



**HAL**  
open science

## Atouts et défis des batteries Nickel-Métal Hydrure Ni-MH

Judith Monnier, Junxian Zhang, Fermin Cuevas, Michel Latroche

► **To cite this version:**

Judith Monnier, Junxian Zhang, Fermin Cuevas, Michel Latroche. Atouts et défis des batteries Nickel-Métal Hydrure Ni-MH. *L'Actualité Chimique*, 2021, Les batteries de demain, 464, pp.44-51. hal-03324914

**HAL Id: hal-03324914**

**<https://hal.science/hal-03324914>**

Submitted on 24 Aug 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **Atouts et défis des batteries Nickel-Métal Hydrure Ni-MH**

## *Advantages and challenges of Nickel-Metal Hydride Ni-MH batteries*

*Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France*

Monnier, Judith, Maître de Conférences, UPEC, [monnier@icmpe.cnrs.fr](mailto:monnier@icmpe.cnrs.fr)

Zhang, Junxian, Ingénieure de Recherche, CNRS, [junxian@icmpe.cnrs.fr](mailto:junxian@icmpe.cnrs.fr)

Cuevas, Fermín, Directeur de Recherche, CNRS, [cuevas@icmpe.cnrs.fr](mailto:cuevas@icmpe.cnrs.fr)

Latroche<sup>\*</sup>, Michel, Directeur de Recherche, CNRS, [michel.latroche@cnrs.fr](mailto:michel.latroche@cnrs.fr)

### **Résumé**

Les batteries alcalines Ni-MH sont faites d'une cathode d'hydroxyde de nickel et d'une anode d'hydrures métallique. La 1<sup>ère</sup> génération d'anodes de type LaNi<sub>5</sub> absorbe 6 hydrogènes par mole mais se corrode en milieu basique. La chimie permet de pallier cette limite en formant des alliages multi-substitués surstœchiométriques donnant des capacités de 300 mAhg<sup>-1</sup> sur des centaines de cycles. Aujourd'hui, de nouveaux alliages sont développés par intercroissances cristallographiques, ils présentent des capacités supérieures de 30% en substituant les terres rares par du Mg, plus léger. Les batteries Ni-MH gardent ainsi leur place dans les applications stationnaires et mobiles grâce à leur fiabilité, leur compacité, leur sécurité et leur faible coût.

---

\* Auteur correspondant

## **Abstract**

The Ni-MH alkaline batteries are made of a nickel hydroxide cathode and a metal hydride anode. The first generation of LaNi<sub>5</sub>-type anodes absorbs 6 hydrogens per mole but corrodes in basic medium. Chemistry allows to overcome this limitation by forming super-stoichiometric multi-substituted alloys giving capacities of 300 mAhg<sup>-1</sup> over hundreds of cycles. Today, new alloys are developed by crystallographic intergrowths, they give capacities 30% higher by substituting rare earths by lighter Mg. Ni-MH batteries thus keep their full place in stationary and mobile applications thanks to their reliability, compactness, safety, and low cost.

## **5-6 mots-clés en français et en anglais.**

Hydrures métalliques ; Structures d'intercroissances ; Hydroxyde de nickel ; Batteries alcalines ; Stockage électrochimique ; Energie

Metallic hydrides; Intergrowth structures; Nickel hydroxide; Alkaline batteries; Electrochemical storage; Energy

## **1 - L'émergence des batteries nickel-métal hydrure.**

Très vite après la découverte des premiers systèmes électrochimiques, la famille des accumulateurs à électrolyte aqueux s'est élargie vers les milieux basiques. Ces derniers permettent de stabiliser des hydroxydes de cuivre ou de nickel pouvant alors être utilisés comme électrodes positives associées à des électrodes négatives à base de fer, cadmium ou zinc. Le marché des systèmes alcalins va prendre son essor avec un brevet, proposé en 1899 par Jungner [1], qui marque l'invention de l'accumulateur nickel-cadmium (Ni-Cd) et la fondation d'une société qui deviendra la SAFT AB. Ces accumulateurs sont constitués d'une électrode positive d'hydroxyde de nickel et d'une négative de cadmium baignant dans une solution de potasse KOH concentrée. Ils sont toujours utilisés aujourd'hui pour certaines applications stationnaires et ferroviaires mais restent limités en termes de densité d'énergie. Les recherches se poursuivent alors pour améliorer la densité énergétique et la durée de vie et, en 1967 à Genève, une électrode négative utilisant un alliage à base de titane et nickel, capable de stocker réversiblement l'hydrogène est utilisée en face de l'électrode positive à base d'hydroxyde de nickel : l'accumulateur nickel-métal-hydrure (Ni-MH) est né. Ce premier hydrure métallique a une courte durée de vie et ne permet pas un usage industriel mais les recherches se poursuivent notamment dans les laboratoires de Philips et au CNRS. En 1970, l'alliage  $\text{LaNi}_5$ , capable de stocker par voie solide-gaz plus de 6 atomes d'hydrogène par unité formulaire (H/u.f.) est découvert puis rapidement testé comme électrode négative [2–4] en milieu alcalin et finalement breveté en 1975 [5–7]. L'alliage binaire est cependant sujet à une corrosion assez rapide et les études vont se multiplier pour identifier les substitutions chimiques permettant de le stabiliser en milieu alcalin. Ces batteries Ni-MH ont l'avantage de conserver l'électrolyte alcalin (KOH) ainsi que l'électrode positive d'hydroxyde de nickel, développés pour les accumulateurs Ni-Cd, tout en permettant un gain important d'énergie volumique passant de  $120 \text{ Wh.L}^{-1}$  pour Ni-Cd à  $240 \text{ Wh.L}^{-1}$  pour Ni-MH (Figure 1).

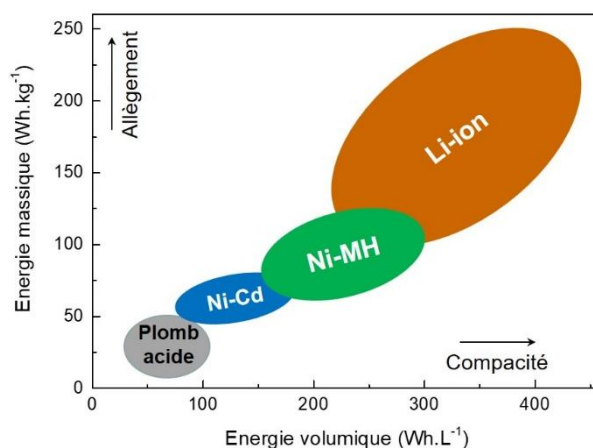


Figure 1 – Densités d'énergie volumiques et massiques des principales familles de batteries à électrolytes aqueux et organiques.

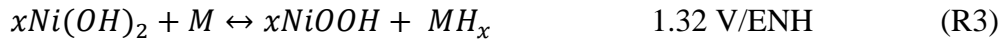
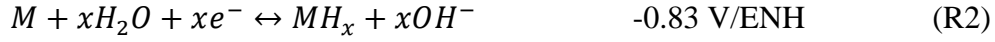
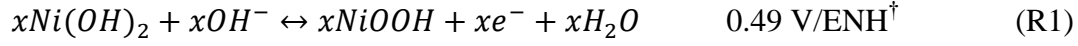
Le remplacement du cadmium, néfaste pour l'environnement, est également un avantage non négligeable. De plus, les réactions électrochimiques d'un accumulateur Ni-MH ne consomment pas d'eau à l'inverse de celles du Ni-Cd, limitant les causes d'assèchement de la batterie. Ceci explique le développement rapide des systèmes Ni-MH sur le marché dès 1989, notamment par des entreprises japonaises comme Yuasa, Panasonic (anciennement Matsushita), Toshiba et Sanyo.

