Les hydrures métalliques... des éponges à hydrogène

par Annick Percheron-Guégan

(Laboratoire de chimie métallurgique des terres rares, C.N.R.S., 1, place A. Briand, 92190 Meudon)

Introduction

L'hydrogène paraît devoir jouer, dans un proche avenir, un rôle important dans le domaine de l'énergie. En effet, la raréfaction des ressources en énergies fossiles doit être compensée par l'utilisation progressive de nouvelles énergies : énergie nucléaire à court terme, énergies renouvelables (solaire, éolienne, géothermique) à plus long terme.

Le recours à ces énergies implique l'utilisation de méthodes de stockage et de transport efficaces et souples dont nombre d'entre elles peuvent faire appel au vecteur hydrogène.

La modulation de la fourniture d'électricité d'origine nucléaire est réalisable par son utilisation, en périodes creuses, pour l'électrolyse de l'eau. L'hydrogène, ainsi produit, est stocké en cavités souterraines, transporté par gazéoduc, pour une large part, jusqu'au lieu d'implantation des industries grosses consommatrices (production d'ammoniac, du méthanol, pétrochimie, sidérurgie). L'excédent est utilisé en tant que combustible non polluant dans les moteurs thermiques (véhicules urbains, centrales électriques à turbines fonctionnant aux heures de pointe) ou à plus long terme dans les piles à combustible qui fourniront alors de l'électricité avec un excellent rendement.

L'intermittence et la faible densité de l'énergie solaire peuvent être compensées soit par stockage de l'hydrogène produit par dissociation de l'eau par électrolyse assistée, soit par l'utilisation d'un système à hydrures permettant le stockage des calories et leur restitution sous forme thermique ou électrique.

De même, la récupération des calories basse température des effluents industriels peut être réalisée par l'utilisation de cycles de stockage de l'hydrogène dans les hydrures.

Dans nombre de procédés intervenant dans les utilisations décentralisées, mobiles et domestiques, le stockage de l'hydrogène par les moyens actuels, gaz comprimé ou liquéfié, paraît mal adapté. Une solution peut être apportée par l'utilisation des hydrures métalliques, aptes à stocker sous un très faible volume (figure 1) et sous pression modérée une grande quantité d'hydrogène, ceci pendant de longues périodes et sans aucune perte d'énergie, la restitution du gaz s'effectuant au prix d'un faible apport de calories de basse température.

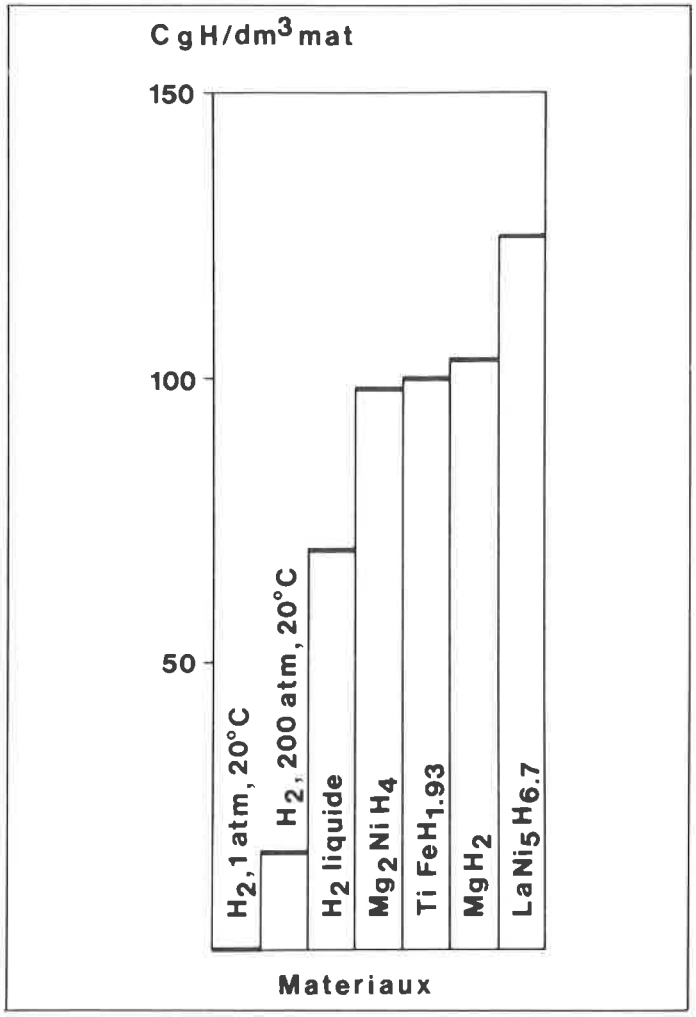


Figure 1. Capacité volumique exprimée en grammes d'hydrogène par dm^3 de différents matériaux.

Qu'est-ce qu'un hydrure métallique ?

Les hydrures métalliques sont des composés solides formés par action directe de l'hydrogène gazeux sur un métal ou un alliage, de façon réversible, schématisée par la réaction suivante :

$$\text{Métal} + xH_2 \rightleftarrows MH_{2x}$$

Cette réaction est décrite par le réseau d'isothermes des diagrammes pression-composition représenté sur la figure 2 *a*. La caractéristique essentielle de ces diagrammes est, qu'à une température donnée T_1, la quasi-totalité de l'absorption ou de la désorption d'hydrogène s'effectue à pression constante P_1 en raison de la coexistence des deux phases solides α et β, α étant la solution saturée d'hydrogène dans le métal et β l'hydrure caractérisé par sa teneur en hydrogène, ou capacité C_1. La pression d'hydrogène correspondant à ce palier d'équilibre varie en fonction de la température selon la loi de Van't Hoff décrite par la relation :

$$\frac{d \log k_P}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Cette variation permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques relatives à l'hydruration du métal : $\Delta H°$ enthalpie et $\Delta S°$ entropie de la réaction d'hydruration, selon la relation :

$$\log P_{H_2} = \frac{\Delta H°}{RT} - \frac{\Delta S°}{R}$$

Un hydrure sera d'autant plus difficile à décomposer que son enthalpie de formation sera plus négative.

