

Nickel Metal Hydride (NiMH)

Marion PERRIN / Romain Tessard

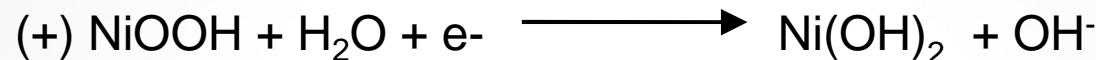
Ingénieur
LITEN/DTS/LSEC

- Principes électrochimiques
- Conception/matériaux/designs
- Méthodes de charges et influence de T°C
- Performances
- Point normatif et économique
- Conclusions

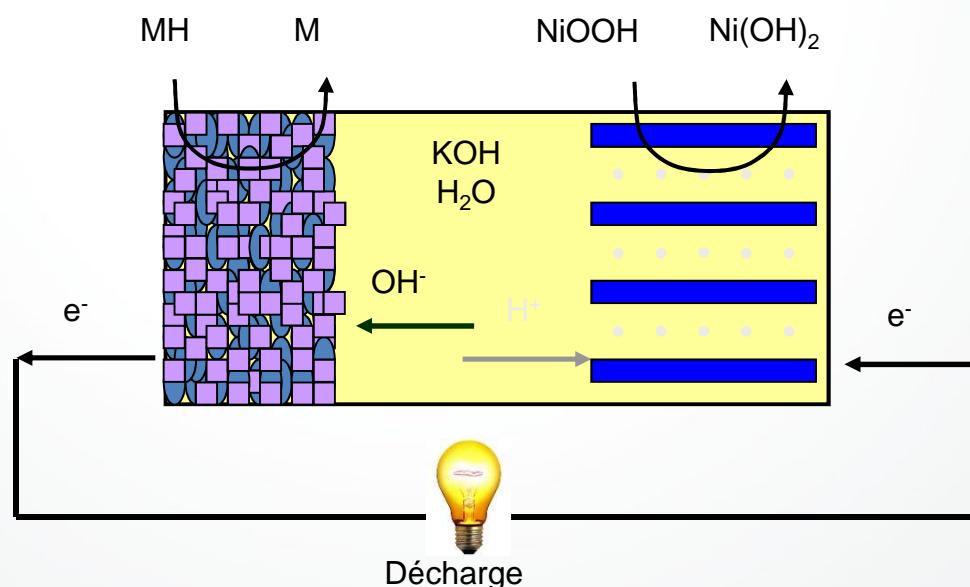
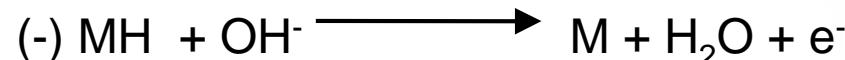
- 
- **Principes électrochimiques**
 - Conception/matériaux/designs
 - Méthodes de charges et influence de T°C
 - Performances
 - Point normatif et économique
 - Conclusions

Réactions aux électrodes en décharge

Électrode positive



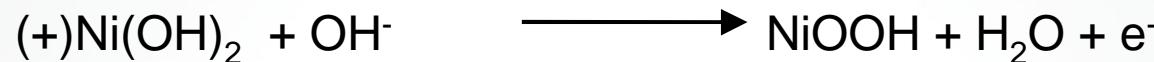
Électrode négative



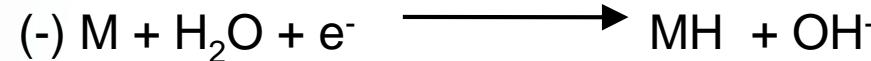
Les électrodes sont le siège de réactions d'oxydoréduction véhiculant des électrons d'une électrode à une autre par le biais des ions OH⁻ de l'électrolyte. Ce dernier est composé principalement d'hydroxyde de potassium KOH

