

## Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté Des Sciences

### THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique des matériaux

Présentée et soutenue par

**AICHOUCHE Ahmed**

Le 12/04/2021

#### THEME

**Modélisation des propriétés structurales électroniques et thermodynamiques, par calcul du Premier principe : Etude des hydrures pour le stockage solide de l'hydrogène.**

#### JURY

<b>Mr. Ibn Khaldoun LEFKAIER</b>	<b>Président du jury</b>	Professeur	Université de Laghouat
<b>Mr. Youcef BOUHADDA</b>	<b>Directeur de thèse</b>	Directeur de Recherche	Unité de Recherche Appliquée en Energie Renouvelables : Ghardaïa
<b>Mr. Bachir BENTERIA</b>	<b>Co-directeur</b>	Professeur	Université de Laghouat
<b>Mr. Omar BENTOUILA</b>	<b>Examineur</b>	MC-A	Université d'Ouargla
<b>Mr. Kamal BEYELLOUL</b>	<b>Examineur</b>	Directeur de Recherche	Unité de Recherche Appliquée en Energie Renouvelables : Ghardaïa
<b>Mr. Tahar DAHAME</b>	<b>Examineur</b>	MCA	Université de Laghouat

# Résumé

Dans ce travail de recherche, nous avons étudié la structure cristallographique, les propriétés thermodynamiques et électroniques pour élucider les caractéristiques chimiques de liaison de  $N_2H_4BH_3$  et  $MN_2H_3BH_3$  ( $M = Na$  et  $K$ ), en utilisant à la fois les ondes planes et les méthodes pseudopotentiels appliquées dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les structures ainsi optimisées sont en bon accord avec l'expérimental. Les longueurs de liaison de ces matériaux ont été comparées pour montrer l'effet du métal alcalin ( $Na$  et  $K$ ) dans le  $N_2H_4BH_3$ . La densité des états électroniques (DOS) a indiqué que ces matériaux sont considérés comme un isolant avec un large écart de bande interdite : 5,78, 4,35 et 4,36 eV pour  $N_2H_4BH_3$ ,  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$ , respectivement. Cela indiquait que la substitution d'un atome d'hydrogène de  $N_2H_4BH_3$  par un atome alcalin ( $Na$  ou  $K$ ) pourrait réduire l'écart de bande.

Le DOS partiel, la méthode « charge de Hirshfeld » et la distribution de la densité de charge ont été utilisés pour comprendre la nature de la liaison chimique. On constate que la liaison chimique dans chaque groupe, à savoir  $[N_2H_4]$  et  $[BH_3]$  pour  $N_2H_4BH_3$  ou  $[N_2H_3]$  et  $[BH_3]$  pour  $MN_2H_3BH_3$  ( $M = Na$  et  $K$ ) ont principalement un caractère covalent. Tandis qu'un caractère ionique entre  $M$  ( $Na$  et  $K$ ) et le reste du groupe  $N_2H_3BH_3$  est suggéré pour  $MN_2H_3BH_3$  ( $M = Na$  et  $K$ ). Fait intéressant, les liaisons N-H et B-H sont déstabilisées dans  $MN_2H_3BH_3$  ( $M = Na$  et  $K$ ) avec un caractère moins protique de  $[BH_3]$  que celui de  $N_2H_4BH_3$ . Enfin, on observe que chaque groupe  $[BH_3]$  est lié de manière covalente à un autre  $[N_2H_3]$  pour  $MN_2H_3BH_3$  ( $M = Na$  et  $K$ ) de manière similaire à  $N_2H_4BH_3$  (covalent liaison entre  $[BH_3]$  et  $[N_2H_4]$ ).

Les enthalpies standard de formation de  $KN_2H_3BH_3$  et  $NaN_2H_3BH_3$  sont calculées pour la première fois dans ce travail de recherche. Nous avons trouvé que ces enthalpies sont un peu supérieure que l'enthalpie de  $N_2H_4BH_3$  ce qui est très intéressant pour une application mobile du stockage en utilisant  $KN_2H_3BH_3$  et  $NaN_2H_3BH_3$ .

**Mots clés:** Théorie de la fonctionnelle de la densité, pseudo-Potentiel complet, Approximation de gradient généralisée, Restitution d'hydrogène, Energie de formation, Analyses DOS.

## ملخص

بواسطة طريقة الأمواج المستوية والتي تركز على نظرية كثافة الدالية DFT واستعمال الكمون الزائف pseudo-potentiel و أيضا استعمال تقريب التدرج المعمم (GGA), حيث كانت قيم الشبكة عند التوازن المتحصل عليها متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة , حيث قمنا بدراسة التركيب البلوري ، والخصائص الديناميكية الحرارية والإلكترونية لتوضيح ميزات الترابط الكيميائي لـ ( $M=(Na,K) MN_2H_3BH_3$  و  $N_2H_4BH_3$ ) تم العثور على الهياكل البلورية المثلى والتي تتوافق بصورة جيدة مع التجريبية

تمت مقارنة أطوال الرابطة لهذه المواد لإظهار تأثير المعدن القلوي (Na و K) في  $N_2H_4BH_3$ , حيث أشارت كثافة الحالات (DOS) إلى أن هذه المواد تعتبر عازلاً مع فجوة نطاق واسعة: 4.35 و 4.36 eV لـ  $N_2H_4BH_3$  و  $KN_2H_3BH_3$  و  $NaN_2H_3BH_3$  ، على التوالي. هذا يشير إلى أن استبدال ذرة الهيدروجين من  $N_2H_4BH_3$  مع ذرة قلوية (Na أو K) يمكن أن تقلل من فجوة النطاق. كما تم استخدام DOS جزئياً ، طريقة هيرشفيلد وتوزيع كثافة الشحن لفهم طبيعة الرابطة الكيميائية.

ولوحظ أن الرابطة الكيميائية في كل مجموعة ، وهي  $[N_2H_4]$  و  $[BH_3]$  لـ  $N_2H_4BH_3$  أو  $[N_2H_3]$  و  $[BH_3]$  لـ  $(M=(Na,K) MN_2H_3BH_3)$  هي تساهمية بشكل أساسي.

بينما لوحظ أنها أيونية مع  $M=(Na, K)$  وبقية مجموعة  $N_2H_4BH_3$  و  $MN_2H_3BH_3$  لـ  $M=(Na, K)$

كما أثار اهتمامنا أن روابط N-H و B-H غير مستقرة في  $(M=(Na, K) MN_2H_3BH_3)$

وأخيرا قمنا بحساب المحتوى الحراري القياسي لتكوين  $KN_2H_3BH_3$  و  $NaN_2H_3BH_3$  لأول مرة في هذا العمل البحثي.

**الكلمات المفتاحية:** نظرية التابعية للكثافة، الكمون الكلي، تقريب التدرج المعمم، تحرير الهيدروجين، طاقة التشكل، تحليل كثافة الحالات.

# Abstract

In this research work, we have investigated the crystal structure, thermodynamic and electronic properties to elucidate the chemical bonding features of  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  and  $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}$  and  $\text{K}$ ), using both plane waves and pseudopotentials methods applied in density functional theory. The as-optimized crystal structures are found to be in a good agreement with the experimental. The bond lengths of these materials have been compared to show the effect of alkali metal ( $\text{Na}$  and  $\text{K}$ ) in  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ . The density of states (DOS) indicated that these materials are considered as an insulator with wide band-gap: 5.78, 4.35 and 4.36 eV for  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ,  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  and  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ , respectively. This indicated that the substitution of one hydrogen atom from  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  by alkali atom ( $\text{Na}$  or  $\text{K}$ ) could reduce the band-gap.

The partial DOS, Hirshfeld method and charge density distribution have been used to understand the nature of the chemical bond. It is found that the chemical bonding in each group namely  $[\text{N}_2\text{H}_4]$  and  $[\text{B}_2\text{H}_3]$  for  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  or  $[\text{N}_2\text{H}_3]$  and  $[\text{BH}_3]$  for  $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}$  and  $\text{K}$ ) have mainly a covalent nature. While, an ionic character between  $\text{M}$  ( $\text{Na}$  and  $\text{K}$ ) and the rest of  $\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  group is suggested for  $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}$  and  $\text{K}$ ). Interestingly, both  $\text{N-H}$  and  $\text{B-H}$  bonds are destabilized in  $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}$  and  $\text{K}$ ) with a less protic character of  $[\text{BH}_3]$  than that of  $\text{NH}_4\text{BH}_3$ . Finally, it is observed that each group  $[\text{BH}_3]$  is bonded covalently to another  $[\text{N}_2\text{H}_3]$  for  $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}$  and  $\text{K}$ ) similarly to  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  (covalent bonding between  $[\text{BH}_3]$  and  $[\text{N}_2\text{H}_4]$ ). The standard enthalpies of formation of  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  and  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  are calculated for the first time in this research work. We found that these enthalpies are a little higher than the  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  enthalpy which is very interesting for a mobile storage application using  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  and  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .

**Keywords:** Density functional theory, full pseudo-potential, Generalized gradient approximation, Hydrogen release, Formation energy, DOS analyzes.

# DEDICACE



*Je dédie ce modeste travail*

*Aux deux lumières de mon chemin à mes très chers parents qui ont largement contribué à mon éducation et à mon enseignement.*

*A mes enfants youcef, Nour-elhouda, Maria*

*Et ma femme*

*À mes frères et mes sœurs et à toute ma famille.*

*A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*A monsieur **Dr Bouhadda Youcef.***

*A monsieur **Dr Benteria Bachir.***

*A tous mes amis et camarades.*

**AICHOUC AHMED**

# REMERCIEMENT

Nous remercions tout d'abord, Allah qui nous a donné la force et le courage pour terminer nos études et élaborer ce modeste travail .

je remercie vivement notre oncadreur professeur **Mr. Youcef Bouhadda** Directeur de recherche à L'unité de Recherche Appliquée en Energie Renouvelables : **Ghardaïa**, Il m'a orienté vers ce thème de recherche avec beaucoup de compétence. Je le remercie pour ses conseils, Je le remercie pour sa disponibilité, la clarté de ses explications, sa patience tout au long de ce travail.

Je remercie et gratitude s'adresse aussi à monsieur le professeur , **Bachir Benteria** co-Direteur, Pour son aide dans la poursuite de cette recherche.

Je remercie et gratitude s'adresse aussi à monsieur le professeur ,le président **Ibn khaldoun Lefkaier** à professeur Université Amar Téliidji –**Laghouat**, et d'avoir accepté d'être le président de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur **Omar Bentouil** maître de conférence (MCA) à Université des sciences et de la Technologie **d'Ouargla**, qui a bien accepté de participer au jury de Doctorat.

Je tiens à exprimer également ma gratitude à Mr **kaml Benyeulloul** Directeur de recherche à L'unité de Recherche Appliquée en Energie Renouvelables : **Ghardaïa** de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger cette thèse.

Je tiens à exprimer également ma gratitude à Mr **Tahar Dahame** maître de conférence (MCA) à l'université Amar Téliidji –**Laghouat**, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger de Doctorat.

ainsi que toutes les personnes, qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer également ma gratitude à tous les professeurs qui nous ont donné beaucoup de connaissances.

Surtout mon professeur **Dr youcef Bouhadda** qui m'a beaucoup aidé et qui a beaucoup de mérite



Aichouh Ahmed

# Table des matières

Résumé.....	II
ملخص.....	III
Abstract.....	IV
Dédicace.....	V
Remerciement.....	VI
Table des matières....	VII
Listes des figures et des tableaux.....	XIII
Introduction générale .....	01

## CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR L'HYDROGÈNE ET SON STOCKAGE DANS LES HYDRURES

I-Introduction.....	06
<b>I-1- Généralités sur l'hydrogène .....</b>	<b>07</b>
I- 1-1- Pour quoi l'hydrogène ? .....	07
I-1-2-L'hydrogène .....	09
I-1-2-1 Propriété d'hydrogène .....	09
I-1-2-2 Les avantages et les inconvénients d'hydrogène .....	09
I-1-2-3 Les freins au développement de l'hydrogène .....	10
I- 1-2-4 Production de l'hydrogène .....	11
I-1-2-5 Processus de production d'hydrogène par déplacement .....	11
I-1-2-6 Production de l'hydrogène à partir des carburants .....	12
I-1-2-7 Gazéification de la biomasse .....	14
I-1-2-8 Gazéification du charbon .....	14
I-1-2-9 Électrolyse de l'eau.....	15

I-1-2-10 Photosynthèse .....	16
I-1-2-11 La production de l'hydrogène à partir de l'énergie nucléaire .....	16
I-1-2-12 Transport de l'hydrogène .....	16
I-1-2-13 Le stockage de l'hydrogène.....	17
I-1-2-13-1 Stockage sous pression (État Gazeux) .....	17
I-1-2-13-2 Stockage sous forme liquide.....	18
I-1-2-13-3 Stockage sous forme Solide .....	19
I-1-2-13-4 Les avantages et les inconvénients des différents systèmes.....	19
I-1-2-13-5 Technologies d'utilisation d'hydrogène .....	20
<b>I-2- Stockage d'hydrogène dans les hydrures .....</b>	<b>20</b>
I-2-1 Pourquoi les hydrures ? .....	20
I-2-2- Historique .....	21
I-2-3 Les hydrures .....	21
I-2-3 -1 Absorption .....	22
I-2-3-2 Adsorption .....	22
I-2-4 Différentes types principales d'hydrogène .....	23
I-2-4-1 Les hydrures métalliques réversible .....	23
I-2-4-2 hydrures complexes .....	26
I-2-4-3 Les hydrures intermétalliques.....	28
I-2-4-4 Les différentes d'hydrogène métalliques .....	29
I-2-4-4-1 Les composés intermétalliques de type AB <sub>5</sub> .....	29
I-2-4-4-2 Les composés intermétalliques de type AB.....	30
I-2-4-4-3 Les composés intermétalliques de type AB <sub>2</sub> .....	30
I-2-4-4-4 Les alliages BCC.....	30
I-2-4-4-5 Comparaison des conditions d'hydratation de différents composés métalliques .....	30

I-2-5 Les applications sur les hydrures métalliques .....	31
I-2-5-1 Stockage dans les véhicules .....	31
I-2-5-1-1 La pile à combustible .....	31
I-2-5-1-2 L'histoire des piles à combustible à hydrogène.....	31
I-2-5-1-3 Les avantages des piles à combustible .....	31
I-2-5-1-4 Application des piles à combustible.....	32
I-2-5-2 Les Batteries .....	32
I-2-5-3 Compresseurs chimiques .....	32
Conclusion .....	33
Bibliographie du chapitre I .....	34

## CHAPITRE II : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

II -1- Introduction .....	41
II-2- Équation de Schrödinger .....	41
II-2-1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	43
II-2-2 Approximation de Hartree-Fock .....	43
II-2-3 Approximation de Thomas-Fermi .....	45
II-2-4 La méthode $X\alpha$ de Slater .....	46
II -3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	46
II-4 Equations de Kohn et Sham .....	48
II-5 la fonctionnelle d'échange et corrélation.....	49
a- L'approximation de la densité locale(LDA) .....	49
b- L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	50
II-6 Résolution des équations de Kohn-Sham .....	51
II-7 Les implémentations de la DFT dans le calcul de la structure électronique ....	52

II-8 Le théorème de Bloch .....	53
II-9 La Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) et les Ondes Planes Augmentées linéarisées (LAPW) .....	54
II-9-1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	54
II-9-2 La méthode d'onde planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	56
II-9-2-1 Les bases de (FP-LAPW) .....	56
II-10 La méthode des pseudopotentiels .....	57
II-10-1 construction des pseudo-potentiels .....	59
Conclusion .....	61
Bibliographie du chapitre II .....	62

## CHAPITRE III : HYDRAZINE BORANE (HB, $N_2H_4BH_3$ ) POUR LE STOCKAGE CHIMIQUE D'HYDROGÈNE

III- Introduction .....	65
III-1- L'ammonia borane ( $NH_3BH_3$ , AB) .....	65
III-1-1 Propriétés physiques.....	65
III-1-2 Synthèse de l'ammonia borane .....	66
III-1-3 Propriétés thermiques.....	67
III-1-4 Stratégies d'activation thermique de l'ammonia borane .....	69
III-1-4-a Dispersion d'AB et catalyse homogène .....	69
III-1-4-b Le nano-confinement .....	70
III-1-4-c Ajout d'additifs chimiques.....	71
III-1-4-d La modification chimique d'AB .....	72
III-2 L'Hydrazine borane ( $N_2H_4BH_3$ , HB).....	73
III-2-1 Pourquoi l'Hydrazine borane? .....	73
III-2-2 Bref aperçu historique sur la recherche sur l'hydrazine Borane .....	74

III-2-3 Synthèse de l'hydrazine borane nommé HB, Listes des principales voies de synthèse développées depuis 1961 pour HB .....	74
III-2-4 Propriétés physiques.....	75
III-2-5 Propriétés thermiques.....	76
III-2-6 Déstabilisation de HB.....	77
III-2-7 Différentes travaux effectués sur l'Hydrazine Borane .....	79
III-2-8 Hydrazinodoboranes alcalins.....	80
III-2-8-1 Hydrazinodoboranes $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .....	80
III-2-8-2 Hydrazinodoboranes $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .....	81
III-2-8-3 Hydrazinodoboranes $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .....	83
Conclusion .....	84
Bibliographie du chapitre III .....	85

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction .....	93
IV-1- Etude structurale et électronique de l'Hydrazine Borane ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ) .....	93
IV-1-1 La structure cristallographique de l'Hydrazine Borane ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ).....	93
IV-1-2 Détails de calcul de l'Hydrazine Borane ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ).....	94
IV-1-2-1 Test de convergence du nombre de points k de ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ).....	95
IV-1-2-2 Test de convergence du paramètre de coupure Ecut-off de ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ).....	95
IV-1-3 Optimisation de paramètre de maille.....	96
IV-1-4 Densité d'états électronique totale et partielle de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ .....	97
IV-2- Structure électronique de l'hydrazindoborane de sodium ( $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) et de l'hydrazindoborane de Potassium ( $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) .....	100

IV-2-1 Détails de calcul de l'hydrazindoborane de sodium ( $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) et de l'hydrazindoborane de Potassium ( $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) .....	100
IV-2-1-1 La structure cristallographique de l'hydrazindoborane de sodium ( $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ).....	100
IV-2-1-2 La structure cristallographique de l'hydrazindoborane de Potassium ( $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) .....	101
IV-2-2 Densité d'états électronique totale (TDOS) et partielle (PDOS) de $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .....	104
IV-2-3 Densité d'états électronique totale (TDOS) et partielle (PDOS) de $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .....	107
IV-2-4 Caractérisations chimiques et structurales des $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ , $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ et $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .....	109
IV-2-5 Densité de charge (Hirshfeld) de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ , $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ et $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ...	110
IV-2-6 Propriété thermodynamique .....	112
Conclusion .....	115
Bibliographie du chapitre IV .....	116
Conclusion et perspective .....	118

# Liste des figures et des tableaux

# Liste des figures

<b>Fig.1</b> Schéma énergétique	<b>01</b>
<b>Figure I-1 :</b> Distribution actuelle des principaux procédés de production d'hydrogène	<b>11</b>
<b>Figure I-2 :</b> Représentation schématique d'un électrolyseur de l'eau	<b>15</b>
<b>Figure I-3:</b> Hydrure métallique	<b>22</b>
<b>Figure I-4:</b> Représentation d'un nanotube de carbone.	<b>22</b>
<b>Figure I-5:</b> Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.	<b>23</b>
<b>Figure I-6 :</b> Différentes phase de formation à partir d'un métal.	<b>24</b>
<b>Figure I-7 :</b> Diagramme d'augmentation de la concentration d'hydrure à pression constante(PCT).	<b>25</b>
<b>Figure I-8:</b> Tableau périodique déterminant les éléments de type A (en rouge) et les éléments de type B (en noire).	<b>29</b>

## Chapitre II: Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

<b>Figure II. 1 :</b> Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).	<b>52</b>
<b>Figure II. 2 :</b> Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT	<b>53</b>
<b>Figure II.3:</b> Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	<b>54</b>
<b>Figure II.4:</b> Illustration schématise le potentiel de tout- électron (lignes continues), pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes (Illustration tirée de la référence	<b>58</b>