## 2 – Une batterie Ni-MH, comment ça marche ?

Une batterie Ni-MH utilise trois composants actifs : une cathode composée du couple  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ , une anode formée par le couple  $M^0/\text{MH}_x$  où  $M$  est un alliage métallique formant un hydrure dans des conditions de pression et de température proche de l'ambiante et un électrolyte alcalin. Les deux électrodes sont décrites en détails plus loin dans cet article. L'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH présentant une conductivité ionique élevée ( $\sim 0.6 \text{ S.cm}^{-1}$ ) [8] à température ambiante pour une concentration comprise entre 6 et 8 M. Cette solution aqueuse est fortement basique ( $\text{pH} \approx 15$ ).

Deux demi-réactions électrochimiques solide-solide assurent les échanges électroniques et ioniques à la cathode (R1) et à l'anode (R2). Le bilan réactionnel en charge conduit à la transformation du dihydroxyde de nickel en oxy-hydroxyde de nickel à l'électrode positive et

la transformation du composé métallique  $M$  en son hydrure  $MH_x$  à l'électrode négative. Contrairement au système Ni-Cd, l'électrolyte aqueux n'intervient pas dans la réaction, prévenant ainsi les problématiques d'assèchement en eau au cours du cyclage. L'équation complète (R3) conduit à un potentiel aux bornes en circuit ouvert de 1.32 V :



La Figure 2 illustre le bilan des principales réactions ayant lieu au sein des électrodes de l'accumulateur pendant son fonctionnement. Elle montre aussi l'apparition de réactions secondaires en fin de charge (R4) et de décharge (R5). Par construction, la cathode est sous-capacitive par rapport à l'anode ce qui implique que ces réactions secondaires ont toujours lieu à l'électrode positive en dégageant du dioxygène en fin de charge et du dihydrogène en fin de décharge. Ces dégagements de gaz sont à proscrire, d'une part parce qu'ils peuvent entraîner une augmentation de pression dans un accumulateur étanche, d'autre part parce qu'ils conduisent à la formation d'un mélange gazeux  $H_2/O_2$ , potentiellement inflammable. L'anode sur-capacitive pallie cet inconvénient en permettant des réactions de recombinaison des gaz formés. Ainsi, en fin de charge, le dioxygène produit à la positive est recombinaison par réaction avec l'hydrure de la négative selon la réaction R6 :



De même, en fin de décharge, le dihydrogène produit à la positive réagit par réaction solide-gaz avec le métal de la négative pour former l'hydrure selon la réaction R7 :

---

<sup>†</sup> ENH : Electrode Normale à Hydrogène



Grâce à ces recombinaisons, il est possible d'utiliser des accumulateurs étanches en limitant toute évolution gazeuse, montée en pression et fuite d'électrolyte. Toutefois, les accumulateurs restent équipés d'un évent de sécurité auto-obturant afin de prévenir tout gonflement de l'élément.

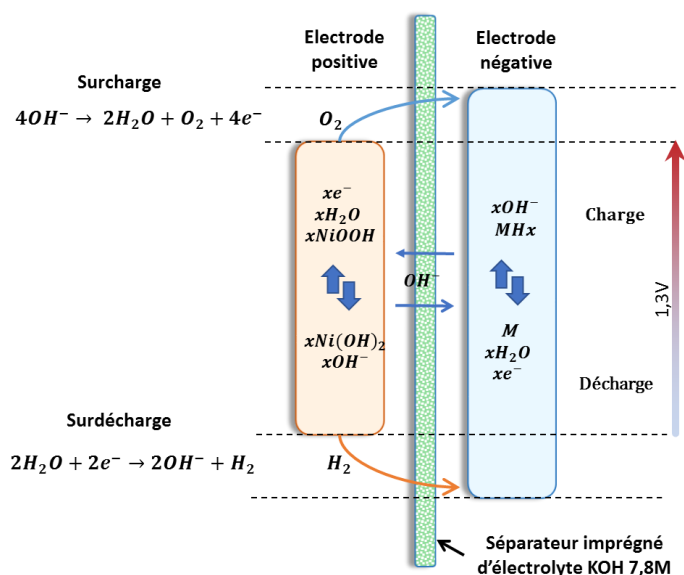
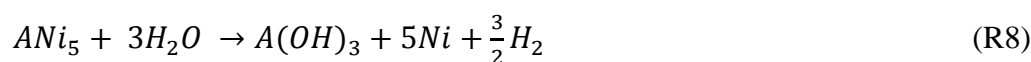


Figure 2 - Schéma réactionnel d'une batterie Ni-MH montrant les réactions principales aux électrodes ainsi que les réactions secondaires apparaissant en fin de charge et de décharge.

A l'électrode négative, se pose la question de la stabilité de l'alliage métallique en milieu basique concentré. Un exemple avéré est celui de la famille  $ANi_5$  (A=lanthanide : La, Ce, Nd, Sm...). Formellement, ce type d'alliage n'est pas thermodynamiquement stable à pH=15 et se décompose en hydroxyde de terre rare, en nickel et en dihydrogène selon la réaction R8:



Ces produits de corrosion sont effectivement observés sur les matériaux d'anodes avec une architecture particulière consistant en la croissance d'aiguilles d'hydroxyde de terres rares poussant sur une couche de nickel se formant en surface de l'alliage. Ce mécanisme de corrosion est complexe. Il suppose le transport des ions  $A^{3+}$  depuis le cœur de l'alliage vers la

surface au travers de la couche de nickel. De fait, la dissolution de la terre rare crée un vide dans la structure cristallographique qui conduit à la formation d'une couche de nickel métallique nanoporeux au sein de laquelle des canaux interconnectés se créent ouvrant ainsi un chemin aux ions de terres rares. Cependant, les diagrammes de Pourbaix montrent que l'ion  $A^{3+}$  ne se forme pas en solution fortement basique mais que d'autres espèces cationiques peuvent bien exister, telles que  $A(OH)_2^+$  ou encore  $A(OH)^{2+}$  [9,10]. Dans ce contexte, le mécanisme peut être décrit par la pénétration de l'anion  $OH^-$  dans les nanocanaux de la couche de nickel pour atteindre l'alliage métallique où il va former le cation  $A(OH)^{2+}$ . Cette consommation d' $OH^-$  va abaisser localement le pH et stabiliser le cation qui va pouvoir à son tour diffuser au travers des nanocanaux de nickel vers la surface où le pH plus élevé va conduire à sa cristallisation en  $A(OH)_3$ . Les  $OH^-$  sont alors adsorbés sur la surface (0001) des aiguilles d'hydroxyde qui se développent dans la direction.

### **3 – Du $LaNi_5$ aux structures d'intercroissance : 50 ans de recherche autour des anodes pour Ni-MH**

#### *3.1 – $LaNi_5$ , un alliage pionnier*

Bien que des composés intermétalliques Ti-Ni aient été les premiers à être envisagés comme matériaux d'anode [11], l'attention des chercheurs s'est vite focalisée sur le composé  $LaNi_5$  et les alliages apparentés en raison de leurs propriétés remarquables en termes de versatilité structurale, d'adaptation des propriétés d'hydrogénation et de résistance à la corrosion en milieu alcalin [12].