Réactions aux électrodes en charge

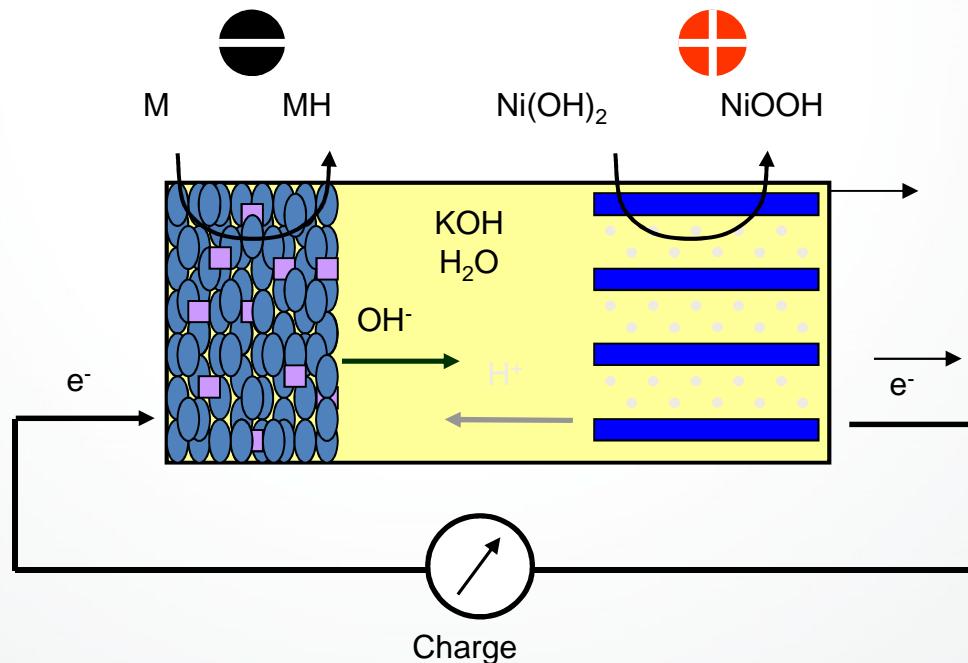
Électrode positive



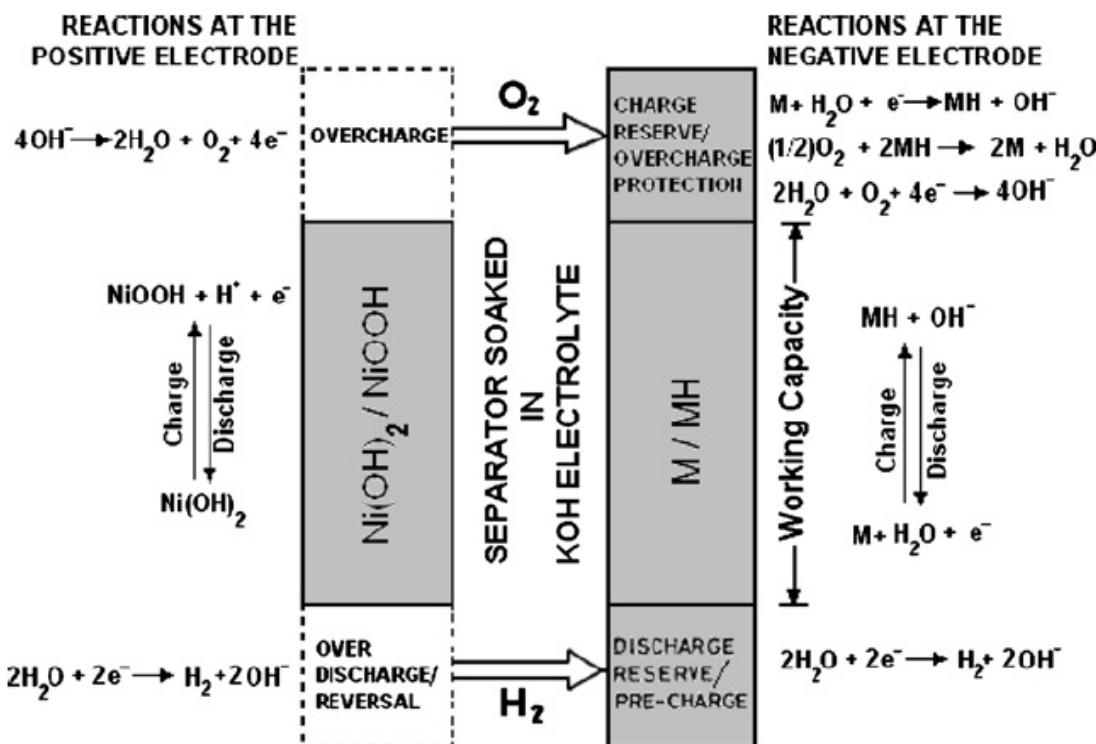
Électrode négative



Les réactions sont réversibles, comme indiquées pour la recharge.



Réactions parasites

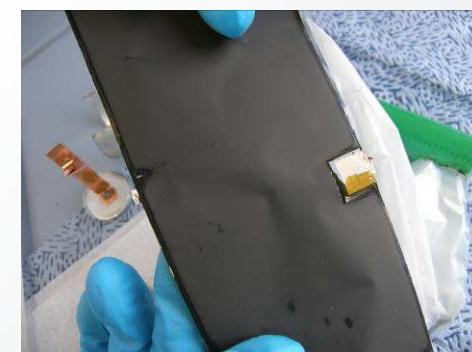
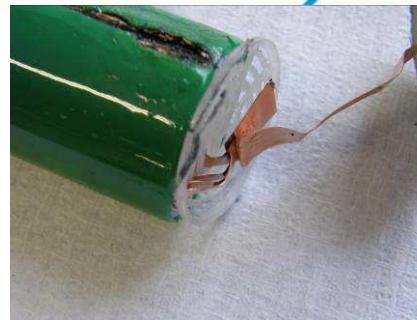
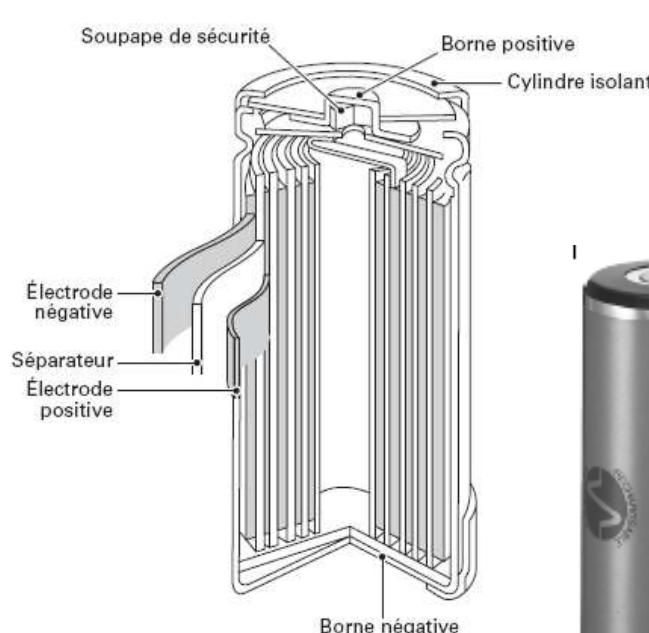


- *Par construction, la capacité de l'électrode négative > positive.*
- *Compensation de perte de matière active au niveau de l'électrode négative, engendrée par le vieillissement.*
- *Electrode positive épuisée, l'excès de matière active au niveau de l'électrode négative permet la continuité des réactions de charge/décharge → régime de surcharge/surdécharge → réactions dites secondaires apparaissent conduisant à un dégazage d'oxygène ou d'hydrogène.*