## Chapitre III: Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique de l'hydrogène

<b>Figure III-1</b> Structure cristalline de l'ammoniborane avec le réseau de liaisons H...H (trait rouge). Les atomes en rose sont les atomes de bore et en violet les atomes d'azote.	<b>66</b>
<b>Figure III- 2 :</b> Schématisation de la décomposition thermique de AB. PAB : polyaminoborane, PIB :polyiminoborane, CTB : cyclotriborazane et PB : polyborazylène.	<b>69</b>
<b>Figure III- 3.</b> Représentations schématiques de a/ un cryo-gel de carbone non modifié, b/ du nanocomposite AB@cryo-gel de carbone. [23] Et c/ de AB confiné dans le JUC-32-Y.	<b>71</b>
<b>Figure III-4.</b> Structure cristalline de l'hydrazine borane sur le long de l'axe a.	<b>76</b>
<b>Figure III-5.</b> Comparaison des isothermes du mélange de LiH-HB à différentes températures:a : 100°C, b : 130°C et c : 150°C.	<b>77</b>

<b>Figure III-6.</b> Comparaison des isothermes du mélange de LiH-HB à différentes températures: 100°C, b :130°C et c : 150°C.	<b>78</b>
<b>Figure III-7</b> Structure cristallographique de $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ suivant l'axe a ; en jaune l'atome de Na, en vert l'atome de B, en gris l'atome de N et en rose l'atome de H	<b>82</b>

#### Chapitre IV: Résultats et Discussions

<b>Figure VI-1:</b> Structure cristalline de l'hydrazine borane $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ (a) et sa maille unitaire (b).	<b>94</b>
<b>Figure VI-2:</b> Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre du point k.	<b>95</b>
<b>Figure IV-3 :</b> Evolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie critique.	<b>95</b>
<b>Figure IV.4 :</b> Densité d'état électronique totale(TDOS) du composé $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ .	<b>98</b>
<b>Figure IV.5:</b> Densité d'état électronique partille (PDOS) du composé $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ .	<b>99</b>
<b>Figure IV.6:</b> LA structure cristallographie de ( $\text{NaHB}$ , $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) ; en jaune l'atome de Na, en vert l'atome de B, en rose l'atome de N et en bleue l'atome de H	<b>110</b>
<b>Figure IV.7:</b> LA structure cristallographie de ( $\text{KHB}$ , $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) ; en jaune l'atome de K, en vert l'atome de B, en rose l'atome de N et en bleue l'atome de H	<b>101</b>
<b>Figure IV.8 :</b> Densité d'état électronique totale(TDOS) du composé $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$	<b>105</b>
<b>Figure IV.9:</b> Densité d'état électronique partille (PDOS) du composé $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .	<b>106</b>
<b>Figure IV.10 :</b> Densité d'état électronique totale(TDOS) du composé $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .	<b>107</b>
<b>Figure IV.11:</b> Densité d'état électronique partille (PDOS) du composé $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .	<b>108</b>
<b>Figure IV.12:</b> La densité de charge de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ (à gauche), $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ (au centre) et de $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ (à droite) et l'isosurface est au niveau de 0,05. Les atomes K, Na, N, B et H sont représentés respectivement par les sphères noire (grande), jaune (moyenne), rose (moyenne), verte (petite) et bleue (très petite).	<b>111</b>

# Liste des tableaux

## Chapitre I: Généralités sur l'hydrogène et leur stockage dans les hydrures

<b>Tableau I.1:</b> Les données de base physico-chimiques sur l'hydrogène (et quelques comparaisons avec le gaz naturel)	<b>10</b>
<b>Tableau I-2:</b> Réactions au sein du gazéifieur	<b>15</b>
<b>Tableau I-3:</b> Avantages et inconvénients des principaux modes de stockage d'hydrogène	<b>20</b>
<b>Tableau I-4:</b> les propriétés du stockage (hydrure intermétallique-hydrogène liquide-hydrogène gazeux).	<b>21</b>
<b>Tableau I-5</b> Liste des principaux alliages utilisés pour le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métallique.	<b>25</b>
<b>Tableau I-6</b> Quelques exemples d'hydrures complexes envisagés pour le stockage de l'hydrogène.	<b>27</b>
<b>Tableau I-7</b> Récapitulatifs des phases cristallines avec leur transition de quelques borohydrures.	<b>28</b>
<b>Tableau I-8:</b> Tableau présente une comparaison des conditions d'hydratation de différents composés métalliques.	<b>30</b>

## Chapitre III: Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique de l'hydrogène

<b>Tableau III.1.</b> Récapitulatif des principales synthèses de l'ammoniorborane.	<b>67</b>
<b>Tableau III- 2.</b> Récapitulatif des réactions de déshydrogénation des principaux amidoboranes avec leur capacité massique expérimentale et leur température.	<b>73</b>
<b>Tableau III-3</b> Récapitulatif de l'Hydrazine Borane (HB) à partir de divers travaux avec (référence et n° de Groupe d'espace).	<b>79</b>
<b>Tableau III-4</b> Comparaison des longueurs des liaisons N-H, B-H et N-N.	<b>79</b>
<b>Tableau III-5</b> Comparaison des performances des différents dérivés de l'hydrazine borane.	<b>83</b>

## Chapitre IV: Résultats et Discussions

<b>Tableau IV-1-</b> position atomique expérimentaux et calculés de $N_2H_4BH_3$ .	<b>96</b>
<b>Tableau IV-2-</b> Paramètres de maille expérimentaux et calculés pour $N_2H_4BH_3$ .	<b>97</b>
<b>Tableau IV-3-</b> Comparaison des longueurs des liaisons pour NaHB et HB.	<b>102</b>
<b>Tableau IV-4-</b> position atomique expérimentaux et calculés de $NaN_2H_3BH_3$ (P2_1/c space group 14 $\beta=115.17^\circ$ )	<b>102</b>
<b>Tableau IV-5-</b> position atomique expérimentaux et calculés de $KN_2H_3BH_3$ (P2_1 space group 4 $\beta=108.28^\circ$ )	<b>103</b>
<b>Tableau IV-6-</b> Paramètres de maille expérimentaux et calculés pour $NaN_2H_3BH_3$	<b>103</b>
<b>Tableau IV-7-</b> Paramètres de maille expérimentaux et calculés pour $KN_2H_3BH_3$ .	<b>103</b>
<b>Tableau IV-8-</b> Comparaison des longueurs de liaison interatomiques pour $N_2H_4BH_3$ , $KN_2H_3BH_3$ et $NaN_2H_3BH_3$ .	<b>109</b>
<b>Tableau IV-9-</b> Comparaison des surfaces d'Hirshfeldde $N_2H_4BH_3$ , $KN_2H_3BH_3$ et $NaN_2H_3BH_3$ .	<b>111</b>
<b>Tableau IV-10-</b> les énergies de formation calcule $\Delta H_i$ ( $i = 1, 2, 3, 4, 5$ ) selon les équations $i=IV.4, 5, 6, 7$ et $8$ respectivement.	<b>113</b>
<b>Tableau IV-11-</b> Énergies totales obtenues à partir de l'optimisation dans les réactions ci-dessus	<b>113</b>

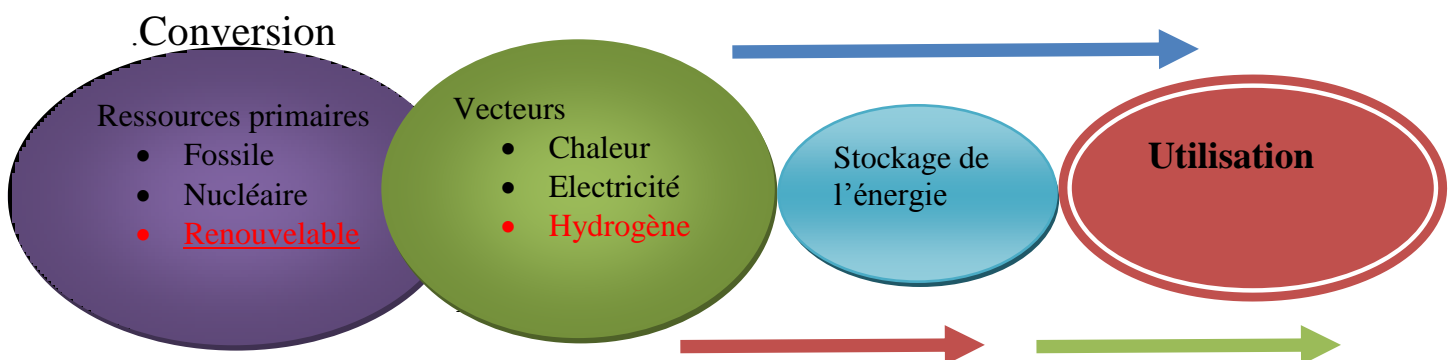


## Introduction

La production d'énergie est un défi majeur pour les années à venir. En effet, les besoins énergétiques des sociétés industrialisées ne cessent d'augmenter. D'autre part, les pays en développement auront besoin de plus en plus d'énergie pour mettre en œuvre leur développement. Aujourd'hui, une grande partie de l'énergie mondiale est produite à partir de sources fossiles. L'abondance des réserves de charbon et le faible coût d'exploitation expliquent pourquoi le charbon est économiquement bénéfique et en tête de liste dans les ressources utilisées pour produire de l'électricité, etc.....

La consommation de ces sources entraîne des émissions de gaz à effet de serre, ce qui entraîne une augmentation de la pollution, et la demande d'énergie augmentera considérablement dans les années à venir en raison de la croissance démographique et de l'élévation du niveau de vie, en particulier dans les pays en développement. Le développement et l'exploitation des énergies renouvelables ont fortement augmenté ces dernières années.

Désormais vers l'avenir, tout système d'énergie durable sera basé sur l'utilisation rationnelle des sources traditionnelles et sur l'utilisation accrue des énergies renouvelables, c'est pourquoi de nombreux travaux de recherche ont été lancés dans de nombreux laboratoires de recherche dans le domaine du développement durable, afin de répondre à la demande de consommation d'une part et, d'autre part, de réduire les effets négatifs des ressources fossiles sur l'environnement[1], Chaque source d'énergie a ses avantages et ses inconvénients, et il n'y a pas d'énergie parfaite pour répondre à tous nos besoins. La recherche de sources d'énergie alternatives, qui sont des énergies renouvelables pouvant provenir de la biomasse, de l'énergie solaire, de l'hydraulique et de la géothermie [1], a un impact positif sur le plan humain et environnemental, et est considérée comme une énergie propre du point de vue économique et sanitaire (figure 1)



**Fig.1** Schéma énergétique

Dans ce contexte, l'hydrogène pourrait devenir l'un des principaux vecteurs d'énergie à l'avenir (comme les énergies renouvelables). Il possède des propriétés physiques et chimiques utiles d'un point de vue énergétique. Il s'agit d'un gaz très léger (densité de  $0,09 \text{ kg/m}^3$ , à  $0^\circ\text{C}$ ) Il a une

## Introduction

---

énergie très élevée (33,3 kW / kg contre 14 kW / kg de méthane) et est inodore, incolore et non polluant [2].

Les applications de l'hydrogène sont en fait nombreuses et sont clairement importantes pour répondre à la demande de la société en termes de développement durable. Cependant, cela nécessite de lever de nombreux verrous technologiques.

Parmi les verrous pour l'utilisation de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie est son stockage/déstockage [3]. Pour permettre de fonctionner dans des conditions techniques acceptables. Il doit permettre d'avoir d'une part, un haut degré de sécurité et d'autre part, des facilités d'usage (capacités de stockage - dynamique de stockage/déstockage).

Pour que l'hydrogène devienne une solution viable, les processus de stockage doivent être sûrs, économiques et adaptés à de nombreuses utilisations dans les futures applications mobiles pour le transport et les appareils mobiles ou fixes. Aujourd'hui, plusieurs modes de stockage fournissent des potentialités intéressantes mais demandent encore de nombreuses recherches avant la réalisation de solutions industrielles [3]. Tous ces systèmes de stockage ont leurs avantages et inconvénients en fonction des critères (économiques, énergétiques, capacités massique, volumique et de sécurité). De nombreux moyens de stockage ont été envisagés pour l'hydrogène et sont actuellement en concurrence: le stockage gazeux sous pression, le stockage cryogénique sous forme liquide, et le stockage solide dans les hydrures et des matériaux adsorbants [3].

Les deux premiers modes de stockage basés sur la liquéfaction de l'hydrogène (à 20 K), ou sur un gaz pur sous très haute pression (200-700 bars) [3]. Cependant, des problèmes liés au comportement et à l'endommagement des matériaux et structures, et leurs fiabilités en terme de sécurité, le problème de coût en matière de stockage en particulier dans le domaine des téléphones mobiles. Le troisième mode de stockage est basé sur l'utilisation des matériaux solides dont certains peuvent absorber l'hydrogène de façon réversible dans certaines conditions de température et de pression, pour former des hydrures [3].

Ce mode de stockage ne présente pas de problème de sécurité, c'est un mode promoteur car les densités volumiques de l'hydrogène stocké sous forme solide peut avoir des valeurs élevées à celle de l'hydrogène liquide [3]. Cette forme possède la possibilité de convertir l'énergie chimique en chaleur. La plupart des hydrures font partie des matériaux adaptés à la capacité de stockage et répondent bien aux critères suivants [2-3]:

- une grande capacité d'absorption de l'alliage
- une faible pression d'équilibre pour une température ambiante.

## Introduction

---

- une enthalpie de formation exothermique peu élevée
- une bonne résistance au vieillissement
- Le coût du matériau ou de l'alliage utilisé est modéré.

D'autre part, les matériaux à base de Bore et d'azote sont des matériaux prometteurs dans le stockage de l'hydrogène.

Parmi ces matériaux, l'hydrure de l'hydrazine borane ( $N_2H_4BH_3$ , HB) offre les meilleurs résultats en termes de capacité massique de stockage (15.4 % massique) mais est défavorisé par une cinétique d'hydruration très lente et une température d'utilisation élevée [4].

Ce travail a été organisé de façon à permettre une lecture à différents niveaux. Il est ainsi structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre est divisé en deux parties, l'une parle d'une façon générale sur la filière hydrogène, les caractéristiques d'hydrogènes, son production et ses applications dans l'industrie, et l'autre partie présente un aperçu de l'hydrure et de ses propriétés, Les hydrures de métaux présentent une des alternatives les plus en vue pour emmagasiner l'hydrogène dans leurs structures cristallines. Ce procédé de stockage constitue actuellement le moyen le plus sûr contrairement à d'autres moyens de stockage (par exemple, sous forme gazeuse ou sous forme de liquide cryogénique).

Dans le chapitre (II) nous exposons des concepts et fondements théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, à savoir la théorie DFT

Le troisième chapitre est consacré aux matériaux du bore et de l'azote pour le stockage chimique de l'hydrogène. Ils ont des avantages indéniables, une grande capacité gravimétrique et volumétrique en hydrogène, dans ce chapitre nous présentons le protocole de synthèse de HB ainsi que sa caractérisation chimique, structurale, thermique et caractérisation des hydrazinodoboranes de sodium (Na) et de potassium(k).

Enfin, le quatrième chapitre présente les résultats obtenus avec l'utilisation des méthodes décrites au (chapitre II), est focalisé sur les trois hydrures (l'hydrazine borane (HB,  $N_2H_4BH_3$ ): l'hydrazinodoborane de sodium ( $NaHB$ ,  $NaN_2H_3BH_3$ ), l'hydrazinodoborane de Potassium ( $KN_2H_3BH_3$ )). Qui sont les candidats potentiels pour le stockage de l'hydrogène. Nous avons étudié les hydrures, afin de comprendre et de clarifier les interactions et les liaisons chimiques existantes dans ces matériaux. Ce chapitre est encore consacré à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus, ce qui permet de déduire les conditions et les éléments nécessaires de production d'hydrogène.

## Introduction

---

### Référence :

- [1] P. A. Østergaard, N. Duic, Y. Noorollahi, H. Mikulcic, S. Kalogirou, *Renewable Energy* 146 2430-2437(2020).
- [2] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 353-358(2001).
- [3] A. Züttel, *Materials today* 6 24-33(2003).
- [4] R. Moury, G. Moussa, U. B. Demirci, J. Hannauer, S. Bernard, E. Petit, A. van der Lee, P. Miele, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 1768-1777(2012).

# **Chapitre I**

## **Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures**

### **Introduction**

Ce chapitre est subdivisé en deux sous chapitres, Nous avons commencé par une description de l'état de l'art de l'hydrogène et leurs différentes méthodes de production, le stockage chimique de l'hydrogène, par la suite, Dans le deuxième sous chapitre nous étudions les hydrures et leurs importances dans le stockage de l'hydrogène.

De nos jours, les différentes sources d'énergie disponibles pour satisfaire notre quotidien se sont révélées sûres, fiables, mais à moyen terme. Différentes préoccupations ont motivé chercheurs et organismes à l'échelle locale et dans le monde, afin de proposer d'autres alternatives aux énergies éphémères (pétrole, charbon...). L'hydrogène, comme vecteur d'énergie, a occupé l'esprit de la nouvelle génération du génie énergétique, ainsi que des néo-environnementalistes. L'idée de l'hydrogène comme source d'énergie va encore plus loin : face à un souci mondial de rupture des gisements fossiles à moyen terme, face au souci de la quasi-dépendance de l'industrie et des foyers à l'électricité du fossile, l'hydrogène s'impose comme la source propre et inépuisable et c'est ce qui nous motive à la recherche sur les centres de recherches des énergies renouvelables. L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers 75 % en masse et 92 % en nombre d'atomes. Il est présent en grande quantité dans les étoiles et les planètes gazeuses.

C'est le gaz le plus léger et le plus simple de tous les éléments gazeux; il est aussi le troisième élément le plus abondant sur notre planète. L'hydrogène est un gaz incolore, inodore, non toxique. L'hydrogène produit exclusivement de la vapeur d'eau, ce qui en fait un carburant propre par excellence.

L'hydrogène n'est jamais retrouvé sous forme de simple particule libre dans l'air comme l'oxygène, il est toujours lié à un autre élément. Donc, l'hydrogène se retrouve essentiellement sur notre planète dans l'eau et dans les hydrocarbures qui sont les sources de l'hydrogène.

La production de ce gaz nécessite soit la chaleur, soit de l'électricité. Il est à noter que l'hydrogène est un vecteur énergétique et non une énergie primaire, comme l'électricité [1]. Il existe plusieurs méthodes de développement, comme celles basées sur les combustibles fossiles, le nucléaire ou encore les énergies renouvelables.

Pour cette raison de nombreuses études en cours portent sur des méthodes de production plus propres et moins coûteuses, le reformage à la vapeur, et la biomasse production biologique (par des algues et bactéries), la production à partir de l'eau par électrolyse, par réduction chimique. Le stockage et le transport de l'hydrogène constituent un défi pour son utilisation finale. Plusieurs avantages seront liés à l'utilisation de l'hydrogène comme carburant dans les

## Chapitre I *Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures*

véhicules. Parmi ces avantages est que les émissions de gaz causées par l'utilisation de carburants fossiles pourraient être réduites. L'effet de serre et les autres problèmes causés par la combustion de pétrole produisant du CO<sub>2</sub> deviendront donc négligeables.

Les chercheurs ont souligné qu'il y a des problèmes quand l'hydrogène est produit et transporté. Deux méthodes sont principalement utilisées. Le stockage à l'état gazeux, à une forte pression (700 bar) se fait dans des bouteilles encore assez lourdes et volumineuses. Le stockage à l'état liquide nécessite une température de 20K et donc des dispositifs coûteux de refroidissement. Une troisième solution est le stockage solide, présentant d'importants avantages en termes de sécurité et de capacité volumique. Mais pour que l'économie de l'hydrogène soit un jour possible, Un ensemble de conditions doit d'abord être satisfait à partir des coûts de production d'hydrogène et de la pile à combustible qui soient compétitifs. Donc l'hydrogène est une bonne alternative pour remplacer les vecteurs d'énergie actuels, notamment les hydrocarbures.

L'hydrogène est apparu comme une solution prometteuse d'énergie, comme carburant pour les automobiles. Il est nécessaire de trouver une technique de stockage convenable.