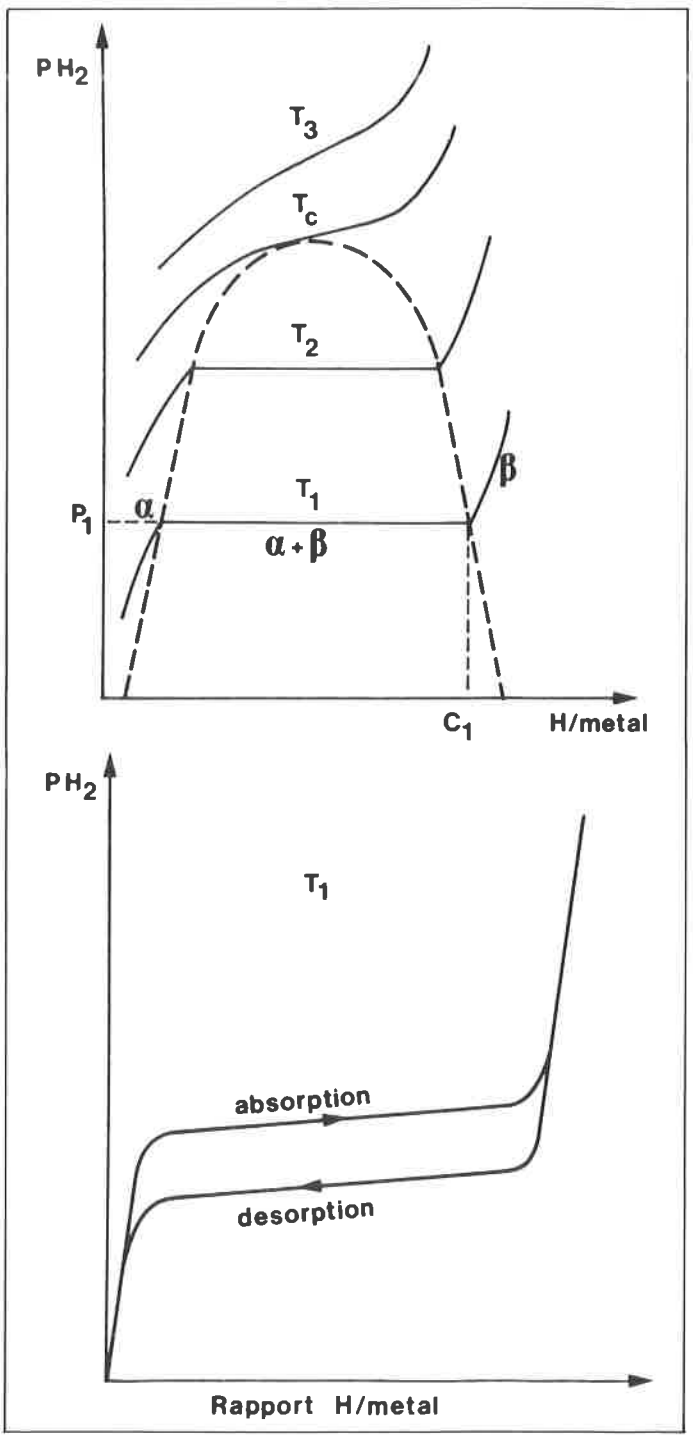


Figure 2. Diagramme d'équilibre pression composition d'un hydrure métallique : *a*) Isothermes idéaux ; *b*) Isotherme réel.

En réalité, l'expérience montre (figure 2 *b*) qu'il existe un phénomène d'hystérésis, la pression d'absorption étant toujours supérieure à la pression de désorption.

Depuis la découverte, en 1866, par T. Graham, des propriétés d'absorption de l'hydrogène en grande quantité par le palladium de nombreux systèmes d'hydrures binaires ont été étudiés. Malheureusement, parmi ces composés, seul l'hydrure de magnésium présente une possibilité d'utilisation à grande échelle pour le stockage de l'hydrogène, tous les autres étant ou trop chers ou trop stables. L'intérêt s'est donc tourné vers les hydrures ternaires de type A*x*B*y*H*z* depuis que Libowitz a montré, en 1958, que la combinaison du zirconium avec un élément de transition conduisait à un hydrure dont la stabilité est inférieure à celle de l'hydrure binaire.

Les systèmes d'hydrures utilisables pour le stockage

Parmi les très nombreux hydrures dont les propriétés ont été déterminées, seuls ceux dérivés du magnésium (Mg_2Ni) et des composés de type $LaNi_5$ et FeTi satisfont à la plupart des critères de sélection relatifs à leur utilisation en tant que matériau de stockage. Ces principaux critères sont les suivants :

- capacité massique (g_{H_2}/kg matériau) ou volumique (g_{H_2}/dm^3 matériau) élevée,
- pression d'équilibre modérée pour une température voisine de la température ambiante,
- enthalpie de formation exothermique et peu élevée (< – 20 kcal/mole H_2),
- vitesse d'absorption et de désorption rapide,
- fiabilité : bonne résistance aux impuretés gazeuses, à l'attrition
- investissements et frais d'exploitation peu élevés.

Les propriétés de stockage des composés FeTi et Mg_2Ni ont été découvertes au Brookhaven National Laboratory, en 1968, et celles

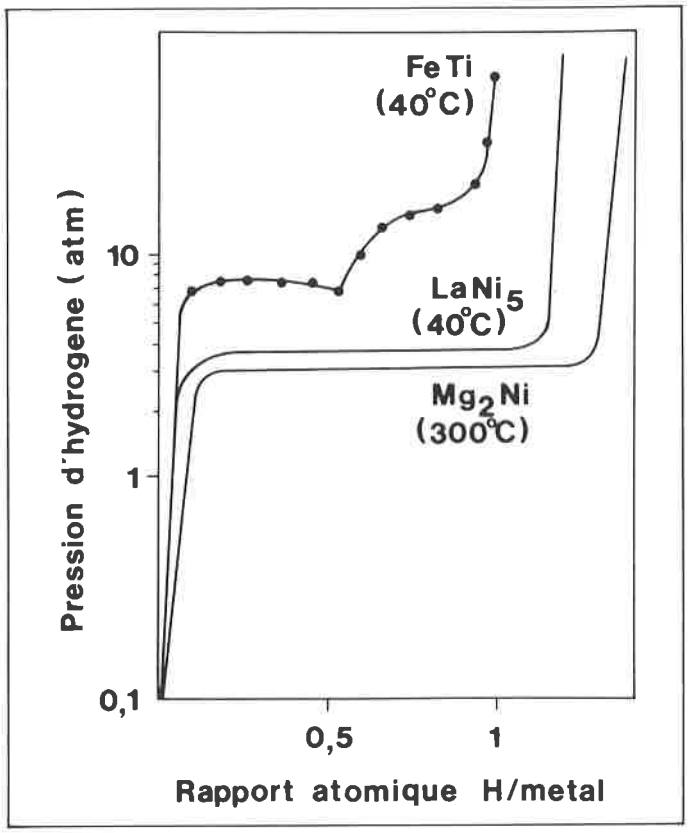


Figure 3. Isothermes de désorption des composés FeTi à 40 °C, $LaNi_5$ à 40 °C et Mg_2Ni à 300 °C.

