaMg₂Ni₉ and (La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni₉ of the AB₂C₉ type structure". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **302**: p. 112-117.
- [III.57] Orimo, S., K. Ikeda et H. Fujii. **1998**. "B₂-phase formation and hydriding properties of (Mg_{1-x}Al_x)Ni (x=0-0.5)". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **266**: p. L1-L3.
- [III.58] Gross, K.J., P. Spatz, A. Züttel et L. Schlapbach. **1996**. "Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage. The transition to a steady state composition". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **240**: p. 206-213.
- [III.59] Gross, K.J., D. Chartouni, E. Leroy, A. Züttel et L. Schlapbach. **1998**. "Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage: The relationship between morphology and kinetics". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **269**(1-2): p. 259-270.
- [III.60] Nachman, J.F. et D.A. Rohy. *Magnesium alloy hydrides*. dans *Miami International symposium on Metal-Hydrogen Systems*. **1981**. Miami Beach: Pergamon Press, New York (1982).

- [III.61] Han, S.C., P.S. Lee, J.Y. Lee, A. Zuttel et L. Schlapbach. **2000**. "Effects of Ti on the cycle life of amorphous MgNi-based alloy prepared by ball milling". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **306**(1-2): p. 219-226.
- [III.62] Rohy, D.A., J.F. Nachman, A.N. Hammer et T.E. Duffy, *Automotive Storage of Hydrogen Using Modified Magnesium Hydrides*. **1979**, Solar Turbines International. p. 1-74.
- [III.63] Au, M., J. Wu et Q. Wang. **1995**. "The hydrogen storage properties and the mechanism of the hydriding process of some multi-component magnesium-base hydrogen storage alloys". International Journal of Hydrogen Energy. Vol. **20**(2): p. 141-150.
- [III.64] Khrussanova, M., J.L. Bobet, M. Terzieva, B. Chevalier, D. Radev, P. Peshev et B. Darriet. **2000**. "Hydrogen storage characteristics of magnesium mechanically alloyed with YNi_{5-x}Al_x (x=0, 1 and 3) intermetallics". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **307**: p. 283-289.
- [III.65] Nakhil, M., J.L. Bobet, B. Chevalier et B. Darriet. **2001**. "Hydrogen sorption properties of composites mixtures Mg plus YNi submitted to mechanical grinding". Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Ismanam-2000. Vol. **360-3**: p. 637-642.
- [III.66] Terashita, N., K. Kobayashi, T. Sasai et E. Akiba. **2001**. "Structural and hydriding properties of (Mg_{1-x}Ca_x)Ni₂ laves phase alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **327**: p. 275-280.
- [III.67] Friedlmeier, G., M. Arakawa, T. Hirai et E. Akiba. **1999**. "Preparation and structural, thermal and hydriding characteristics of melt-spun Mg-Ni alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **292**(1-2): p. 107-117.
- [III.68] Yuan, H.T., E.D. Yang, H.B. Yang, B. Liu, L.B. Wang, R. Cao et Y.S. Zhang. **1999**. "Characteristics of Mg_{2-x}Ti_xNi_{1-y}Cy-H₂ (0<x<2, 0<y<1) alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **291**: p. 244-247.
- [III.69] Biris, A., D. Lupu, E. Indrea et R.V. Bucur. *Effects of Aluminum Additions on the Hydrogenation of Mg₂Ni*. dans *Proc. Third Int. Congress on Hydrogen and Materials*. **1982**. Paris.
- [III.70] Hirata, T., T. Matsumoto, M. Amano et Y. Sasaki. **1983**. "Dehydriding reaction kinetics in the improved intermetallic Mg₂Ni-H system". Journal of the Less-Common Metals. Vol. **89**: p. 85-91.
- [III.71] Tsushio, Y. et E. Akiba. **1998**. "Hydrogen desorption properties of the quaternary alloy system Mg_{2-x}M_{1x}Ni_{1-y}M_{2y}". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **267**: p. 246-251.

- [III.72] Liang, G., J. Huot, S. Boily, A.V. Neste et R. Schulz. **1999**. "Hydrogen storage properties of nanocrystalline Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni made by mechanical alloying". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **282**: p. 286-290.
- [III.73] Yuan, H.t., R. Cao, L.B. Wang, Y.J. Wang, X.P. Gao, H.B. Yang, M.Z. Li et S.F. Wang. **2001**. "Characteristic of a new Mg-Ni hydrogen storage system: Mg_{2-x}Ni_{1-y}Ti_xMn_y (0 < x < 1, 0 < y < 1) alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **322**(1-2): p. 246-248.
- [III.74] Boulet, J.M. et N. Gerard. **1983**. "The mechanism and kinetics of hydride formation in Mg-10wt.%Ni and CeMg₁₂". Journal of the Less-Common Metals. Vol. **89**: p. 151-161.
- [III.75] Akiba, E., K. Nomura, S. Ono et Y. Mizuno. **1982**. "Pressure-composition isotherms of Mg-Ni-H₂ alloys". Journal of the Less-Common Metals. Vol. **83**: p. L43-L46.
- [III.76] Pezat, M., B. Darriet et P. Hagenmuller. **1980**. "A comparative study of magnesium rich rare-earth-based alloys for hydrogen storage". Journal of the Less-Common Metals. Vol. **74**: p. 427-434.
- [III.77] Khrussanova, M. et P. Peshev. **1987**. "Calcium- and Nickel-Substituted Lanthanum-Magnesium Alloys for Hydrogen Storage". J. of Less-Common Metals. Vol. **131**: p. 379-383.
- [III.78] Khrussanova, M., B. Darriet et P. Hagenmuller. **1982**. "Le stockage de l'hydrogène par les alliages La₂Mg₁₇ et La₂Mg₁₆Ni". Journal of the Less-Common Metals. Vol. **86**: p. 153-160.
- [III.79] Woo, J.H. et K.S. Lee. **1999**. "Electrode characteristics of nanostructured Mg₂Ni-type alloys prepared by mechanical alloying". Journal of the Electrochemical Society. Vol. **146**(3): p. 819-823.
- [III.80] Friedlmeier, G. et M. Groll, *Charakterisierung von Hochtemperatur-Metallhydriden auf Magnesium-Basis*, dans *Journal of Alloys and Compounds*. **1997**, University Stuttgart: IKE. p. 1-208.
- [III.81] Post, M.L., J.J. Murray et J.B. Taylor. **1984**. "Metal hydride studies at the National Research Council of Canada". International Journal of Hydrogen Energy. Vol. **9**(1/2): p. 137-145.
- [III.82] Reilly, J.J. et R.H. Wiswall. **1968**. "The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄". Inorganic chemistry. Vol. **7**(11): p. 2254-2256.

- [III.83] Lutz, H.M. et O.D. Pous. *Determination of the Hydrogen Absorption Characteristics of Metallic Materials by Thermogravimetric Methods*. dans *Proc. Second International Congress on Hydrogen in Metals*. **1977**. Paris.
- [III.84] Liang, G., S. Boily, J. Huot, A.V. Neste et R. schulz. **1998**. "Hydrogen storage properties of nanocrystalline $Mg_2Ni_xCu_{1-x}$ synthesized by mechanical alloying". *Materials science forum*. Vol. **269-272**: p. 1049-1054.
- [III.85] Tessier, P., H. Enoki, M. Bououdina et E. Akiba. **1998**. "Ball-milling of Mg_2Ni under hydrogen". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **268**(1-2): p. 285-289.
- [III.86] Song, M.Y. et H.R. Park. **1998**. "Pressure-composition isotherms in the Mg_2Ni-H_2 system". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **270**: p. 164-167.
- [III.87] Abdellaoui, M., D. Cracco et A. Percheron-Guegan. **1999**. "Structural investigation and solid-II, reaction of Mg_2Ni rich nanocomposite materials elaborated by mechanical alloying". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **295**: p. 501-507.
- [III.88] Dehouche, Z., R. Djaozandry, J. Goyette et T. Bose. **1999**. "Thermal cyclic charge and discharge stability of nanocrystalline Mg_2Ni alloy". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **288**(1-2): p. 312-318.
- [III.89] Bouaricha, S., J.P. Dodelet, D. Guay, J. Huot, S. Boily et R. Schulz. **2000**. "Effect of carbon-containing compounds on the hydriding behavior of nanocrystalline Mg_2Ni ". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **307**: p. 226-233.
- [III.90] Liang, G., S. Boily, J. Huot, A. Van Neste et R. Schulz. **1998**. "Mechanical alloying and hydrogen absorption properties of the Mg-Ni system". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **267**(1-2): p. 302-306.
- [III.91] Sun, D., H. Henoki, F. Gintl et E. Akiba. **1999**. "New approach for synthesizing Mg-based alloys". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **285 1-2**: p. 279-283.
- [III.92] Aizawa, T., T. Kuji et H. Nakano. **1999**. "Synthesis of Mg_2Ni alloy by bulk mechanical alloying". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **291**: p. 248-253.
- [III.93] Goo, N.H., J.H. Woo et K.S. Lee. **1999**. "Mechanism of rapid degradation of nanostructured Mg_2Ni hydrogen storage alloy electrode synthesized by mechanical alloying and the effect of mechanically coating with nickel". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **288**(1-2): p. 286-293.
- [III.94] Li, L., T. Akiyama et J.I. Yagi. **2001**. "Activity and capacity of hydrogen storage alloy Mg_2NiH_4 produced by hydriding combustion synthesis". *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **316**: p. 118-123.