L'étude de cette technique est le stockage efficace de l'hydrogène avec une capacité comme l'essence liquide. Cette technique est basée sur le piégeage de l'hydrogène dans les structures métalliques par combinaison chimique pour former des hydrures métalliques. L'avantage de stocker l'hydrogène solide, sous des pressions et températures modérées, d'obtenir une grande énergie et moins de coût, les hydrures sont des matériaux en bonne sécuritaire. En plus l'absorption de l'hydrogène est endothermique et nécessite une source de chaleur externe pour continuer à se résorber. De nombreux métaux et composés intermétalliques ont la propriété de stocker l'hydrogène avec de bonnes propriétés en termes de sécurité et en masse volumique d'hydrogène. Les chercheurs ont essayé de développer de nouveaux dispositifs qui prennent clairement en compte les coûts, l'environnement, la fiabilité et l'efficacité énergétique.

Tout d'abord, nous commençons par décrire et détecter l'hydrogène au fil du temps.

### *1- Généralités sur l'hydrogène*

#### **L'histoire de l'hydrogène (découverte d'hydrogène)**

Cet élément a été connu depuis le 15<sup>ème</sup> siècle, le premier scientifique connu à avoir décrit la production de dihydrogène est le suisse **Paracelse** (1493-1541). Il fait cette découverte en versant du vitriol (acide sulfurique) sur de la poudre de fer, mais ne comprend pas la nature exacte du gaz dégagé au cours de l'expérience. En 1766, le chimiste anglais **Henry Cavendish** (1731-1810), recommence les expériences de Paracelse : il recueille d'abord soigneusement le

## Chapitre I *Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures*

gaz produit par action de l'acide sulfurique sur le fer, puis sur le zinc et enfin sur l'étain. Il décide ensuite de retenter l'expérience avec de l'acide chlorhydrique. Il découvre alors que dans les deux cas, le gaz ainsi produit est différent de l'air : il est inflammable et a une faible densité. Il appelle ce gaz « air inflammable » et s'aperçoit que sa combustion produit de l'eau. Le dioxygène étant lui nommé « air vital ».

En 1787, le chimiste français **Antoine Lavoisier** (1743-1794) ayant confirmé les expériences de Cavendish, propose le mot « hydrogène » pour remplacer l'expression « air inflammable ». -Ce mot est formé avec le préfixe hydro (« eau » en grec) et du suffixe gène (« engendrer » en grec). Par la suite, dans le domaine scientifique, le mot « hydrogène » sera utilisé pour nommer l'élément chimique et le mot « dihydrogène » sera utilisé pour la molécule.

En 1804, le français **Louis Joseph Gay Lussac** (1778-1850) et l'Allemand **Alexander von Humboldt** (1769-1859) démontrent conjointement qu'un volume de dioxygène et deux volumes de dihydrogène s'unissent pour former de l'eau. [2-3-4]

### **I-1-1 Pour quoi l'hydrogène ?**

L'hydrogène est l'une des solutions les plus appropriées de notre temps en particulier aux défis de la pénurie d'énergie et de la réduction de la pollution. L'hydrogène est un vecteur énergétique (comme l'électricité) et non pas une source primaire d'énergie. L'utilisation d'un vecteur énergétique propre comme l'hydrogène (s'il est produit à partir des sources non fossiles) offre une multitude d'avantages à plusieurs niveaux. Il s'agit d'un vecteur énergétique très polyvalent en raison des différents modes de production et d'utilisation.

L'hydrogène a le potentiel de remplacer des énergies fossiles dans différents usages (mobile, stationnaire ou portable). Il a démontré leur importance pour la production d'énergie comme carburant renouvelable [5-6]. Pour ces raisons, nous sommes intéressés par ce type de carburant et comment le développer au plus bas prix économiquement et de sécurité. L'hydrogène peut être une solution importante pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ), et peut encore réduire considérablement les émissions d'oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et de dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), ainsi que le bruit, responsable également de problèmes de stress et de santé (ozone et pluies acides), d'autre part, l'hydrogène peut être produit à partir de sources renouvelables domestiques comme l'éolien, le solaire ou la géothermie. Qui sont des sources primaires abondantes. Ce processus est compétitif par rapport aux méthodes de production d'hydrogène fossile [7]. Dans l'aspect économique et emplois, Ce secteur peut avoir de multiples impacts sur l'économie en même temps que des opportunités d'emploi sont créées.

## **I-1-2 L'hydrogène**

### **I-1-2 .1. Propriétés d'hydrogène**

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple; son isotope le plus commun est constitué seulement d'un proton et d'un électron. L'hydrogène est ainsi le plus léger atome existant. Comme il ne possède qu'un électron, il ne peut former qu'une liaison covalente: c'est un atome univalent. Les propriétés physico-chimiques de l'hydrogène sont données dans le tableau (I.1). L'élément hydrogène est extrêmement abondant sur terre, dans l'eau des lacs, des rivières et des océans ainsi que dans les combustibles fossiles; c'est le constituant essentiel de notre univers mais il n'existe pas à l'état libre. Le dihydrogène est la forme moléculaire de l'élément hydrogène, qui existe à l'état gazeux aux conditions normales de température et de pression. Les molécules comportent deux atomes d'hydrogène, sa formule chimique est  $H_2$ . Il présente l'avantage d'être très énergétique, le tableau suivant représente les données de base physico-chimiques sur l'hydrogène et quelques comparaisons avec le gaz naturel.

### **I-1-2.2 Les avantages et les inconvénients de l'hydrogène [12].**

#### **Les avantages:**

1. C'est un atome très abondant sur la terre (sous forme d'eau),
2. C'est la molécule la plus énergétique (120 MJ/kg) soit 2,2 fois le gaz naturel,
3. Il n'est ni polluant, ni toxique,
4. Sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau,
5. C'est le plus léger des gaz, ce qui est un facteur positif vis à vis de la sécurité (grande vitesse de diffusion dans l'air).

#### **Les inconvénients:**

1. Sa légèreté implique une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse que pour le gaz naturel (facteur 4 à 200 bars, par exemple)
2. La limite d'inflammabilité et de l'explosion avec l'air sont plus larges que pour le gaz naturel (d'un facteur 5 environ).
3. L'énergie minimale à fournir pour l'enflammer est 10 fois inférieure à celle requise pour les hydrocarbures classiques (20 $\mu$ J pour l'hydrogène, contre 260 pour le propane).
4. Sa flamme est presque invisible, et sa combustion (non électrochimique) en présence d'air génère des  $NO_x$ .
5. Il est considéré comme un gaz dangereux.

### I-1-2.3 Les freins au développement de l'hydrogène

Malgré les avantages de l'hydrogène énergie, il existe des obstacles à son développement que l'on retrouve ici

- Le coût de production de l'hydrogène à partir des sources renouvelables n'est pas encore compétitif.
- La possibilité de production de grandes quantités d'hydrogène à partir des énergies fossiles (p.ex. charbon), reste encore à l'état pré-commercial et des incertitudes techniques et économiques restent à résoudre.
- La pile à combustible n'est pas encore compétitive (le coût, la durabilité et la fiabilité), sont nécessaires avant le passage à la production.

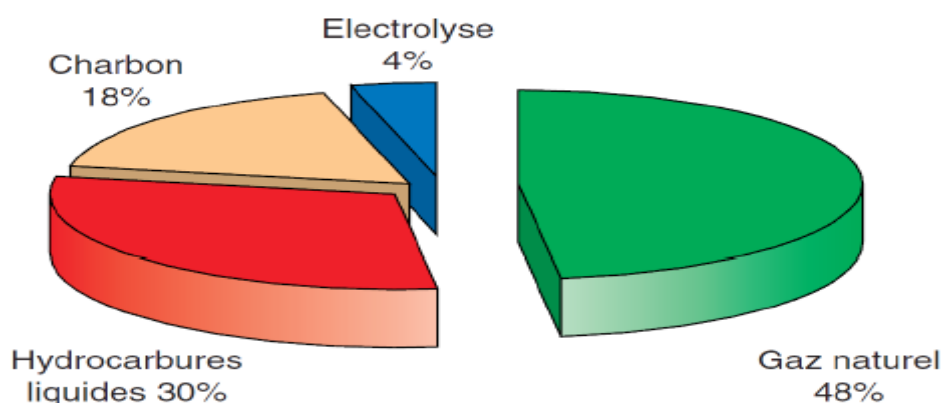
Propriété	Valeur numérique
PCI (Pouvoir calorifique inférieur)	10 800 kJ/Nm <sup>3</sup> 119 930 kJ/kg (gaz naturel 50020 kJ/kg) 3.00 kWh/Nm <sup>3</sup> 33.33 kWh/kg
PCS (Pouvoir calorifique supérieur : inclut l'énergie de la vapeur d'eau)	12 770 kJ/Nm <sup>3</sup> 141 860 kJ/kg 3.55 kWh/Nm <sup>3</sup> 39.41 kWh/kg
Densité gazeuse à 20,3K	1.34 kg/m <sup>3</sup>
Densité gazeuse à 273K	0.08988 kg/Nm <sup>3</sup> (gaz naturel 0.6512kg/Nm <sup>3</sup> )
Densité liquide à 20.3K	70.79 kg/m <sup>3</sup>
Chaleur spécifique (Cp)	14 266 J/kg.K (293K)
Chaleur spécifique (Cv)	10 300 J/kg.K
Conductivité thermique du gaz	0.1897 W/(m.K)
Chaleur d'évaporation	445.4 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14 112 J/g (3.92 kWh/kg)
Electronégativité (Pauling)	2.1
Masse atomique	1.0079
Constante du gaz	4 124.5 J/kg.K
Température de solidification	14.01K
Température d'ébullition (à 1013 mbar abs.)	20.268K
Température critique	33.30K
Température d'auto inflammation dans l'air	858K (gaz naturel 813K)
Température de flamme dans l'air à 300K	2 318K (gaz naturel 2 148K)
Limites d'inflammabilité dans l'air (vol %)	4-75 (gaz naturel 5.3-15)
Limites de détonation dans l'air (vol %)	13-65 (gaz naturel 6.3-13.5)
Energie minimale d'inflammation (μJ)	20 (gaz naturel 290)
Energie explosive théorique (kg de TNT/m <sup>3</sup> de gaz)	2.02 (gaz naturel 7.03)
Suppression de détonation (mélange stoechiométrique)	14.7 bars (gaz naturel 16.8 bars)
Structure cristalline	Hexagonale
Série chimique	Non métaux
Masse volumique	0.08988 g/l (gaz, pression atmosphérique et 25 °C) 0.0708 g/ml (liquide, -253 °C) 0.0706 g/ml (solide, -262 °C)

**Tableau I.1:** Les données de base physico-chimiques sur l'hydrogène (et quelques comparaisons avec le gaz naturel) [8-9-10-11]

### I-1-2.4 Production de l'hydrogène

L'hydrogène n'est pas présent sur la terre en quantités suffisantes pour être utilisé comme source d'énergie. Il faut donc le produire à partir des autres sources énergétiques et utiliser comme vecteur d'énergie. Plusieurs techniques sont actuellement utilisées ou explorées pour produire l'hydrogène. Parmi les sources utilisées dans sa production, les sources fossiles produisent 96% d'hydrogène Thermochimie, environ 48% de gaz naturel, 30% de reformage pour les hydrates de carbone, 18% de façon dont le charbon est converti en gaz, ce qu'on appelle la gazéification du charbon, et les 4% restants de la production d'hydrogène se font par analyse électrolytique et autres.

En 2018, la production d'hydrogène était d'environ 500 milliards de mètres cubes, dans des conditions normales de pression et de température [9]. Nous présenterons au dessous la distribution actuelle des principaux procédés de production d'hydrogène. (Figure 1)



**Figure I-1** Distribution actuelle des principaux procédés de production d'hydrogène [09]

La production d'hydrogène est l'un des verrous technologiques au développement de l'hydrogène comme vecteur d'énergie. Il existe aujourd'hui différentes méthodes pour produire ce gaz. Généralement, l'hydrogène est produit par le reformage, l'électrolyse de l'eau, la biomasse et d'autre, Ces méthodes seront détaillés dans le contexte suivant.

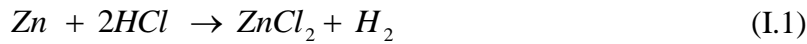
### I-1-2.5 Processus de production d'hydrogène par déplacement

Plusieurs techniques existent pour la production de l'hydrogène. La production d'hydrogène fut initialement réalisée par la dissolution des métaux dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Ceci est une réaction électrochimique, certaines de ces techniques ne sont pas commercialement viables telles que les techniques suivantes.

#### **-Déshydrogénation à partir d'un acide Chlorhydrique-métal**

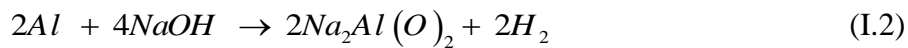
Ceci est fait en utilisant des éléments plus forts dans la chaîne électrochimique ... par exemple, l'ajout de zinc métallique à l'acide chlorhydrique, le zinc va déplacer l'hydrogène

pour produire notre sel de chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ). Cette méthode est un peu coûteuse en raison de la concentration d'acide, ce qui rend difficile la recherche des métaux dans la quantité nécessaire. Cette méthode n'est pas dangereuse pour l'environnement et le zinc peut être remplacé par de l'aluminium ou même par du fer. Ce processus est réalisé selon l'équation suivante

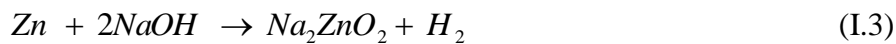


### **-Déshydrogénation à partir d'une base**

Par exemple, on fait réagir des métaux tels que l'aluminium ou le zinc avec une solution alcaline. Les solutions les plus courantes sont l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'hydroxyde de potassium (KOH), Cela se fait selon l'équation suivante:

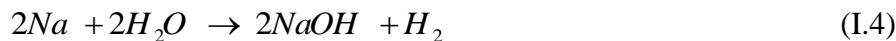


Quant à l'équation de la réaction du zinc avec l'hydroxyde, c'est:

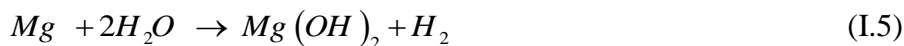


### **-Déshydrogénation à partir d'une base de l'eau avec métaux**

Un métal, tel que le sodium ou le magnésium, réagit avec l'eau, est une réaction exothermique produite l'hydroxyde métallique et l'hydrogène. Selon la réaction suivante



Quant à l'équation de la réaction du magnésium avec l'eau, c'est:



Et le fer réagi avec la vapeur d'eau selon réaction suivante :



Au contraire, il existe des techniques très sophistiquées dans la production de grandes quantités d'hydrogène, telles que : l'oxydation, la gazéification du charbon et l'électrolyse de l'eau qui sont parmi les procédés de production d'hydrogène industrialisés. Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients.

### **I-1-2.6 Production de l'hydrogène à partir des carburants fossiles**

Il existe trois techniques principales utilisées pour produire de l'hydrogène à partir des hydrocarbures : le vaporeformage, l'oxydation partielle et le reformage autothermique.

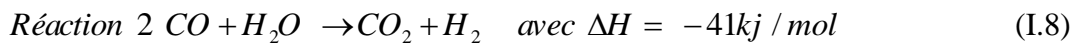
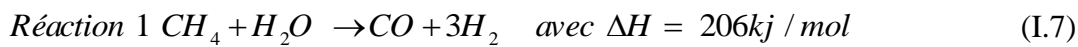
Le procédé de reformage produit un flux gazeux composé principalement d'hydrogène, de monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone [14].

#### **a- Vaporéformage**

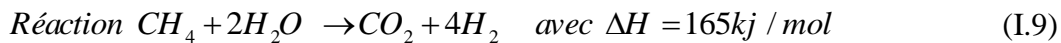
## Chapitre I *Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures*

Le vaporéformage (reformage à la vapeur) consiste à faire réagir le méthane avec la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de Nickel, selon une réaction endothermique, cette réaction produit du gaz hydrogène et de monoxyde de carbone (réaction I.7). La chaleur est souvent assurée à partir de la combustion d'une partie de gaz du méthane. Le processus se fait typiquement aux températures de 700 à 850 °C et pressions de 3 à 25 bars. Le gaz produit contient approximativement 12 % de CO, qui peut être encore converti en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> par la réaction de décalage d'eau-gaz (I.8). [15]

Les deux principales réactions chimiques à mettre en œuvre sont la production de gaz de synthèse et la conversion du CO donnée avec l'enthalpie de réaction à 298 K:

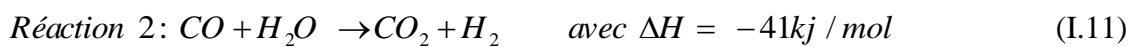
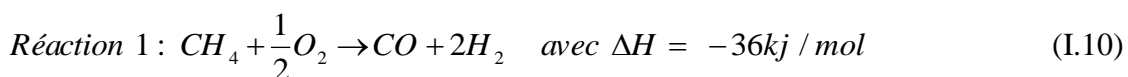


Le bilan des deux réactions d'oxydation partielle est donné par la réaction suivante [16-17]:

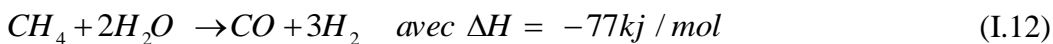


### **b- L'oxydation partielle**

On peut synthétiser l'hydrogène par l'oxydation des hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur, cette procédure appelée l'oxydation partielle. Cette réaction se produit à haute température (1200 à 1500°C) et pression élevée (20 à 90 bar) et ne nécessite pas la présence d'un catalyseur [18-19]. Dans le cas du méthane, l'oxydation partielle peut être décrite par les Deux réactions ont été données pour l'oxydation partielle du gaz naturel avec l'enthalpie de la réaction à 298 K.:



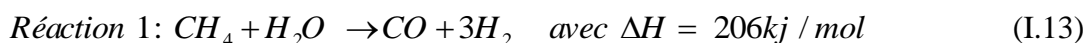
Le bilan des deux réactions est exothermique et donnée par la réaction suivante:



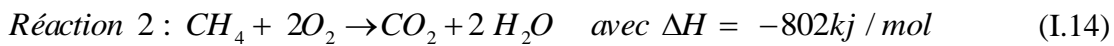
Le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de 37,5 %, donc plus faible que celui obtenu avec le vaporeformage qui atteint 50 %.

### **c- Le reformage autotherme**

Le reformage autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporéformage présentée dans les équations suivantes avec l'enthalpie de réaction à 298 K:



## Chapitre I *Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures*



Il s'effectue à une pression plus faible que celle de l'oxydation partielle et présente une faible émission de méthane [20-21]. Ce procédé permet d'atteindre une très bonne efficacité et peut être utilisé pour plusieurs carburants : le gaz naturel, le méthanol.

### **I-1-2.7 Gazéification de la biomasse**

Les produits de la biomasse sont nombreux (bois, plantes, algues, etc...), et peuvent être valorisés énergétiquement soit directement (combustion bois de feu), soit après différentes transformations parfois complexes (hydrolyse, fermentation, gazéification, etc.), qui est utilisé comme combustible pour produire de la chaleur et de l'électricité.

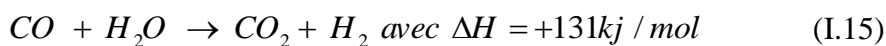
La biomasse peut se composer principalement en hydrogène et monoxyde de carbone cette méthode s'appelle la gazéification thermique.

Le résultat de la gazéification thermique est un mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone que l'on purifie ensuite. Cette voie est très attrayante car la quantité de  $CO_2$  dégagée au cours de la conversion de la biomasse en hydrogène est à peu près la même que celle provenant de la photosynthèse, d'où un écobilan nul. (le  $CO_2$ , qui est produit est consommé directement). [22]

### **I-1-2.8 Gazéification du charbon**

Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, mais il n'est désormais utilisé qu'en Afrique du Sud et en Chine.

La gazéification du charbon c'est un processus de conversion le charbon en gaz combustible riche en hydrogène et en monoxyde de carbone. Le principe général de la gazéification consiste à mélanger de charbon avec l'eau et l'air à très haute température (entre 1200 et 1500 °C) et sous haute pression, il est ensuite envoyé sur catalyseur de nickel, pour obtenir une synthèse de gaz ( $CO$ ,  $H_2$ ) selon la réaction endothermique à 298 K suivante :



Le rendement électrique peut atteindre 45%.