L'alliage  $LaNi_5$  appartient à une large famille de composés intermétalliques binaires de composition générale  $AB_5$ . Dans cette formulation,  $A$  est un lanthanide et  $B$  est un métal de transition de fin de série (Ni, Co, Cu...). La majorité de ces composés  $AB_5$  cristallisent dans une structure hexagonale de type  $CaCu_5$  (Figure 3), où les atomes  $A$  (en bleu) occupent des sommets dans le plan basal, tandis que les atomes  $B$  (en vert) occupent des positions



cristallographiques à la fois dans le plan basal et à mi-hauteur entre les plans basaux. La structure cristalline du composé  $\text{LaNi}_5$  est caractérisée par sa grande stabilité face à des modifications chimiques. Ainsi, le lanthane, élément  $A$ , peut être substitué par d'autres terres rares ( $A'$ ) et le nickel, élément  $B$ , par de nombreux métaux de transition (Fe, Co, Cu...) ou par des éléments du bloc  $p$  tels que Al ou Si. Il est également possible, à l'équilibre thermodynamique, de substituer partiellement le lanthane par des haltères d'atomes de nickel pour former des composés sur-stœchiométriques  $\text{LaNi}_{5+\delta}$  jusqu'à  $\delta = 0,4$ . Ces changements n'altèrent pas l'ordre des atomes dans la structure, donnant lieu à des composés substitués isostructuraux  $(A_{1-y}A'_y)(B_{1-z}B'_z)_{5+\delta}$ , dits aussi composés multi-substitués de type  $\text{LaNi}_5$ . Lorsqu'un alliage de ce type insère des atomes d'hydrogène (en rouge Figure 3) à la suite de la dissociation électrolytique de l'eau (R2), ils se placent dans les interstices tétraédriques de la charpente métallique pour former une phase hydrure  $\text{LaNi}_5\text{H}_{x.6}$ .

### *3.2 – La réaction de sorption de l'hydrogène : un palier de pression et de potentiel*

Les propriétés thermodynamiques d'hydrogénation d'un composé intermétallique sont étudiées en mesurant, à une température donnée, la quantité d'hydrogène insérée en fonction de la pression d'hydrogène imposée. Pour les composés de type  $\text{LaNi}_5$ , ces courbes isothermes pression-composition se caractérisent souvent par un seul plateau de pression, qui est la signature d'un équilibre biphasé métal-hydrure. La pression de plateau à température ambiante (T.A.) de  $\text{LaNi}_5$  est supérieure à la pression atmosphérique et en conséquence n'est pas adaptée pour une utilisation comme anode dans des accumulateurs ouverts. Des substitutions chimiques dans les sous-réseaux du Ni permettent de modifier le volume de maille du composé intermétallique et ainsi d'ajuster leurs propriétés d'hydrogénation [13,14]. En particulier, la substitution du Ni (rayon métallique,  $r_{\text{Ni}} = 1.25 \text{ \AA}$ ) par des atomes plus volumineux tels que Mn ( $r_{\text{Mn}} = 1.35 \text{ \AA}$ ) et Al ( $r_{\text{Al}} = 1.43 \text{ \AA}$ ) augmente le volume de maille du composé intermétallique et abaisse la pression de plateau.

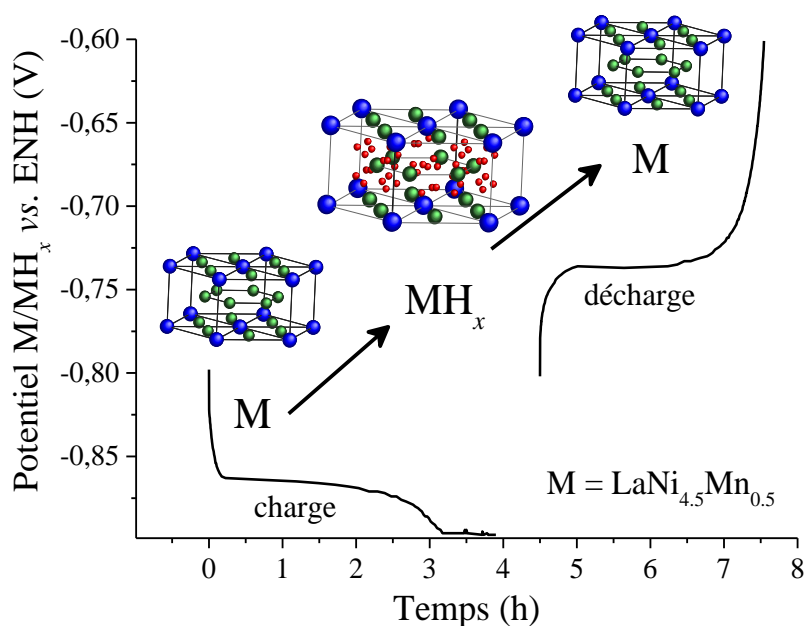


Figure 3 : Courbes de potentiel en fonction du temps lors d'un cycle galvanostatique de charge/décharge d'une électrode négative de formulation  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$  (densité de courant  $110 \text{ mA.g}^{-1}$ ). L'alliage M forme l'hydrure  $\text{MH}_x$  ( $x \sim 6$ ) pendant la charge. L'hydrure restitue l'hydrogène pendant la décharge. Lors du cyclage électrochimique, les atomes d'hydrogène (en rouge) s'insèrent réversiblement dans l'alliage (La en bleu, Ni et Mn en vert) engendrant des variations de volume réversibles dans la charpente métallique de type  $\text{LaNi}_5$ .

A titre d'exemple, la courbe de potentiel en fonction du temps d'une électrode négative de type  $\text{LaNi}_5$  substitué au manganèse ( $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ , pression de plateau = 0,01 MPa à T.A.) pendant un cycle galvanostatique est montrée Figure 3 [15]. Pendant la charge, on observe un plateau de potentiel à -0,86 V vs. ENH. Ce plateau est l'équivalent électrochimique du plateau de pression pour une réaction solide-gaz. Sa présence atteste la transformation de la phase métallique en hydrure. Dans cette expérience, le plateau s'étend sur environ 3 heures pour atteindre une capacité de stockage de  $330 \text{ mAh.g}^{-1}$  à une densité de courant imposée de  $110 \text{ mA.g}^{-1}$ . En décharge, on observe un plateau de potentiel à -0,73 V vs. ENH de la même durée qui traduit la restitution complète de l'hydrogène inséré. La différence entre les potentiels de charge et de décharge est principalement liée à des limitations cinétiques dans le transfert de charge à la surface des électrodes et à la diffusion des atomes de l'hydrogène au sein du matériau de stockage.

### 3.2 – Des compositions chimiques complexes pour des performances optimisées

Au-delà de l'ajustement du potentiel de plateau, l'optimisation des performances des composés dérivés de  $\text{LaNi}_5$  pour les batteries Ni-MH s'est focalisée sur la diminution du coût de l'alliage et l'amélioration de sa durée de vie. De ce fait, en tirant le meilleur parti des effets de substitution, les alliages commerciaux de type  $\text{LaNi}_5$  ont une formulation très complexe. Une composition typique de la matière active constituant ces anodes est  $Mm\text{Ni}_{3,55}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,75}$  où *Mm* est du *mischmétal*, un mélange naturel de plusieurs terres rares. L'utilisation du *mischmétal* obéit à des critères économiques car les procédés de séparation des terres rares, dont les propriétés chimiques sont proches, restent onéreux. Pour ce qui concerne la substitution triple du Ni, l'abaissement de la pression du plateau est atteint par l'incorporation de Mn et d'Al, tandis que le choix du cobalt est guidé par la durée de vie.

Dès les premières études sur les propriétés électrochimiques du composé binaire  $\text{LaNi}_5$ , il a été constaté que la capacité réversible décroît de sa moitié en moins de 100 cycles [16]. La pulvérisation de l'alliage, résultant des fortes contraintes mécaniques générées par la différence de volume entre les phases métal et hydrure, est à l'origine de cette courte durée de vie. La génération de nouvelles surfaces accélère la corrosion de l'alliage dans le milieu alcalin en diminuant la quantité de matière active au bénéfice de la formation d'hydroxydes (R8). La substitution en cobalt s'est avérée une très bonne solution pour faire face aux phénomènes de pulvérisation. Le cobalt entraîne la formation d'une deuxième phase hydrure de concentration intermédiaire comprise entre 3 et 3,5 H/u.f., soit la moitié de la capacité totale. Cet hydrure intermédiaire permet de séparer le processus d'hydrogénation en deux étapes, entraînant chacune des variations de volume plus faibles. Cela diminue les contraintes mécaniques au sein du matériau lors de l'insertion/désinsertion de l'hydrogène et réduit ainsi sa décrépitation.