- [III.95] Orimo, S. et H. Fujii. **2001**. "Materials science of Mg-Ni-based new hydrides". Applied Physics a-Materials Science & Processing. Vol. **72**(2): p. 167-186.
- [III.96] Guthrie, S.E. et G.J. Thomas. dans *Hydrogen in Semiconductors and Metals*. **1998**: Materials Research Society Symp. Proc.
- [III.97] Chen, J., T. Sakai, N. Kitamura, H. Tanaka, H.T. Takeshita, N. Kuriyama, D. Harimoto, H. Nagai et Y. Fukai. **2000**. "A high pressure observation of the Mg₂NiH₄-H system". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **307**: p. L1-L5.
- [III.98] Dehouche, Z., J. Goyette, T.K. Bose, S. Boily, J. Huot et R. Schulz. **1998**. "Cyclic Charge and Discharge Stability of Nanocrystalline Mg₂Ni Alloy". Hydrogen Energy Progress XII. Vol. **2**: p. 1055-1063.
- [III.99] Lupu, D., A. Biris, E. Indrea, N. aldea, R.V. Bucur et M. Morariu. **1983**. "Hydrogen absorption in Mg-Ni-Fe alloys". International Journal of Hydrogen Energy. Vol. **8**(10): p. 797-799.
- [III.100] Calka, A. et J.I. Nikolov. **1994**. "Low temperature synthesis of Al-AlN composites from a nanostructure made by controlled magneto-ball milling of Al in ammonia". Journal of Applied Physics. Vol. **75**(10): p. 4953.
- [III.101] Yang, H., H. Yan, Z. Zhou, G. Wang et Y. Zhang. **2000**. "Characteristics of Mg₂Ni_{0.75}Co_{0.25} alloy after surface treatment". J. ALloys Comp. Vol. **305**: p. 282-289.
- [III.102] Darnaudery, J.P., B. Darriet et M. Pezat. **1983**. "The Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25} alloys (M = 3d element): their application to hydrogen storage". International Journal of Hydrogen Energy. Vol. **8**(9): p. 705-708.
- [III.103] Selvam, P., B. Viswanathan, C.S. Swamy et V. Srinivasan. **1988**. "Studies on the thermal characteristics of hydrides of Mg, Mg₂Ni, Mg₂Cu and Mg₂Ni_{1-x}M_x (M = Fe, Co, Cu or Zn; 0<x<1) alloys". International Journal of Hydrogen Energy. Vol. **13**(2): p. 87-94.
- [III.104] Yuan, H., H. Yang, Z. Zhou, D. Song et Y. Zhang. **1997**. "Pressure-composition isotherms of the Mg₂Ni_{0.75}Fe_{0.25}-Mg system synthesized by replacement-diffusion method". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **260**: p. 256-259.
- [III.105] Yang, H.B., H.T. Yuan, J.T. Ji, H. Sun, Z.X. Zhou et Y.S. Zhang. **2002**. "Characteristics of Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25} (M=Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) alloys after surface treatment". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **330**: p. 640-644.
- [III.106] Terashita, N., M. Takahashi, K. Kobayashi, T. Sasai et E. Akiba. **1999**. "Synthesis and hydriding/dehydriding properties of amorphous Mg₂Ni_{1.9}M_{0.1}

- alloys mechanically alloyed from Mg₂Ni_{0.9}M_{0.1} (M=none, Ni, Ca, La, Y, Al, Si, Cu, Mn) and Ni powder". J. Alloys Comp. Vol. **293-295**: p. 541-545.
- [III.107] Lupu, D., A. Biris et E. Indrea. **1982**. "Hydrogen absorption in beryllium substituted Mg₂Ni". Int. J. Hydrogen Energy. Vol. **7**(10): p. 783-785.
- [III.108] Darnaudery, J.P., M. Pezat et B. Darriet. **1983**. "Influence de la substitution du cuivre au nickel dans Mg₂Ni sur le stockage de l'hydrogene". Journal of the Less-Common Metals. Vol. **92**: p. 199-205.
- [III.109] Orimo, S., H. Fujii et K. Ikeda. **1997**. "Notable hydriding properties of a nonostructured composite material of the Mg₂Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding". Acta Mater. Vol. **45**(1): p. 331-341.
- [III.110] Takahashi, Y., H. Yukawa et M. Morinaga. **1996**. "Alloying effects on the electronic structure of Mg₂Ni intermetallic hydride". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **242**: p. 98-107.
- [III.111] Hong, T.W., S.K. Kim et Y.J. Kim. **2000**. "Dehydrogenation properties of nano-/amorphous Mg₂NiH_x by hydrogen induced mechanical alloying". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **312**(1-2): p. 60-67.
- [III.112] Iwakura, C., S. Nohara, S.G. Zhang et H. Inoue. **1999**. "Hydriding and dehydriding characteristics of an amorphous Mg₂Ni-Ni composite". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **285**: p. 246-249.
- [III.113] Liang, G., J. Huot, S. Boily, A. Van Neste et R. Schulz. **2000**. "Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi₅ and MgH₂-LaNi₅ composites". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **297**(1-2): p. 261-265.
- [III.114] Yang, Q.M., Y.Q. Lei, C.P. Chen, J. Wu et Q.D. Wang. **1994**. "The thermal stability of amorphous hydride Mg₅₀Ni₅₀H₅₄ and Mg₃₀Ni₇₀H₄₅". Z. Phys. Chem. Vol. **183**: p. 141-147.
- [III.115] Buchner, H., O. Bernauer et W. Strauss. **1978**. "Development of High TemperatureHydrides for Vehicular Applications". Hydrides for energy storage. Vol. **3**: p. 1677-1688.
- [III.116] Douglass, D.L. **1978**. "The Storage and Release of Hydrogen from Magnesium Alloy Hydrides for Vehicular Applications". Hydrides for Energy Storage. Vol.: p. 151-183.
- [III.117] Yang, J., M. Ciureanu et R. Roberge. **1999**. "Preparation and hydrogen storage properties of Mg_{1-x}Ni_x (x=0-45 wt.%) composites". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **287**: p. 251-255.

- [III.118] Tanaka, K., Y. Kanda, M. Furuhashi, K. Saito, K. Kuroda et H. Saka. **1999**. "Improvement of hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Ni-RE alloys by nanocrystallisation". J. Alloys Comp. Vol. **293-295**: p. 521-525.
- [III.119] Zhang, S.G., K. Yorimitsu, S. Nohara, T. Morikawa, H. Inoue et C. Iwakura. **1998**. "Surface analysis of an amorphous MgNi alloy prepared by mechanical alloying for use in nickel metal hydride batteries". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **270**(1-2): p. 123-126.
- [III.120] Reilly, J.J. et R.H. Wiswall, *Hydrogen Storage and Purification Systems III*. **1976**, Brookhaven National Lab.
- [III.121] Nohara, S., H. Inoue, Y. Fukumoto et C. Iwakura. **1997**. "Effect of surface modification of an MgNi alloy with graphite by ball-milling on the rate of hydrogen absorption". J. Alloys Comp. Vol. **252**: p. L16-L17.
- [III.122] Funaki, K., S. Orimo, H. Fujii et H. Sumida. **1998**. "Structural and hydriding properties of amorphous MgNi with interstitially dissolved carbon". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **270**(1-2): p. 160-163.
- [III.123] Zhang, S.G., Y. Hara, S. Suda, T. Morikawa, H. Inoue et C. Iwakura. **2001**. "Physicochemical and electrochemical hydriding-dehydriding characteristics of amorphous MgNi_x (x=1.0, 1.5, 2.0) alloys prepared by mechanical alloying". Journal of Solid State Electrochemistry. Vol. **5**(1): p. 23-28.
- [III.124] Yao, H.B., Y. Li, A.T.S. Wee, J.W. Chai et J.S. Pan. **2001**. "The alloying effect of Ni on the corrosion behavior of melt-spun Mg-Ni ribbons". Electrochimica Acta. Vol. **46**: p. 2649-2657.
- [III.125] Iwakura, C., H. Inoue, S.G. Zhang et S. Nohara. **1999**. "A new electrode material for nickel-metal hydride batteries: MgNi-graphite composites prepared by ball-milling". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **295**: p. 653-657.
- [III.126] Iwakura, C., H. Inoue, S.G. Zhang, S. Nohara, K. Yorimitsu, N. Kuramoto et T. Morikawa. **1999**. "Raman and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigations on a New Electrode Material for Nickel-Metal Hydride Batteries : MgNi-Graphite Composites Prepared by Ballmilling". Journal of The Electrochemical Society. Vol. **146** (5): p. 1659-1663.
- [III.127] Reilly, J.J., R.H. Wiswall et C.H. Waide, *Motor Vehicle Storage of Hydrogen using Metal Hydrides*. **1974**, U.S. Energy Research and Development Admin. p. 1-84.
- [III.128] Holtz, R.L. et M.A. Imam. **1999**. "Hydrogen storage characteristics of ball-milled magnesium-nickel and magnesium-iron alloys". Mater. Sc. Vol. **34**: p. 2655-2663.