Généralement le but de cette transformation est de convertir le solide en un mélange gazeux combustible. La gazéification, est principalement utilisée pour produire du gaz à partir du charbon par plusieurs réactions, qui sont résumés dans Tableau I.2

Réactions hétérogènes (non homogène)	Réactions homogènes
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$
$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$H_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO$
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$3H_2 + CO \rightarrow CH_4 + H_2O$
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	////////////////////////////////////

Tableau I-2: Réactions au sein du gazéifieur [23-24-25]

Le coût de la production d'hydrogène par gazéification est équivalente à celui de l'oxydation partielle des résidus du pétrole mais les émissions de CO<sub>2</sub> sont encore plus élevées et représentent environ 19 tonnes de CO<sub>2</sub> par tonne d'hydrogène produit.

En raison de la présence de carbone dans de nombreuses régions du monde, on peut l'utiliser comme source d'énergie sans soucier, et peut le développer comme source d'énergie propre.

### I-1-2.9 Électrolyse de l'eau

Ce processus repose sur le fait que l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en ses deux éléments constitutifs, on obtient du O<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub> (voir Figure 2). Ce procédé est très intéressant du point de vue écologique (absence de rejet de gaz à effet de serre), ainsi, permet d'obtenir assez facilement un hydrogène pur. Le coût de la production d'hydrogène par cette voie est de 3 à 4 fois plus élevé que le vaporeformage.

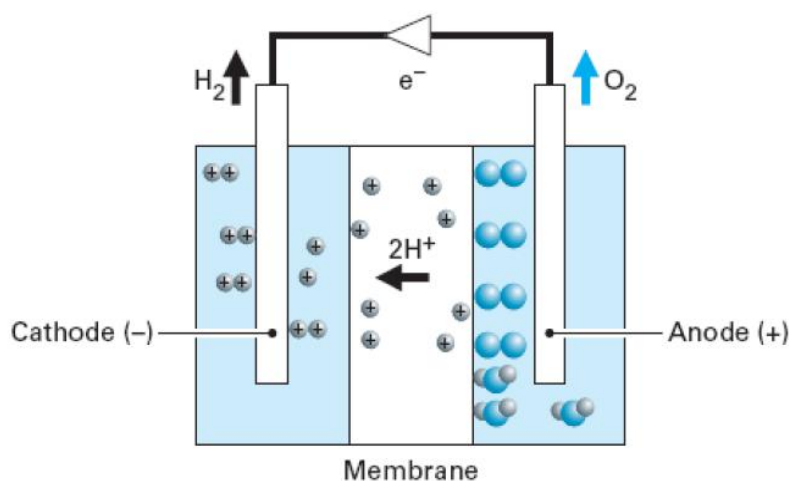
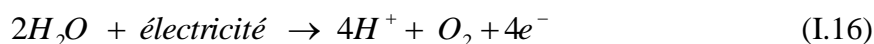


Figure I-2 Représentation schématique d'un électrolyseur de l'eau

Dans les électrolyseurs de l'eau est introduite du côté de l'anode (Figure 2). La réaction d'oxydation à l'anode permet la séparation de l'eau en cations H<sup>+</sup> et O<sub>2</sub> (I.16).

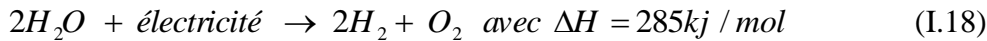


## Chapitre I *Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures*

Les ions  $H^+$  passent alors à travers la membrane vers la cathode où ils sont recombinaés par réduction pour former du dihydrogène (I.17)



La réaction globale d'électrolyse est donc (I.18):



Ces électrolyseurs ont une faible résistance ce qui permet de maintenir des rendements assez importants (55-70%) pour des courants assez importants (>1600 mA/cm<sup>2</sup>) [26].

### **I-1-2.10. Photosynthèse**

Il a été découvert à la fin des années 1990, où ces algues passent de la production d'oxygène (photosynthèse classique) à la production d'hydrogène.

Plusieurs sources diverses telles que les plantes, les algues, et certaines bactéries utilisent la photosynthèse pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique, ces processus peuvent générer de l'hydrogène en utilisant l'eau comme donneur d'électrons et de protons sans le dégagement parallèle de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>). [27]

### **I-1-2.11. La production de l'hydrogène à partir de l'énergie nucléaire**

Les procédés de production d'hydrogène à partir de l'énergie nucléaire se partagent en deux familles, les électrolyses et les procédés thermochimiques, le développement de la production d'hydrogène pourrait l'orienter vers les deux créneaux suivants :

- électrolyse à haute température de la vapeur à l'aide de la chaleur et de l'électricité produite par les réacteurs nucléaires;
  - production thermochimique à haute température à l'aide de la chaleur des réacteurs nucléaires.
- . En effectuant une série de réactions, certaines endothermiques, avec des éléments (iode, soufre, brome...) intégralement recyclés, de sorte que seules l'eau et la chaleur en sont les « matières premières » pour une production d'hydrogène et d'oxygène.

### **I-1-2.12. Transport de l'hydrogène**

Les modalités de transport de l'hydrogène varient avec son mode de production. Sous forme gazeuse, Sous forme liquide, Sous forme solide

- L'hydrogène peut être liquide à -253°C. Il est transporté par la route, par le rail ou par bateau exactement comme les combustibles liquides habituels (mais avec une gestion de température plus drastique), le transport liquide est dépendant de l'isolation et de système très basse température.

## Chapitre I *Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures*

-L'hydrogène gazeux à une température de 77°K et haute pression, de 1 jusqu'à 700 bars. Le transport se fait alors en gazoduc, en citerne et en bouteille.

-L'hydrogène peut être solide par absorption dans des matériaux. Suivant le matériau utilisé le transport peut se faire à très basse température, -196 °C ou à température ambiante.

### **I-1-2.13 Le stockage de l'hydrogène**

Une fois l'hydrogène produit, il est nécessaire de le stocker. Le stockage d'hydrogène est certainement un verrou technique et scientifique pour le développement de la technologie de l'hydrogène.

L'hydrogène est un gaz léger qui occupe un volume important dans les conditions de pression et température ambiante. Pour le stocker et le transporter efficacement, il faut réduire ce volume avec grande capacité massique. Différents modes de stockage doivent être envisagés selon l'utilisation qui en sera faite industrielle, domestique, mobile. L'hydrogène peut être stocké sous forme liquide à basse température, gazeuse sous pression ou solide. Mais il y a beaucoup des avantages et des inconvénients de ces trois types de stockage par leur capacité massique et volumique d'hydrogène qui ont été découvertes. [28]

#### **I-1-2.13.1 Stockage sous pression (État Gazeux)**

Le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse est une option prometteuse. Ce moyen de stockage est peu coûteux et parfaitement maîtrisé.

Le stockage du gaz hydrogène sous des pressions de l'ordre de 200 à 250 bar dans un réservoir en acier est une technique éprouvée depuis de nombreuses années.

A température ambiante, la capacité volumique est de l'ordre de 14 g/dm<sup>3</sup> sous 200 bars. En raison des problèmes de fragilisation de l'acier induit par l'hydrogène, les parois doivent être suffisamment épaisses et résistantes aux hautes pressions et aux chocs. [29] La solution innovante pour le stockage sous pression vient aujourd'hui des structures en fibres bobinées qui permettent d'atteindre des pressions de stockage beaucoup plus élevées tout en réduisant la masse de l'enveloppe. Actuellement, des pressions de service de 350 bars sont couramment proposées et les recherches s'orientent vers des pressions encore plus importantes de l'ordre de 700 à 800 bars. Dans ces conditions, des capacités volumiques de l'ordre de 40 g/dm<sup>3</sup> sont obtenues et des capacités massique de plus de 10 % [30]. Pour le gaz comprimé, on évalue cette quantité entre 5% et 17% du PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) de l'hydrogène pour une pression de 700 bars selon que le processus est isotherme, ce qui est difficilement réalisable [31-32]. Le stockage sous

## Chapitre I *Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures*

pression présente malgré tout un certain nombre d'avantages. La technologie est aujourd'hui bien maîtrisée et le remplissage d'un réservoir est très rapide.

D'autre part, l'inconvénient dans l'aspect énergétique est la faible densité volumique, car même comprimé à 700 bars, l'hydrogène possède une masse volumique de  $42 \text{ kg/m}^3$ , Avec un facteur 500 fois par rapport à sa densité à pression et température ambiantes. A ce niveau de compression, nous avons besoin de 4.6 litres de dihydrogène comprimé pour produire un équivalent d'un seul litre d'essence). Le stockage en milieu confiné, comme dans les parkings, il est considéré un problème qui doit être résolu.

### **I-1-2.13.2 Stockage sous forme liquide**

Le stockage de l'hydrogène sous forme liquide est une option prometteuse. C'est le moins coûteux et le plus efficace que d'autres méthodes de stockage qui peut stocker une grande quantité d'hydrogène. Pour les Applications de transport d'automobile, plusieurs mode de réservoirs ont été développés permettre le stockage de 12 kg de  $\text{H}_2$  pour les petits réservoirs des voitures (l'hydrogène liquide possède une masse volumique de  $70,973 \text{ kg/m}^3$ ), Cette technologie n'est pas adaptée aux applications d'automobiles, en raison du poids des bouteilles et de la forme du réservoir. Pour stocker l'hydrogène à l'état liquide, on le refroidit jusqu'à 20 K ( $-253^\circ\text{C}$ ) à pression atmosphérique. Dans ces conditions, le liquide est 800 fois plus dense que le gaz à température ambiante et selon le type de réservoir cryogénique utilisé, une capacité massique est obtenue de l'ordre de 6.5 %, la capacité volumique est certes importante, mais la très faible température reste le problème majeur de cette technologie. Le principal inconvénient de ce procédé est l'impossibilité d'éviter les fuites, même très bien isolés, les réservoirs absorbent de la chaleur qui vaporise lentement le liquide (le réchauffement du réservoir conduit à l'évaporation d'une partie de l'hydrogène qui peut atteindre 1% par jour «phénomène de boil-off»). Il est donc nécessaire de permettre l'échappement du gaz obtenu pour éviter que la pression n'augmente fortement, et les réservoirs sont conçus avec une architecture « ouverte » permettant de contrôler la pression du système dans le cas d'une évaporation de gaz d'hydrogène. Pour des raisons de sécurité [29-31-32].

Donc nous avons besoin des réservoirs cryogènes à très fortes isolations thermique qui résistent pendant des longues périodes de temps, ainsi que le coût de l'énergie consommée pour réaliser la liquéfaction. Jusqu'à présent cette technique n'a été satisfaisante. Il existe actuellement des études sur le stockage de l'hydrogène dans les composés solides qui se sont avéré leur potentialité de stockage par rapport au stockage sous forme gazeuse ou liquide qui montre une faible capacité

de stockage et d'insécurité. Cette technique est plus rentable, comme le stockage solide de l'hydrogène dans les hydrures métalliques.

### **I-1-2.13.3 Stockage sous forme Solide**

De nombreux métaux, alliages et composés intermétalliques ont la propriété de stocker l'hydrogène avec de bonnes propriétés en termes de sécurité, de rendement énergétique et de stockage à long terme. Cependant, pour pouvoir répondre aux applications, ils doivent présenter une grande capacité, une bonne réversibilité et une grande réactivité. De nombreux métaux, alliages offre une piste de solution intéressante car ils démontré une capacité de stockage, pressions et des températures ambiantes suffisante. [33-34]. Parmi les avantages qui favorise ce mode de stockage, c'est la capacité massique d'absorption élevé, la cinétique «d'absorption/désorption» rapide, le coût de l'alliage, peuvent eux aussi être profondément modifiés par la substitution [35]. En plus de la faible capacité massique, un des problèmes associés à l'utilisation des hydrures reste la chaleur liée aux réactions d'absorption et de désorption. Celle-ci représente environ 25% de PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) de l'hydrogène stocké. Les hydrures complexes de métaux de transition, comme  $\text{BaReH}_9$  et  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , et les hydrures complexes de métaux autres que ceux de transition, comme  $\text{NaAlH}_4$  et  $\text{LiBH}_4$ . En ce qui concerne les propriétés de stockage, la première famille possède des rapports hydrogène/métal très élevés ( $\text{H/M} = 4.5$  pour le  $\text{BaReH}_9$ ) ainsi qu'une forte capacité volumique ( $150 \text{ g/dm}^3$  dans  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ ). En revanche, ces hydrures sont thermodynamiquement assez stables. Pour atteindre une pression de désorption de 1 bar d'hydrogène, des températures supérieures à  $300^\circ\text{C}$  sont habituellement nécessaires. Pour les hydrures complexes des métaux autres que ceux de transition, des températures de désorption plus modérées sont suffisantes. Ainsi, des conditions proches des conditions normales de pression et de température sont obtenues pour l'alanate de sodium  $\text{NaAlH}_4$ , l'hydrure complexe le plus intéressant aujourd'hui pour le stockage réversible de l'hydrogène. Différentes familles de matériaux peuvent être envisagées pour le stockage de l'hydrogène par adsorption à basse température. Dans tous les cas, ces matériaux présentent de grandes surfaces spécifiques liées à la présence de volumes micro- ou nanométriques ou à un caractère fortement divisé. Donc les métaux ou les alliages métalliques avec l'hydrogène sont capables d'absorber l'hydrogène et de restituer en cas de besoin.

### **I-1-2.13.4 Les avantages et les inconvénients des différents systèmes**

Les principaux avantages et inconvénients de ces trois types de stockage sont résumés en Tableau 3 [36-37].

Stockage	Gazeux	Liquide	Solide
Avantages	-Commercial -Cinétique -infrastructure	-commercial -bonne capacité volumique -infrastructure disponible -cinétique	-sécurité (faible pression réglage lent) -bonne capacité volumique -cout énergétique de remplissage
Inconvénients	-sécurité (200-700bar) -capacité volumique -cout énergétique de remplissage (compression)	-sécurité -pertes (boil-off) -cout énergétique de remplissage (liquéfaction)	-capacité massique -cinétique -échanges thermiques -poids

**Tableau I-3:** Avantages et inconvénients des principaux modes de stockage d'hydrogène [30,31]

### I-1-2.13.5 Technologies d'utilisation d'hydrogène

Aujourd'hui, l'utilisation de l'hydrogène est plus large surtout dans les domaines d'industrie comme l'industrie chimique (ex fabrication de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ ), des engrais, fabrications des amines, et autres produits.), un autre domaine de l'hydrogène est l'industrie pétrolière qui est basé sur les opérations d'hydrocracking, hydrotraitement ou désulfuration., Il a une conductivité thermique plus élevée que tout autre gaz, il utilise donc le refroidissement du moteur dans les groupes électrogènes des centrales électriques, d'autre part, utilisé dans le carburant de fusée. En plus l'hydrogène considéré comme ressource énergétique renouvelables, Il s'agit principalement de l'alimentation de piles à combustible pour les transports propres du futur.

## 2- Stockage d'hydrogène dans les hydrures

### I-2-1 Pour quoi les hydrures ?

L'hydrure ou éponge à hydrogène est un alliage possède une capacité d'absorber spontanément de l'hydrogène qui est ensuite restitué lorsqu'on chauffant le composé, la plupart des éléments métalliques forment des hydrures, en plus ils sont favorisés en raison des caractéristiques de stockage suivants :

- Grande capacité d'adsorption de l'alliage.
- Faible pression d'équilibre pour une température ambiante.
- Enthalpie de formation exothermique peu élevé.
- Vitesse de réaction rapide ce qui conduit à une diminution de la capacité de stockage
- Bonnes propriétés mécaniques (bonne résistance au vieillissement).
- Le coût du métal de l'alliage est modéré.

### I-2-2 Historique

Les hydrures métalliques sont étudiés depuis de nombreuses années, le premier hydrure a été découvert en 1866 par Thomas Graham, qui a montré l'absorption de l'hydrogène palladium (hydrure de palladium) à température ambiante, il a remarqué que la pression de gaz diminue lorsqu'il était chauffé. Depuis ce temps, de nombreux métaux et composés d'alliage ont été sélectionnés qui peuvent absorber l'hydrogène [38].

### I-2-3 Les hydrures

Les hydrures sont constitués par des combinaisons entre l'hydrogène et un ou plusieurs autres éléments, Alors que les liaisons peuvent être de nature très différente (ionique, covalente, métallique ou mixte), et avec de large mesure de la stabilité de ces composé. Les hydrures plus stables sont les hydrures ioniques (ou salins) tels que LiH et CaH, alors que les hydrures plus instables se rencontrent parmi les hydrures covalentes comme B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et AlH<sub>3</sub>. Pour le stockage de l'hydrogène, nous nous intéressons aux hydrures métalliques qui résultent en général de combinaison de l'hydrogène avec des éléments de transition ou certain de leurs alliages (TiH<sub>2</sub>, LaNi, FeTiH<sub>2</sub>,...) de la réaction réversibilité. Dans ce contexte on distingue deux processus pour fabriquer l'hydrure décrites selon les étapes suivantes :

- (i) L'absorption ou chimisorption (fixer en l'hydrogène profondeur) ce processus se base sur la rupture de la liaison d'hydrogène H-H
- (ii) L'adsorption ou physisorption (fixation des molécules d'hydrogène de façon réversible sur la surface, sans dissociation de la liaison H-H).

De nombreuses recherches ont été effectuées sur les hydrures ces dernières années. Nous avons regroupé certains des hydrures métalliques les plus étudiés, avec une comparaison de l'hydrogène à l'état gazeux et à l'état liquide, ainsi qu'une troisième comparaison avec hydrures intermétalliques, résumée dans le Tableau I.4

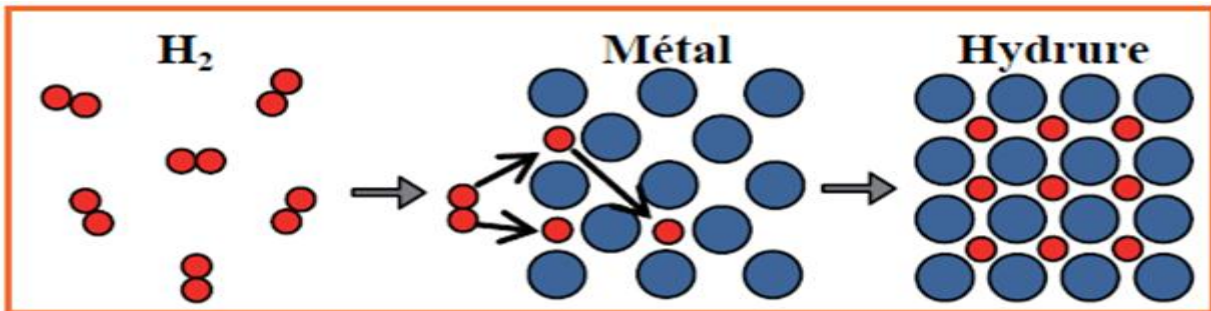
Hydrure	Densité en hydrogène		Densité en énergie	
	%massique	g.dm <sup>-3</sup>	Mj.Kg <sup>-1</sup>	Mj.Kg.dm <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> gazeux (20K)	100.00	7.00	14.00	1.00
H <sub>2</sub> liquide (20K)	100.00	70.00	141.00	10.00
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6.5</sub> (2bars, 298)	1.37	89.00	2.00	12.70
FeTiH <sub>1.95</sub> (5bars, 303K)	1.75	96.00	2.50	13.50
MgH <sub>2</sub>	7.00	101.00	9.90	14.00
ZrNiH <sub>3</sub>	1.95	125.00	2.00	15.60
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> (1bar, 555K)	3.70	90.00	6.00	17.00

**Tableau I-4:** les propriétés du stockage (hydrure intermétallique-hydrogène liquide-hydrogène gazeux). [39-40]

Des différents types d'hydrures sont détaillés par leurs propriétés ou caractéristiques dans ce qui suit, avant cela, nous détaillerons du phénomène d'absorption et d'adsorption.