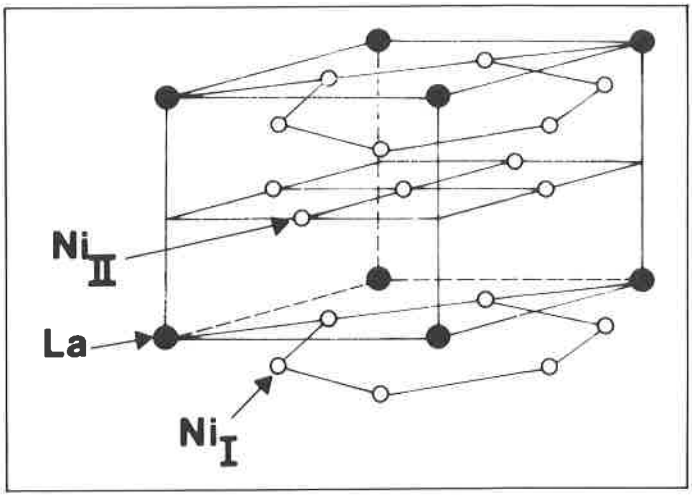


Figure 4. Structure cristallographique du composé $LaNi_5$.

Tableau 1. Comparaison des propriétés de quelques hydrures réversibles.

Critères de sélection / Composés	$LaNi_5H_{6,7}$	$FeTiH_{1,8}$	MgH_2	Mg_2NiH_4
Capacité massique (H_2 en poids %)	1,5	1,8	7,6	3,8
Capacité volumique (g_{H_2}/dm^3)	140	95	115	96
Conditions d'équilibre	P_{H_2} = 1 atm T = 10 °C	P_{H_2} = 1 atm T = 0 °C	P_{H_2} = 1 atm T = 287 °C	P_{H_2} = 1 atm T = 253 °C
Enthalpies de réaction kcal/mole H_2	– 7,6	– 5,9	– 18,5	– 15,4
Activation	très facile 25 °C, 10 bars, 1 heure	difficile 400 °C, 10 bars, 5 à 10 heures	difficile	difficile
Cinétique	très rapide	lente	très lente	lente
Fiabilité	bonne	assez bonne	vieillissement rapide	sensible aux impuretés gazeuses
Coût matière première	élevé	faible	faible	moyen

de $LaNi_5$ par une équipe de la Société Philips, la même année; elles sont décrites dans le tableau 1. La figure 3 représente la stabilité relative des hydrures correspondants.

L'hydrure de magnésium apparaît comme un composé frontière car, malgré une capacité massique élevée et un prix modéré, sa pression de dissociation atteint 1 atmosphère seulement au voisinage de 300 °C et son énergie de dissociation élevée implique un apport de calories important à température relativement haute. De plus, le magnésium est très sensible aux impuretés gazeuses et sa vitesse d'hydruration est faible. Bien que celle-ci puisse être améliorée par l'addition de catalyseurs, il semble que le composé Mg_2Ni, malgré une capacité moindre, soit plus facilement utilisable.

Le système fer-titane-hydrogène, malgré une capacité massique très inférieure à celle des composés précédents, un procédé de première hydrogénation difficile et une sensibilité à l'oxygène, présente l'avantage d'avoir une pression de désorption importante à température ambiante et encore suffisante à basse température. Cette propriété, alliée à une capacité volumique excellente et un prix relativement bas, en font un matériau de choix pour les applications.

L'hydrure du composé $LaNi_5$ a la capacité volumique la plus grande, deux fois celle de l'hydrogène liquide (figure 4), une pression de dissociation voisine de la pression atmosphérique à température ambiante accompagnées d'une grande facilité de première hydrogénation et d'une vitesse de réaction élevée. Toutes ces caractéristiques le rendent très attrayant pour les applications malgré un coût actuel élevé qui peut d'ailleurs être réduit par le remplacement du lanthane par un mélange de terres rares et peut être compensé par une grande tolérance aux impuretés.

Nous présentons ici les propriétés structurales et thermodynamiques de ce dernier système ainsi que les modifications qu'on a pu leur apporter par substitution partielle des constituants, en montrant les facteurs qui influent sur ces propriétés de stockage et permettent de mieux les adapter à des applications spécifiques.

Description du composé $LaNi_5$ et de ses dérivés

Le composé $LaNi_5$ s'élabore facilement par fusion des éléments constituants ou par diffusion à l'état solide, sa température de fusion congruente est de 1 350 °C. Il présente un domaine de stœchiométrie assez étendu $LaNi_x$ où X_{Ni} est compris entre 4,7 et 5,4 à 1 200 °C et dans lequel les paramètres de maille varient notablement.

Sa structure hexagonale de type $CaCu_5$ (figure 5) est formée d'un empilement alterné de 2 types de plans : l'un, dans le plan de base, est constitué d'un atome de lanthane entouré d'un hexagone de nickel (Ni_I), l'autre, dans le plan médian, est formé par un hexagone de nickel (Ni_{II}). L'hydrure est obtenu en soumettant le composé métallique à une pression d'hydrogène de quelques bars, à température ambiante. Au cours de l'hydrogénation, le volume de la maille augmente de 25 % sans changement de structure cristalline, entraînant une pulvérisation spontanée des échantillons. Après un premier cycle d'hydrogénation-déshydrogénation, la taille des grains est comprise entre 10 et 100 μ, puis évolue au cours des cycles suivants jusqu'à une valeur moyenne de 5 μ, limite atteinte après une dizaine de cycles. Au cours de la première hydrogénation à température ambiante, une période d'incubation de quelques dizaines de minutes est observée, les cycles suivants s'effectuant en quelques secondes.

Les diagrammes d'équilibre : pression à différentes températures-composition sont déterminés à l'aide d'un dispositif (figure 6) qui permet de mesurer l'évolution de la pression au cours d'ajouts successifs de petites quantités d'hydrogène dans le volume étalonné et thermostaté contenant l'échantillon.