- [III.129] Tsushio, Y., H. Enoki et E. Akiba. **1998**. "Hydrogenation properties of MgNi(0.86)M1(0.03) (M1 = Cr, Fe, Co, Mn) alloys". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **281**(2): p. 301-305.
- [III.130] Aono, K., S. Orimo et H. Fujii. **2000**. "Structural and hydriding properties of MgYNi₄: A new intermetallic compound with C15b-type Laves phase structure". Journal of Alloys and Compounds. Vol. **309**(1-2): p. L1-L4.

Chapitre III : Procédure expérimentale

I. Synthèse des matériaux

I.1. Matériaux de départ

Nous avons utilisé pour la synthèse des alliages de type Mg-Ni, des poudres de nickel (99.9%, 100 mesh, Alfa Aesar) et des copeaux de magnésium (99.9 %) fournis par Hydro-Québec et issus de l'usinage sous argon de lingots de Mg. Pour la synthèse des alliages ternaires Mg-Ni-Ti, nous avons utilisé de la poudre de titane 325 mesh ayant une pureté de 99.9 % (Alfa Aesar). Dans certains cas, du graphite (325 mesh, 99.9%, Cerac) a été additionné au mélange Mg-Ni. Les poudres sont stockées et manipulées en boîte à gant sous argon.

I.2. Protocole de broyage

Les capsules de broyage (volume de 55 ml) sont constituées de trois parties : le corps comme le couvercle sont en acier inoxydable, alors que le collier de serrage est en laiton dont l'étanchéité est assurée par un joint torique en Viton qui s'encastre dans le couvercle (voir figure III-1). Les poudres et les billes en acier inoxydable sont introduites dans ces capsules étanches en boîte à gant sous argon. Les capsules de broyage ainsi saturées en Ar sont fermées puis sont sorties de la boîte à gant pour être placées dans les broyeurs. Sauf avis contraire, les broyages ont été réalisés avec 2.3 g de poudre pour 23 g de billes (une bille de 9/16'' + 2 billes de 7/16'') soit un rapport massique bille / poudre de 10:1

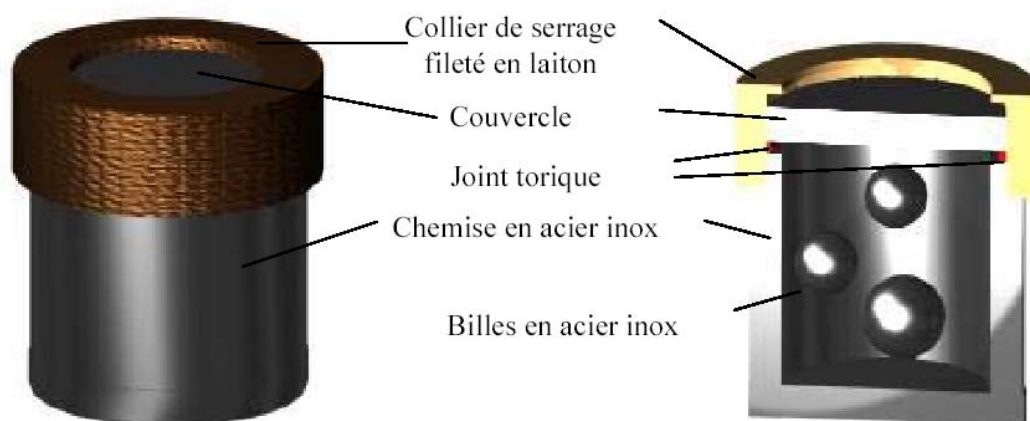


Figure III-1 : capsule de broyage étanche utilisée à l'I.N.R.S

La majorité des synthèses ont été réalisées à l'aide d'un broyeur de type vibratoire (Spex 8000). Quelques synthèses ont également été effectuées avec un broyeur planétaire (Fritsch P7) et un attriteur (Simoloyer CM08). Ces appareillages et leur mode de fonctionnement ont été décrits dans le chapitre 2 (voir paragraphe III-4.1)

II. Caractérisations électrochimiques

II.1. Cellule électrochimique

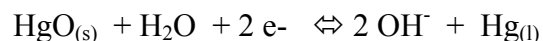
Notre cellule de mesure électrochimique est représentée sur la figure III-2. La cellule est constituée de trois parties en polymère transparent (PMMA), surmontée par un tube rodé en verre dans lequel est introduit l'électrode de référence. Le collecteur de courant de l'électrode de travail, en nickel, est pris en sandwich entre les deux parties basses de la cellule en PMMA. Quant à l'électrode auxiliaire, en nickel torsadé, elle est introduite dans le tube en verre par un orifice qui sert également au remplissage de la cellule par l'électrolyte.

L'avantage de cette cellule est que la poudre de matière active ne demande aucune mise en forme particulière. La matière active (100 mg) est mélangée au mortier avec 700 mg de graphite MCMB 25-28 (Mesoporous Carbon MicroBeads : pour disperser la poudre et augmenter ainsi la percolation) et 20 mg de noir de carbone (pour assurer une meilleure conductivité), le mélange est placé au fond de la cellule.

Finalement, deux séparateurs en polyamide non tissé (Freudenberg, référence FS 2119, pouvoir d'absorption $\geq 200\text{g/m}^2$ dans KOH 30%) sont déposés à la surface de cette électrode et un bouchon percé en PMMA est ajouté afin d'exercer une pression homogène sur la poudre par l'emboîtement et le vissage de la partie 3 dans la partie 2. L'électrode de travail doit avoir un volume suffisant pour rendre la compression par la cellule homogène et reproductible.

L'électrolyte, de l'hydroxyde de potassium concentrée 6N, est introduit par le tube rodé. La cellule est ensuite placée sous un vide primaire pendant quelques minutes afin de dégazer la poudre et d'assurer ainsi une parfaite imprégnation de la poudre et du séparateur par l'électrolyte.

L'électrode de référence est introduite en dernier avant la mise sous courant. C'est une électrode Hg/HgO (modèle XR440 de Radiometer). Son potentiel d'équilibre dépend de la concentration en ions OH^- selon la réaction :



qui vérifie la relation de Nernst établie comme suit :

$$E \text{ (V vs ENH)} = E^0 - (RT/2F) \ln ([a_{\text{OH}^-}]^2 / a_{\text{H}_2\text{O}}) = 0.099 - (RT/2F) \ln ([a_{\text{OH}^-}]^2 / a_{\text{H}_2\text{O}})$$

soit 0.106 V et 0.021 V à 25°C dans KOH 1 M et KOH 6 M respectivement [1]