### I-2-3.1 Absorption

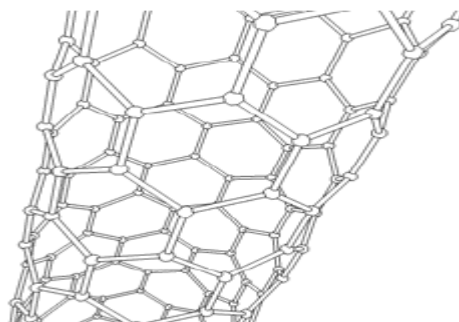
L'absorption est basée sur la formation d'hydrures métalliques solides. L'hydrogène moléculaire est absorbé dans une large gamme de métaux et d'alliages métalliques. L'absorption c'est la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes composant ces matériaux, par une liaison dite métallique. Les composés formés sont appelés hydrures métalliques (Figure I.3). [41]



**Figure I-3:**Hydrure métallique [41]

### I-2-3.2. Adsorption

L'adsorption consiste d'un composé sur la surface d'un autre. Elle augmente avec la pression du gaz et l'importance de ce processus c'est la température plus basse, ce processus est purement physique, l'adsorption est réversible. L'hydrogène peut se fixer sur la plupart des surfaces solides et surtout sur le carbone. Il nécessite des matériaux avec de grandes surfaces, de la nanotechnologie. L'utilisation de nanotubes de carbone (Figure II.2) est envisagée mais ils n'adsorbent l'hydrogène qu'à très basse température (-196 °C). Les résultats actuels sont incomplets pour prédire l'avenir de ce processus.



**Figure I-4:**Représentation d'un nanotube de carbone.

I-2-4. Différentes types principales d'hydrures

Les hydrures sont classés en trois catégories, selon la nature de la liaison de l'hydrogène avec le métal, on trouve les hydrures ioniques, covalents et métalliques. (Figure II.3).

- Les hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille.
- Les hydrures métalliques pour les éléments des groupes de trois à dix, ainsi que pour les lanthanides et les actinides.
- Les hydrures covalents pour les éléments des groupes de onze à quatorze pour lesquels la différence d'électronégativité est faible.

Ioniques		Métalliques								Covalents			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
H 2,1													
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,9
K 0,82	Ca 1	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96
Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2	Tl 2,04	Pb 2,33
		Ac 1,1											
Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1	Lu 1,27
Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,3								
ThH <sub>2</sub>	PaH <sub>3</sub>	UH <sub>3</sub>	NpH <sub>3</sub>	PuH <sub>3</sub>	AmH <sub>3</sub>								

Figure I-5: Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.

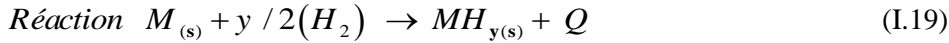
I-2-4.1 Les hydrures métalliques réversible

Un hydrure est un composé solide formé par action directe de l'hydrogène sur un métal ou un alliage de métaux. Avec une polarisation négative pour le composé métal qui est lié avec l'hydrogène. La liaison de métal-hydrogène est plus ou moins forte.

Dans les hydrures métalliques l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non plus moléculaire (H<sub>2</sub>) comme dans les réservoirs (stockage liquide et gazeux d'hydrogène).

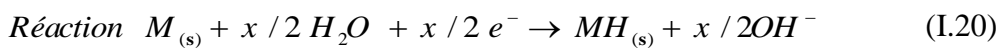
## Chapitre I Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures

L'absorption d'hydrogène peut être effectuée par l'intermédiaire du gaz dihydrogène ( $H_2$ ) dissocié en deux atomes d'hydrogène (H) à une température et pression du matériau absorbant. La formation de l'hydrure est décrite par la réaction suivante:

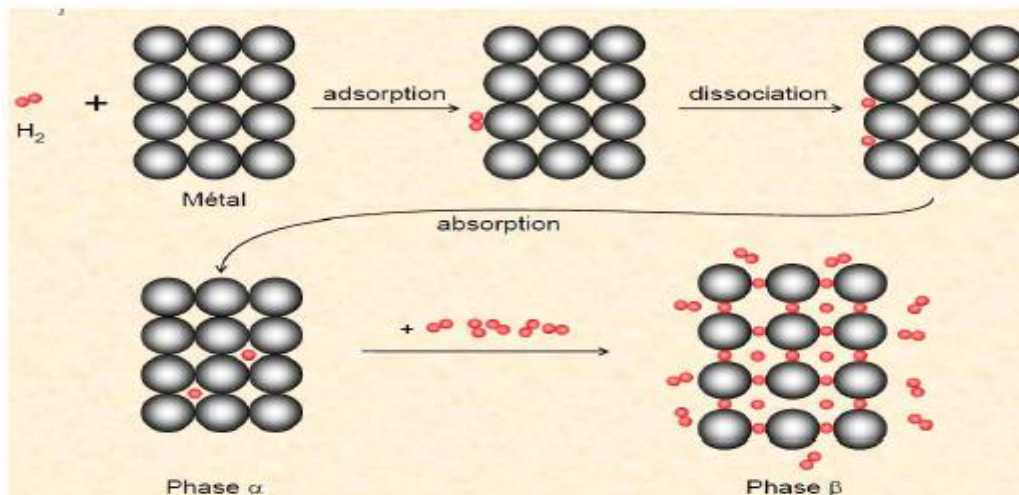


Cette réaction est exothermique. Tel que Q représente la quantité de chaleur dégagée pendant l'absorption d'hydrogène et M est un métal. [4.5]

L'absorption d'hydrogène peut aussi être effectuée à température et pression ambiante par électrolyse de l'eau par la réaction suivante :



Les hydrures forment deux phase: une phase  $\alpha$  et une phase  $\beta$  qui représente dans la (figure II.4) ci-dessous.



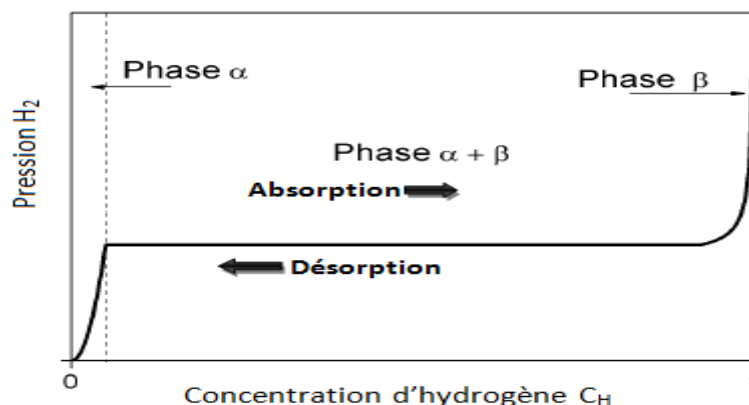
**Figure I-6** Différentes phase de formation à partir d'un métal [42]

La phase  $\alpha$  (Solution solide) : Le métal dissout initialement seulement une petite quantité d'hydrogène ( $< 0.3 \text{ wt\%}$ ), cette phase est observée par la chemisorption dissociative  $H_2 \rightleftharpoons 2H$

La phase  $\beta$  (Hydrure métallique): Si la pression et la concentration d'hydrogène dans le métal augmentent, la croissance d'un nouvel hydrure de métal est observée.

La phase  $\alpha$  se transforme progressivement en phase  $\beta$ , durant l'absorption et l'inverse se produit durant la désorption. La diffusion des atomes d'hydrogène passe par l'état adsorbé en surface à l'état absorbé et diffusé dans le réseau métallique. A la fin de cette étape, la concentration en hydrogène dans le matériau est saturée.

L'équilibre entre  $\alpha$  et  $\beta$  correspond à un plateau où la concentration d'hydrogène augmente tandis que la pression est constante (figure II.5). Ce processus est exothermique.



**Figure I-7** Diagramme d'augmentation de la concentration d'hydrure à pression constante (PCT).

Généralement on peut voir deux types de matériaux pour ce système. Le premier type d'hydrure métallique  $MH_n$  avec M élément métallique tel que  $n = 1, 2$  ou  $3$ , Le seconde type alliages  $AB_xH_n$  ; tels que A est un alcalin, et B est un métal de début de période avec  $x = 0.5, 1, 2$  ou  $5$ . (Tableau I.5) [43]

Type	Alliages	Hydrures	Structure
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	phase de hauke, hexagonal
AB <sub>5</sub>	ZrV <sub>2</sub> , ZrMn <sub>2</sub> , TiMn <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5.5</sub>	Phase de lave, hexagonale ou cubique
AB <sub>3</sub>	CeNi <sub>7</sub> , Th <sub>2</sub> Fe <sub>7</sub>	CeNi <sub>7</sub> H <sub>4</sub>	Hexagonal, PuNi <sub>3</sub> -typ
A <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , Th <sub>2</sub> Fe <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> H <sub>3</sub>	Hexagonal, Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> -typ
A <sub>6</sub> B <sub>23</sub>	Y <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	Y <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub> H <sub>12</sub>	Cubique, Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub> -typ
AB	TiFe	TiFeH <sub>2</sub>	Cubique, CsCl-ou Ti <sub>2</sub> Ni-typ
A2B	Mg Ni, Ti <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	Cubique, MoSi <sub>2</sub> -ou Ti <sub>2</sub> Ni-typ

**Tableau I-5** Liste des principaux alliages utilisés pour le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métallique. [43]

Dans ce type on observe qu'une barrière énergétique (50 kJ / mol) pour dissocier H<sub>2</sub> et former les liaisons M-H. par exemple, l'hydrure de magnésium (MgH<sub>2</sub>), peut stocker 6 % en masse d'H<sub>2</sub> sur 47 cycles d'absorption-désorption à 300 °C dopé avec 5 % m. de particules de fer. [44]

Pour améliorer les capacités de stockage de ces matériaux, on doit combiner des matériaux légers et enthalpie d'adsorption-désorption convenable (ni trop élevé ni trop faible).

Lorsqu'ils sont exposés à des températures très élevées, ils provoquent une des dommages de réflectivité. [45]

Enfin, le ralentissement de ce phénomène doit être minimisé afin d'obtenir un système adapté.

Parmi les métaux légers qui forment une variété des hydrures métal-hydrogène, on peut citer: Li, Be, Na, Mg, B, Al. Par exemple, une quantité d'hydrogène de 150 kg peut être stockée par un mètre cube dans un alliage  $Mg_2FeH_6$ .

### I-2-4.2 Les hydrures complexes

Les Hydrures complexes sont des composés par lesquels les atomes d'hydrogène créent des liaisons covalentes ou ioniques avec des atomes métalliques adjacents. [9-10-46-47]

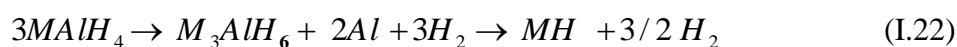
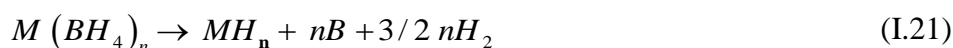
Les hydrures complexes peuvent être définis par la formule générale  $A_x[Al_yH_z]$ , où A est un alcalin (Li, Na) ou un alcalin-terreux (Mg, Ca).

Les hydrures métalliques complexes peuvent être classés dans deux familles : les hydrures complexes de métaux de transition, comme  $BaReH_9$  et  $Mg_2FeH_6$ , et les hydrures complexes de métaux, comme  $NaAlH_4$  et  $LiBH_4$ . La première famille possède des rapports hydrogène/métal très élevés ( $H/M = 4.5$  pour le  $BaReH_9$ ) ainsi qu'une forte capacité volumique ( $150 \text{ g/dm}^3$  dans  $Mg_2FeH_6$ ). Ces hydrures sont thermodynamiquement assez stables.

Parmi les hydrures complexes les plus intéressants pour stocker l'hydrogène sont les tétrahydroborates  $M(BH_4)$  et les tétrahydroaluminates ou alanates  $M(AlH_4)$ . M représente souvent le lithium ou le sodium ( $LiBH_4$ ,  $NaBH_4$ ,  $LiAlH_4$ ,  $NaAlH_4$ ). Par exemple le composé  $LiBH_4$  possède la plus grande densité massique d'hydrogène (18 %), tels que la décomposition de  $LiBH_4$  a montré une faible quantité d'hydrogène (0.3 % m.) est libérée entre 100 et 200°C, mais que la principale perte d'hydrogène cela se produit après la fusion du matériau (270°C) à environ 320°C jusqu'à 600°C pour libérer au total 9 % m. en hydrogène, en deux étapes exothermiques. [11-12] [48-49]

La haute barrière d'énergie d'activation de la déshydrogénation des hydrures complexes rend irréversibles. En 1997, Bogdanović et Schwickardi ont découvert que cette barrière énergétique peut être diminuée par l'ajout d'un catalyseur de titane dans le système  $NaAlH_4$ , ce qui diminue la température de début de déshydrogénation, pour rendre le système réversible. [13] [50]

On peut généraliser les mécanismes de déshydrogénation, par les borohydrures de l'Equation I.21, et par les alanates d'alcalin de l'Equation I.22 [14] [51]



En théorie, il est possible de déshydrogéner selon les Equations I.23 et I.24 :



## Chapitre I Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures



Mais les énergies ce faire sont trop élevées pour être applicables.

Certains matériaux tels que le  $Mg(BH_4)_2$  libèrent la totalité de l'hydrogène de manière réversible, ce qui fait un matériau très intéressant pour stocker l'hydrogène, avec 14.4 % m. en hydrogène libéré entre 230 et 530°C. [15] [52].

Les métaux alcalins (LiH, NaH, KH, RbH, CsH) sont des éléments légers. Ces métaux ont des propriétés physiques et chimiques distinctes :

- Configuration électronique de valence :  $ns^1$
- Perdent facilement leur électron de valence.
- Il s'agit des métaux qui réagissent violemment
- N'existent pas dans la nature à l'état libre.
- Les métaux Li, Na, K se corrodent (Détruire lentement par une action chimique) rapidement dans l'air humide. Rb et Cs sont encore plus réactifs, n'a jamais été isolé en quantité visible
- Ils existent souvent sous forme de cation monochargé (p.ex.  $Na^+$ ) car la première énergie d'ionisation qui est très faible et donc ses composés sont ioniques.
- La recherche à renforcé autour des hydrures complexes comme système potentiel pour le stockage chimique de l'hydrogène. Quelques-uns des principaux systèmes développés sont résumés dans le Tableau I.6

Hydru Métallique	Capacité massique théorique (%m)	Température de début de déshydrogénation (°C)	Température de début de déshydrogénation avec catalyseur (°C)	réversibilité
LiBH <sub>4</sub>	18.4	320[22] [59]	200	Partielle [16] [53]
NaBH <sub>4</sub>	10.6	45[17] [54]	350 [23] [60]	Oui [17] [54]
KBH <sub>4</sub>	7.4	584[24] [61]	-	-
Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	14.8	230[19] [56]	262[19] [56]	Partielle [19] [56]
LiAlH <sub>4</sub>	10.6	170 [25-26] [62-63]	122[27] [64]	Oui [20] [57]
NaAlH <sub>4</sub>	7.5	230[28] [65]	-	Oui [18] [55]
KAlH <sub>4</sub>	5.8	>300 [29] [66]	-	Oui [21] [58]
Mg(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9.3	130	85[29] [66]	NON
Ca(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7.9	80 [29] [66]	-	NON
LiMg(AlH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	9.7	120 [29] [66]	-	-

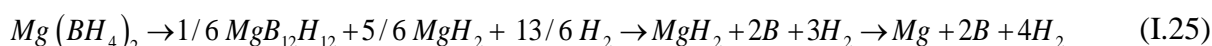
**Tableau I-6** Quelques exemples d'hydrures complexes envisagés pour le stockage de l'hydrogène.

## Chapitre I Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures

Le Tableau I.6, nous indique que les borohydrures ont une capacité massique en hydrogène supérieure à celle des alanates. La température de déshydrogénation est supérieure pour les borohydrures et ces systèmes sont moins réversibles comparé aux alanates.

Certains matériaux tels que le  $Mg(BH_4)_2$  libèrent une totalité de l'hydrogène de manière réversible, donc ce matériau fortement intéressant pour le stockage de l'hydrogène, avec 14.4 % m. en hydrogène libéré entre 230 et 530°C.[76], en plus, la décomposition de matériau libère une faible quantité de diborane ( $B_2H_6$ ) nocif pour la pile à combustible. [59]

Dans le cas du borohydrure de magnésium, le chemin réactionnel sera le suivant (Equation I.25)



D'autre part, la structure cristalline consiste en un arrangement d'anion tétraédrique  $[XH_4]^-$ , lié au cation  $M^{n+}$  par une liaison ionique. Par exemple, pour  $Mg(BH_4)_2$  chaque cation  $Mg^{2+}$  entouré de quatre anions tétraédrique  $[BH_4]^-$ ,

Les phases cristallines de quelques borohydrures sont récapitulées dans le Tableau I.7, ce tableau est tiré de la revue sur les structures cristallines des borohydrures publiées par Filinchuk et al.[69]

Borohydrures	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Conditions expérimentales
LiBH <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>	7.17858(4)	4.43686(2)	6.80321(4)	293K [70]
		7.1213(2)	4.4060(1)	6.6744(2)	3.5K [71]
		7.141(5)	4.431(3)	6.748(4)	225K [72]
	<i>Ama2</i>	6.4494(9)	5.307(1)	5.2919(9)	293K, 2.4 GPa [73]
NaBH <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>	7.297(1)	4.1166(5)	5.5692(7)	293K, 11.2 GPa [74]
Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Fddd</i>	37.072(1)	18.6476(6)	10.9123(3)	523K [75]
Ca(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Fddd</i>	8.791(1)	13.137(1)	7.500(1)	293K [76]

**Tableau I-7** Récapitulatifs des phases cristallines avec leur transition de quelques borohydrures.

### I-2-4.3 Les hydrures intermétalliques

Les éléments métalliques du tableau périodique peuvent être séparés en deux sous groupes selon leur affinité avec l'hydrogène : type A (alcalin, alcalino-terreux, métal de transition de début de période, terre rare ou actinide) et de type B (métaux de fin de période de transition) (Figure I.8). Les éléments de type A présentent une forte affinité pour l'hydrogène. Ils forment des hydrures thermodynamique stable ( $YH_2$ ,  $LaH_2$ ,  $TiH_2$ ,  $ZrH_2$ ...) et leur décomposition ne peut se produire qu'à des températures élevées. Les éléments de type B présentent au contraire une faible affinité pour l'hydrogène. Ils forment des hydrures instable (hydrures de Fe, Co, Ni...) et ne se forment qu'à haute pression d'hydrogène. En 1958, Libowitz fut le premier à mettre en évidence ce comportement en mesurant les propriétés d'hydrogénation du composé ZrNi. [77]



### I-2-4.4.2 Les composés intermétalliques de type AB

Ces intermétalliques forment généralement des hydrures stables a température ambiante. Conduit à la formation de deux phases : un monohydrure et un trihydrure.

Les composés de type AB absorbant l'hydrogène sont TiFe, TiNi, ZrCo, ZrNi ... Leur capacité atomique en réaction solide gaz est comprise entre 2 et 3 atomes d'hydrogène par mole. Ce sont des composés qui cristallisent dans des structures (cubique).[79]

### I-2-4.4.3 Les composés intermétalliques de type AB<sub>2</sub>

Ces intermétalliques, couramment appelés phases de Laves, Ces alliages présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables mais également une capacité d'insertion très élevée.

Les composés de type AB<sub>2</sub> sont composés à base de zirconium (ZrV<sub>2</sub>, ZrM<sub>2</sub>, ZrCr<sub>2</sub>), la production des alliages AB<sub>2</sub> par fusion est plus difficile, car les éléments principaux tels que le titane, zirconium et le chrome ont un point de fusion très élevé. La température de fusion de ces éléments est respectivement 1670°C, 1855°C et 1863°C.[78]

### I-2-4.4.4 Les alliages BCC

Ces intermétalliques présentent de nouveaux systèmes ternaires polyphasés désignes sous le nom de solutions solides cubiques centrées dérivées de phases de Laves.

### I-2-4.4.5 Comparaison des conditions d'hydratation de différents composés métalliques

Enfin, nous résumons ces éléments dans le tableau ci-dessous

Type	Alliages	Hydrures	Structure	Masse%	P (bar)	T(k)
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	Hexagonale P6/mmm	1.37	2	298
AB	FeTi, ZrNi	FeTiH <sub>2</sub>	cubiquePm3m	1.89	5	303
AB <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> , ZrMn <sub>2</sub> , TiMn <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5.5</sub>	HexagonaleFd3m	3.01	10	323
A <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> Ni, Ti <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	CubiqueP6222	3.59	1	555

**Tableau I-8:** Tableau présente une comparaison des conditions d'hydratation de différents composés métalliques.[80]

### **I-2-5 Les applications sur les hydrures métalliques**

Les hydrures métalliques sont utilisés dans grands nombres d'applications, tels que les batteries électriques, compresseurs chimiques, et le stockage de l'hydrogène dans les automobiles.