- 
- Principes électrochimiques
 - Conception/matériaux/designs
 - Méthodes de charges et influence de T°C
 - Performances
 - Point normatif et économique
 - Conclusions

Designs usuels: conception bobinée

Vue éclatée d'un élément NiNH étanche



Source : CEA

Propriétés requises

- Stockage de l'hydrogène pour atteindre une densité d'énergie élevée
- Propriétés thermodynamiques pour une absorption/désorption réversible
- Faible pression d'équilibre de l'hydrogène
- Forte réactivité électrochimique
- Propriétés cinétiques favorables pour des performances à fort régime
- Haute résistance à l'oxydation
- Stabilité sous des cycles décharge répétés en milieu alcalin

Alliages de terre rare

- LaNi_5 (Lanthane Nickel)
- ZrMn_2 , ZrV_2 (Zirconium Manganèse Vanadium)



Stockage réversible de l'hydrogène
(jusqu'à 1000 fois le volume de l'alliage)

Designs usuels



« Pile » bouton



Cylindrique



Monobloc ouvert

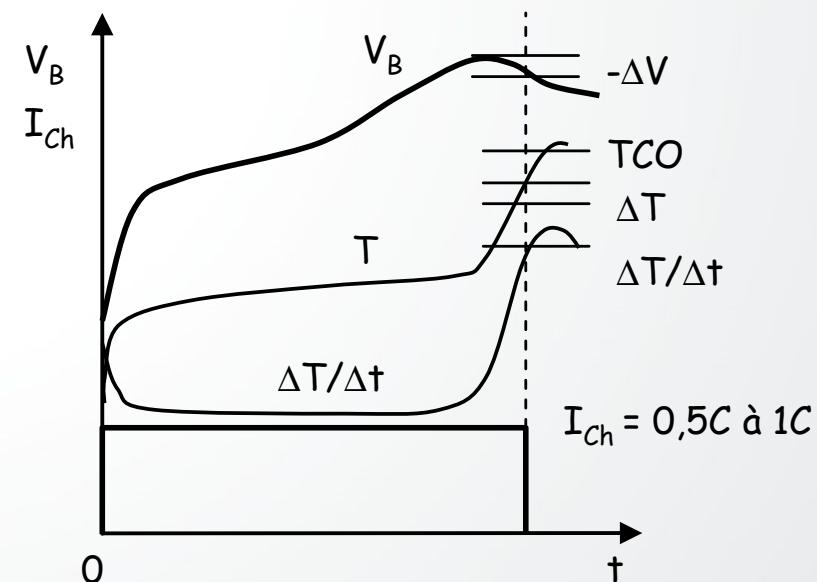
- 
- 
- Principes électrochimiques
 - Conception/matériaux/designs
 - Méthodes de charges et influence de T°C
 - Performances
 - Point normatif et économique
 - Conclusions

Modes de charge

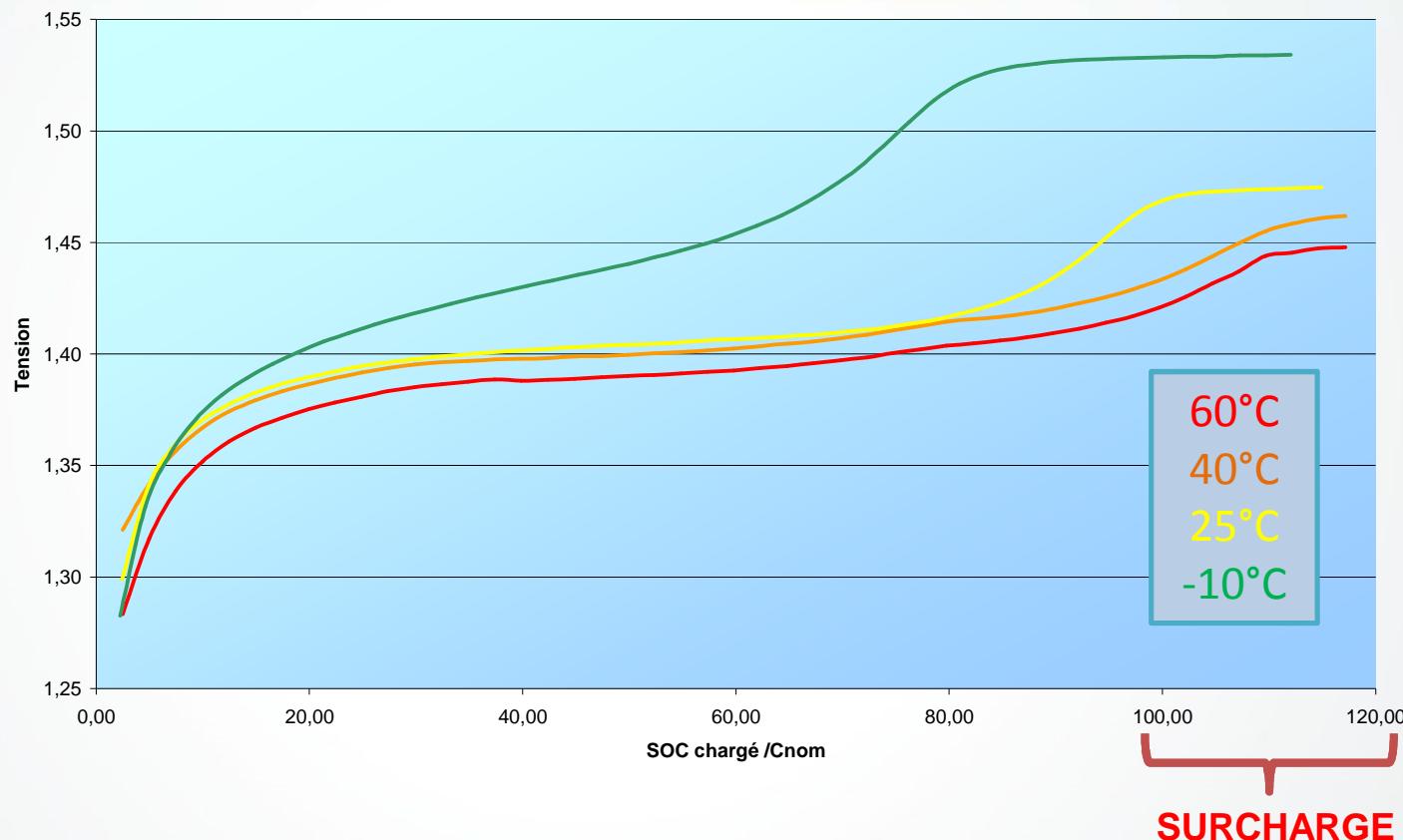
- charge lente: courant constant à $C/10$ pendant environ 16h
 - charge standard (4-5h):
 - courant constant à $C/3$ pendant environ 4h (150% charge)
 - contrôle additionnel de température ($<45-60^{\circ}\text{C}$)
 - complément de charge à $C/10$ ou $C/20$
 - charge rapide (1h):
 - courant constant $1C$, contrôle de fin de charge par différentes méthodes