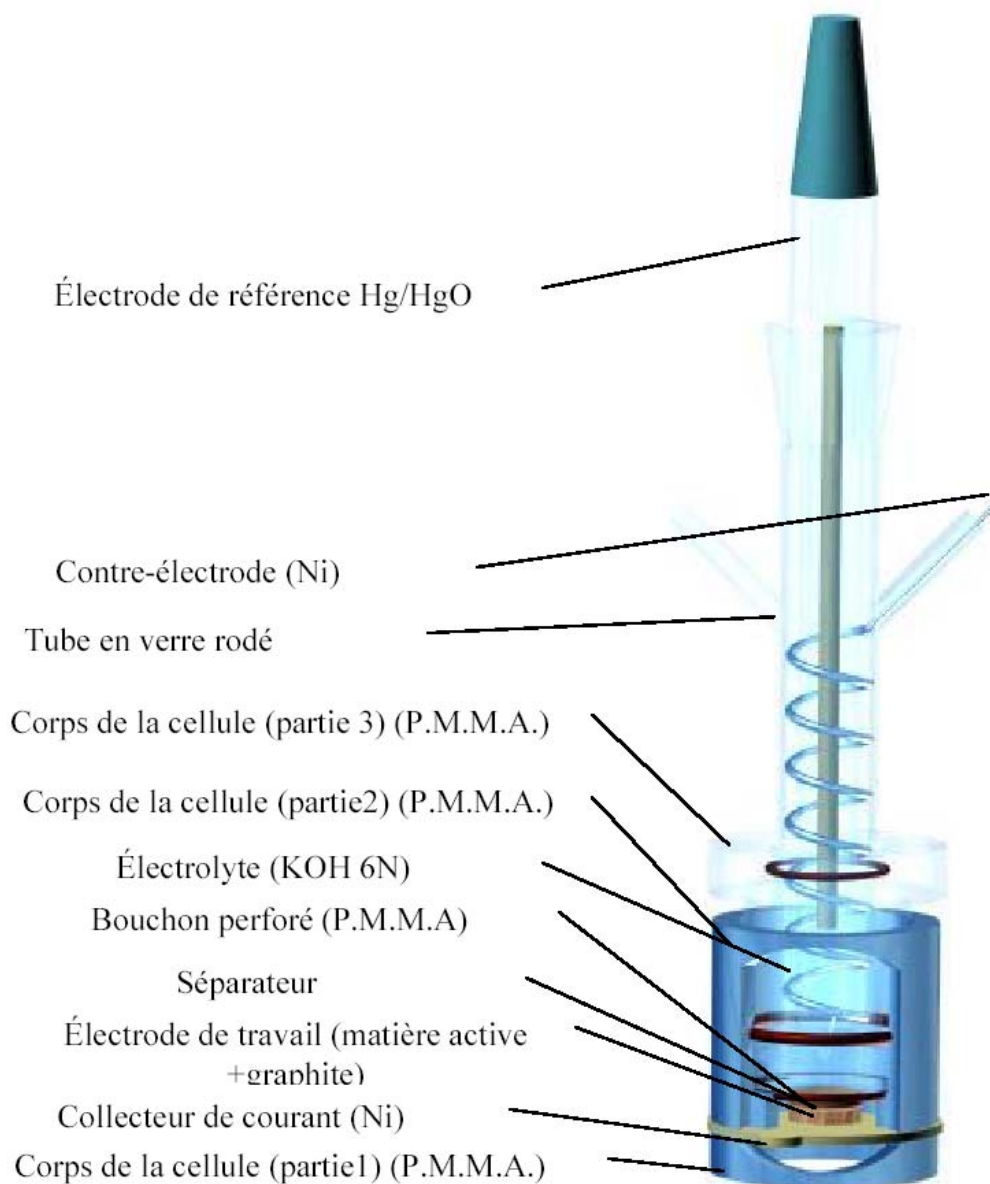


Figure III-2 : schéma éclaté représentant une cellule électrochimique utilisée pour les cycles de charge-décharge.

II.2. Cyclage

La mesure de capacité au fur et à mesure des cycles charge/décharge est classique pour l'étude des batteries. Cette technique consiste à imposer un courant I d'intensité

constante et à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps. L'électrode de travail est ainsi chargée à courant constant durant un temps donné, suivie d'une décharge à courant constant jusqu'à un potentiel donné. Ce cycle de charge/décharge peut être répété plusieurs fois. Dans le cas présent et sauf indication contraire, nous avons appliqué en charge un courant de -200 mA/g de matière active pendant 3 heures et un courant de 20 mA/g jusqu'à -0.4 V vs Hg/HgO en décharge.

La capacité massique de décharge Q_{exp} est déterminée par la relation :

$$Q_{exp} = \frac{I.t}{m} \text{ (en mAh/g)}$$

où I représente le courant de décharge appliqué (en mA), t correspond au temps de décharge (en heures) pour atteindre -0.4V vs Hg/HgO et m est la quantité de matière active (en g) constituant l'électrode de travail.

Les cycles charge/décharges ont été réalisées à l'aide d'un cycleur Arbin Instrument de type BT2000 (Texas, USA) piloté par ordinateur à l'aide du logiciel MITS 97. Trente-deux voies indépendantes peuvent être utilisées en même temps (voir figure III-3).

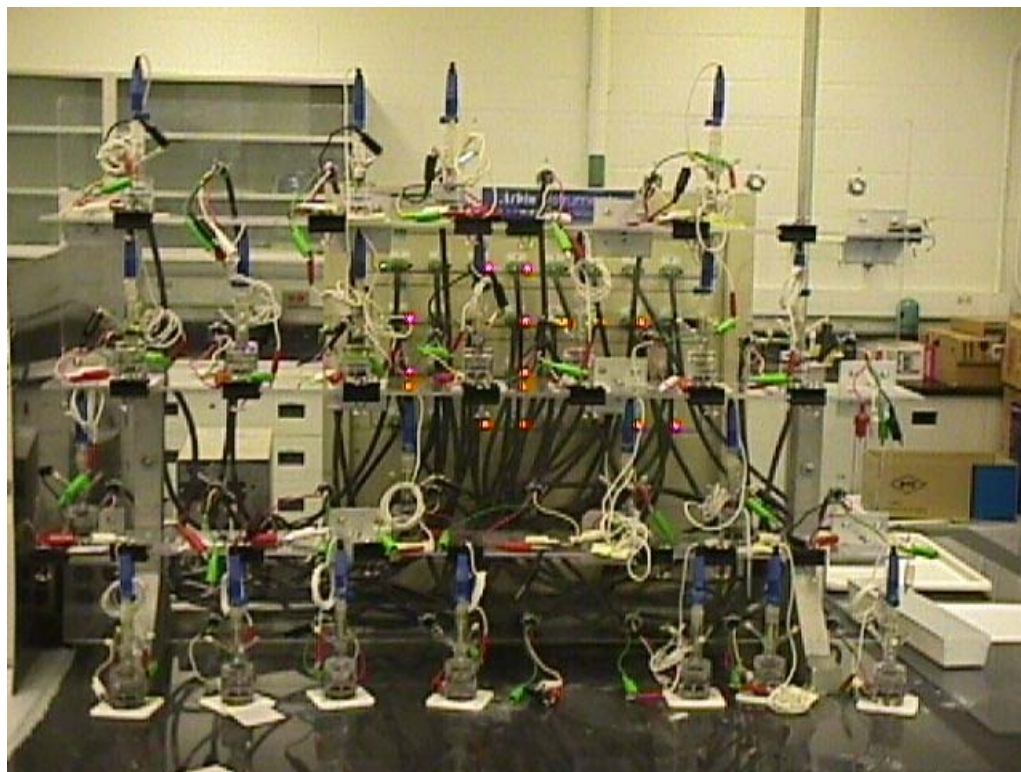


Figure III-3 : cycleur Arbin et son présentoir de cellules électrochimiques

II.3. Autres analyses électrochimiques

Ces mesures ont été faites sur un potentiostat/galvanostat Voltalab 40 en utilisant le même type de cellule à trois électrodes, mais avec une électrode de travail constituée uniquement de matière active (typiquement 1000 mg).

II.3.1. Mesure de coefficient de diffusion de l'hydrogène (D_H) par saut de potentiel

Les électrodes ont été chargées complètement à 200mA/g pendant 3 heures et abandonnées ensuite en circuit ouvert pendant 2 heures jusqu'à stabilisation du potentiel. Un saut de potentiel de +500mV par rapport au potentiel stabilisé de circuit ouvert a été imposé et l'évolution du courant de décharge a été enregistrée au cours du temps.

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau (D_H) a été estimé à la fin de la décharge en utilisant l'équation suivante qui est valable pour des temps suffisamment longs [2]:

$$\text{Log } i = \text{Log} \left(\frac{6FD_H}{da^2} (C_0 - C_s) \right) - \frac{\pi^2 D_H}{2.303a^2} t$$

où C_0 est la concentration initiale d'hydrogène dans les particules (qui est considéré comme uniforme), C_s la concentration d'hydrogène à la surface des particules (qui est considéré comme constante), d est la densité du matériau et a est le rayon moyen des particules.

II.3.2. Densité de courant d'échange I_0

Les densités de courant d'échange ont été déterminées à partir des courbes de micropolarisation linéaire. Les électrodes fraîches ont été complètement chargées et reposées pendant 2 heures en circuit ouvert jusqu'à stabilisation du potentiel. Les courbes de polarisation linéaires ont été effectuées à 1 mV/s à de faibles surtensions (± 50 mV) par rapport au potentiel de circuit ouvert. Les courbes ont été corrigées de la chute ohmique (déterminée à partir des mesures de spectroscopie d'impédance).

La densité du courant d'échange est calculée par l'équation simplifiée de Butler-Volmer qui est valable aux faibles surtensions [3] :

$$I = I_0 \frac{F\eta}{R.T}$$

où η est la surtension et I_0 la densité du courant d'échange.

II.3.3. Isothermes pression-composition (pc-T)

Les isothermes pression-composition (en désorption) ont été établis par voie électrochimique à partir de la mesure du potentiel d'équilibre à différents taux de décharge. Les isothermes ont été obtenus à température ambiante (23°C). Les électrodes fraîches ont été chargées complètement et déchargées à 20mA/g par paliers d'une heure, suivis d'une heure en circuit ouvert jusqu'à stabilisation du potentiel. Ce protocole a été répété jusqu'à la décharge complète de l'électrode. Les pressions d'équilibre d'hydrogène (P_{H_2}) ont été calculées à partir du potentiel de circuit ouvert stabilisé, selon l'équation établie précédemment (voir chapitre II, paragraphe II-1.2).

III. Autres caractérisations

III.1. Diffraction des rayons X

Cette analyse est effectuée systématiquement après chaque broyage afin de connaître la structure des matériaux obtenus.

La configuration du diffractomètre (Bruker AXS D8 Advance) est en θ - 2θ : lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur Si (Li) pivote d'un angle 2θ pour ne détecter que les rayons diffractés par les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Une représentation schématique est portée sur la figure III-4.