Les alliages multi-substitués  $Mm(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Co})_5$  présentent le meilleur compromis entre

capacité et durée de vie avec des valeurs proches de  $300 \text{ mAhg}^{-1}$  sur des centaines de cycles. Toutefois, le cobalt reste un élément onéreux (10 mass. % du cobalt représentent 40% du coût du matériau) et sa teneur doit être maîtrisée. L'utilisation de composés surstœchiométriques  $Mm(\text{Ni, Mn, Al, Co, Fe})_{5+\delta}$ , pour lesquels les changements de volume de la maille lors de la transition métal/hydrure sont amoindris, a été proposée [17]. Cette alternative a permis de réduire significativement la teneur en cobalt des alliages multi-substitués.

Une trentaine d'années de recherche (1970-2000) ont été nécessaires pour optimiser la composition des alliages de type  $\text{LaNi}_5$  en tant que matériaux d'électrode négative des batteries Ni-MH. Le composé binaire  $\text{LaNi}_5$ , à la base du concept, est ainsi devenu surstœchiométrique et multi-élémentaire, comportant jusqu'à 8 métaux différents. L'adaptation de la formulation des alliages a permis de trouver les meilleurs compromis en termes de stabilité électrochimique, capacité, durée de vie et coût de l'alliage. Ceci explique le succès commercial de ces batteries depuis les années 1990.

### *3.4 – De nouvelles structures d'intercroissance pour de nouvelles générations de batteries*

En marge de la famille  $AB_5$ , des composés type  $AB$  et  $AB_2$  ont également reçu beaucoup d'attention. Les alliages  $AB$  et  $AB_2$  sont connus pour avoir une capacité d'absorption d'hydrogène élevée mais une durée de vie limitée par la corrosion (Cuevas et al., 2001). Dans les années 2000, une nouvelle génération d'anode est apparue [18,19]. Ces composés, basés sur des structures d'intercroissance de couches  $[AB_5]$  et  $[AB_2]$  le long de l'axe  $c$  (**cf figure en encart**), sont des alliages de type  $(A,\text{Mg})\text{Ni}_3$  ( $AB_3$ ),  $(A,\text{Mg})_2\text{Ni}_7$  ( $A_2B_7$ ) et  $(A,\text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$  ( $A_5B_{19}$ ), ( $A$  : lanthanide). La formule chimique de ce type d'alliages peut s'écrire  $n[AB_5]+m[AB_2]$  ( $A_{n+m}\text{Ni}_{5n+2m}$ ), où  $n$ ,  $m$  représentent le nombre de couches successives  $[AB_5]$  et  $[AB_2]$  dans une unité de bloc d'empilement [20]. Ainsi, les structures des alliages  $A_2B_7$  ou  $A_5B_{19}$ , obtenues par combinaison des couches  $[AB_2]$  et  $[AB_5]$ , offrent une capacité plus élevée que les alliages de type  $AB_5$  ainsi qu'une meilleure durée de vie que les alliages  $AB_2$ . De plus, la possibilité de

substituer partiellement dans la couche  $[AB_2]$  l'élément  $A$  par du  $Mg$ , élément capacitif et très léger, permet la formation d'alliages pseudo-binaires  $(A,Mg)_2B_7$  ou  $(A,Mg)_5B_{19}$ , et conduit à une stabilisation de la structure et une réduction de la masse molaire, augmentant ainsi fortement la capacité des alliages [21–26].

#### 4 – Des développements apportés à la cathode $Ni(OH)_2$ aussi bénéfiques pour le Ni-MH

##### 4.1 – Propriétés structurales des (oxy-)hydroxydes de nickel

Cette électrode découverte au début du XX<sup>ème</sup> siècle est une cathode mise en œuvre dans de nombreux systèmes alcalins (Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-Cd, Ni-MH), elle reste aujourd'hui très utilisée.

L'hydroxyde de nickel  $Ni(OH)_2$  est un composé lamellaire, formé de feuillets  $NiO_2$  entre lesquels viennent s'intercaler les atomes d'hydrogène. Les feuillets sont liés entre eux par des interactions de type Van-der-Waals, de faible force de liaison, facilitant ainsi les variations de l'espace interfeuillets.  $Ni^{II}(OH)_2$  existe sous deux formes polymorphiques,  $\alpha$  et  $\beta$  [27]. La forme  $\beta$ - $Ni(OH)_2$  de type  $Mn(OH)_2$  (brucite) cristallise dans le groupe d'espace rhomboédrique  $P-3m1$ . La forme  $\alpha$ - $Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$  cristallise dans le groupe d'espace  $P-31m$  et diffère de la forme  $\beta$  par la présence de  $x$  molécules d'eau ( $0.4 \leq x \leq 0.7$ ) intercalées entre les couches  $NiO_2$ . En conséquence, l'espace entre les couches (paramètre  $c$ ) augmente significativement pour passer de 4.64 Å à 8.0 Å, induisant une diminution des interactions entre les feuillets et une perte d'orientation entre eux le long de l'axe  $c$ . En théorie,  $\alpha$ - $Ni(OH)_2$  donne une meilleure capacité électrochimique que  $\beta$ - $Ni(OH)_2$  (de l'ordre de 10%) mais en milieu basique, il se convertit spontanément en  $\beta$ . Avec une capacité de 289 mAhg<sup>-1</sup>,  $\beta$ - $Ni(OH)_2$  est donc la forme privilégiée pour les cathodes de batteries alcalines.

L'oxydation du dihydroxyde de nickel conduit à la formation de l'oxyhydroxyde  $\beta$ - $NiO(OH)$ . Ce composé a une structure très proche de  $\beta$ - $Ni(OH)_2$ . Il est composé de feuillets  $NiO_2$ , cristallise dans le même groupe d'espace  $P-3m1$  et adopte une structure de type  $CdI_2$ . Ces

similarités structurales permettent de mettre en jeu un mécanisme d'intercalation-désintercalation topotactique du proton entre les couches NiO<sub>2</sub> induisant peu de changements structuraux, hormis une variation de l'espace interfeuillet. En effet, le paramètre *c* augmente de 4.64 à 4.84 Å au cours de l'oxydation. Toutefois, comme pour Ni(OH)<sub>2</sub>, NiOOH existe sous forme d'un polymorphe  $\gamma$ -NiOOH qui peut apparaître par surcharge électrochimique de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, induisant un degré d'oxydation supérieur du nickel (jusqu'à 3,5) et l'intercalation dans l'espace interfeuillets d'ions alcalins (K<sup>+</sup>) et de molécules d'eau. Comme pour la phase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, cette intercalation d'espèces supplémentaires (qui peuvent être variées : OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>...) se traduit par un écartement des feuillets jusqu'à 7 Å et une décohésion partielle de l'empilement des couches NiO<sub>2</sub>, conduisant à une forme désordonnée de la structure dite « turbostratique ». En décharge, la phase  $\gamma$ -NiOOH va avoir tendance à former préférentiellement la phase réduite  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, dont l'écartement des feuillets est comparable (7 Å). Ce couple  $\gamma$ -NiOOH/ $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> a théoriquement une capacité plus élevée que le couple  $\beta$ -NiOOH/ $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (respectivement 1,5 e<sup>-</sup> échangé pour  $\gamma/\alpha$  contre 1 e<sup>-</sup> pour  $\beta/\beta$ ) mais il induit une décohésion des feuillets et une perte de cristallinité préjudiciable au cyclage du matériau. De plus, la phase  $\alpha$  se transforme spontanément en phase  $\beta$  en milieu alcalin ce qui limite son intérêt comme matériau d'électrode. La coexistence de ces différentes phases  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -NiOOH, et  $\gamma$ -NiOOH rend le système assez complexe à décrire mais il peut être schématiquement expliciter par le diagramme proposé par Bode et al. [28,29] (Figure 4). De ces travaux, il apparaît que le couple fonctionnant à la cathode est composé des espèces  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/ $\beta$ -NiOOH. La forme  $\gamma$ -NiOOH peut apparaître en cas de surcharge et former  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> au cours de la décharge mais l'instabilité de la phase  $\alpha$  en milieu basique conduit alors à la régénération de la phase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