Critères fin de charge :

- $-\Delta V$ ($dV/dt < 0$)
- TCO
- ΔT
- V_{max}
- $\Delta T/\Delta t$ (fonction des régimes)
- temps (si SOC connu ou charge à faible courant)
- Charge de maintient possible

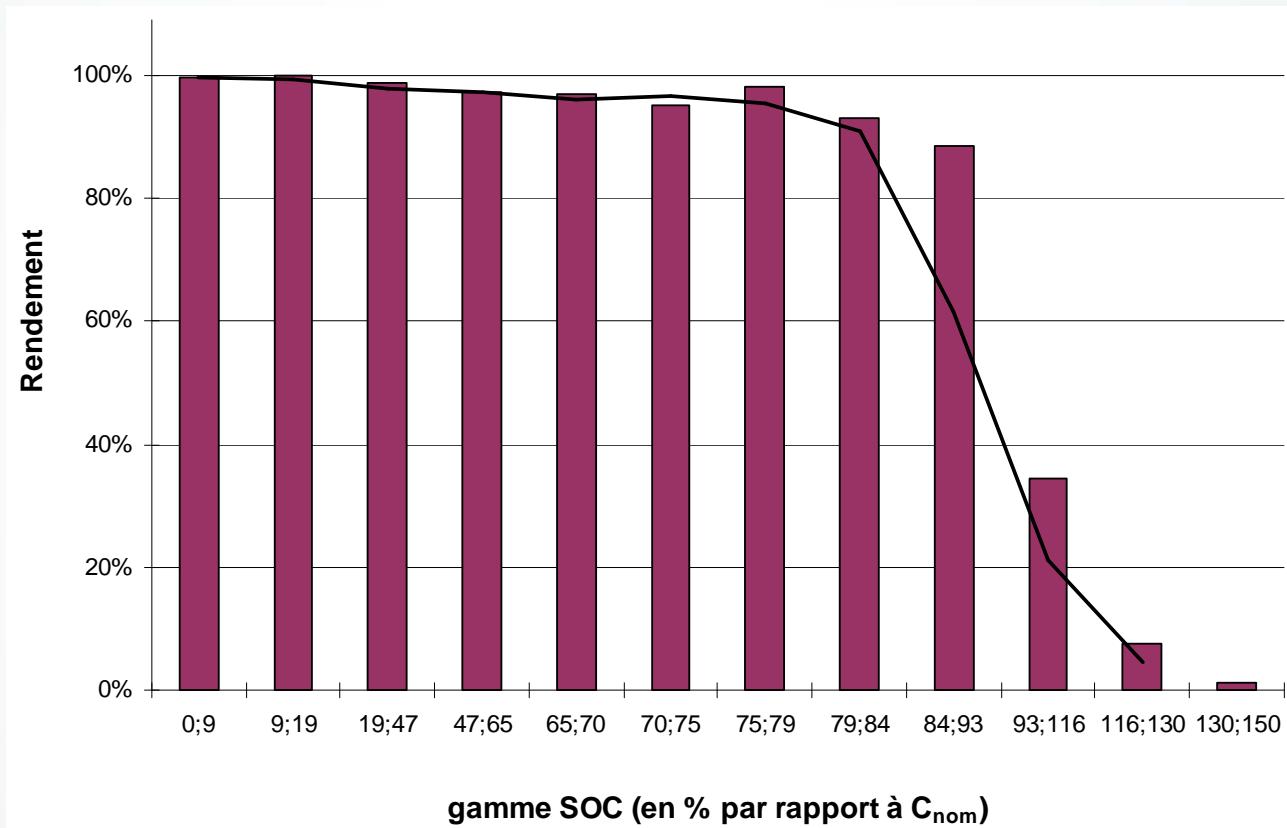


Influence de la température



- Présence d'un double plateau
- Différence élevé de tension en fonction de la température