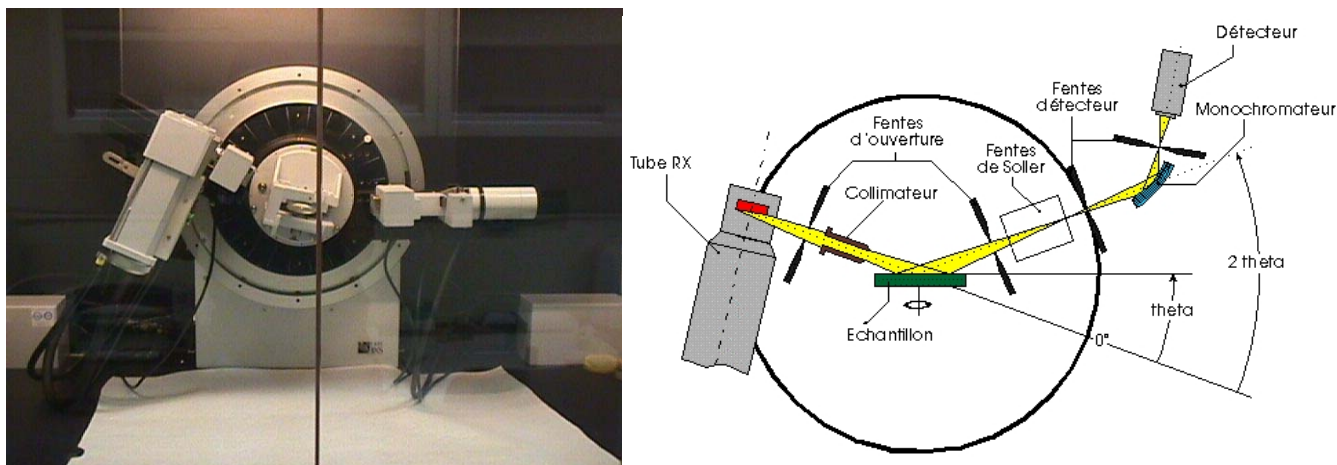


Figure III-4 : diffractomètre RX et son principe de fonctionnement

La source de rayons X utilisée durant toute cette étude est en cuivre. La longueur d'onde de la raie K_{α} du cuivre est de $1,54 \text{ \AA}$. Le pilotage de ce diffractomètre se fait à l'aide du logiciel Diffract^{plus} Basic, le traitement des données, à l'aide du logiciel EVA V4.0 et l'analyse plus précise des courbes par le logiciel Topaz.

III.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

L'analyse morphologique des poudres obtenues par broyage a été effectuée par microscope électronique à balayage (voir figure III-5) de marque JEOL (JSM-6300F). Le canon d'électron utilisé est un canon thermoïonique constitué d'un filament de tungstène. Il est également couplé à un système de spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X de marque OXFORD permettant de connaître la composition chimique (hormis les éléments légers tels que l'oxygène) et la distribution spatiale (à l'échelle micrométrique) des éléments constituant nos alliages. L'analyse chimique est effectuée sur une profondeur de $0.5\text{-}1 \text{ }\mu\text{m}$ et sur une surface de 0.2 cm^2 . Pour chaque analyse, les résultats sont moyennés sur 3 à 4 mesures réalisées à des endroits différents de l'échantillon. La

précision des mesures est de l'ordre de $\pm 10\%$ avec une limite de détection de l'ordre de 1% atomique.



Figure III-5 : microscope électronique à balayage JEOL utilisé à l'INRS-Énergie et matériaux

III.3. Mesure de surfaces spécifiques B.E.T.

Les mesures de surface spécifique par la méthode B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) ont été réalisées par adsorption de N_2 à $75^\circ C$ avec un analyseur multipoint Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption dont la limite de sensibilité correspond à $1m^2/g$.

III.4. Spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS)

L'analyse chimique de la surface de notre poudre (profondeur d'analyse : environ 5 nm, surface d'analyse : 0.2cm^2) s'est faite à l'aide de la spectrométrie de photons X appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

Notre XPS est de type VG ESCA LAB 220 I-XL (voir figure III-6). La source de rayons X utilisée est une anode en aluminium dont l'énergie cinétique de la raie $K\alpha$ est 1486,6 eV. Le traitement des données a été effectué à l'aide du logiciel Casa XPS. Deux types d'analyses ont été réalisées : (i) survol avec une large fenêtre d'énergie de liaison (20-1350 eV) permettant l'identification rapide des différents éléments ; (ii) analyse à haute sensibilité (plusieurs balayages) avec une fenêtre d'énergie étroite (15 à 20 eV) permettant de caractériser l'état chimique des éléments.



Figure III-6 : XPS utilisé à l'INRS-Énergie et matériaux

III.5. Analyse calorimétrique différentielle.

Cette technique appelée également DSC (Differential Scanning Calorimetry) consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin en cuivre dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. Cette méthode calorimétrique permet de détecter les transitions de phases endo- ou exothermiques et d'accéder aux chaleurs de transformation. Dans le cas présent, cette technique a été utilisée pour déterminer les températures de recristallisation de nos matériaux amorphes.

L'appareillage, de marque TA Instruments, a été utilisé à l'IREQ. La rampe de température appliquée est de 20°C/min jusqu'à 500°C.

Bibliographie

- [1] Alcaide, F., E. Brillas et P.L. Cabot. **2002**. "Oxygen reduction on uncatalyzed carbon-PTFE gas diffusion cathode in alkaline medium". Journal of the Electrochemical Society. Vol. **149**(2): p. E64-E70.

- [2] Zheng, G., B.N. Popov et R.E. White. **1995**. "Electrochemical determination of the diffusion coefficient of hydrogen through an LaNi_{4.25}Al_{0.75} electrode in alkaline aqueous solution". J. Electrochem. Soc. Vol. **142**(8).

- [3] Popov, B.N., G. Zheng et R.E. White. **1996**. "Determination of transport and electrochemical kinetic parameters of MH electrodes". J. Appl. Electrochem. Vol. **26**: p. 603-611.

Chapitre IV : Présentation des articles

I. Résumé des articles

Ce résumé présente uniquement les faits saillants de chaque article. Il permet également de suivre le raisonnement qui relie les cinq articles selon une suite logique et pas simplement chronologique. Les résultats expérimentaux seront présentés et discutés en détail dans les articles eux-mêmes.

La contribution des auteurs au travail expérimental présenté dans chaque article est résumée dans le tableau suivant :

<p><u>Article 1</u> <i>"Optimization of the ball-milling parameters for the synthesis of amorphous MgNi alloy used as negative electrode in Ni-MH batteries"</i></p>	<p>- <u>Stéphane Ruggeri</u> : - synthèse des matériaux avec broyeurs vibratoire et planétaire - caractérisations morphologique, structurale et électrochimique des matériaux - <u>H. Alamdari</u> : - synthèse des matériaux avec attriteur</p>
<p><u>Article 2</u> <i>"Influence of carbon on the electrode characteristics of MgNi prepared by mechanical alloying"</i></p>	<p>- <u>Stéphane Ruggeri</u> : - synthèse des matériaux avec broyeur vibratoire - caractérisations morphologique, structurale et électrochimiques des matériaux - mesures B.E.T.</p>
<p><u>Article 3</u> <i>"Mechanically driven crystallization of amorphous MgNi alloy during prolonged milling : applications in Ni-MH batteries"</i></p>	<p>- <u>Stéphane Ruggeri</u> : - synthèse des matériaux avec broyeur vibratoire - mesures DSC - caractérisations morphologique, structurale et électrochimique des matériaux - <u>C. Lenain</u> : - suivi de l'évolution de la température du creuset - synthèse des matériaux à 20 et 100 °C</p>
<p><u>Article 4</u> <i>"Properties of mechanically alloyed Mg-Ni-Ti ternary hydrogen storage alloys for Ni-MH batteries"</i></p>	<p>- <u>Stéphane Ruggeri</u> : - synthèse des matériaux avec broyeur vibratoire - caractérisations morphologique, structurale et électrochimiques des matériaux</p>
<p><u>Article 5</u> <i>"Correlation between charge input and cycle life of MgNi electrode for Ni-MH batteries"</i></p>	<p>- <u>Stéphane Ruggeri</u> : - synthèse des matériaux avec broyeur vibratoire - caractérisations électrochimiques des matériaux</p>

I.1. Optimisation des paramètres de broyage (article 1)

Le premier objectif de la thèse a été une étape clé puisqu'il fallait établir les conditions de broyage permettant d'obtenir un matériau MgNi amorphe, c'est-à-dire un matériau dont la structure lui assurerait une bonne capacité initiale d'hydruration par voie électrochimique. Il y avait également la nécessité de comparer nos résultats avec ceux déjà présentés dans la littérature. Il s'agissait également d'optimiser les conditions de broyage afin de diminuer au maximum la durée du broyage. Le fait d'avoir une durée de broyage la plus courte possible est essentielle pour plusieurs raisons : *(i)* ceci permet de gagner du temps dans la synthèse de nos matériaux; *(ii)* les broyeurs sous soumis à moins de contraintes et brisent donc moins souvent; *(iii)* la contamination de la poudre par érosion du creuset et des billes est limitée; *(iv)* la diminution du temps de broyage permet une minimisation du coût énergétique et de temps d'immobilisation des appareillages, ce qui est essentiel lorsqu'une exploitation commerciale est envisagée.