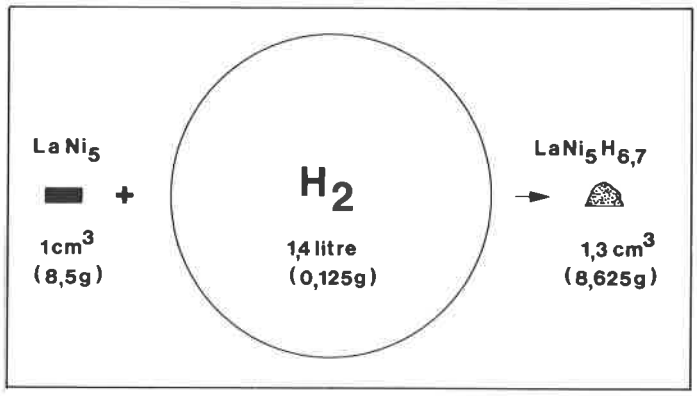


Figure 5. $LaNi_5$: une éponge à hydrogène.

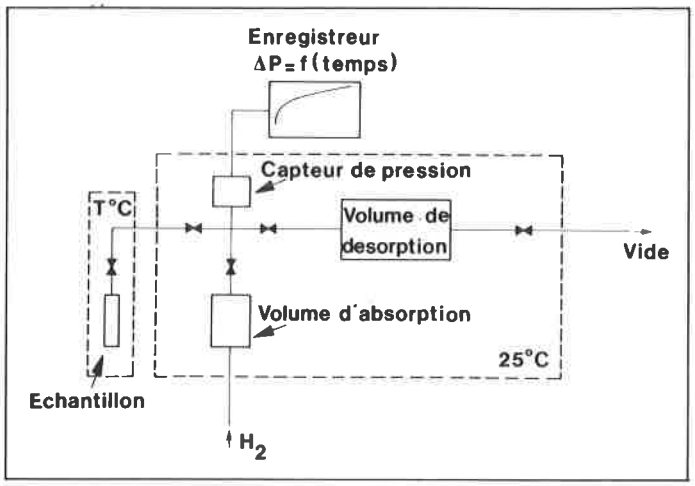


Figure 6. Banc de mesures d'isothermes.

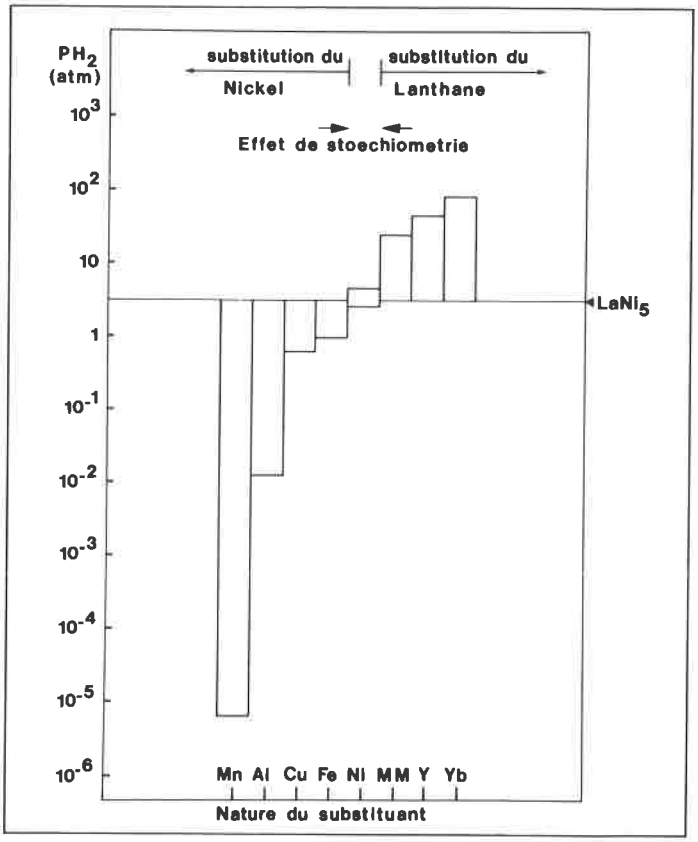


Figure 7. Pressions d'équilibre des hydrures des composés substitués de type $LaNi_5$.

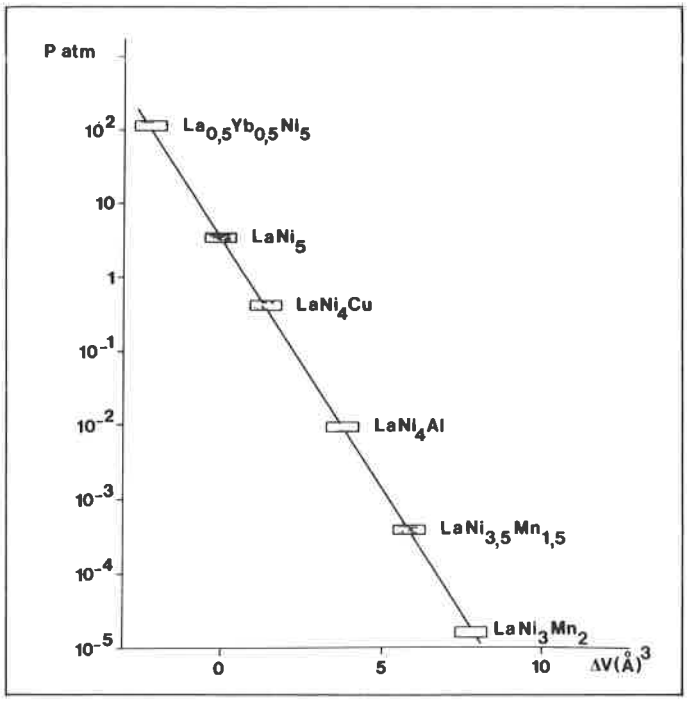


Figure 8. Variation des pressions d'équilibre des hydrures en fonction du volume de la maille du composé intermétallique.