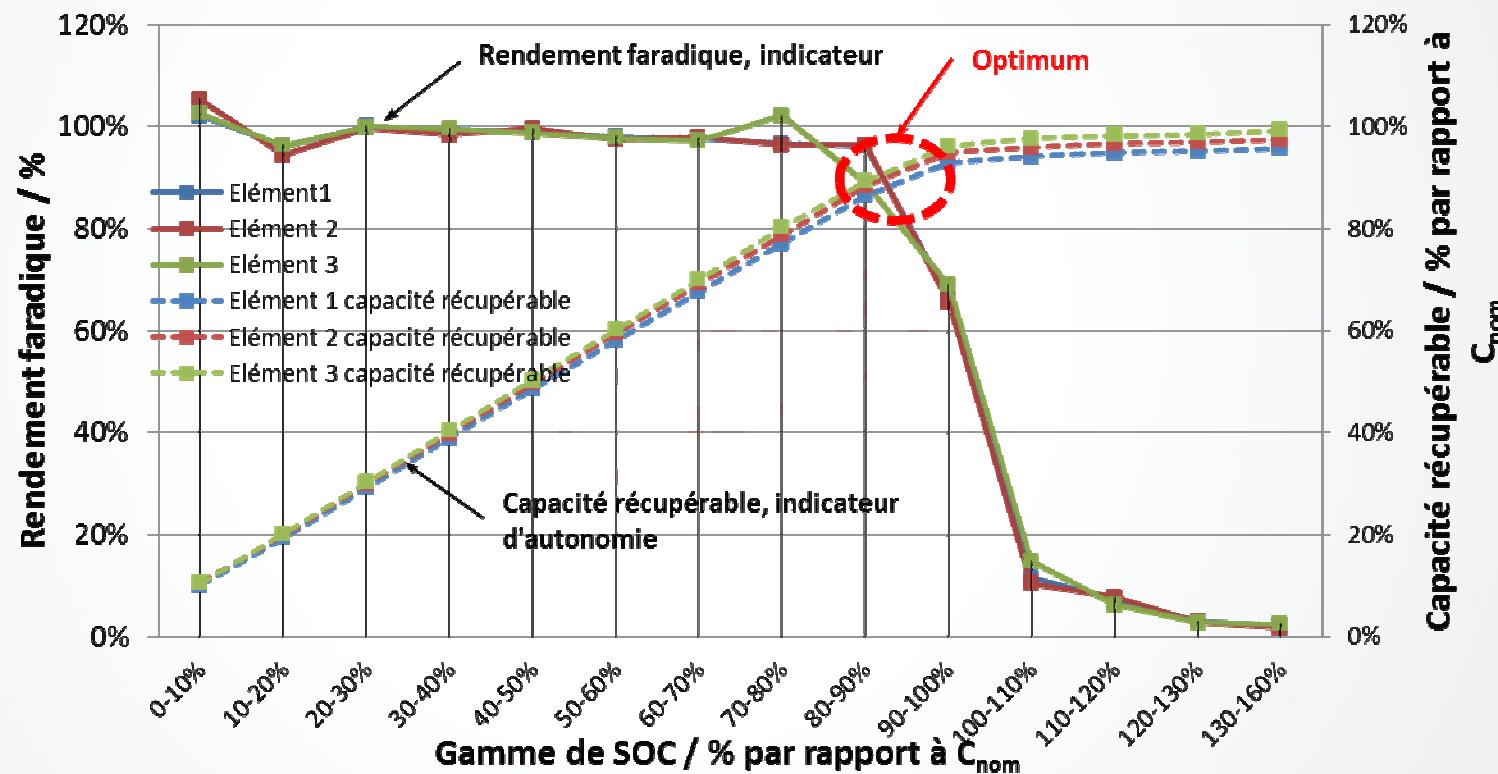
Rendements



Chute de rendement à partir de 80% de SOC

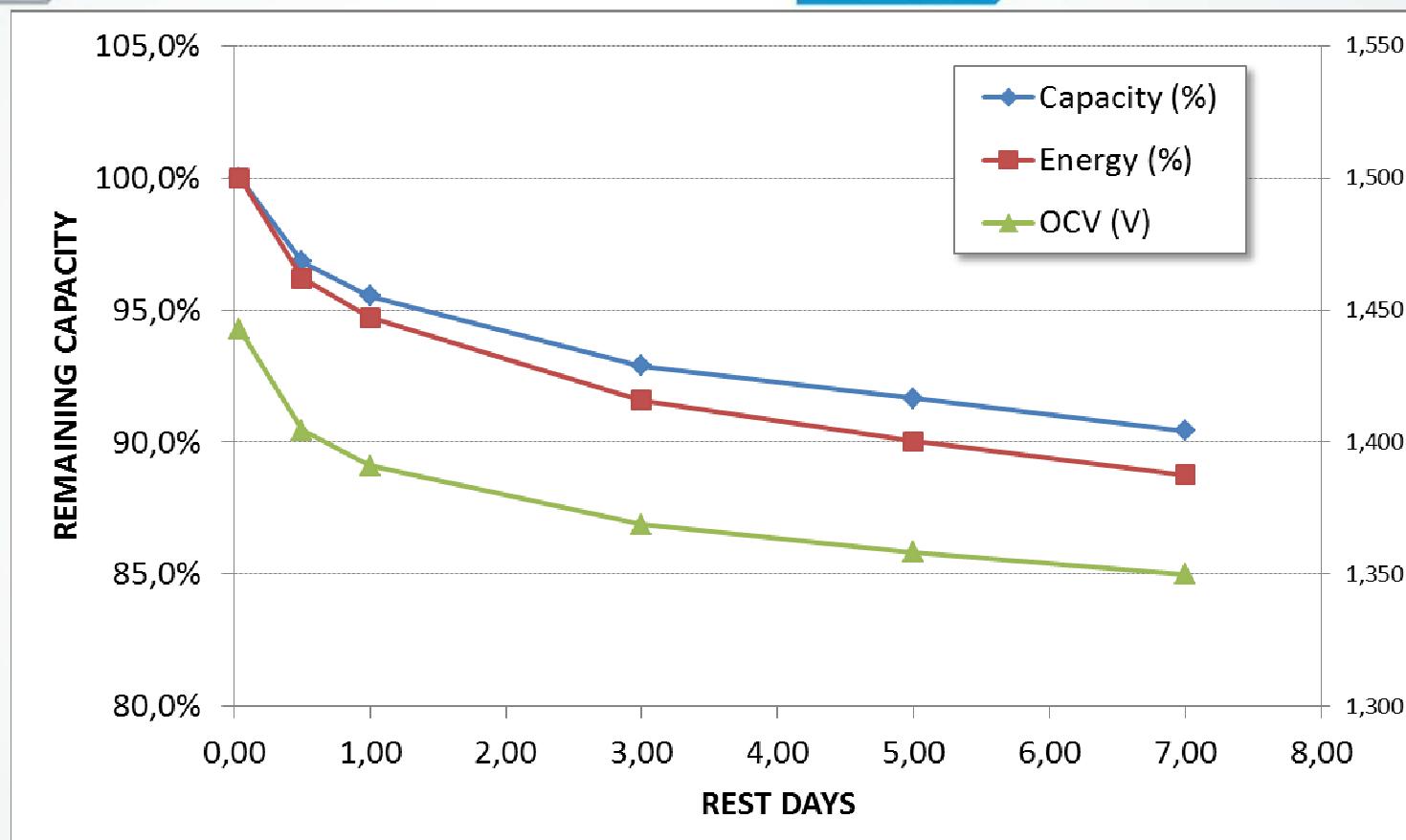
Rendements

100% par rapport à C_{nom}
(capa annoncée)



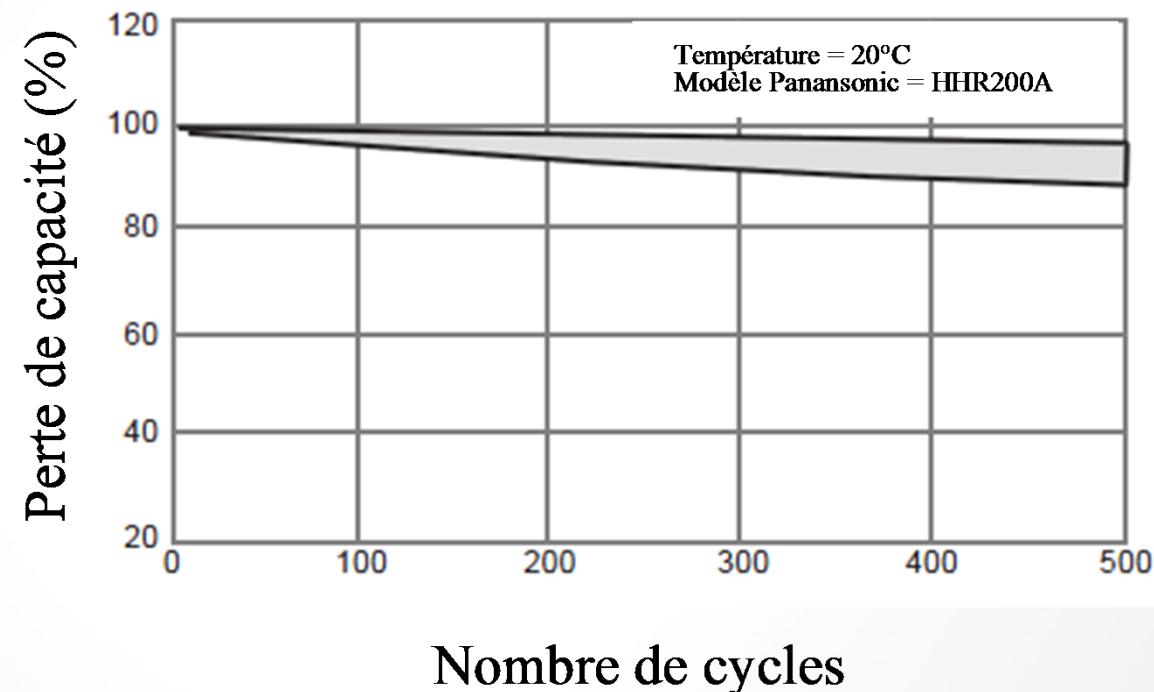
- 
- Principes électrochimiques
 - Conception/matériaux/designs
 - Méthodes de charges et influence de T°C
 - **Performances**
 - Point normatif et économique
 - Conclusions

Autodécharge



- Grosse perte le premier jour puis perte régulière
- Environ 10 à 15 % de perte par semaine à 25°C