Dans un premier temps (partie A de l'article 1), nous avons donc testé différents protocoles de broyage en utilisant 3 types de broyeurs : vibratoire (Spex 8000), planétaire (Fritsch P7) et attriteur (Simoloyer CM08). Pour chaque type de broyeur, nous avons fait varier les rapports massiques billes / poudre de 1:1 à 30:1 ainsi que le temps de broyage de 10 h à 120 h. Du graphite a été ajouté à chaque broyage afin de minimiser le collage des poudres sur les parois des capsules de broyage et sur les billes. Toutes les poudres obtenues ont été par la suite analysées par diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer la structure du matériau (cristallin, nanocristallin, amorphe) et testés électrochimiquement par des cycles charge / décharge.

Nos résultats confirment la nécessité d'obtenir une structure amorphe pour avoir un matériau actif électrochimiquement. La meilleure capacité, 340 mAh/g, est obtenue avec les conditions suivantes : broyeur Spex, rapport massique bille / poudre égale à 10, durée de broyage de 10 heures. L'utilisation d'un broyeur de type vibratoire et l'augmentation du rapport massique bille/poudre permet de diminuer la durée du broyage. Ce résultat n'est pas étonnant car ces conditions permettent d'avoir un broyage plus énergétique (voir chapitre II, partie 3 "mécanosynthèse"). Cette étude montre également qu'il est possible d'obtenir un matériau amorphe et électroactif (300 mAh/g) à l'aide de l'attriteur industriel. Nos résultats indiquent par ailleurs que le carbone additionné en début de broyage ainsi qu'une prolongation du broyage ont une influence néfaste sur la capacité d'hydruration du matériau, ce qui n'avait jamais été mentionné auparavant dans la littérature. Afin de savoir si ces effets étaient conjugués ou non, des essais supplémentaires ont donc été effectués en séparant l'effet du carbone de celui du broyage prolongé (parties B et C de l'article).

Ainsi, dans la partie B du 1^{er} article, nous avons étudié l'influence de la durée du broyage sur la structure et la capacité d'hydruration du MgNi (sans addition de carbone et en fixant le rapport massique billes / poudre à 10). Nos résultats montrent que la synthèse de MgNi amorphe s'effectue sur une période de broyage très étroite ($10 \pm 1-2$ heures). Au delà de cette période, un processus de recristallisation a lieu, transformant partiellement MgNi amorphe en MgNi₂ et Mg₂Ni nanocristallins, ce qui diminue notablement les performances du matériau. Ce processus de recristallisation n'avait jamais été mentionné dans la littérature, du moins avec le système Mg-Ni. Son origine n'étant pas clairement

établie, une étude plus approfondie de ce phénomène de recristallisation a été réalisée dans l'article 3.

Dans la partie C de cet article, nous avons étudié l'influence du carbone sur les caractéristiques du matériau amorphe MgNi avec des concentrations de graphite variant de 0 à 3.5 % en poids. Nos résultats montrent que le carbone additionné en début de broyage diminue notablement la capacité de décharge du matériau, bien que le composé MgNi maintienne sa structure amorphe. L'incorporation du C au sein de MgNi à la place de l'hydrogène pourrait participer à cette perte d'activité mais elle ne peut l'expliquer en totalité. Une amorphisation du matériau moins efficace par effet lubrifiant du C pourrait expliquer cette perte d'activité. Cependant, l'analyse XRD ne met pas clairement en évidence cette hypothèse. De fait, une étude plus approfondie afin de mieux comprendre l'effet néfaste du C sur les propriétés d'hydruration du MgNi a été réalisée (voir article 2).

Par ailleurs, face à la dégradation rapide des performances du MgNi au cours du cyclage, nous avons entrepris une étude préliminaire (partie D de l'article 1) en effectuant une substitution partielle du magnésium par le titane dans le but d'améliorer sa résistance à la corrosion et donc d'augmenter sa durée de vie. Ces résultats préliminaires sont particulièrement encourageants puisque l'alliage $Mg_{0.5}Ti_{0.5}Ni$ présente une perte de capacité inférieure à 1 % par cycle contre plus de 10 % par cycle pour le MgNi. Face à ces résultats prometteurs, nous avons entrepris une étude plus approfondie du système Mg-Ni-Ti dans l'article 4.

I.2. Étude de l'influence du carbone sur les propriétés du MgNi (article 2)

Nous avons constaté dans l'article précédent que le graphite utilisé comme additif pour limiter le collage de la poudre durant le broyage provoque une diminution importante de la capacité de 1^{ère} décharge du MgNi amorphe (ex: 350 mAh/g avec 1% en poids de carbone contre 520 mAh/g pour le MgNi sans carbone). Dans cet article 2, nous avons entrepris d'étudier plus précisément l'influence du carbone sur les caractéristiques structurales, morphologiques et électrochimiques des composés MgNiC_x avec x variant de 0 à 0.25 (équivalent à une proportion massique en carbone variant de 0 à 3.5 %).

Tout d'abord, nous avons montré que les alliages formés après 10 heures de broyage présentent tous un amas amorphe en DRX. Ceci indique que la cinétique d'amorphisation n'est pas modifiée par l'addition de carbone. Par ailleurs, aucun pic associé à la formation de carbures n'est observé, ce qui suggère que le carbone est incorporé dans l'alliage MgNi sous forme de solution solide. Nous avons également montré par des mesures B.E.T. et des observations par microscopie électronique à balayage que la taille des particules ne change pas de manière significative suite à l'addition de carbone.

Les caractérisations électrochimiques montrent que la capacité de 1^{ère} décharge décroît exponentiellement avec la teneur en C. Par contre, la durée de vie de l'électrode n'est pas modifiée par l'ajout de carbone. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau semble peu modifié par sa teneur en carbone. À l'opposé, la densité de courant d'échange I_0 varie avec la teneur en carbone, passant de 92 mA.g⁻¹ pour MgNi à 62 mA.g⁻¹ pour MgNi contenant 3,5 % en poids de carbone. Ceci semble indiquer que l'ajout de carbone limite la réaction de transfert de charge à la surface de l'alliage.

L'explication proviendrait du fait que les atomes de carbone, en couvrant partiellement la surface de l'alliage MgNi, bloqueraient par un effet d'écran les sites d'adsorption de l'hydrogène. Il est également possible que l'addition de carbone puisse modifier l'état chimique de surface de l'alliage (état d'oxydation, rapport Mg/Ni), la rendant ainsi moins active pour l'électroadsorption d'hydrogène, mais nos analyses XPS réalisées par la suite (résultats non publiés) ne permettent pas de confirmer hors de tout doute cette hypothèse.

Les isothermes pression-composition obtenus par voie électrochimique indiquent clairement une accentuation de la pente du plateau de pression avec l'addition de carbone. Ceci témoigne d'une modification des propriétés thermodynamiques de MgNi et plus précisément, reflète un élargissement du spectre d'énergie des sites d'hydruration. Cet élargissement peut être dû à l'augmentation du nombre de types de coordination autour des atomes d'hydrogène, la présence des atomes de carbone ajoutant de nouvelles possibilités de coordination. Il en résulterait une diminution du nombre de sites d'hydruration accessibles électrochimiquement et donc une diminution de la capacité de 1^{ère} décharge.

En résumé, l'addition de carbone au sein de l'alliage MgNi diminuerait sa capacité de 1^{ère} décharge par un effet conjugué sur la thermodynamique (modification de l'énergie des sites d'hydruration) et sur la cinétique (limitation du transfert électronique) du processus d'hydruration électrochimique.

I.3. Étude du phénomène de recristallisation du MgNi lors d'un broyage prolongé (article 3).

Nos travaux présentés dans l'article 1 montraient qu'au-delà de 10 heures de broyage, le composé MgNi amorphe se transforme en Mg₂Ni et en MgNi₂ nanocristallins,

ce qui diminue notablement la capacité d'hydruration du matériau. Ce phénomène de recristallisation du MgNi lors d'un broyage prolongé n'ayant jamais été mis en évidence dans la littérature, il nous semblait essentiel d'approfondir cette étude afin d'établir l'origine de cette recristallisation. À cet effet, nous avons étudié dans l'article 3 l'influence de la durée du broyage, de la température du creuset et du mode de broyage (continu ou discontinu) sur les caractéristiques structurale et électrochimique du composé final.

Nous avons tout d'abord montré que la contamination de la poudre par érosion des outils de broyage et par l'atmosphère de broyage est faible (les teneurs en oxygène, azote et fer sont inférieure à 1, 0.1 et 0.6 % en poids, respectivement) et varie peu avec la durée du broyage. Une modification de la composition de la poudre par contamination ne peut donc pas expliquer le phénomène de recristallisation observé. Le processus de recristallisation pourrait être associé à l'augmentation de la température au delà de la température de recristallisation du MgNi au cours du broyage. Cependant, nos résultats montrent que la température du creuset se stabilise à 60°C après une heure de broyage, ce qui est largement inférieur aux températures de cristallisation de Mg₂Ni (324°C) ou MgNi₂ (429°C) mesurées par DSC. Parallèlement, nous avons réalisé des broyages en refroidissant le creuset à 20°C et en le chauffant à 100°C. L'analyse structurale et électrochimique de ces composés montre que l'influence de la température sur le processus de recristallisation est peu marquée. Par contre, le fait de réaliser un broyage entrecoupé de périodes de repos longues (20h), contrairement à un broyage continu ou entrecoupé de périodes de repos courtes (1h), permet de diminuer notablement le processus de recristallisation. Ce résultat est particulièrement surprenant et démontre pour

la première fois que non seulement la durée du broyage mais aussi le mode de broyage a une influence sur la structure finale du composé.