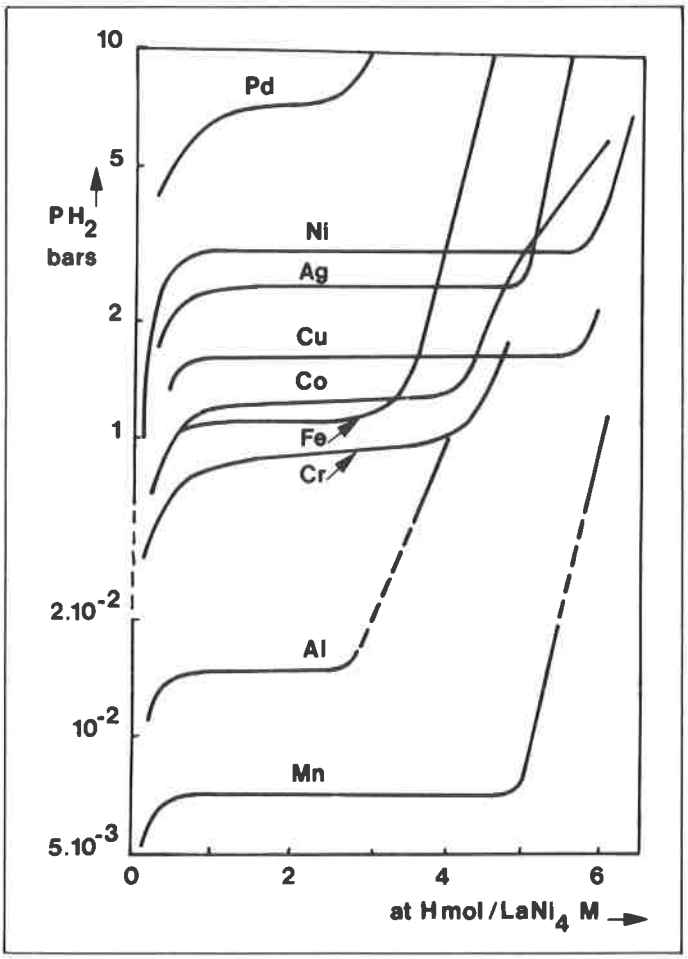


Figure 9. Isothermes à 40 °C de différents composés substitués de type $LaNi_5$.

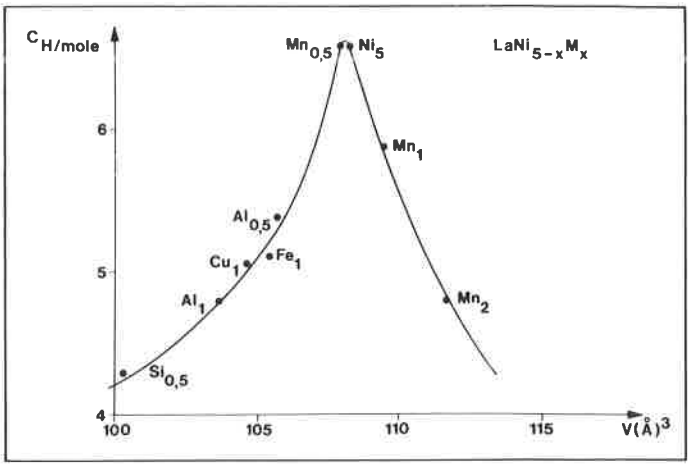


Figure 10. Variation de la capacité des hydrures en fonction du volume de leur maille cristallographique.

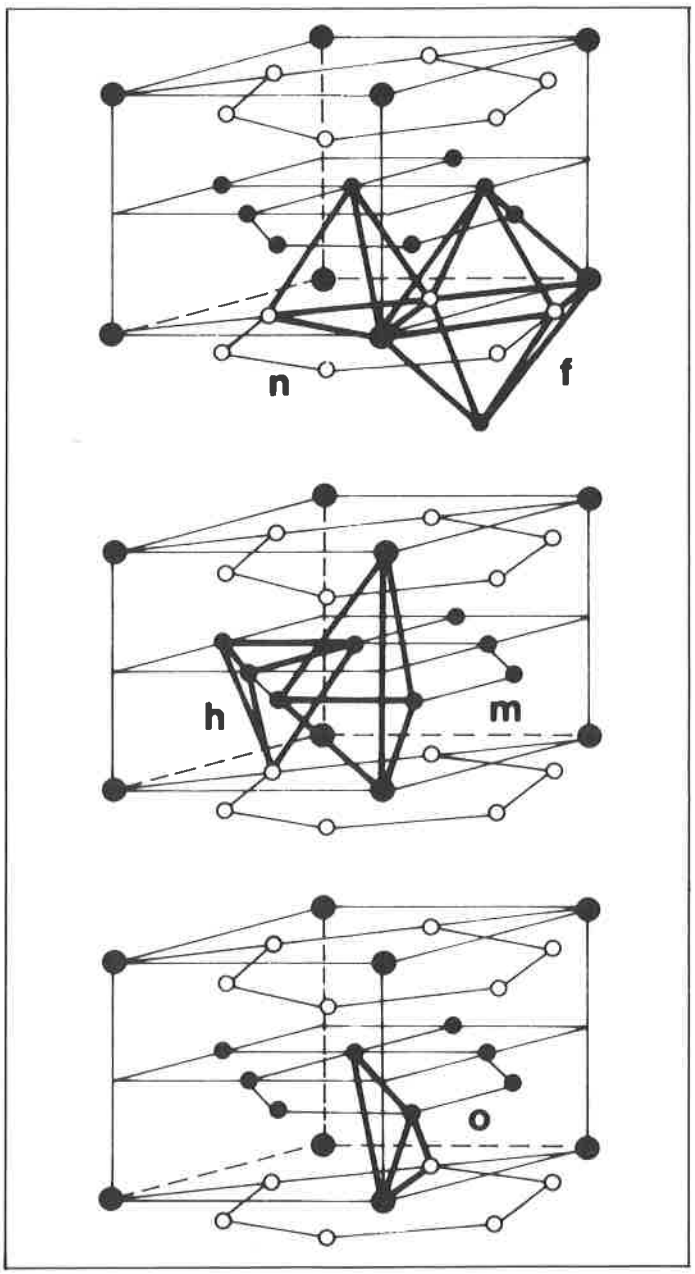


Figure 11. Structure de l'hydrure $LaNi_5H_{6,5}$ (sites interstitiels occupés par l'hydrogène).

La substitution du lanthane ou du nickel peut se faire dans des limites de concentration variant beaucoup d'un élément à l'autre ; elle entraîne une variation linéaire du volume de la maille hexagonale en fonction du taux de substitution. Ces substitutions conduisent à une variation des pressions d'équilibre des hydrures correspondants qui, à 25 °C, peuvent s'échelonner entre 10^{-5} et 50 atm. (figure 7). Pour un substituant et une température donnés, on a pu établir que le logarithme de la pression varie linéairement en fonction du taux de substitution. Il s'en suit une corrélation plus générale entre les pressions d'équilibre des hydrures et le volume de la maille de leurs composés intermétalliques qui est vérifiée quels que soient la nature et le taux de substitution. Une telle abaque (figure 8) met en évidence le rôle joué par le facteur géométrique sur les propriétés de stockage des hydrures et, du point de vue pratique, permet, à partir d'une simple mesure de paramètres cristallins, de choisir, pour une pression d'équilibre désirée, la nature et le taux de substitution les mieux adaptés à un procédé de stockage en fonction des autres critères (capacité, prix, résistance à la corrosion).