#### 4.2 – Propriétés électrochimiques des (oxy-)hydroxydes de nickel

La comparaison des équations R1 et R4 montre une limitation intrinsèque à la cathode

$\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$  : le potentiel de ce couple électrochimique est légèrement supérieur (de 90 mV) à celui de la fenêtre électrochimique de l'eau (1,23 V). Ainsi, en circuit ouvert, une réaction parasite (R1+R4) peut se mettre en place au niveau de la cathode et entraîner une autodécharge de l'accumulateur. Cette difficulté peut encore être contournée en jouant sur la chimie de la cathode. Ainsi, la substitution d'une petite proportion du nickel contenu dans  $\text{Ni(OH)}_2$  par du cobalt pour former la phase  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$  permet un abaissement du potentiel du matériau, une meilleure conductivité électronique et une augmentation de la surtension nécessaire au dégagement d'oxygène, procurant ainsi une protection contre l'autodécharge. Pour des raisons économiques (Co étant un métal coûteux), le cobalt est souvent ajouté en surface sous la forme d'un *coating* apportant la même protection en limitant le contact direct entre la phase au nickel et l'électrolyte. D'autres métaux peuvent être utilisés comme le zinc, le cadmium, le bismuth ou encore l'ytterbium avec la recherche des mêmes effets protecteurs.

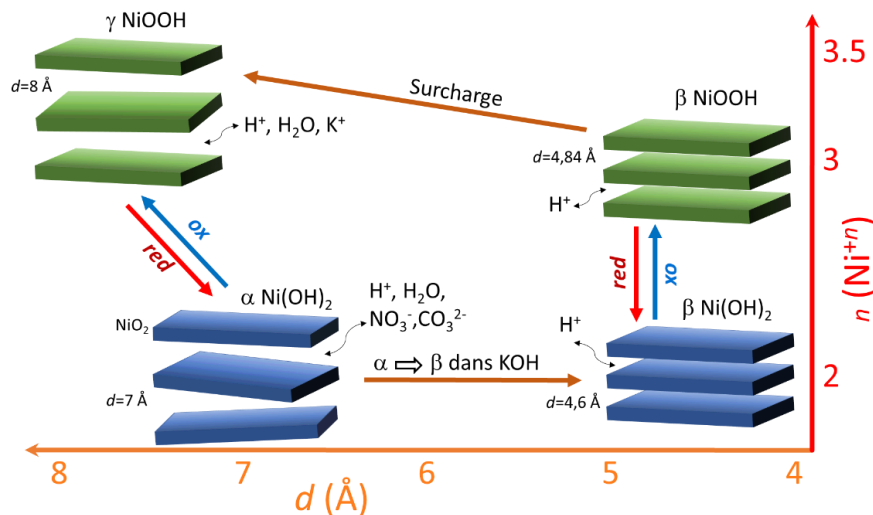


Figure 4 - Schéma réactionnel de Bode [28,29] montrant les relations existant entre les différents polymorphes (β,γ)-NiOOH et (α,β)Ni(OH)<sub>2</sub> en fonction du degré d'oxydation  $n$  du nickel (en ordonnée) et de la distance interfeuillet  $d$  (en abscisse).

Le processus d'effet mémoire est un mécanisme parfois observé dans certains accumulateurs. Il traduit le fait qu'une batterie régulièrement cyclée entre l'état complètement chargé et un état de décharge intermédiaire (sans jamais atteindre l'état complètement déchargé), présente

une perte de capacité correspondant à la différence entre cet état intermédiaire et l'état déchargé. L'accumulateur se comporte alors comme s'il se « souvenait » de cette plage de fonctionnement et qu'il s'y limitait. L'effet est surtout observé dans les batteries Ni-Cd où il a été attribué à des phénomènes de croissance de petits cristaux de cadmium, réduisant ainsi l'interface électrode-électrolyte et augmentant la résistance interne. Ce phénomène a aussi été rapporté dans certains cas pour les batteries Ni-MH bien que dans une moindre mesure [30]. Plusieurs hypothèses ont été avancées comme la cristallisation de l'électrolyte ou encore la formation de phase  $\gamma$ -NiOOH en cas de surcharge. Ce phénomène n'apparaît toutefois qu'en cas de cyclages très réguliers et il peut être contré par une utilisation rationnelle de la batterie en effectuant des cycles complets de charge et de décharge qui permettent de restaurer la capacité. L'utilisation de chargeurs intelligents ou de systèmes électroniques de gestion des batteries (*BMS Battery Management System*) pour les applications industrielles de forte capacité apporte aussi des solutions efficaces pour pallier ce phénomène.

Aujourd'hui, l'électrode positive formée par le couple  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/ $\beta$ -NiOOH a atteint un stade ultime de développement avec des matériaux actifs sphériques et nanostructurés et des technologies d'électrode très optimisées. Les capacités pratiques atteignent des valeurs très proches des valeurs théoriques pour ce type d'électrode positive. Des voies d'amélioration restent encore envisageables avec en particulier la possibilité de stabiliser la forme  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> pour accroître la densité d'énergie.

## **5 – Quels marchés et quel avenir pour les batteries Ni-MH**

Les batteries Ni-MH sont des systèmes électrochimiques sûrs, propres et robustes. Elles sont caractérisées par des performances satisfaisantes, mais encore perfectibles, en énergie massique et en puissance. Comme montré dans le diagramme de la Figure 1, elles bénéficient de densités d'énergie supérieures à celles des batteries Pb-acide et Ni-Cd alcalines, tout en évitant la présence d'éléments lourds et toxiques. Toutefois, l'énergie stockée aujourd'hui



dans ces batteries Ni-MH est surpassée par celle des Li-ion. Ceci est principalement dû au potentiel limité des batteries Ni-MH (1,3 V) par rapport à celui des batteries Li-ion (3-4 V) en raison de la fenêtre électrochimique réduite de l'eau (1,23 V).

L'utilisation d'un électrolyte aqueux dans les batteries Ni-MH fait à la fois leur faiblesse et leur force. Les avantages des systèmes aqueux sont leur sécurité et leur très haute conductivité ionique. Par rapport à la technologie Li-ion, cela rend moins exigeante la mise en forme des électrodes et la qualité des séparateurs, en facilitant la fabrication de cellules robustes à prix réduit et en intégrant des BMS plus simples.

Malgré l'important développement des accumulateurs au lithium à haute énergie spécifique, le marché des accumulateurs alcalins Ni-MH reste porteur dans les applications stationnaires et mobiles nécessitant une forte énergie volumique, une durée de vie élevée, une absence de problèmes intrinsèques de sécurité et un coût maîtrisé. Dans le cadre des applications stationnaires, les batteries Ni-MH sont principalement utilisées pour l'éclairage de sécurité et le stockage de l'électricité associé à des énergies renouvelables intermittentes. L'éclairage de sécurité assure le balisage des voies de secours en absence d'alimentation du réseau électrique, en particulier en cas d'incendie. Il requiert l'utilisation de batteries performantes dans la durée (4–10 ans) et capables d'opérer à des températures élevées (40–55°C) en minimisant le danger d'inflammabilité. Concernant les énergies renouvelables, de nouvelles batteries Ni-MH intégrant une technologie bipolaire ont été récemment déployées par l'entreprise suédoise Nilar pour le stockage et la distribution de l'énergie solaire [31]. Des packs de batteries capables de stocker jusqu'à 30 kWh d'énergie avec une tension de sortie de 125 V ont été assemblés par cette compagnie. Ces packs font partie d'un système intelligent nommé « Energy Hub », chargé d'optimiser le flux d'énergie entre les panneaux solaires, l'unité de stockage d'énergie et le réseau électrique triphasé. Lorsque la tension chute en dessous d'un certain niveau, le stockage d'énergie intervient pour assurer l'équilibrage en

tension du réseau électrique. Des batteries Ni-MH ont également été développées au Japon pour la stabilisation en fréquence du réseau électrique, dont le dérèglement est un enjeu majeur lorsqu'il est significativement alimenté par des énergies intermittentes [32].