L'utilisation de l'hydrogène comme combustible est actuellement limitée. Il est utilisé dans des zones très étroites, en particulier (les applications spatiales comme la navette spatiale), l'industrie est de courte durée néanmoins trop coûteux.

#### **I-2-5.1 Stockage dans les véhicules**

L'utilisation de l'hydrogène comme carburant pour les voitures permet l'intégration de nouvelles technologies (automobile à pile à combustible par exemple) plus rentables et plus efficaces. L'efficacité d'un véhicule à pile à combustible est doublée par rapport à la combustion interne d'un véhicule. [73] les réservoirs d'hydrure métallique dans les véhicules doivent fournir une certaine performance avant qu'ils ne soient complètement intégrés dans le transport (véhicule à moteur). En raison du volume du réservoir dans les voitures est encore insuffisant.

##### **I-2-5.1-1 La pile à combustible**

Une pile à combustible est un générateur d'énergie électrique. Elle transforme directement l'énergie chimique du combustible en énergie électrique.

Les piles à combustible sont considérées comme une alternative future possible au pétrole, c'est pourquoi elles reçoivent une grande attention pour les développer et les exploiter à l'avenir pour faire fonctionner les voitures et fournir de l'électricité aux maisons.

##### **I-2-5.1-2 L'histoire des piles à combustible à hydrogène**

Au milieu du dix-neuvième siècle, la technologie des piles à hydrogène a été mise au point en Angleterre par Mr William Robert, cette invention a été verrouillée pendant plus de 135 ans.

Mais les piles à hydrogène sont revenues à la vie dans les années 1967 quand, General Electric a développé des cellules qui génèrent de l'électricité pour son utilisation en aérospatial, en plus de fournir de l'eau potable aux astronautes, les piles à combustible pouvaient fournir de l'énergie électrique ainsi qu'une source d'eau propre à boire dans les véhicules spatiaux.

##### **I-2-5.1-3 Les avantages des piles à combustible**

- Rendement électrique élevé.
- Aucun polluant n'est nocif pour l'environnement et le pourcentage de gaz en combustion est minimisé par rapport au procédé de combustion conventionnel.
- Faible bruit lorsqu'il est allumé (pas de bruit, calme).
- Ne nécessite pas beaucoup d'entretien, Longue vie.

- Il a une bonne capacité de performance, et une forme mécanique simple

### **I-2-5.1-4 Application des piles à combustible**

Les piles à combustible ont été initialement utilisées dans des applications spatiales, puis ont commencé à se développer et à se répandre davantage dans les milieux militaires. Actuellement, toutes les entreprises automobiles achètent leurs nouveaux produits hybrides qui utilisent des piles à combustible ainsi que l'utilisation des piles à combustible qui a commencé à se répandre dans les bus, les trains les avions, les portables et les computers. Les applications des piles à combustible sont infinies et avec le développement de la technologie, les domaines d'utilisation augmentent.

### **I-2-5.2 Les Batteries**

Les batteries de type Nickel - hydrure Métal (Ni-MH), utilisent une électrode composée d'un alliage métallique de type  $\text{LaNi}_5$  ou  $(\text{TiZr})\text{Ni}_x$  et une électrode composée de dioxyde de nickel. Dans ces piles, l'hydrogène peut ce réagi suivant l'équation suivante :



Ces types de batteries sont généralement de haute durée à environ 500 cycles de charge / décharge. [82]

### **I-2-5.3 Compresseurs chimiques**

Le principe de fonctionnement : l'hydrogène est absorbé à basse température dans un hydrure métallique, et ensuite résorbé à haute température. L'avantage principal des compresseurs à hydrogène est qu'ils sont silencieux, plus fiables, plus sécuritaires et ils nécessitent moins d'opérations de maintenance. [83]

## Conclusion

La principale méthode de production actuelle de l'hydrogène est le reformage, qui basé sur les hydrocarbures cette technologie est émettrice de CO<sub>2</sub>. Aujourd'hui plusieurs technique plus adaptée pour une production en masse d'hydrogène, pour pallier au problème de ressource énergétique, ces méthodes se sont développées, elles s'appuient sur des ressources renouvelables comme l'eau et la biomasse, l'électrolyse, mais elles ne sont pas encore assez promoteurs.

Les systèmes énergétiques à base d'hydrogène impressionnent avec leurs avantages, l'hydrogène doit être produit, puis distribué et stocké.

La possibilité de stocker l'hydrogène rend ce gaz particulièrement attractif par rapport à l'électricité qui est difficilement stockable.

Dans l'état actuel l'avancement des recherches, chacune de ces voies présente des avantages et des inconvénients selon des critères économiques, énergétiques, de capacité spécifique, de sécurité et de cinétique de stockage/déstockage. Le développement de mode de distribution, de stockage et de transport avec une efficacité et performance, reste un défi majeur qui doit le développer. Trois moyens de stocker l'hydrogène ont été présentés, Le stockage de l'hydrogène sous forme liquide, le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse, le stockage de l'hydrogène sous forme solide.

Les hydrures métalliques réversibles sont des systèmes prometteurs, qui ont prouvé leur efficacité pour le stockage de l'hydrogène. Leur utilisation a été limitée aux applications stationnaires. À cause de leur faible densité massique d'absorption. Les alliages AB<sub>5</sub>, AB<sub>2</sub> et AB ont les meilleures propriétés thermodynamiques à la température ambiante alors que les composés AB<sub>2</sub> et AB offrent la meilleure combinaison capacité en hydrogène et faible prix des matériaux premiers. Il parait que les composés conventionnels sont arrivés à la limite de leur capacité en hydrogène et de leurs propriétés thermodynamiques. Il est nécessaire d'explorer de nouvelles formes de matériaux, offrant un bon potentiel pour le stockage solide de l'hydrogène (Matériaux légers et possèdent une grande densité massique d'hydrogène), à l'instar des hydrures complexes qui sont des matériaux prometteurs.

L'utilisation dans des applications mobiles par exemple dans le secteur des automobiles nécessite la conception des réservoirs compacts et légers. Jusqu'à présent des recherches en cours pour les réservoirs en marche restent un processus difficile.

## Bibliographie du chapitre I

- [1] F. Orecchini, "The era of energy vectors", *Int. J. Hydrogen Energy* 31 1951-1954 (2006).
- [2] M M. Robert Galley et Claude Gatignol ; « Rapport sur les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible », 3 juillet 2003.
- [3] Christian Bailleux et Pierre Clément, « L'hydrogène révolutionnaire », Direction des études et Recherches, EDF,(1989).
- [4] [4] CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), « L'hydrogène », ISSN 1637-5408, (2004).
- [5] W.McDowall, M.Eames, *Int Journal, of Hydrogen Energy* 32,4611-4626(2007).
- [6] Carl-Jochen Winter, *Int, of Hydrogen Energy* 34,S1-S52(2009).
- [7] Commission Européenne Direction Générale de Recherche « Third Status Report on the Européenne(2007)
- [8] CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), « L'hydrogène », ISSN 1637-5408, (2004).
- [9] Luqmanulhakim Baharudin, Matthew James Watson: Hydrogen applications and research activities in its production routes through catalytic hydrocarbon conversion *Rev Chem Eng;* 34 (1) : 43-72, (2018).
- [10] Cristina Luliana, « Phases et nouveaux composés à base de Magnésium pour le stockage de l'hydrogène », thèse doctorat université de Bordeaux, (2008)
- [11] AFH2, Les données de bases physico-chimiques sur l'hydrogène, Mémento de l'Hydrogène, FICHE 1.2, mars (2001).
- [12] Association Française de l'Hydrogène, Pourquoi l'hydrogène?, Version 4.2- Février (2004).
- [13] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Volume 12, February, .553–563, (2008)
- [14]J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King et Y. Wang, « An overview of hydrogen production technologies », *Catal. Today*, 139, no 4. 244-260, janv. (2009).
- [15] A.P.Simpson,A.E.Lutz:Exergy analysis of hydrogen production via stream methane reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*, .32, 4811-4820,(2007).
- [16]Bent Sorensen, « Hydrogen and Fuel cells: Emerging technologies and applications », Elsevier –Academic Press, ISBN: 0-12-655281-9, (2005).

## Chapitre I *Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures*

- [17] R. M. Navarro, M. A. Peña et J. L. G. Fierro, « Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass », *Chem. Rev.*, 107, no 10, 3952-3991, oct. (2007).
- [18] K. Shashi, K. Surendra, K. P. Jitendra: Hydrogen production by partial oxidation of methane, Modeling and simulation, *Int. J of Hydrogen Energy*, 34, 6655-6668.4, (2009).
- [19] D. Ballerini, N. Alazard-Toux « les biocarburants : état des lieux, perspectives et enjeux du développement » ISBN 978-2710808695, Edition Techniq (2006).
- [20] D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp et R. L. Dickenson, « Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook », *Fuel Process. Technol.* 71, no 1-3, 139-148, juin (2001).
- [21] B. Christian Enger, R. Lødeng et A. Holmen, « A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, 346, no 1-2, 1-27, août (2008).
- [22] E. Biagini, L. Masoni, L. Tognotti, “Comparative study of thermochemical processes for hydrogen production from biomass fuels”, *Bioresource Tech.*, 101 6381-6388 (2010).
- [23] IFP (Innovation Energie Environnement), P. Marion, S. Vinot, Juin (2009).
- [24] A. P. Simpson, A. E. Lutz: Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming, *Int. J of Hydrogen Energy*, 32, 4811-4820, (2007).
- [25] Y. S. Seo, A. Shirly, S. T. Kolaczowski: Evaluation of thermodynamically favourable operating condition for production of hydrogen in three different reforming technologies, *Journal of Power Sources*, 108, 213-225, (2002).
- [26] A. Damien, « Hydrogène par électrolyse de l'eau », J6366 ; *Techniques de l'Ingénieur*, (1992).
- [27] S. Chader, H. Hacene, S. N. Agathos, *Int. J of Hydrogen Energy* 34(11) (4941-4946), (2009).
- [28] L. Zhou, “Progress and problems in hydrogen storage methods”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9, 395-408 (2005).
- [29] C. Johnson, Association Française de l'Hydrogène, [www.afh2.org](http://www.afh2.org), Fiches 4.1-4.4 (2003).
- [30] A. P. Niedzwiecki and A. R. Abele 14<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference Montréal, Canada (2002).
- [31] U. Bossel, B. Eliasson and G. Taylor, [www.evworld.com/library/h2economyFinalReport.pdf](http://www.evworld.com/library/h2economyFinalReport.pdf) (2003).
- [32] U. Bossel, *Renewable Energy World*, March-April, 155-159 (2004)
- [33] G. Sandrock, *J. Alloys Compounds*, 293-295, 877-888 (1999).

## Chapitre I *Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures*

- [34] R. C. Bowman, Jr. and B. Fultz, *MRS Bulletin*, 27, 9, 688-693 (2002).
- [35] R. C. Bowman, Jr., C. H. Luo, C. C. Ahn, C. K. Witham and B. Fultz, *J. Alloys Compounds*, 217, 185-192 (1995).
- [36] Conception et Intégration d'un stockage d'Hydrogène sur Hydrures Métalliques, M. Botzung, Thèse, (2008).
- [37] A study on hydrogen storage through adsorption in nanostructured carbons, D. Langohr, Thèse, (2004).
- [38] Graham, *Philosophy Transaction of the Royal Society*, 156, 399 (1866).
- [39] Dantzer, *Materials Science and Engineering A* 329-331, 313-320, (2002).
- [40] V. Paul-Boncour, *Journal of Advanced Science*, 19[1-2] 16-21, (2007).
- [41] U. Eberle, G. Arnold, R. von Helmolt, Hydrogen storage in metal-hydrogen systems and their derivatives, *Journal of power sources* 154, 456-460, (2006).
- [42] A. Züttel, Hydrogen storage and distribution systems, Mitigation and Adaptation strategies for Global Change, 12, 343-365, (2007).
- [43] L. Zhou, Progress and problems in hydrogen storage methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 395-408 (2005).
- [44] A. Montone, A. Aurora, D. M. Gattia and M. V. Antisari, Microstructural and Kinetic Evolution of Fe Doped MgH<sub>2</sub> during H<sub>2</sub> Cycling, *Catalysts*, 2, 400-411 (2012).
- [45] P. A. Huhn, M. Dornheim, T. Klassen and R. Bormann, Thermal stability of nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *Journal of Alloys Compound*, 404-406, 499-502 (2005).
- [46] K. Yvon, *Chimia*, 52 (10), 613-619, (1998).
- [47] H. Kohlmann, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Third Edition, 9, 441-458, (2002).
- [48] A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, P. Mauron and C. Emmenegger, LiBH<sub>4</sub> a new hydrogen storage material, *Journal of Power Sources*, 118, 1-7, (2003).
- [49] A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, P. Mauron and C. Emmenegger, Hydrogen storage properties of LiBH<sub>4</sub>, *Journal of Alloys Compound* 356-357, 515-520, (2003).
- [50] B. Bogdanovic and M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminum hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials, *J. of Alloys Compound*, 253-254, 1-9, (1997).
- [51] C. Weidenthaler and M. Felderhoff, in *Handbook of hydrogen storage: New materials for future energy storage* by M. Hirscher, WILEY-VCH, Weinheim 5, 117, (2010).

- [52] H. W. Li, K. Kikuchi, Y. Nakamori, N. Ohba, K. Miwa, S. Towata and S. Orimo, Dehydrogenating and rehydrogenating processes of well-crystallized  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  accompanying with formation of intermediate compounds, *Acta Materialia*, 56, 1342-1347, (2008).
- [53] S. Orimo, Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, S. Towata and A. Züttel, Dehydrogenating and rehydrogenating reactions of  $\text{LiBH}_4$ , *J. of Alloys Compound*, 404-406, 427-430, (2005).
- [54] J. Urgnani, F. J. Torres, M. Palumbo and M. Baricco, Hydrogen release from solid state  $\text{NaBH}_4$ , *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 33, 3111-3115, (2008).
- [55] B. Bogdanovic and M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminum hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials, *J. of Alloys Compound*, 253-254, 1-9 (1997).
- [56] K. Chlopek, C. Frommen, A. Leon, O. Zabara and M. Fichtner, Synthesis and properties of magnesium tetrahydroborate,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , *J. of Materials Chemistry*, 17, 3496-3503 (2007).
- [57] J. Chen, N. Kuriyama, Q. Xu, H. T. Takeshita and T. Sakai, Reversible Hydrogen Storage via Titanium-Catalyzed  $\text{LiAlH}_4$  and  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ , *The J. of Physical Chemistry B*, 105, 11214-11220, (2001).
- [58] H. Morioka, K. Kakizaki, S.-C. Chung and A. Yamada, Reversible hydrogen decomposition of  $\text{KAlH}_4$ , *J. of Alloys Compound*, , 353, 310-314, (2003)
- [59] A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, P. Mauron and C. Emmenegger,  $\text{LiBH}_4$  a new hydrogen storage material, *J. of Power Sources*, 118, 1-7. (2003).
- [60] M. L. Christian and K.-F. Aguey-Zinsou, Core-Shell Strategy Leading to High Reversible Hydrogen Storage Capacity for  $\text{NaBH}_4$ , *ACS Nano*, 6, 7739-7751 (2012).
- [61] S. Orimo, Y. Nakamori and A. Züttel, Material properties of  $\text{MBH}_4$  (M=Li, Na, and K), *Materials Science and Engineering: B*, 108, 51-53, (2004).
- [62] W. E. Garner and E. W. Haycock, The thermal decomposition of lithium aluminum hydride, *Proceeding of the Royal Society A*, 211, 335-351 (1952).
- [63] J. Block and A. P. Gray, The thermal decomposition of lithium aluminum hydride, *Inorganic Chemistry*, 4, 304-305 (1965).
- [64] V. P. Balema, J. W. Wiench, K. W. Dennis, M. Pruski and V. K. Pecharsky, Titanium catalyzed solid-state transformations in  $\text{LiAlH}_4$  during high-energy ball-milling, *Journal of Alloys Compound*, 329, 108-114, (2001).
- [65] A. E. Finholt, G. D. Barbaras, G. K. Barbaras, G. Urry, T. Wartik and H. I. Schlesinger, The preparation of sodium and calcium aluminum hydrides, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 1, 317-325, (1955).

## Chapitre I *Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures*

- [66] M. Mamatha, C. Weidenthaler, A. Pommerin, M. Felderhoff and F. Schueth, Comparative studies of the decomposition of alanates followed by in situ XRD and DSC methods, *J. of Alloys Compound*, 416, 303-314,( 2006).
- [67] M. Fichtner, O. Fuhr and O. Kircher, Magnesium alanate - a material for reversible hydrogen storage, *J. of Alloys Compound*, 356-357, 418-422,( 2003).
- [68] H. W. Li, K. Kikuchi, Y. Nakamori, N. Ohba, K. Miwa, S. Towata and S. Orimo, Dehydrogenating and rehydrogenating processes of well-crystallized  $Mg(BH_4)_2$  accompanying with formation of intermediate compounds, *Acta Materialia*, 56, 1342-1347,(2008).
- [69] Y. Filinchuk, D. Chernyshov and V. Dmitriev, Light metal borohydrides: crystal structures and beyond, *Zeitschrift für Kristallographie*, 223, 649-659(2008).
- [70] J. P. Soulie, G. Renaudin, R. Cerny and K. Yvon, Lithium boro-hydride  $LiBH_4$ .I. Crystal structure, *J. of Alloys Compound*, 346, 200-205(2002).
- [71] M. R. Hartman, J. J. Rush, T. J. Udovic, R. C. Bowman, Jr. and S.-J. Hwang, Structure and vibrational dynamics of isotopically labeled lithium borohydride using neutron diffraction and spectroscopy, *J. of Solid State Chemistry*, 180, 1298-1305(2007).
- [72] Y. Filinchuk, D. Chernyshov and R. Cerny, Lightest borohydride probed by synchrotron x-ray diffraction: experiment calls for a new theoretical revision, *The J. of Phy Chem C*, 112, 10579-10584(2008).
- [73] Y. Filinchuk, D. Chernyshov, A. Nevidomskyy and V. Dmitriev, High-pressure polymorphism as a step towards destabilization of  $LiBH_4$ , *Angewandte Chemie International Edition*, 47,529-532,( 2008).
- [74] Y. Filinchuk, A. V. Talyzin, D. Chernyshov and V. Dmitriev, High-pressure phase of  $NaBH_4$ :Crystal structure from synchrotron powder diffraction data, *Physical Review B*, 76,092104(2007).
- [75] J.-H. Her, P. W. Stephens, Y. Gao, G. L. Soloveichik, J. Rijssenbeek, M. Andrus and J.-C. Zhao,Structure of unsolvated magnesium borohydride  $Mg(BH_4)_2$ , *Acta Crystallographica Section B*, B63, 561-568(2007).
- [76] K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, N. Ohba, Y. Nakamori, S.-i. Towata, A. Züttel and S.-i. Orimo, Thermodynamical stability of calcium borohydride  $Ca(BH_4)_2$ , *Physical Review B*, 74,155122(2006).
- [77] G. G. Libowitz, H. F. Hayes, T. R. P. Gibb, *The System Zirconium-Nickel and Hydrogen*, *J. Phys. Chem.* 62 76–79(1958).

## Chapitre I      *Généralités sur l'hydrogène et son stockage dans les hydrures*

- [78] A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view Gary Sandrock.
- [79] *Traité des matériaux*, Christian Janot et Bernhard Ilchner
- [80] L. Schlapbach, A. Züttel *Nature* 414 :353–8(2001).
- [81] *Nickel metal hydride handbook*, page 9. August (2005).
- [82] *Metal hydride compressor and its application in cryogenic technology*. Zhan Feng .