Sur la base de ces résultats, nous émettons l'hypothèse que l'accumulation de défauts à la surface et au sein de matériau suite aux déformations plastiques répétées lors des collisions poudre-billes-paroi conduirait à la recristallisation du matériau. Lors d'un broyage discontinu comportant une période de repos suffisamment longue, la structure se relaxerait limitant ainsi le processus de recristallisation. Il faut cependant noter que les phénomènes de relaxation structurale exigent habituellement des températures élevées (plusieurs centaines de degrés) ou des temps de relaxation très longs (plusieurs années) contrairement au cas présent, ce qui semble témoigner du caractère hautement métastable de nos matériaux. Des études additionnelles seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Par ailleurs, le fait que nous observions ce phénomène de recristallisation du MgNi lors d'un broyage prolongé témoigne du caractère hautement énergétique de nos conditions de broyage.

I.4. Tentatives d'amélioration de la tenue au cyclage de l'électrode MgNi : cas particulier du système ternaire Mg-Ni-Ti (article 4).

Nos travaux précédents ont permis de déterminer avec précision l'influence des paramètres de synthèse (type de broyeur, rapport massique billes/poudre, durée de broyage, mode de broyage, teneur en carbone) sur la morphologie et la structure de l'alliage formé et de corréler ces résultats aux propriétés d'hydruration du matériau. Ainsi, l'optimisation des conditions de broyage nous a conduit à l'obtention d'un matériau MgNi amorphe présentant une capacité de 1^{ère} décharge élevée, soit 522 mAh/g contre 280-320 mAh/g pour les matériaux AB₅ commercialisés. Cependant, la perte d'activité du

MgNi au cours des cycles de charge / décharge est très élevée, soit une diminution de 70% de la capacité de décharge après 20 cycles contre moins de 30 % après 500 cycles pour les AB₅ commerciaux. La perte de capacité est due à la formation d'hydroxyde de magnésium Mg(OH)₂ lorsque le composé MgNi est en contact avec l'électrolyte KOH 6M. Il y a alors consommation de matière active et possiblement, par l'accumulation de Mg(OH)₂ à la surface des particules de MgNi, limitation du transfert de charge et de la diffusion de l'hydrogène

Un effort de recherche considérable a donc été déployé afin d'améliorer la résistance à la corrosion du MgNi en milieu KOH. À cet effet, différentes stratégies ont été abordées :

(i) Modification de l'électrolyte par addition de composés susceptibles de réagir in situ avec le MgNi. Les composés choisis étaient NaF (susceptible de former une couche protectrice de MgF) et Na₂CrO₄ (susceptible de former une couche protectrice de Cr₂O₃). Les résultats obtenus n'ont pas été convaincants et cette voie a été rapidement abandonnée.

(ii) Modification surfacique des particules de MgNi par dépôt d'oxyde de chrome. L'objectif de ce travail était d'augmenter la durée de vie du MgNi en empêchant la formation de Mg(OH)₂ par le dépôt d'une couche protectrice d'oxyde de chrome à la surface des particules de MgNi. Nos travaux préliminaires montraient une stabilisation intermittente de la capacité lors du cyclage. Ces résultats semblaient très prometteurs et de fait, un travail considérable a été réalisé tant au niveau du mode de déposition (chimique ou électrochimique), que des conditions opératoires (température, concentration, durée du dépôt, etc.) afin d'améliorer la stabilité du dépôt. Cependant, nos travaux n'ont pas permis d'obtenir une stabilisation à long terme du dépôt. Ceci peut

s'expliquer par le processus d'expansion / contraction de l'alliage MgNi lors des cycles d'absorption / désorption de l'hydrogène qui doit exercer des contraintes mécaniques importantes sur le dépôt d'oxyde de chrome conduisant au bout du compte à sa rupture.

(iii) Élaboration de matériaux composites MgNi + MO_x par broyage mécanique de courte durée. L'idée dans le cas présent était d'encapsuler le MgNi avec un oxyde métallique résistant à la corrosion en milieu basique. L'étude sur l'optimisation des conditions de broyage pour la préparation de composites a montré qu'il convient d'ajuster la quantité d'élément ajouté, le temps de broyage et le type de broyeur afin de parvenir à une bonne dispersion de l'élément ajouté sans modifier la structure du MgNi. Le protocole qui semble le plus adéquat, suite aux différents essais menés, consiste en un broyage de courte durée (0.5h ou 1h), dans un broyeur vibratoire, avec une quantité modérée (10% en masse) d'élément ajouté, et un rapport massique poudre/billes R=1/20 en utilisant des billes de diamètre moyen (8 mm). Au sujet des performances des différents composites réalisés au cours de ce projet (a-MgNi avec Ti₂RuFeO₂, TiO₂, RuO₂, Y₂O₃), ils sont quasiment tous équivalents. Ils améliorent quelque peu les performances de l'alliage a-MgNi du point de vue de la tenue au cyclage mais ce gain reste insuffisant (au mieux, perte de 60 % après 20 cycles). De plus, nous observons une diminution de la capacité initiale puisque les oxydes additionnés n'absorbent pas l'hydrogène et agissent donc comme un poids mort. Par ailleurs, il a été observé que l'utilisation d'un broyeur Spex plutôt qu'un Fritsch conduit à des matériaux possédant de meilleures performances électrochimiques. Pourtant le Spex, plus énergétique que le Fritsch, peut conduire à l'insertion de l'élément ajouté au MgNi même pour de faibles temps de broyage. Ceci semble donc indiquer que les additions / substitutions sont

sûrement une meilleure voie que les composites pour l'amélioration des performances de l'alliage a-MgNi.

(iv) Addition / substitution partielle du Mg ou Ni par les éléments Ti, Co, Y, Ta, et Cr qui sont reconnus pour leur bonne résistance à la corrosion en milieu basique. Des essais ont également été réalisés avec le bore comme élément d'addition/substitution, avec pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage et donc de limiter sa décrépiation au cours du cyclage. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les alliages ternaires Mg-Ni-Ti et ces travaux ont été publiés dans l'article 4.

Dans ce 4^{ème} article, les alliages $MgNiTi_x$, $Mg_{1-x}Ti_xNi$ et $MgNi_{1-x}Ti_x$ (avec x variant de 0 à 0.5) ont été préparés par broyage mécanique en utilisant le protocole optimisé précédemment pour la synthèse du MgNi amorphe. Ces différents matériaux ont été caractérisés par DRX et testés en cycles charge / décharge. Des analyses DRX, XPS et MEB avant et après cyclage ont également été réalisées sur certains composés. Nos résultats montrent que les capacités de première décharge des alliages Mg-Ni-Ti sont inférieures à la capacité du MgNi. Cependant, une exception est observée avec le composé $MgNi_{0.95}Ti_{0.05}$, qui a une capacité de décharge initiale égale à 575 mAh/g. Un effet de synergie entre les phases MgNi, Ni, NiTi et Mg_2Ni constituant le matériau pourrait expliquer ce résultat. Par ailleurs, les alliages ternaires Mg-Ni-Ti montrent une meilleure tenue au cyclage par rapport aux alliages binaires Mg-Ni ayant le même rapport atomique Mg/Ni. La meilleure durée de vie est observée avec l'électrode $Mg_{0.5}Ti_{0.5}Ni$ qui conserve 75 % de sa capacité initiale après 10 cycles par rapport à 39% pour l'électrode MgNi. De plus, sa cinétique de décharge est améliorée. Selon les analyses XPS, l'amélioration de la durée de vie de l'électrode $Mg_{0.5}Ti_{0.5}Ni$ peut être associée à la formation de TiO_2 qui limiterait la formation de $Mg(OH)_2$. En effet, la courbe de

polarisation de l'électrode $Mg_{0.5}Ti_{0.5}Ni$ montre que les courants de corrosion active et de passivation sont moins élevés, et la zone de passivation est plus étendue que pour l'électrode $MgNi$. On notera cependant que la corrosion de l'électrode $Mg_{0.5}Ti_{0.5}Ni$ reste encore non négligeable, ce qui suggère que l'amélioration de la durée de vie pourrait également être associée à la diminution de la décrépitation de l'électrode lors du cyclage. Des études supplémentaires devront être réalisées pour confirmer cette hypothèse.