La teneur en hydrogène des hydrures est aussi modifiée par les substitutions comme le montre la figure 9, le plus souvent de façon défavorable. Il est à noter que des composés intermétalliques de volume de maille très voisin peuvent stocker des quantités hydrogène assez différentes et qu'il n'existe pas de relation simple entre la teneur en hydrogène et le volume de la maille de l'hydrure (figure 10).

Des expériences de diffraction neutronique, effectuées à l'Institut Laüe-Langevin, à Grenoble, ont permis d'établir que l'hydrure $LaNi_5H_{6,6}$ conserve la même structure que le composé métallique original. L'hydrogène se place en position interstitielle et, parmi les sites disponibles, seuls certains d'entre eux sont occupés et ce de façon partielle (figure 11). Lorsque le nickel est substitué sur ses deux sites en même temps, la teneur en hydrogène de l'hydrure reste très peu différente de celle du composé $LaNi_5$, lorsque la substitution du nickel s'effectue seulement dans le plan médian on observe une interdiction de remplissage des sites interstitiels voisins entraînant une réduction de la capacité. Il est à noter que cette interdiction de remplissage n'est pas due à une modification de la dimension du site, mais à l'influence de la structure électronique des proches voisins de l'atome d'hydrogène.

Les applications du composé $LaNi_5$ et de ses dérivés

Les applications du composé $LaNi_5$ et de ses dérivés sont celles d'hydrures dits de basse température qui présentent, en outre, une bonne tolérance aux impuretés gazeuses et sont donc bien adaptés au stockage de haute densité sous faible pression de l'hydrogène pur ou de qualité industrielle. Ces matériaux ainsi que le fer-titane conviennent au stockage mobile (figure 12) (pile à combustible, moteurs à combustion interne) ainsi qu'au stockage fixe décentralisé, à petite et moyenne échelle. De plus, la modulation aisée de leurs pressions d'équilibre et leur bonne résistance à la corrosion en milieu électrolytique alcalin les rendent aptes à d'autres applications spécifiques telles que le stockage de l'électricité (électrodes d'accumulateurs), la valorisation des calories provenant de sources basse température (effluents industriels) ou intermittentes (énergie solaire).

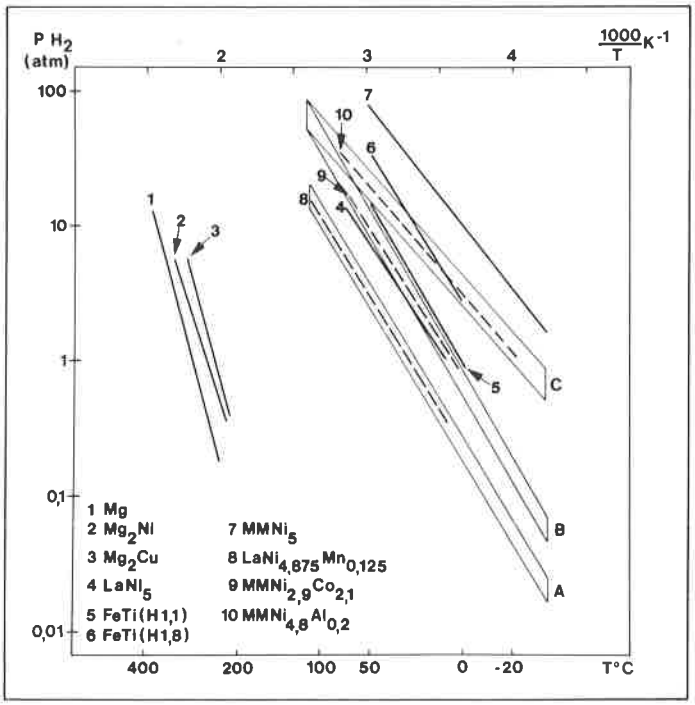


Figure 12. Stabilité de différents hydrures par rapport aux domaines de pression d'utilisation : Réservoir de pile à combustible (A) ; Moteur à combustion interne (B) ; Moteur à combustion interne auxiliaire de démarrage (C).

Avant de présenter ces applications, nous devons souligner que le prix élevé des composés de type $LaNi_5$, qui freine leur utilisation industrielle à grande échelle, peut être considérablement réduit.

En effet, en remplaçant le lanthane par un mélange de métaux des terres rares (mischmétal), dont le prix est très inférieur, on obtient un composé dont la capacité de stockage est identique mais dont la pression d'équilibre est plus élevée (20 bars à 20 °C) et l'hystérésis prohibitive ($P_{absorption}$-$P_{désorption}$ = 40 bars à 20 °C). Cependant, grâce à la substitution simultanée au nickel de métaux tels que l'aluminium ou la manganèse en proportions convenables, on peut obtenir un composé dont les propriétés sont identiques à celles du $LaNi_5$ et dont le prix est de beaucoup inférieur.

- **Stockage de l'hydrogène de haute densité**

L'utilisation de ces hydrures, pour le stockage de l'hydrogène à petite échelle, présente de nombreux avantages par rapport au gaz comprimé ou liquéfié. En plus de l'économie de l'énergie de

Tableau 2. Comparaison de deux modes de stockage de 490 g d'H_2, soit environ 6 000 litres à 20 °C et 1 atmosphère.