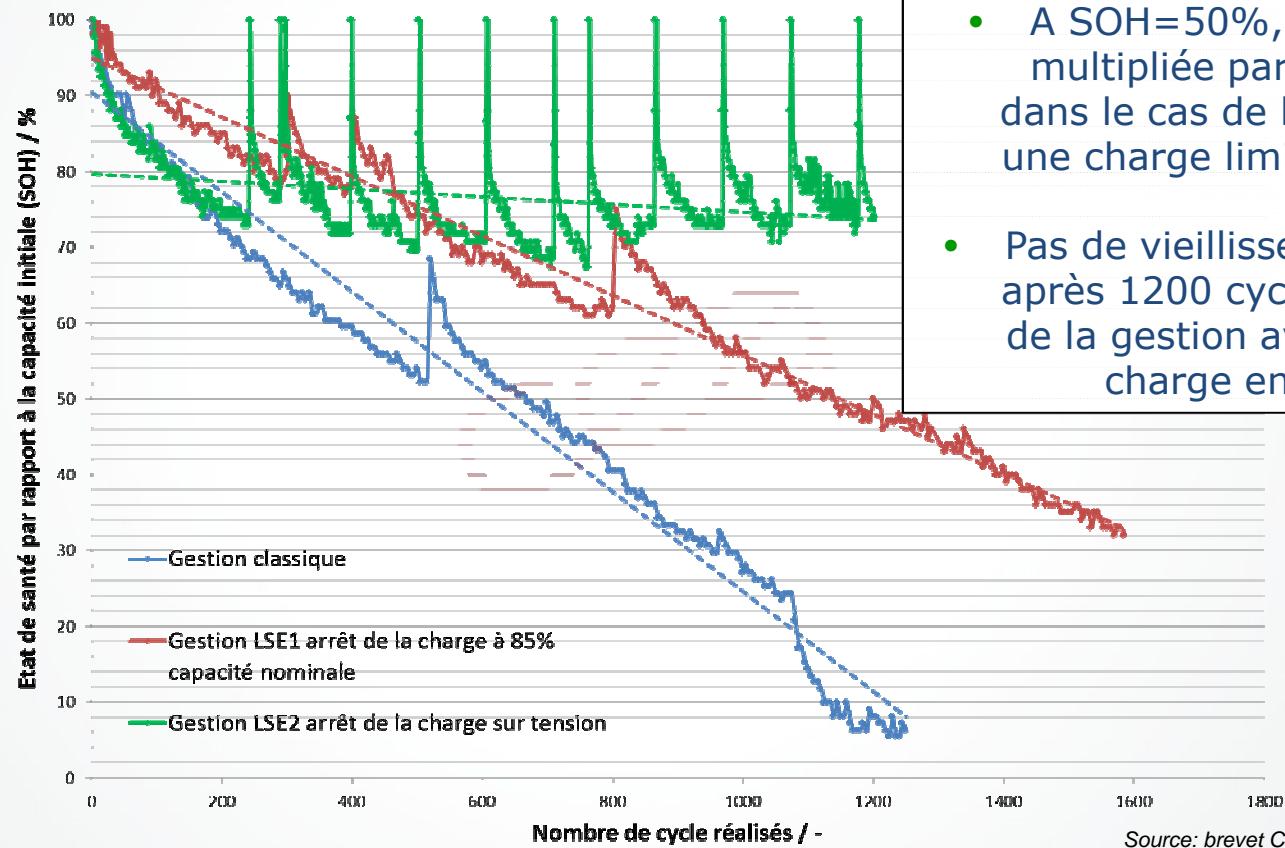
Vieillissement en cyclage



Vieillissement

Cause	Effect	Result	influential factors
Fragmentation	In the first few cycles, the capacity is increasing. But a rapid oxidation of the new broken surfaces will be facilitated which will lead to a gradual decrease in the available hydrogen absorption in the active material.	Loss of capacity Increasing of contact resistance between particles and between particles and current collector	Δ SOC
Oxidation	Reduction of the amount of active material available for absorption of hydrogen.	Loss of capacity Loss of power	Δ SOC Temperature
Corrosion	Decomposition of the negative electrode	Self-discharge Loss of power Loss of capacity	Δ SOC Temperature
Overcharge	consumption of the electrolyte by gassing	Increasing of the electrolyte resistance. Loss of capacity	High SOC
Overdischarge	Oxidation due to a high hydrogen concentration	Loss of capacity Loss of power	Low SOC

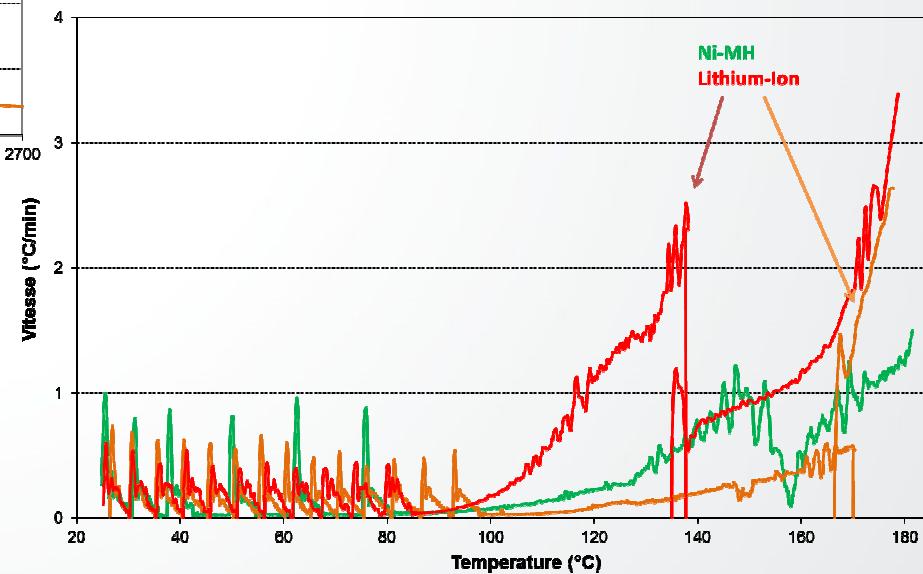
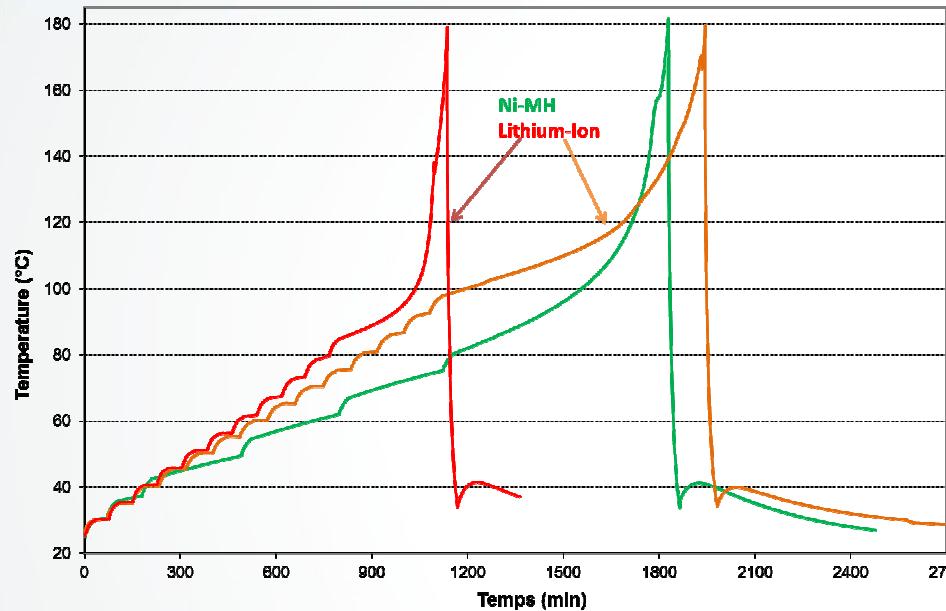
Optimisation du Vieillissement