I.5. Influence du taux de charge sur le tenue au cyclage de $MgNi$ (article 5)

L'influence du taux de charge de l'électrode $MgNi$ sur son comportement au cyclage a été étudiée en détail dans l'article 5. Nos résultats sont particulièrement intéressants puisque nous observons une stabilisation de la capacité de décharge du $MgNi$ à partir du second cycle lorsque le taux de charge est limité à 233 mAh/g, ce qui correspond à un taux d'hydruration de 0,8 % en poids ($MgNiH_{0.7}$). Pour les taux d'hydruration inférieurs ou égaux à cette valeur seuil, on estime que le niveau de contraintes engendrées dans les particules dues à leur expansion volumique lors de l'absorption d'hydrogène est faible et de fait, il n'y a pas décrépitation continue de l'électrode au cours du cyclage. Ainsi, la couche passivante $Mg(OH)_2$ formée sur les particules de $MgNi$ pendant le premier cycle n'est pas fracturée et elle peut maintenir sa fonction protectrice contre la corrosion. Cette étude démontre clairement que la dégradation de l'électrode $MgNi$ durant les cycles de charge / décharge est directement liée à sa décrépitation et par conséquent, les futurs efforts de recherche pour améliorer la durée de vie des électrodes à base de magnésium devront se focaliser sur une diminution de leur coefficient d'expansion volumique et sur une amélioration de leur résistance à la rupture.

II. Les articles

ARTICLE 1

S. RUGGERI, C. LENAIN, L. ROUÉ, H. ALAMDARI, G. LIANG, J. HUOT, R. SCHULZ

"Optimization of the ball-milling parameters for the synthesis of amorphous MgNi alloy used as negative electrode in Ni-MH batteries".

Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 11, **2001**, 63-70.

ARTICLE 2

S.RUGGERI, L. ROUÉ, G. LIANG, J. HUOT, R. SCHULZ

"Influence of carbon on the electrode characteristics of MgNi prepared by mechanical alloying"

Journal of Alloys and Compounds, 343 (1-2), **2002** , 170-178

ARTICLE 3

S.RUGGERI, C. LENAIN, L. ROUÉ, G. LIANG, J. HUOT, R. SCHULZ

"Mechanically driven crystallization of amorphous MgNi alloy during prolonged milling: applications in Ni-MH batteries",

Journal of Alloys and Compounds, 339 (1-2), **2002**, 195-201.

ARTICLE 4

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",

J. Power Sources, 112 (2), **2002**, 547-556.

ARTICLE 5

S.RUGGERI, L. ROUÉ

"Correlation between charge input and cycle life of MgNi electrode for Ni-MH batteries"

J. Power Sources, **à soumettre**

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 :

DOI : [10.4028/www.scientific.net/JMNM.11.63](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.11.63)

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 :

DOI : [10.1016/S0925-8388\(02\)00207-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00207-4)

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 :

DOI : [10.1016/S0925-8388\(01\)01972-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01972-7)

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 :

DOI : [10.1016/S0378-7753\(02\)00451-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00451-2)

Article 5

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 :

DOI : [10.1016/S0378-7753\(03\)00355-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00355-0)

Conclusion générale

L'objectif premier de cette thèse était d'élaborer des alliages hydrurables à base de magnésium par mécanosynthèse afin d'obtenir des matériaux d'électrode pour batteries Ni-MH moins coûteux et plus performants que ceux disponibles actuellement sur le marché. Nous avons travaillé essentiellement sur le système MgNi.

Un temps de broyage optimum de 10 heures a conduit à l'obtention d'un matériau MgNi amorphe ayant une capacité de 1^{ère} décharge supérieure à 520 mAh/g. Par ailleurs, nous avons constaté que la durée requise pour obtenir un matériau amorphe diminue lorsque le rapport massique bille/poudre augmente et lorsqu'on utilise un broyeur vibratoire plutôt qu'un broyeur planétaire. Nous avons également démontré qu'il était possible de synthétiser en grande quantité du MgNi amorphe en utilisant un attriteur industriel.

En outre, nous avons démontré que le carbone, utilisé initialement comme additif pour limiter le collage de la poudre, avait un effet néfaste sur la capacité de décharge du matériau malgré sa faible proportion (typiquement, 1 % en poids). Une analyse détaillée de l'effet du carbone indique que le carbone n'affecte pas de manière significative la morphologie et le caractère amorphe des poudres, ni la diffusivité de l'hydrogène au sein de l'alliage. En fait, les performances de l'électrode sont amoindries par une limitation de la réaction de transfert de charge à la surface de l'alliage (possiblement par un effet écran du carbone surfacique qui bloquerait partiellement les sites d'adsorption) et par une diminution du nombre de sites d'hydruration accessibles électrochimiquement (due à une modification des propriétés thermodynamiques du matériau suite à l'insertion du carbone en solution solide dans l'alliage). L'utilisation du carbone comme agent anti-collant est donc à proscrire.

Nous avons également remarqué que la capacité de décharge de l'alliage MgNi était affectée lorsque le broyage est prolongé au delà de 10 heures. Cette baisse de capacité est due à la recristallisation de l'alliage MgNi amorphe en Mg₂Ni et MgNi₂ nanocristallins aux capacités d'hydruration inférieures. À noter que nous n'avons pas observé de transition amorphe à cristalline lors d'un broyage en mode discontinu avec une longue période de repos, alors que la cristallisation apparaissait avec de courtes périodes de repos entre les broyages. Ce résultat est particulièrement surprenant et démontre pour la première fois que non seulement la durée du broyage mais aussi le mode de broyage a une influence sur la structure finale du composé. Nous émettons l'hypothèse que le phénomène de recristallisation est dû à l'accumulation de défauts qui déstabiliserait la structure amorphe.

Le défi majeur de cette thèse était d'améliorer la tenue au cyclage de MgNi qui est médiocre (perte de 70 % de sa capacité initiale après 20 cycles). Cette perte de capacité est due à la formation de Mg(OH)₂ à la surface des particules de MgNi lorsque celles-ci sont en contact avec l'électrolyte KOH concentré. Les tentatives pour améliorer la durée de vie de l'électrode MgNi furent variées. La modification de l'électrolyte avec du NaF et Na₂CrO₄ afin de former des couches protectrices n'a pas été convaincante. La modification surfacique par déposition chimique ou électrochimique d'oxydes de chrome apportait une stabilisation intermittente des capacités de décharge, mais l'expansion / contraction volumique conduisait à la rupture du dépôt. L'élaboration de matériaux composites par encapsulation de MgNi avec des oxydes de Ti₂RuFeO₂, TiO₂, RuO₂ et Y₂O₃ apportait des améliorations peu marquées. Enfin, la modification de la composition de l'alliage MgNi par les éléments Co, Y, Ta, Cr et B n'a pas démontré d'amélioration notable. Par contre, la modification du MgNi avec l'élément Ti s'est avérée prometteuse.

Parmi tous les alliages Mg-Ni-Ti testés, le composé $Mg_{0.5}Ti_{0.5}Ni$ offrait le meilleur compromis entre capacité de décharge initiale et tenue au cyclage avec une capacité initiale de 338 mAh/g et une perte de capacité inférieure à 1 % par cycle contre plus de 10 % par cycle pour le MgNi. Sa meilleure tenue au cyclage est due à la formation de dioxyde de titane qui limiterait la formation irréversible d'hydroxyde de magnésium et ralentirait ainsi la corrosion. Elle pourrait également être associée à la diminution de la décrépitation de l'électrode. Des études supplémentaires devront être réalisées pour confirmer cette hypothèse.

Enfin, les études sur l'influence du taux de charge ont montré des résultats très intéressants. Ainsi, lorsque la capacité de charge est inférieure ou égale à 233 mAh/g, nous observons une stabilisation impressionnante de la capacité de décharge de l'électrode MgNi. Nous en concluons que la dégradation de l'électrode lors de cycles de charge / décharge est directement liée à sa décrépitation due à l'expansion volumique de l'alliage lors de l'absorption d'hydrogène.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse sont encourageants. Une amélioration notable de la tenue au cyclage des composés du type MgNi semble possible via une modification adéquate de sa composition. À ce jour, nous n'avons effectué que des substitutions simples. Il s'agira donc de prolonger ce travail en étudiant des composés polysubstitués en escomptant un effet conjugué des éléments de substitution. Nos résultats indiquent également que les futurs efforts de recherche pour améliorer la durée de vie des électrodes à base de magnésium ne devront pas uniquement se focaliser sur une amélioration de leur résistance à la corrosion mais ils devront surtout viser à limiter leur décrépitation via une diminution de leur coefficient d'expansion volumique et/ou une

augmentation de leur résistance à la rupture. À ce titre et d'un point de vue plus fondamental, il s'agira de quantifier l'expansion volumique et la décrépitation de nos matériaux ce qui n'est pas aisé lorsque le matériau est amorphe. Différentes approches devront être évaluées telles que des études in-situ par microscopie AFM-STM et par DRX ou encore l'étude de l'évolution au cours du cyclage de certains paramètres électrochimique reliés à la surface effective de l'électrode (R_{ct} , I_o , D_H/a^2 , etc.). Enfin, il faut noter qu'un point important n'a pas été abordé durant cette thèse, c'est l'amélioration des cinétiques de charge et surtout de décharge de l'alliage MgNi, ce qui est essentiel lorsqu'on envisage des applications hautes puissances tel que le véhicule électrique. Là aussi, la polysubstitution du MgNi devraient apporter des améliorations notables.