	Gaz comprimé dans bouteille d'acier	Hydrure ($LaNi_5$) dans bouteille d'alliage léger
Poids	51 kg	(39 kg poudre + 10 kg bouteille) 49 kg
Volume	39 litres	13 litres
Pression	150 atm (Pression initiale)	2,5 atm à 300 k
Effet thermique	négligeable	7,6 kcal/mole H_2 (absorption)
Désorption	très rapide	quelques minutes
Sécurité	danger d'explosion en cas de choc ou rupture	danger d'explosion limité en raison de la désorption endothermique et faible pression

compression et de la simplification de manutention, un stockage sous forme d'hydrures présente, à poids égal, un volume réduit du tiers (tableau 2) et une grande sécurité due à la faible pression d'hydrogène. De plus, avec les composés dérivés de $LaNi_5$ le choix de l'hydrure adapté à la pression d'utilisation permet de réduire au maximum l'apport de calories nécessaires à l'extraction d'hydrogène. Pour illustrer l'utilisation des hydrures comme réservoir d'alimentation des moteurs à combustion, nous citerons l'exemple d'un modèle développé par Daimler-Benz, en Allemagne, comportant un système d'alimentation mixte : essence pour les longs parcours et hydrogène pour l'usage urbain (combustion non polluante). Un véhicule de 8 passagers, muni d'un moteur de 2,3 litres et développant une énergie de 50 kW, présente une autonomie de 150 km avec un réservoir à hydrure de 260 kg dont 200 kg d'hydrures contenant 3,6 kg d'hydrogène. Ce réservoir peut être rechargé en 15 minutes environ, à partir du réseau de distribution d'un gaz urbain contenant 54 % d'hydrogène.

• Stockage sélectif de l'hydrogène et sa purification

La résistance de ces composés à l'empoisonnement par les impuretés gazeuses contenues dans l'hydrogène industriel (H_2O, CO_2, CO, CH_4) les rend aptes au stockage direct de ce type de gaz sur les lieux de production : électrolyse de l'eau auprès des centrales nucléaires par utilisation de l'électricité heures creuses, gazéification du charbon, stockage après conversion de l'oxyde de carbone.

L'étude de l'évolution du comportement de ces composés au cours d'une centaine de cycles d'absorption-désorption d'hydrogène saturé de vapeur d'eau (45 °C, 8 bars) n'a révélé qu'une légère diminution de la vitesse d'absorption, 80 % de la charge étant absorbée en moins d'une heure, la vitesse de désorption demeurant inchangée de l'ordre de 2 minutes. La capacité de stockage décroît faiblement au cours des cycles, mais demeure de l'ordre de 95 % de la capacité initiale après une centaine de cycles.

Lorsque les impuretés gazeuses sont constituées de quelques % de CH_4 (4 %) ou CO_2 (6 %), on n'observe pas, pour une centaine de cycles, de modification de capacité de stockage, la cinétique de désorption n'est pas affectée. Un effet de purification est, en outre, observé puisqu'aucun de ces deux gaz n'est retenu par la charge. La sélectivité de ces composés au regard de l'hydrogène permet d'obtenir un gaz ultra pur (99,999 %) à partir d'un gaz à 99,9 % d'hydrogène.

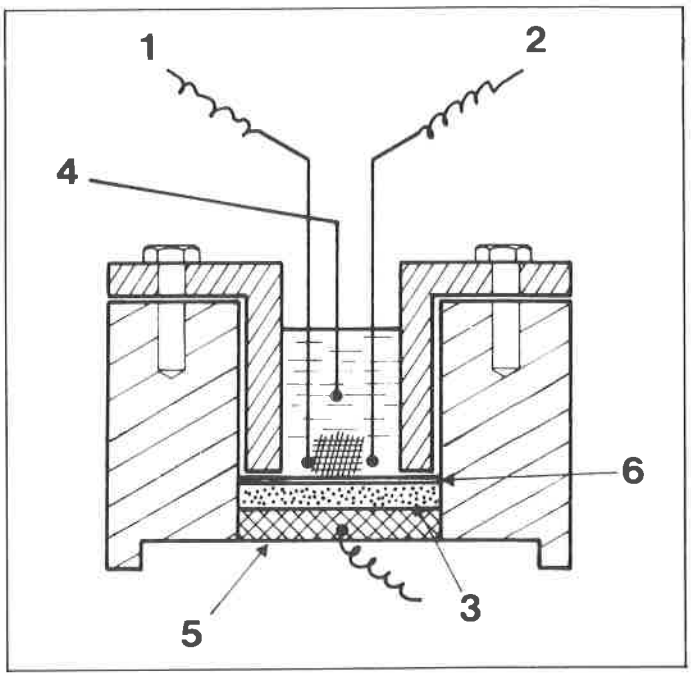
La présence de traces d'oxyde de carbone n'affecte pas la capacité de stockage ; elle demeure, par exemple, à sa valeur maximale lorsque le stockage est effectué à partir d'un mélange gazeux représentatif d'un gaz de réformage ; après conversion du CO (79,3 H_2 ; 20,3 CO_2 ; 0,3 CH_4 ; 700 ppm N_2 ; 20 ppm CO ; saturé en vapeur d'eau). En revanche, la présence de quelques % de CO a un effet inhibiteur prononcé mais cet effet peut être considérablement diminué par une augmentation de la température de stockage.

L'activité de $LaNi_5$ vis-à-vis de l'hydrogène, malgré la présence de certaines impuretés (H_2O, O_2) contrairement à certains autres hydrures, peut être interprétée à partir d'une analyse de surface : le lanthane s'associe à la vapeur d'eau ou à l'oxygène libérant le nickel qui conserve son action catalytique de dissociation de la molécule d'hydrogène en hydrogène atomique qui pénètre alors rapidement dans le réseau. Au contraire, en présence de CO, il y a formation de liaisons carbonyles qui détruisent l'activité catalytique du nickel. Par élévation de température, ces liaisons sont détruites ce qui permet de retrouver les caractéristiques d'absorption du composé.

• Application électrochimique

Par ailleurs, nous avons mis en évidence au laboratoire que le composé $LaNi_5$ ne subit pas de corrosion en milieu alcalin et que son hydrure peut être formé par charge cathodique à la température ambiante dans une cellule ouverte représentée, figure 13 *a*, selon les réactions suivantes : à l'électrode négative :

$$H_2O + \bar{e} \underset{\text{décharge}}{\overset{\text{charge}}{\rightleftharpoons}} H_{\text{réseau}} + OH^-$$



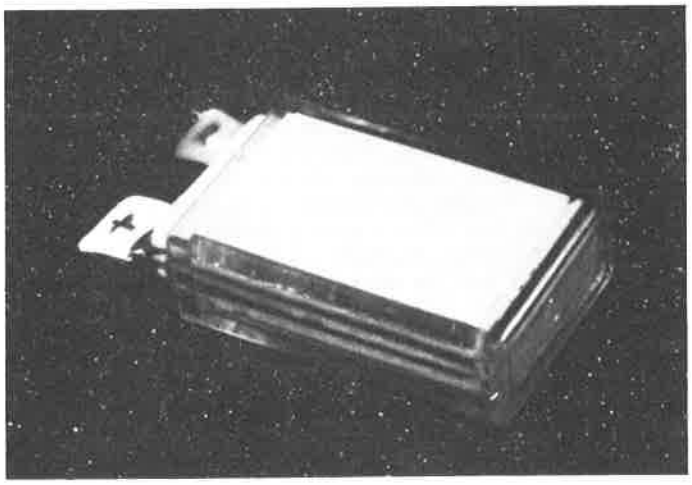


Figure 13. Stockage cathodique par les hydrures de type $LaNi_5$.