# **Chapitre II**

## **Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

## II.1.Introduction

Les propriétés physiques des matériaux sont rarement décrites avec exactitude à cause de la complexité que présentent ces systèmes à plusieurs particules. Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier et qui a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années, parallèlement au développement de l'informatique à travers la puissance de calcul des ordinateurs. De nombreux théoriciens physiciens et chimistes ont contribué à cet essor depuis l'avènement de la mécanique quantique jusqu'au prix Nobel de chimie de W. Kohn en 1998. Le point de départ de tous ces développements est l'équation de Schrödinger.

La mécanique quantique régit la structure électronique responsable des propriétés telles que la stabilité relative, le comportement chimique de la liaison, la relaxation des atomes, les transitions de phase, le comportement électrique, mécanique, optique ou magnétique, etc.

Plusieurs méthodes théoriques dans les méthodes ab-initio sont proposées pour interpréter les mesures expérimentales, prédire de nouveaux effets et concevoir de nouveaux matériaux. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

Dans ce chapitre nous essayons de discuter les fondements de la DFT. Alors les principes de base de cette méthode sont détaillés, nous verrons également la partie d'échange et de corrélation de cette fonctionnelle.

## II.2.Équation de Schrödinger

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est connue par l'équation de Schrödinger [1]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'hamiltonien du cristal,  $\Psi$  sa fonction d'onde propre, E l'énergie du cristal (sa valeur propre). La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent

$$\Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) = \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{II.2})$$

$r_i$  représente les coordonnées généralisées des électrons et  $R_\alpha$ , les coordonnées des noyaux.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergies, notamment :

- 1) l'énergie cinétique des électrons  $T_e$  :

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (\text{II.3})$$

Où  $m$  est la masse de l'électron

2) l'énergie cinétique des noyaux  $T_n$  :

$$T_n = \sum_\alpha T_\alpha = \sum_\alpha \left( -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) \quad (\text{II.4})$$

Où  $M_\alpha$  étant la masse du noyau

3) L'énergie d'interaction des électrons (deux par deux)  $U_e$  :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} \quad (\text{II.5})$$

L'énergie d'interaction des noyaux (deux par deux)  $U_n$  :

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{II.6})$$

$Z_\alpha$  et  $Z_\beta$  sont les charges des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$

4) L'énergie d'interaction entre noyaux et électrons  $U_{en}$  :

$$U_{en} = \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{II.7})$$

5) L'énergie de toutes les particules dans un champ appliqué  $V$  :

$$V = V(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.8})$$

L'hamiltonien d'un cristal soumis à l'action d'un champ  $V$  pourra donc être présenté sous la forme :

$$H = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} + V \quad (\text{II.9})$$

$$H\Psi = E\Psi$$

L'équation (II.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec  $\hat{H}$ s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons  $N$ , leurs fonctions d'ondes dépendent de leurs  $N$  coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de  $3N$  variables.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état

solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- 2- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT).

### II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique, selon Born Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, Cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux et de simplifier ainsi l'équation de Schrödinger, et l'équation (II.9) devient :

$$H_e = T_e + U_e + U_{en} + U_n \quad (\text{II.10})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de la fonction d'onde des noyaux  $\Psi(R)$  et celle des électrons  $\psi_e(r, R)$  :

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R) \Psi(R) \quad (\text{II.11})$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (II.1) reste toujours difficile, à cause de la complexité des interactions électron-électron. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.1) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres.

### II.2.2-Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen crée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen

créée par les autres électrons et noyaux [3]. Cela permet de remplacer le potentiel du type  $\frac{1}{r_{ij}}$  qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.12})$$

$$\text{Avec : } H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.13})$$

Tel que :  $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|}$  est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ

de toutes les positions fixes noyaux (k).

$R_k^0$  est la position fixe des noyaux (k).

$V(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$  est le champ effectif de Hartree.

L'équation (II.13) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (\text{II.14})$$

Où V(r) est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \Psi_n(r_n) \quad (\text{II.15})$$

$$E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (\text{II.16})$$

$$\text{Avec : } H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{II.17})$$

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.18})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.19})$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [4], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [4]

$$\Psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; r_3, \sigma_3; \dots; r_{N_e}, \sigma_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1, \sigma_1) & \Psi_1(r_2, \sigma_2) & \dots & \Psi_1(r_{N_e}, \sigma_{N_e}) \\ \Psi_2(r_1, \sigma_1) & \Psi_2(r_2, \sigma_2) & \dots & \Psi_2(r_{N_e}, \sigma_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_{N_e}(r_1, \sigma_1) & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(r_{N_e}, \sigma_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.20})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation.

et  $\sigma$  représente le spin de l'électron

Le système d'équations (II.19) se résout de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides reste difficiles. Donc cette méthode conduit, en principe, à une fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement coûteuse car le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. La méthode de Hartree-Fock reste donc un point de repère indispensable.

### II.2.3-Approximation de Thomas-Fermi :

Peu après l'article original de Schrödinger, Thomas et Fermi [5-6] ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique  $\rho(r)$ . La méthode Thomas-Fermi fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont décorrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres (proportionnelle à  $[\rho(r)]^{\frac{3}{5}}$ ). Un peu plus tard, Dirac [7] a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. L'approximation Thomas-Fermi est assez rudimentaire. Par exemple, elle n'autorise pas la formation de molécules. Elle a été néanmoins appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas.

### II.2.4- La méthode $X_\alpha$ de Slater:

La méthode  $X_\alpha$  de Slater formulée en 1951 [8] est généralement prise comme une forme simplifiée de la DFT. Elle fut développée comme une solution approchée aux équations de Hartree-Fock. Dans cette méthode, l'énergie d'échange dans l'approche Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\right)\int\rho^{\frac{4}{3}}(r)d^3r \quad (\text{II.21})$$

L'énergie d'échange  $E_{x\alpha}[\rho]$  est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre  $\alpha$  a été optimisé empiriquement pour chaque atome [10-9] et sa valeur se situe entre 0,7 et 0,8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement  $\frac{2}{3}$  [11].

Avec la méthode  $X_\alpha$ , Slater [9] a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance  $\frac{1}{3}$  de la densité électronique  $\rho(r)$ .

Le potentiel (dit de Kohn-Sham- Gáspár [11]) est donné par :

$$V_x(r) = \frac{2}{3}6\alpha\left[\frac{3}{4\pi}\rho(r)\right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.22})$$

Deux points essentiels sont soulevés par cette expression. Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock, simplicité due au fait qu'il est local. Deuxièmement, il a été démontré [12] qu'il contient une partie de la corrélation, d'où sa supériorité par rapport à la méthode Hartree-Fock. Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des ordinateurs des années 60 et 70.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma monoélectronique est l'approximation locale de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous exposons ci-dessous. Cette méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

### II.3-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donné pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental

d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Beaucoup de livres sont consacré à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité [13, 14,15]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn [16].

**Premier Théorème** : L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  donné, c'est-à-dire que si le potentiel externe change, la densité change aussi :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (\text{II.23})$$

Le terme  $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$  représente l'interaction noyaux – électrons. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$F[\rho(r)]$  est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. C'est une fonction universelle de la densité électronique  $\rho(r)$  qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. Elle est universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système ; elle est donnée par :

$$F[\rho] = T[\rho(r)] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.24})$$

$T[\rho(r)]$  : est l'énergie cinétique des électrons,

$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r'$  : est le terme électrostatique de Hartree.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte à cause du troisième terme de l'équation (II.24)  $E_{xc}[\rho(r)]$ .  $E_{xc}$  (L'énergie d'échange corrélation) apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part, et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multicorps. On remarquera que, de ce fait, une légère complication provenant du fait que le terme  $E_{xc}[\rho(r)]$  contient une portion de l'énergie cinétique et ne correspond pas, par conséquent, à  $E_x + E_c$ .  $E_{xc}[\rho(r)]$  représente notre ignorance du système réel et son évaluation est à la base de la solution du problème à une particule des méthodes modernes de calculs *ab initio*. Par conséquent, dans sa formulation, la DFT est exacte puisque tous les effets multicorps sont sous-jacents du terme  $E_{xc}[\rho(r)]$ . Néanmoins, nous n'avons pas encore

l'outil pour résoudre le problème tant qu'on n'a pas le moyen d'évaluer  $E_{xc}[\rho(r)]$ . Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

**Second Théorème** : Principe variationnel\* : la fonctionnelle  $E[\rho(r)]$  atteint son minimum, selon les variations de  $\rho(r)$ , quand la densité atteint sa valeur à l'état fondamental :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] \quad (\text{II.25})$$

La valeur minimale de  $E[\rho(r)]$  est l'énergie de l'état fondamental. Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, *la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.*

Les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle  $F[\rho(r)]$ .

Dans ce but, En 1965, Kohn et Sham (KS) [17] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une prescription pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Ils ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r) V(r) d^3r \quad (\text{II.26})$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad (\text{II.27})$$

Où  $T_s(\rho)$  : dénote l'énergie cinétique d'une particule.

$E_{ei}(\rho)$  : est l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons et noyau.

$E_{ii}(\rho)$  : provient de l'interaction d'un noyau avec un autre.

$E_H(\rho)$  : est la composante de Hartree de l'énergie.

Si  $E_{xc}$  est connu, l'énergie peut être calculée. Cependant  $E_{xc}$  est inconnu.

#### II.4- Equations de Kohn et Sham :

*Kohn et Sham*[16] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils montrent que la densité exacte est donnée par la solution self-

consistent des équations de Schrödinger d'une seule particule. Ces équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)\}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II.28})$$

Où la densité est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (\text{II.29})$$

Où  $\varphi_i$  sont les orbitales de la particule,  $\varepsilon_i$  sont les valeurs propres correspondantes,  $T$  est l'opérateur de l'énergie cinétique,  $V_{ei}$  est le potentiel de Coulomb dû au noyau atomique,  $V_H$  est le potentiel de Hartree, et  $V_{XC}$  est le potentiel d'échange et de corrélation. Les deux derniers potentiels  $V_H$  et  $V_{XC}$  s'écrivent en fonction de  $\rho$  :

$$V_H(r) = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad (\text{II.30})$$

et

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III.31})$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de  $E_{xc}[\rho(r)]$  et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

## II.5-la fonctionnelle d'échange et corrélation

### a- L'approximation de la densité locale(LDA)

Elle à été proposé pour la première fois par Kohn et Sham, Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point  $\vec{r}$  .
- La densité  $\rho(r)$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{XC}[\rho(r)]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{XC}^{LDA} [\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA} [\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.32})$$

Dans laquelle  $\varepsilon_{XC}^{LDA} [\rho(r)]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de  $\varepsilon_{XC}^{LDA} [\rho(r)]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}^{LDA} (r)$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{XC}^{LDA} (r) = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA} [\rho(r)])}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.33})$$

la LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{XC} [\rho(r)]$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{XC} [\rho(r)] = \varepsilon_X [\rho(r)] + \varepsilon_C [\rho(r)] \quad (\text{II.34})$$

Où  $\varepsilon_X [\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_C [\rho(r)]$  est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électron uniforme est donnée par la formule de Dirac-Fermi et défini comme suit :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA} [\rho(r)] = -0.4581 / r_s \quad (\text{II.35})$$

Avec  $\rho = (4\pi r_s^3 / 3)^{-1}$ .

Le terme corrélation à été estimé en premier par Wigner par :

$$\varepsilon_C^{LDA} [\rho(r)] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II.36})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder [18], et a été paramétrée par Perdew et Zunger [19] par :

$$\varepsilon_C [\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.333r_s} \quad r_s \succ 1 \quad (\text{II.37})$$

$$\varepsilon_C^{LDA} [\rho(r)] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s \quad r_s \succ 1 \quad (\text{II.38})$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [20], Hedin et Lundqvist [21] et Perdew et Wang [22].

### ***b- L'approximation du gradient généralisé (GGA)***

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\nabla \rho(r)|$ , ainsi la fonctionnelle  $E_{XC} [\rho(r)]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de  $E_{XC}[\rho(r)]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.39})$$

Où  $\varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1992) [23] et Perdew et al (1996) [24] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [25] et Perdew [26].

## II.6- Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (III.28) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (*KS*) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{II.40})$$

Où  $\Phi_j(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations autocohérent illustré par l'organigramme de la **Figure II.1**. Nous commençons par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :  $(H - \varepsilon_r S)C_i = 0$

Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.29).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i$$

$i$  : représente la  $i^{eme}$  itération.

$\alpha$ : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

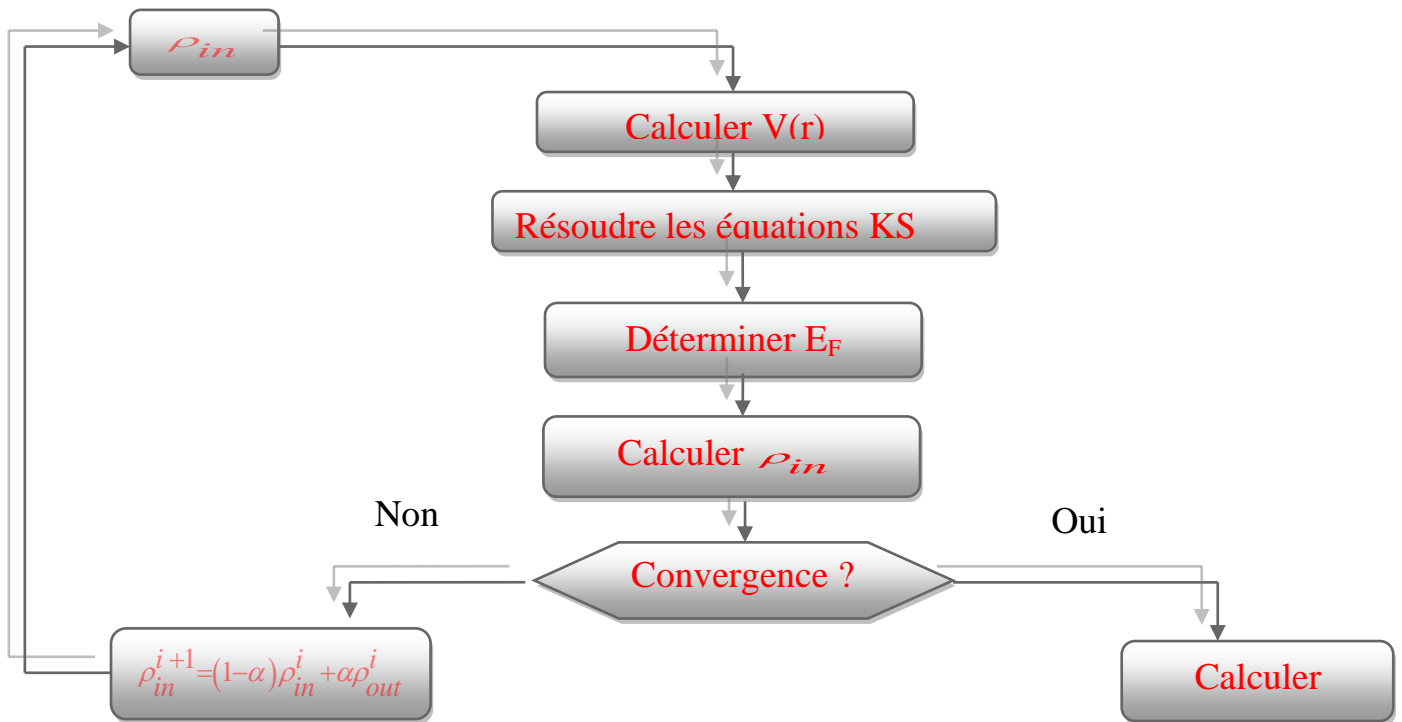


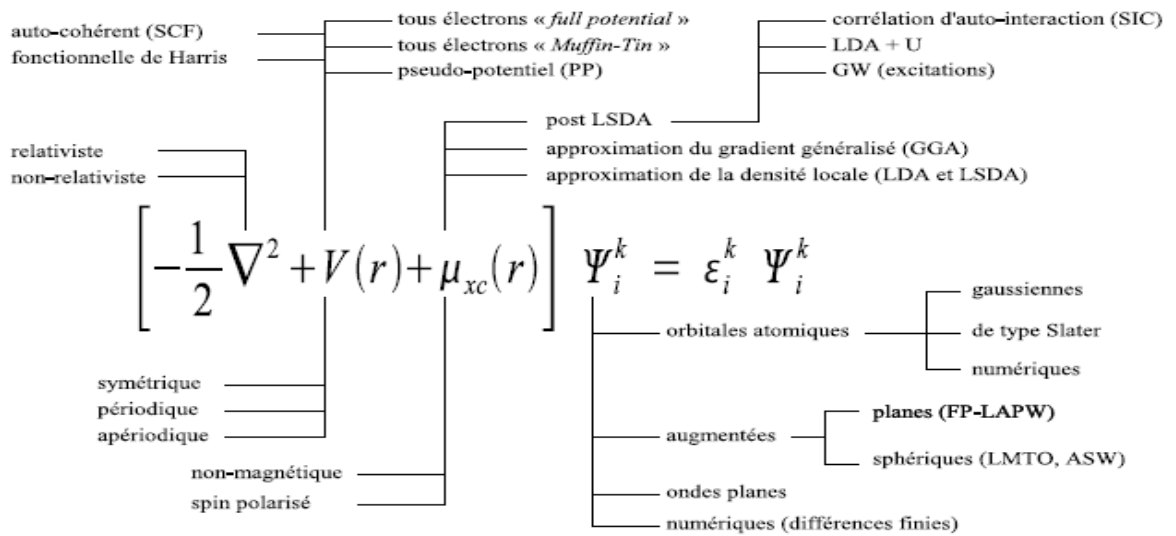
Figure II. 1 : Diagramme du cycle SCF des itérations.

## II.7-Les implémentations de la DFT dans le calcul de la structure électronique [27]

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, du potentiel et des orbitales Kohn-Sham, on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basées sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter le schéma (figure III.2) comme un arbre sur les possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. Dans cette thèse, les calculs ont été principalement effectués selon une approche, la méthode d'orbitale Muffin Tin linéaire avec un potentiel total FP-

LMTO. Il existe d'autres méthodes plus rapides et plus simples comme l'onde sphérique augmentée (ASW) ou la méthode d'onde plane linéairement augmentée (LAPW), qui ont été également employées pour l'étude des matériaux. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement fiables quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et forte compacité. Leurs point commun est la résolution des équations Kohn et Sham de façon autocohérente.



**Figure II. 2 :** Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT [27].

### II.8-Le théorème de Bloch

En supposant connues les fonctionnelles d'échange et corrélation, il est possible de construire un hamiltonien approché du système étudié en le considérant comme la somme de hamiltonien monoélectronique  $h_m$  satisfaisant l'équation aux valeurs propres

$$h_m \phi_m = \epsilon_m \phi_m \tag{II.41}$$

Si le système est périodique, selon le théorème de Bloch, toute fonction propre du hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane [28]

$$\phi_m(r) = e^{ikr} \phi_{n_B,k}(r) \tag{II.42}$$

Où  $\phi$  est la fonction d'onde du système périodique,  $k$  un vecteur de l'espace réciproque du cristal et  $\phi$  une fonction périodique, de même périodicité que le système étudié, associée à une bande  $n_B$ .

L'emploi du théorème de Bloch permet d'effectuer les calculs dans une cellule elle-même partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (PZB).

## II.9 La Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) et les Ondes Planes Augmentées a linéarisées (LAPW)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elle les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [29] et les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [30] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

### II.9.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (Fig. III.3): région de cœur et région interstitielle ; La région près du noyau à un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$  : Les harmoniques sphériques.

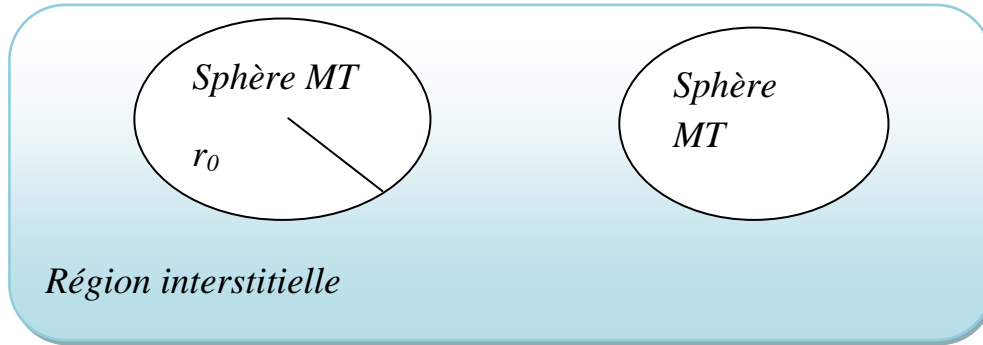
$C_G$  : Coefficients de développement.