Dans le cadre des applications mobiles, les batteries Ni-MH ont trouvé des marchés importants dans le secteur ferroviaire (trains et tramways) et automobile (véhicules hybrides et à hydrogène). Concernant le transport ferroviaire, la compagnie japonaise « Kawasaki Heavy Industries » a développé un système à grande échelle d'alimentation par batteries Ni-MH nommé Gigacell® [32]. Ce système stocke une énergie de 5,4 kW.h grâce à l'association de 2250 cellules électrochimiques. Leur assemblage permet d'accumuler une charge de 150 A.h (module de 75 cellules en parallèle chargeant 2 A.h) pour une tension de sortie de 36 V (30 modules en série). Le système fournit une densité de courant stable au régime 3C avec une bonne stabilité au niveau de la cellule pendant au moins 11000 cycles. Un tel système a été utilisé dans le réseau ferroviaire japonais pour la récupération de l'énergie de freinage de trains et, en cas de panne de courant de l'alimentation générale, pour le déplacement des rames entre deux stations. Cette dernière approche a été aussi employée pour s'affranchir de l'utilisation des catenaires dans la ligne 1 du tramway de Nice lors du passage des places Massena et de Garibaldi. Le tramway embarque à son bord un système de batteries Ni-MH fourni par l'entreprise SAFT, stockant 13,6 kWh avec une puissance de sortie de 200 kW permettant de franchir les 500 mètres de l'hypercentre-ville.

Concernant l'industrie automobile, de nombreux constructeurs (Toyota, Lexus, Honda, Volkswagen, Ford...) ont choisi des batteries Ni-MH pour leurs voitures hybrides. Les batteries récupèrent l'énergie pendant les phases de décélération et de freinage et la restituent pendant le déplacement de la voiture à faible vitesse (circulation urbaine). Issue du véhicule hybride Toyota Camry, un pack de batteries Ni-MH équipe également la voiture à hydrogène Toyota Mirai. Ce pack, avec un poids de 29 kg, accumule 1,6 kWh d'énergie avec une tension

de sortie de 245 V. Son rôle est de récupérer de l'énergie lors de la décélération pour apporter un supplément de puissance à la pile de combustible en phase d'accélération.

Une trentaine d'années après leur commercialisation, les batteries Ni-MH sont des systèmes de stockage matures mais encore perfectibles. Les propriétés de l'électrolyte ont été optimisées en termes de conductivité ionique et de corrosion. L'électrode positive donne aujourd'hui des performances très proches des rendements théoriques attendus pour le couple  $\beta/\beta$  mais des progrès seraient toutefois possibles en termes de densité d'énergie si l'on parvenait à stabiliser le couple  $\alpha/\gamma$ . Finalement, l'électrode négative représente l'élément qui offre aujourd'hui le plus de marges de progression. L'incorporation de métaux légers permettrait d'augmenter la capacité. La durée de vie peut être améliorée par une réduction de la vitesse de corrosion des alliages et la teneur en terres rares peut être minimisée. En effet, les lanthanides présentent les inconvénients d'avoir une masse molaire élevée, une forte criticité et des coûts très volatils sur les marchés internationaux. Aujourd'hui, de nombreux travaux de recherche sont en cours pour recycler au mieux les principaux métaux utilisés dans les accumulateurs Ni-MH [33] : terres rares, Ni et Co. En parallèle au recyclage, des recherches visent le remplacement des terres rares par d'autres métaux. A court terme, le développement d'alliages d'intercroissance, où le lanthane est partiellement remplacé par du magnésium (cf. section 3.4), suit cette direction. A long terme, le but ultime serait de s'affranchir complètement de l'utilisation de terres rares *via* l'utilisation de composés intermétalliques de type  $AB$  (TiNi) ou  $AB_2$  (phases de Laves) [31,34].

Le développement de nouvelles électrodes négatives sans terres rares conduirait non seulement à réduire le prix des accumulateurs Ni-MH mais aussi à augmenter la capacité massique du stockage, au-delà de  $500 \text{ mA.h.g}^{-1}$ , grâce à l'incorporation de métaux légers tels que le magnésium et le titane. Cette voie très prometteuse se heurte toutefois à la forte corrosion des métaux légers, éléments électropositifs, en milieu KOH. Des solutions existent,

tels que le dépôt en surface de couches de protection à base des métaux nobles ou de membranes type Nafion®, mais les avancées dans ce domaine sont pour l'instant restreintes à des études fondamentales. Dans les composés d'intercroissances  $A_2B_7$  et  $A_5B_{19}$ , le magnésium qui substitue partiellement les atomes  $A$  de la couche  $[AB_2]$  conduit à de fortes augmentations des capacités massiques. En variant  $n$  et  $m$ , d'autres types d'empilement sont possibles [22,35] ouvrant la voie à la formation de nouveaux matériaux d'électrodes donnant encore de meilleures propriétés en terme de capacités, de puissance ou de durée de vie.

Des travaux récents [36] ont aussi montré que la durée de vie des accumulateurs Ni-MH pouvait être prolongée. Leur longévité est liée à la corrosion qui réduit la capacité de l'hydruure, consomme de l'eau et génère du dihydrogène. L'addition contrôlée de dioxygène, à hauteur 0.1 L d'O<sub>2</sub> par gramme d'alliage corrodé, peut être utilisée pour rééquilibrer les électrodes et reconstituer l'électrolyte par réaction avec H<sub>2</sub> pour reformer de l'eau. Une optimisation appropriée de l'ajout de gaz, combinée à une conception de la cellule incluant une quantité excédentaire d'hydruure MH compense la corrosion et augmente ainsi considérablement la durée de vie de la batterie.

## **6 – En conclusion**

Les matériaux et principes des batteries Ni-MH ont été source d'inspiration de nouveaux concepts dans le domaine du stockage électrochimique. Des chercheurs **français** ont ainsi démontré que les hydrures, matériaux d'anode des batteries Ni-MH, peuvent aussi être utilisées dans des batteries Li-ion à la fois comme anodes et comme électrolytes solides [37,38]. D'autres systèmes prospectifs inspirées de certains éléments de la technologie Ni-MH ont vu récemment le jour dans les laboratoires de recherche, le but étant principalement d'accroître leur performance en termes de densité d'énergie. Des chercheurs **suédois** ont proposé [39] de remplacer l'électrode positive Ni(OH)<sub>2</sub> par des oxydes métalliques ayant pour fonction de réduire de l'air en milieu KOH aqueux. L'idée de ce concept est de développer

des batteries air-*MH* en s'affranchissant de l'électrode positive conventionnelle. Des valeurs intéressantes en termes d'énergie spécifique et volumétrique ( $95 \text{ W.h.kg}^{-1}$  et  $140 \text{ W.h.L}^{-1}$ , respectivement) ont pu être obtenues à l'échelle du laboratoire. Des chercheurs **japonais** [40] ont développé une batterie hybride Ni-*MH*/Ni- $\text{H}_2$  étanche fonctionnant sous pression de dihydrogène jusqu'à 3 MPa. La charge de la batterie autorise l'hydrogénation de l'alliage *M* de l'électrode négative à la fois par réaction électrochimique (réduction de l'eau) et par réaction solide-gaz. La courbe PCT du métal hydrurable est caractérisée par un plateau de dissociation dont la pression d'équilibre est inférieure à la pression de fonctionnement de la batterie. Cet accumulateur permet d'augmenter de 50% l'énergie spécifique de la batterie Ni-*MH*. Aux **Etats Unis**, le remplacement de l'électrolyte alcalin aqueux par des liquides ioniques a été proposé [41]. Le but est d'élargir la fenêtre électrochimique de l'eau pour augmenter la densité d'énergie de la batterie en utilisant des cathodes à haute potentiel. Des mélanges liquides ioniques/acide acétique (LI-AA) ont été employées pour augmenter la conductivité protonique de l'électrolyte. La faisabilité de cette approche a été démontré pour des cellules  $\text{Ni(OH)}_2 \mid \text{LI-AA} \mid \text{AB}_5$ .