***a*) Cellule électrolytique de laboratoire.**
1. Contre électrode (or) ; 2. Électrode de référence (calomel) ; 3. Cathode (hydrure pulvérulent) ; 4. Électrolyte (KOH 5N) ; 5. Collecteur ; 6. Séparateur poreux.
***b*) Électrode industrielle (réalisation SAFT).**

l'équilibre étant régit par la pression d'hydrogène selon la relation :

$$E = E_o + 2{,}3 \frac{RT}{F} \log \frac{1}{\sqrt{P}}$$

où $E = E_o$ pour l'électrode normale à hydrogène.

A la composition $LaNi_5H_6$ correspond une capacité théorique de 370 mAh/g. Cette capacité est nettement supérieure à celle des électrodes au plomb (177 mAh/g) et voisine de celle des électrodes de cadmium (365 mAh/g). Cependant, la capacité effective mesurée est pour cet hydrure de 320 mAh/g, alors que celle du cadmium n'est que de 270 mAh/g. De plus cette électrode peut être chargée et déchargée très rapidement et ce même à basse température. En cellule ouverte, la capacité de ce composé diminue brutalement au-dessus de 30 °C par désorption spontanée d'hydrogène, mais par le jeu des substitutions précédemment décrites, on peut obte-

nir des composés formant des électrodes utilisables entre − 10 et 50 °C de capacité voisine de 360 mAh/g.

En associant ces électrodes à hydrure à une électrode positive, de nickel par exemple, on constitue, en utilisant un électrolyte aqueux basique, un accumulateur dont l'énergie massique est élevée, de l'ordre de 100 Wh/kg qui fonctionne dans un large domaine de température autour de la température ambiante. Des études de faisabilité sont conduites, en collaboration avec la société S.A.F.T., sur des maquettes de différentes structures, de capacité voisine de 8 Ah (figure 13 *b*).

• Stockage et transformation de calories de basse énergie

Enfin, l'énergie de dissociation des hydrures et la variation de leur pression de dissociation en fonction de la température peuvent être mises à profit pour la réalisation de dispositifs de stockage de récupération ou de transformation de calories. Ainsi, une pompe à chaleur n'utilisant aucun compresseur mécanique peut être constituée en utilisant deux hydrures différents. La modulation précise des pressions de dissociation, par substitution dans le composé $LaNi_5$, permet d'obtenir les composés les mieux adaptés à un cycle thermique choisi et ainsi bénéficier d'un rendement élevé. De plus, la détente de l'hydrogène délivré sous haute pression peut être utilisée pour transformer l'énergie thermique basse température en électricité.

Le procédé Hycsos, mis au point aux U.S.A. par Argonne National Laboratory, qui utilise actuellement les composés substitués $LaNi_{5-x}Al_x$ et $LaNi_{5-x}Mn_x$ étudiés pour la première fois dans notre laboratoire, illustre ce type d'applications. Un des modes de fonctionnement de ce procédé, représenté sur la figure 14, permet le chauffage d'habitations à partir de l'énergie solaire en s'affranchissant de son cycle diurne. Plusieurs réservoirs contenant deux hydrures de stabilité différente adaptée aux températures des sources chaude et froide sont utilisés : le jour, les calories apportées par le soleil sont utilisées pour la désorption de l'hydrure le plus stable, l'absorption simultanée par l'autre hydrure fournissant de la chaleur. La nuit, les calories prises à l'extérieur suffiront à désorber cet hydrure, l'absorption par l'autre hydrure fournissant à son tour de la chaleur. Un autre mode de fonctionnement peut permettre la climatisation, en froid, des habitations alternativement à l'utilisation des capteurs solaires; les calories pourront être apportées par des effluents de basse température.

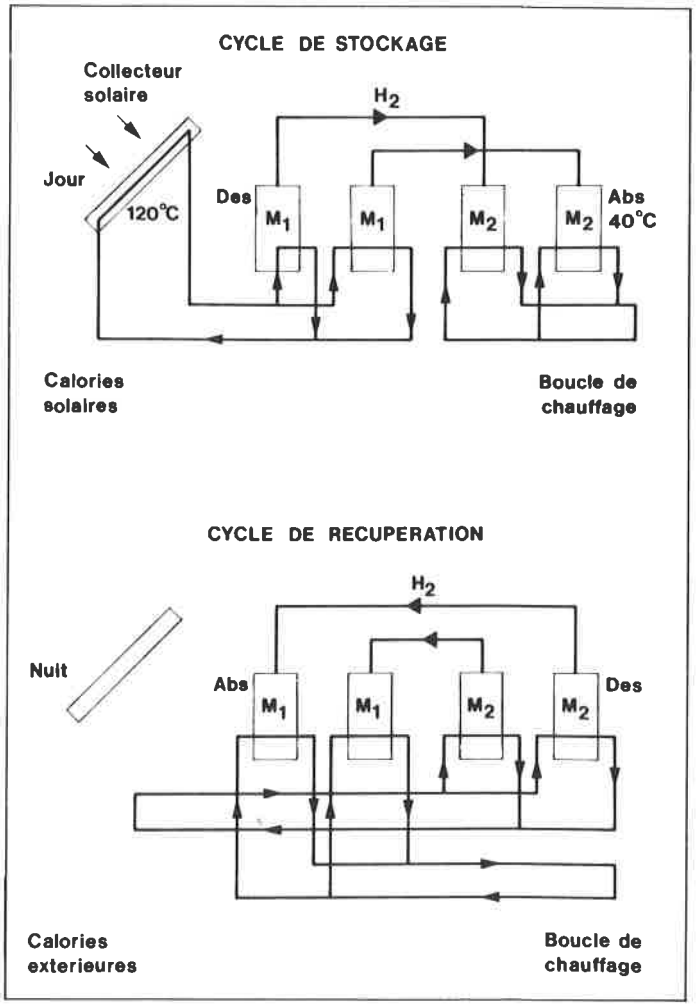


Figure 14. Stockage de calories de basse énergie (procédé Hycsos mode chauffage). M_1 et M_2 représentent deux hydrures de stabilité différente.