- A SOH=50%, durée de vie multipliée par un facteur 2 dans le cas de la gestion avec une charge limitée à $F_c=85\%$
- Pas de vieillissement observé après 1200 cycles dans le cas de la gestion avec arrêt de la charge en tension!

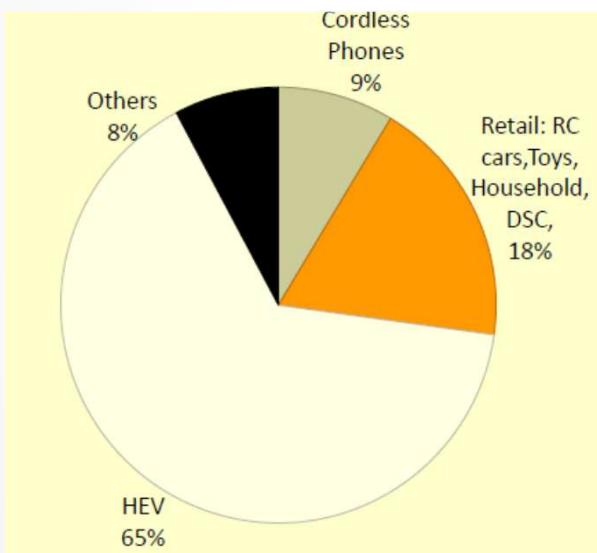
Source: brevet CEA

Bref comparatif: stabilité thermique, NiMH vs. Lilon



- 
- Principes électrochimiques
 - Conception/matériaux/designs
 - Méthodes de charges et influence de T°C
 - Performances
 - **Point économique et normatif**
 - Conclusions

Eléments économiques



Petit point Normatif

- **NF EN 61951-1:** Accumulateurs alcalins et autres accumulateurs à électrolyte non acide Accumulateurs individuels portables étanches Partie 1 : Nickel-cadmium
- **NF EN 61951-2:** Accumulateurs alcalins et autres accumulateurs à électrolyte non-acide Accumulateurs individuels portables étanches Partie 2 : Nickel-métal hydrure
- Directive n° **2013/56/UE** du 20/11/13 modifiant la directive **2006/66/CE** du Parlement européen et du Conseil relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs en ce qui concerne la mise sur le marché de piles et d'accumulateurs portables contenant du cadmium destinés à être utilisés dans des outils électriques sans fil et de piles bouton à faible teneur en mercure, et abrogeant la décision **2009/603/CE** de la Commission

Texte	Champ d'application	Contenu (non exhaustif)	Entrée en vigueur
Directive 2006/66/CE	Tous les types de piles et accumulateurs	<ul style="list-style-type: none"> • Limitation du contenu en mercure et en cadmium des piles et accumulateurs mis sur le marché • Modalités de marquage : indication de la capacité réelle • Collecte sélective de l'ensemble des piles et accumulateurs et objectifs de taux de collecte • Responsabilité des producteurs (portables, automobiles et industriels) • Exigences applicables à l'enregistrement des producteurs des piles et accumulateurs • Modalités de marquage de la capacité des piles et accumulateurs portables et automobiles • Projet de décision de la Commission européenne relatif à la méthode de calcul des rendements de recyclage (en cours) 	26 sept. 2008

Source: Ademe, collection repères

- 
- 
- Principes électrochimiques
 - Conception/matériaux/designs
 - Méthodes de charges et influence de T°C
 - Performances
 - Point économique et normatif
 - **Conclusions**

Caractéristiques principales

Energie massique	60-120 Wh/kg
Energie volumique	120-320 Wh/L
Puissance en pointe	Jusqu'à 250 W/kg
Tension nominale d'un élément	1,20 V
Durée de vie moyenne estimée	1000 cycles
Autodécharge	Dégressive : Environ 15% le premier mois à 25°C puis environ 1% par semaine... Très élevée à haute température
Gamme de température de fonctionnement	-10°C à +60°C en décharge 0°C à 45°C en charge
Coûts « indicatifs » hors BMS	Environ 900 €/kWh (comparable au lithium)

Forces et faiblesses du Nickel-métal hydrure

Avantages	<ul style="list-style-type: none">• Pas de problème de sécurité ou d'environnement• Pas de BMS pointu• Energie satisfaisante par rapport au prix• Maturité technologique• Bonne cyclabilité• Support la surcharge (40-60% en nominal)
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none">• Autodécharge• Rendement énergétique moyen• Puissance limité à basse température• Durée de vie limité à H.T.• Détection de fin de charge compliquée• Prix de l'électrode négative élevée (alliage métallique contenant des terres rares)
Perspectives	<ul style="list-style-type: none">• Systèmes de gestion• Séparateur• Electrolyte Haute Température• Développement des batteries NiZn avec une haute cyclabilité



Merci de votre attention !