Toutes ces recherches offrent de larges possibilités de progression des systèmes alcalins qui gardent aujourd'hui une place prépondérante dans le domaine du stockage électrochimique stationnaire et embarqué.

## Références

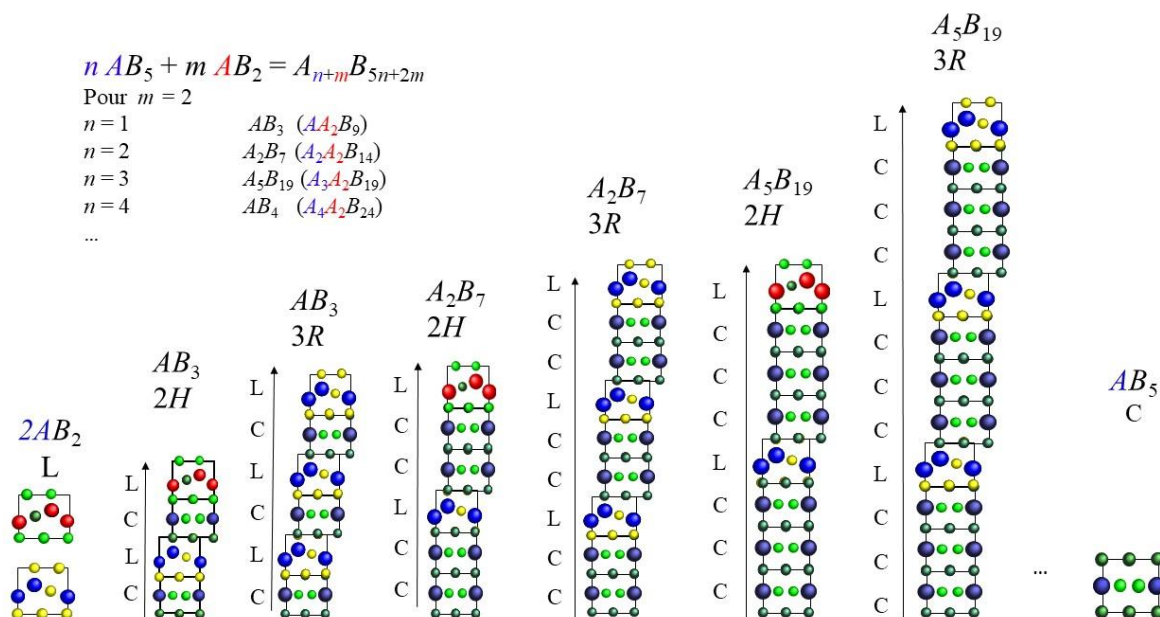
- [1] E.W. Jungner, Elektriskt primär- eller sekundärelement, FI1071 (A), 1899.  
[https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=18991019&DB=EPODOC&locale=en\\_EP&CC=FI&NR=1071A&KC=A&ND=4#](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=18991019&DB=EPODOC&locale=en_EP&CC=FI&NR=1071A&KC=A&ND=4#).
- [2] J.H.N. Van Vucht, F. A. Kuijpers, H. C.A.M. Bruning, Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds, Philips Res. Rep. Suppl. 25 (1970) 133–140.
- [3] H.H. Ewe, E.W. Justi, K. Stephan, Elektrochemische Speicherung und Oxidation von Wasserstoff mit der intermetallischen Verbindung LaNi<sub>5</sub>, Energy Convers. 13 (1973) 109–113.
- [4] F.G. Will, Hermetically sealed secondary battery with lanthanum nickel anode, US3874928 (A), 1975.
- [5] A. Percheron Guégan, J.-C. Achard, J. Lories, M. Bonnemay, G. Bronoël, J. Sarradin, L. Schlapbach, Electrode materials based on lanthanum and nickel, and electrochemical uses of such materials, US4107405 (A), 1978.  
[https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=4107405A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19780815&DB=EPODOC&locale=en\\_EP](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=4107405A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19780815&DB=EPODOC&locale=en_EP).
- [6] A. Percheron-Guégan, J.-C. Achard, J. Sarradin, G. Bronoël, Hydrogen electrochemical storage by substituted LaNi<sub>5</sub> compounds, in: A.F. Andersen, A.J. Maeland (Eds.), Proc. Int. Symp. Held Geilo Nor. 14–19 August 1977, Pergamon Press, Oxford, Geilo, Norway, 1978: pp. 485–490. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022715-3.50043-6>.
- [7] J.J.G. Willems, Investigation of a new type of rechargeable battery, the nickel-hydride cell, Philips Tech. Rev. 43 (1986) 22–34.
- [8] R.J. Gilliam, J.W. Graydon, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures, Fuel Cells. 32 (2007) 359–364. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.062>.
- [9] S.G. Bratsch, Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15K, J Phys Chem Ref Data. 18 (1989) 1–21.
- [10] K. Spahiu, J. Bruno, A Selected Thermodynamic Database for REE to be Used in HLNW Performance Assessment Exercises, MBT Tecnologia Ambiental, Cerdanyola . Spain, 1995.
- [11] E.W. Justi, H.H. Ewe, A.W. Kalberlah, N.M. Saridakis, M.H. Schaefer, Electrocatalysis in the nickel-titanium System, Energy Convers. 10 (1970) 183–187.
- [12] F. Cuevas, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries, Appl. Phys. A. 72 (2001) 225–238.
- [13] J.-C. Achard, A. Percheron-Guégan, H. Diaz, F. Briaucourt, F. Demany, Rare earth ternary hydrides. Hydrogen storage applications, 2nd Int Congr. Hydrog. Met. (1977) 1E12.
- [14] C.E. Lundin, F.E. Lynch, C.B. Magee, A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds, J. -Common Met. 56 (1977) 19–37.
- [15] F. Leardini, F. Cuevas, J.F. Fernández, H/D isotope effects in LaNi<sub>4.5</sub>Mn<sub>0.5</sub> electrodes, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A507–A514.
- [16] J.J.G. Willems, Metal hydride electrodes stability of LaNi<sub>5</sub>-related compounds, Philips J. Res. 39 (1984) 1–94.
- [17] M. Latroche, Y. Chabre, A. Percheron-Guegan, O. Isnard, B. Knosp, Influence of stoichiometry and composition on the structural and electrochemical properties of AB<sub>5+y</sub>-based alloys used as negative electrode materials in Ni-MH batteries, J. Alloys Compd. 330–332 (2002) 787–791.

- [18] K. Kadir, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara, L. Eriksson, Structural investigation and hydrogen capacity of CaMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>: a new phase in the AB<sub>2</sub>C<sub>9</sub> system isostructural with LaMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>, *J. Alloys Compd.* 284 (1999) 145–154.
- [19] T. Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba, I. Sakai, M. Yamamoto, M. Kanda, Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>, La<sub>5</sub>Mg<sub>2</sub>Ni<sub>23</sub>, La<sub>3</sub>MgNi<sub>14</sub>, *J. Alloys Compd.* 311 (2000) L5–L7.
- [20] Y. Khan, The crystal structure of R<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>, *Acta Crystallogr. B.* 30 (1974) 1533–1537. <https://doi.org/10.1107/S0567740874005206>.
- [21] J.-C. Crivello, J. Zhang, M. Latroche, Structural Stability of AB<sub>y</sub> Phases in the (La,Mg)-Ni System Obtained by Density Functional Theory Calculations, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 25470–25478.
- [22] Y. Li, Z. Liu, G. Zhang, Y. Zhang, H. Ren, Novel A<sub>7</sub>B<sub>23</sub>-type La-Mg-Ni-Co compound for application on Ni-MH battery, *J. Power Sources.* 441 (2019) 126667. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.073>.
- [23] P.H.L. Notten, M. Latroche, SECONDARY BATTERIES – NICKEL SYSTEMS | Nickel–Metal Hydride: Metal Hydrides, in: J. Garche (Ed.), *Encycl. Electrochem. Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009: pp. 502–521. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444527455001647> (accessed March 27, 2015).
- [24] C. Tan, L. Ouyang, H. Wang, D. Min, C. Liao, F. Xiao, R. Tang, M. Zhu, Effect of Y substitution on the high rate dischargeability of AB<sub>4.6</sub> alloys as an electrode material for nickel metal hydride batteries, *J. Alloys Compd.* 849 (2020) 156641. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156641>.
- [25] J. Zhang, B. Villeroy, B. Knosp, P. Bernard, M. Latroche, Structural and chemical analyses of the new ternary La<sub>5</sub>MgNi<sub>24</sub> phase synthesized by Spark Plasma Sintering and used as negative electrode material for Ni-MH batteries, *Int. J. Hydrog. Energy.* 37 (2012) 5225–5233.
- [26] L. Zhang, J. Zhang, S. Han, Y. Li, S. Yang, J. Liu, Phase transformation and electrochemical properties of La<sub>0.70</sub>Mg<sub>0.30</sub>Ni<sub>3.3</sub> super-stacking metal hydride alloy, *Intermetallics.* 58 (2015) 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.11.009>.
- [27] D. Hall, D. Lockwood, C. Bock, B. MacDougall, Nickel hydroxides and related materials: A review of their structures, synthesis and properties, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 471 (2015) 1–65. <https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0792>.
- [28] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode. II. Über die Oxydationsprodukte von Nickel(II)-hydroxiden, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 366 (1969) 1–21. <https://doi.org/10.1002/zaac.19693660102>.
- [29] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I.Über das nickel (II)-hydroxidhydrat, *Electrochimica Acta.* 11 (1966) 1079–1087. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(66\)80045-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(66)80045-2).
- [30] H.J. Bergveld, W. Kruijt S., P.H.L. Notten, *Battery Management Systems Design by Modelling*, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [31] M. Hirscher, V.A. Yartys, M. Baricco, J. Bellosta von Colbe, D. Blanchard, R.C. Bowman, D.P. Broom, C.E. Buckley, F. Chang, P. Chen, Y.W. Cho, J.-C. Crivello, F. Cuevas, W.I.F. David, P.E. de Jongh, R.V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, Y. Filinchuk, G.E. Froudakis, D.M. Grant, E. MacA. Gray, B.C. Hauback, T. He, T.D. Humphries, T.R. Jensen, S. Kim, Y. Kojima, M. Latroche, H.-W. Li, M.V. Lototskyy, J.W. Makepeace, K.T. Møller, L. Naheed, P. Ngene, D. Noréus, M.M. Nygård, S. Orimo, M. Paskevicius, L. Pasquini, D.B. Ravensbæk, M. Veronica Sofianos, T.J. Udovic, T. Vegge, G.S. Walker, C.J. Webb, C. Weidenthaler, C. Zlotea, *Materials for*

- hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook, *J. Alloys Compd.* 827 (2020) 153548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>.
- [32] K. Nishimura, T. Takasaki, T. Sakai, Introduction of large-sized nickel–metal hydride battery GIGACELL® for industrial applications, *SI MH2012*. 580 (2013) S353–S358. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.166>.
- [33] K. Korkmaz, M. Alemrajabi, A. Rasmuson, K. Forsberg, Recoveries of Valuable Metals from Spent Nickel Metal Hydride Vehicle Batteries via Sulfation, Selective Roasting, and Water Leaching, *J. Sustain. Metall.* 4 (2018) 313–325. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0169-1>.
- [34] A. El Kharbachi, O. Zavorotynska, M. Latroche, F. Cuevas, V. Yartys, M. Fichtner, Exploits, advances and challenges benefiting beyond Li-ion battery technologies, *J. Alloys Compd.* 817 (2020) 153261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153261>.
- [35] J. Liu, S. Zhu, X. Chen, J. Xu, L. Zhang, K. Yan, W. Chen, H. Cheng, S. Han, Superior electrochemical performance of La-Mg-Ni-based alloys with novel A2B7-A7B23 biphase superlattice structure, *J. Mater. Sci. Technol.* 80 (2021) 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.081>.
- [36] Y. Shen, D. Noréus, S. Starborg, Increasing NiMH battery cycle life with oxygen, *2nd Int. Symp. Mater. Energy Storage Convers. MESC-IS2017*. 43 (2018) 18626–18631. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.020>.
- [37] M. Latroche, D. Blanchard, F. Cuevas, A. El Kharbachi, B.C. Hauback, T.R. Jensen, P.E. de Jongh, S. Kim, N.S. Nazer, P. Ngene, S. Orimo, D.B. Ravnsbæk, V.A. Yartys, Full-cell hydride-based solid-state Li batteries for energy storage, *Spec. Issue Hydrog.-Based Energy Storage*. 44 (2019) 7875–7887. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.200>.
- [38] Y. Oumellal, A. Rougier, G.A. Nazri, J.-M. Tarascon, L. Aymard, Metal hydrides for lithium-ion batteries, *Nat. Mater.* 7 (2008) 916–921. <https://doi.org/10.1038/nmat2288>.
- [39] W.-K. Hu, D. Noréus, Lab-size rechargeable metal hydride–air cells, *J. Power Sources*. 195 (2010) 5810–5813. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.086>.
- [40] H. Uesato, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, Hybrid nickel-metal hydride/hydrogen battery, *Int. J. Hydrog. Energy*. 44 (2019) 4263–4270. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.114>.
- [41] T. Meng, K.-H. Young, D.F. Wong, J. Nei, Ionic Liquid-Based Non-Aqueous Electrolytes for Nickel/Metal Hydride Batteries, *Batteries*. 3 (2017). <https://doi.org/10.3390/batteries3010004>.



## Figure proposée en encart :



*Illustration schématique de la formation des composés d'intercroissance de type  $(A_{n+m}B_{5n+2m})$  obtenue par l'empilement d'unités de base  $[AB_5]$  et  $[AB_2]$  selon l'axe cristallographique  $c$ . Pour  $m=2$ , en variant  $n$  de 1 à 3, on obtient successivement les phases stables  $AB_3$  ( $n=1$ ),  $A_2B_7$  ( $n=2$ ) et  $A_5B_{19}$  ( $n=3$ ). Chacune de ces phases cristallise sous deux formes cristallographiques : hexagonale ( $2H$ ,  $P6_3/mc$ ) et rhomboédrique ( $3R$ ,  $R-3m$ ). La différence entre les deux polymorphes réside dans l'empilement de couches  $[AB_2]$  qui alternent les formes  $MgCu_2$  et  $MgZn_2$  pour la  $2H$  alors que la  $3R$  n'implique que le type  $MgCu_2$ . Ainsi, deux unités de blocs suffisent pour décrire la structure  $2H$  quand trois blocs sont nécessaires pour former la structure  $3R$ . Ces structures présentent l'intérêt de pouvoir accueillir des atomes de magnésium sur le site A des couches  $[AB_2]$ , conduisant à une meilleure stabilité de l'hydrure et une masse molaire réduite par comparaison aux alliages binaires. Ces matériaux sont aujourd'hui développés comme anodes dans les batteries Ni-MH de forte capacité.*