$U_l(r)$  : est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.44})$$

Où  $E_l$  : paramètre d'énergie (l'énergie de linéarisation).

$V(r)$  : le composant sphérique du potentiel dans la sphère (le potentiel Muffin-Tin).



**Fig. II.3:** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [31]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.45})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.45) est en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère  $MT$ , les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r_l)} \sum C_G j_l(|k + G| r_0) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II.46})$$

Où les  $j_l$  sont les fonctions de Bessel sphérique d'ordre  $l$ .

Où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie  $E_l$   $E_l$  sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

La fonction qui apparaît dans l'équation (II.45) est dépendante de, et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [32], ainsi que celui de Koelling et Abrman [33]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie.

### II.9.2 La méthode d'onde plane augmentée linéarisées (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

#### II.9.2.1. Les bases de (FP-LAPW)

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.47})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

Où :  $A_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  [34-28] comme suit :

$$U_l(E.r) = U_l(E.r) + (E - E_l)U_l(E.r) + 0 \left[ (E - E_l) \right]^2 \quad (\text{II.49})$$

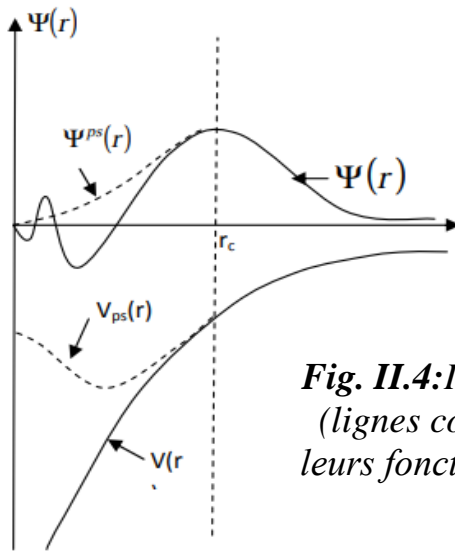
Avec  $0 \left[ (E - E_l) \right]^2$  dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $0 \left[ (E - E_l) \right]^2$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $0 \left[ (E - E_l) \right]^4$ . Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul  $E_l$ . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

### II.10. La méthode des pseudopotentiels

L'emploi du pseudo-potential dans le formalisme de la DFT a connu un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide. L'idée de base de la méthode du pseudo-potential est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudo-potential est l'approximation du cœur gelé [35] qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde  $\psi(r)$  représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde  $\psi^{ps}(r)$  (Fig. II.3). L'égalité  $\psi^{ps}(r) = \psi(r)$  est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\psi^{ps}(r)$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [36].



**Fig. II.4:** Illustration schématisant le potentiel de tout-électron (lignes continues), pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes (Illustration tirée de la référence [37]).

Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduisant considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [37]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo-potentiel [36].

Le rayon  $r_c$  est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel seront lisses [37].

La Fig. II.4: illustre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

Le principe des pseudo-potentiels repose sur la séparation des électrons en deux parties :

Les électrons de valence et les électrons de cœur. En terme de fonction d'onde, cela revient à supposer que la probabilité de trouver un électron de cœur loin du noyau est quasiment nulle. La création d'un nouveau potentiel correspondant aux électrons de cœur supposés gelés dans une configuration atomique de référence augmente la vitesse de calcul de  $V_s(r)$  dans les équations de Kohn et Sham. Ce potentiel dépend peu de l'environnement qui entoure l'atome, il peut donc être calculé une fois pour toute. En appliquant cette idée aux équations de Kohn et Sham, l'équation (II.28) devient :

$$\left[-\nabla^2 + V_s(r)\right]\psi_i = E_i\psi_i \rightarrow \left[-\nabla^2 + V_s(r) + V_R(r)\right]\phi_i = E_i\phi_i \quad (\text{II.50})$$

Où  $\varphi_i$  représente les fonctions d'onde de valence et  $V_R$  est le potentiel ajouté à  $V_s$  qui donne le pseudo-potentiel :

$$V_{Pseudo} = V_s + V_R \quad (II.51)$$

Otre le fait que les valeurs propres des fonctions d'onde de valence  $E_i$  doivent être identiques à celles des fonctions d'onde du système total, un certain nombre de règles concernant les fonctions d'onde doivent être vérifiées :

1. Les pseudo-fonctions de valence sont sans nœuds et ne sont donc plus orthogonales aux fonctions de cœur.
2. Les pseudo-fonctions sont identiques aux fonctions du système total au delà d'un rayon de coupure  $r_c$ .
3. La continuité des fonctions d'onde est valide en tout point.
4. La continuité des dérivées des fonctions d'onde existe en tout point.
5. La conservation de la norme est de mise:  $\int \varphi^*(r)\varphi(r)r^2dr = \int \psi^*(r)\psi(r)r^2dr$

La 5<sup>ème</sup> règle est trop restrictive en pratique sur la forme des pseudo-fonctions pour  $r < r_c$ .

De nombreuses méthodes pour construire des pseudo-potentiels ont été établies, chacune avec ses propres critères.

Il existe trois grands types de pseudo-potentiels :

- les pseudo-potentiels à norme conservé introduit par Hamann et al [38] ;
- les pseudo-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [39] ;
- les pseudo-potentiels “dual space” Gaussian introduit par Goedecker et al [40].

Donc le pseudopotentiel permet de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des fonctions d'onde du solide

### II.10.1.Construction des pseudo-potentiels :

Les méthodes de construction des pseudo-potentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions :

- i. les méthodes de conservation de la norme.
- ii. les méthodes de non-conversation de la norme.

Dans toutes ces méthodes, le pseudo-potentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

1. Il doit être additif, i.e. il doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
2. Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.

## **Conclusion**

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité et nécessitant un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. En ce qui nous concerne, sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul A BINIT.

## Bibliographie du chapitre II

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree. Proc. Cambridge Philos. Soc., 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [6] E. FERMI. Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [7] P.A. M. DIRAC. Proc. Cambridge Philos. Soc., 26, 376 (1930).
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev., 81, 385 (1951).
- [9] K. Schwarz Phys. Rev. B, 5, 2466-2468 (1972).
- [10] W. Kohn et P. Vashista, Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, 79-147, (Ed. S. Lundqvist et N.H. March, New York) (1983).
- [11] R. Gáspár, Acta Phys. Hung., 3 263-85 (1954).
- [12] V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein et A.V. Postnikov, Magnetism and electronic structure of Crystals, édité par Springer-Verlag (1992).
- [13] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many- Body Problem. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [14] Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-Functional Theory of atoms and molecules, university of North Carolina, Oxford university press, New York (1989).
- [15] J. Callaway, N. H. March. Density Functional Methods: Theory and Applications. University of Oxford, England.
- [16] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136. 864 (1964).
- [17] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [18] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23, 5048 (1980).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048(1981).
- [20] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 1,40(1965).
- [21] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4,2064(1971).
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45,13244(1992).
- [23] D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43,6671(1992).
- [24] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865(1996).
- [25] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33,8800(1986).

- [26] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [27] E. Betranhandy, thèse doctorat N° d'ordre : 3028 « Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural : Modélisation des propriétés physico-chimiques », (2005).
- [28] R.M.Martin, électronique structure : Basic theory and pratical methods,Cambridge university press,2004
- [29] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [30] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [31] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [32] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [33] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [34] D.Singh.L.Nordstrom Planewaves,pseudopotentials and the LAPW-method.Kluwer Academic PublishingISBN0-7923-9421-7(1994).
- [35] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21, 2222 (1980).
- [36] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys., 64, 1045 (1992).
- [37] Warren E. Pikett, Computer Physics Repport 9, 115 (1989).
- [38] D. R. Hamann, M. Schlüter et C. Chiang, Phys. Rev. Lett 43, 1494 (1979).
- [39] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [40] S. Goedecker, M. Teter et J. Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996).
- [41] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [42] N. Trouillier and J.L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [43] D.R. Hamann, Phys. Rev. B 40, 2980 (1989).
- [44] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, 41, 7892 (1990).

# **Chapitre III**

**Hydrazine borane (HB,  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ) pour le  
stockage chimique d'hydrogène**

# Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

## Introduction

Nous avons passé en revue quelques méthodes de stockage d'hydrogène les plus étudiées jusqu'à présent et la liste n'est pas exhaustive, mais permet de se situer à la problématique qu'est-ce que le stockage de l'hydrogène.

Les propriétés physico-chimiques de l'hydrogène, rendent difficiles son stockage physique. Pour le stockage chimique, de nombreux obstacles technologiques ont été trouvés. Durant la dernière décennie, une nouvelle méthode, prometteuse, de stockage chimique s'est développée. Il s'agit du stockage dans les matériaux à base de bore et d'azote. Les deux exemples les plus typiques sont l'Ammonia Borane (AB, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) et l'hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>), qui est la dernière découverte.

L'avantage de ces matériaux est dans leur haute densité en hydrogène due à la faible masse atomique. De plus, le fait que le bore et l'azote aient une différence d'électronégativité prononcée, ce qui permet d'avoir au sein d'un même matériau deux types d'hydrogènes : des hydrogènes protiques ( $H^{\delta+}$ ) présents sur l'azote, et des hydrogènes hydridiques ( $H^{\delta-}$ ) présents sur le bore. Cette particularité permet de faciliter la formation d'hydrogène moléculaire. Ceci a pour effet de réduire ou diminuer l'apport d'énergie (thermique) nécessaire à la déshydrogénation des matériaux.

Pour comprendre mieux la nature de ces matériaux, la suite de ce chapitre porte la description et l'état de l'art des recherches sur les matériaux (AB, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) et (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique de l'hydrogène.

### III-1-L'ammonia borane (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, AB) :

L'ammonia borane a été synthétisé pour la première fois en 1955 par Parry et Shore dans le cadre d'un projet soutenu par l'armée américaine, ce projet visait le développement d'hydrures de bore pour une application de carburant de propulseur de fusée [1]. Ce matériau a une capacité massique en hydrogène de 19.6%. Les travaux ont été basés sur sa déshydrogénation par thermolyse ou hydrolyse. Ici, nous aborderons uniquement les études sur la décomposition thermique (thermolyse).

#### III-1-1-Propriétés physiques

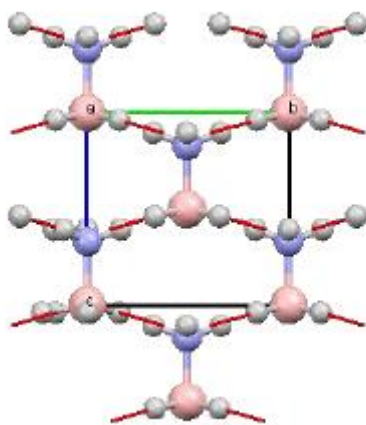
L'ammonia borane est un solide blanc cristallin. Il cristallise dans une structure tétragonale avec le groupe d'espace tétragonale  $I4mm$  à température ambiante. Sa masse moléculaire est de 30.81 u.m.a et il possède une masse volumique de 0.780 g/cm<sup>3</sup>. Ainsi que l'électronégativité de

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

l'hydrogène sur l'échelle de Pauling est de 2.20, il en résulte que l'AB possède trois hydrogènes protiques ( $H^{\delta+}$ ) liés à l'atome d'azote (électronégativité de 3.04) et trois hydrogènes hydridiques ( $H^{\delta-}$ ) liés à l'atome de bore (électronégativité de 2.04).

Par conséquent, un réseau est formé de liaisons physiques intermoléculaires entre ces deux types d'hydrogènes (2.02 Å) [2]. Cette distance est bien inférieure à la somme des rayons de Van der Waals pour les atomes d'hydrogène qui est de 2.4 Å (Figure III-1). En plus, chaque motif est dans une configuration tête-à-queue les uns par rapport aux autres. Il en résulte que, tous les hydrogènes sont impliqués dans ce réseau. Cette propriété lui permet d'être à l'état solide stable à température ambiante et d'avoir un point de fusion élevé (112 - 114°C) [3].

Des calculs sur la force des liaisons  $H^{\delta-} \cdots H^{\delta-}$  pour des dimères et tétramères, donnent des valeurs comprises entre -12 et -25 kJ/mol [4, 5]. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour les réseaux de liaisons hydrogène classiques, c'est-à-dire N-H base, comprises entre -12 à -33 kJ/mol [6]. Par conséquent, la pression de vapeur saturante de AB est très faible [7]. Il est tout de même possible de purifier AB par sublimation à 60-80°C sous vide (10-2 mbar) [8].



**Figure III-1** Structure cristalline de l'ammoniorborane avec le réseau de liaisons H...H (trait rouge). Les atomes en rose sont les atomes de bore et en violet les atomes d'azote [9].

### III-1-2-Synthèse de l'ammoniorborane

Depuis 1955, plusieurs voies de synthèse de l'AB ont été publiées. Celles-ci peuvent être classées selon trois types de réaction :

- (i) la métathèse de sel suivie d'une déshydrogénation du produit instable formé (NH<sub>4</sub>BH<sub>4</sub>) [10 ; 11] ;
- (ii) et l'isomérisation du diammoniate de diborane ([H<sub>2</sub>B(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] BH<sub>4</sub>, DADB) [12].

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

Plusieurs exemples sont listés dans le Tableau III.1

Réaction	Réf
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{LiBH}_4 \rightarrow \text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{LiCl} + \text{H}_2$	1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{LiBH}_4 \rightarrow 2 \text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2$	1
$\text{NH}_4\text{HCO}_2 + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{NaHCO}_2 + \text{H}_2$	10
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaBH}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2$	10
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2$	11
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NaBH}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2$	3
$\text{BH}_3 \cdot \text{THF} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3\text{BH}_3$	13
$\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{NH}_3\text{BH}_3$	14
$[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]\text{BH}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3\text{BH}_3$	12

**Tableau III.1.** Récapitulatif des principales synthèses de l'ammoniborane.

### III-1-3-Propriétés thermiques

Pour la première fois en 1978 le groupe de Wendlandt ont étudié la décomposition thermique de AB par : analyse thermogravimétrique (ATG), analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermomanométrique [15]. Deux autres études étaient menées en 1985 [16] et en 1987 [17] dont ils précisent le mécanisme de décomposition de l'AB, en fonction de la température, en trois étapes. Les deux premières décompositions sont exothermiques successives, (1ère entre 120°C et 133°C et la 2ème entre 150°C et 200°C) mettent chacune en jeu un équivalent d'hydrogène. Les pertes de masse lors des deux premières décompositions (35 %) sont néanmoins très supérieures aux 13.5 % attendues pour les deux équivalents de H<sub>2</sub>. Ces deux décompositions sont précédées d'un phénomène endothermique entre 114°C et 117°C correspond à la fusion d'AB.

Le groupe de Wendlandt propose la séquence réactionnelle suivante : la première étape, il y a une émission d'un équivalent d'hydrogène et de NH<sub>2</sub>=BH<sub>2</sub> (l'aminoborane) ; ce sous-produit n'a

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

pas été clairement identifié par spectrométrie de masse. Il est fortement instable et polymérise pour former du polyaminoborane (PAB, (NH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>). La seconde étape correspond à la déstabilisation du PAB avec une émission d'un équivalent d'hydrogène et de borazine (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>); qui se formerait alors du polyiminoborane (PIB, (NHBH)<sub>n</sub>). La 3<sup>ème</sup> décomposition n'est pas clairement identifiée. D'autres groupes de recherche ont montré que pour libérer le troisième équivalent d'hydrogène, il faut augmenter la température jusqu'au 1200°C en deux sous étapes. Il y a que du diborane B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> a été identifié parmi les sous-produits qui sont de la borazine B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et du NH<sub>2</sub>=BH<sub>2</sub> [18-19]. La première étape est générée un demi-équivalent d'hydrogène et qui se forme du NBH. La seconde étape, l'autre demi-équivalent d'hydrogène avec un résidu solide du nitrure de bore BN [20].

D'après ces études, une proposition de mécanisme réactionnel simplifié serait :

- Une polymérisation de l'AB pour former du PAB entre 120 C° et 133C°



- Formation du PIB entre 133C° et 200C°



- une obtention du BN entre 200 et 1200C°

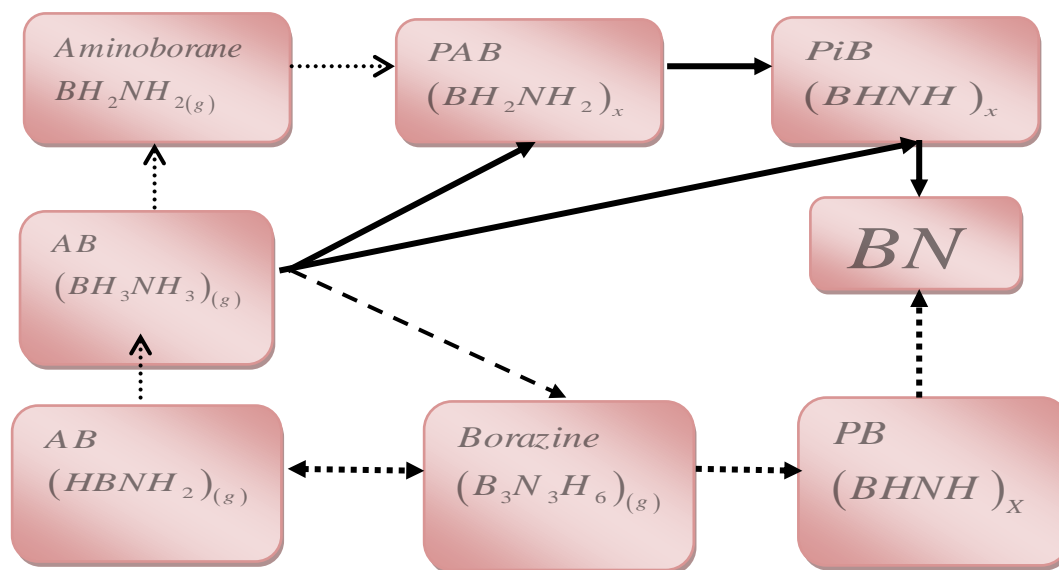


Le mécanisme de déshydrogénation de l'AB est complexe et n'est pas encore bien défini. Plusieurs simulations du mécanisme de déshydrogénation ont été effectuées.

Nous allons présenter une description sur la totalité du cristal lors de la simulation des mécanismes de déshydrogénation contrairement aux autres qui s'effectuent en phase gazeuse. Cette étude a été faite en 2007 par Miranda et Ceder [21]. Ils utilisent une approche de mécanique quantique périodique dont leurs résultats ainsi que la structure cristalline ont été en bon accord avec l'expérience [21]. Sur la base de travaux antérieurs cités, ils proposent deux voies réactionnelles. La première voie réactionnelle consiste en une polymérisation linéaire à travers la formation du poly-amidoborane et du poly-imidoborane en libérant de l'hydrogène en deux étapes exothermiques.

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

La seconde voie passe par la polymérisation cyclique avec formation de borazine et du polyborazylène. Ce chemin réactionnel est supporté par le fait que de la borazine était détectée lors de la décomposition thermique d'AB (montré dans la Figure III-2). Ce résultat indique que la déshydrogénation de l'AB est contrôlée par la cinétique. La thermodynamique n'est de ce fait pas favorable à une déshydrogénation des sous-produits, quel que soit le chemin suivi.



**Figure III-2** Schématisation de la décomposition thermique de AB. PAB : polyaminoborane, PIB : polyiminoborane, CTB : cyclotriborazane et PB : polyborazylène. [21]

Pour résumer les principales informations des études antérieures, il en ressort que la température de début de déshydrogénation est plus basse que pour les autres systèmes décrits précédemment (hydrures métallique et complexe, amidures, borohydrures ...). À partir du moment où la température nécessaire pour activer la déshydrogénation de l'AB est atteinte. Les quantités d'hydrogène à délivrer seront donc difficilement contrôlables. Nous allons aborder dans les paragraphes suivants les stratégies de déstabilisation d'AB proposées.

### III-1-4-Stratégies d'activation thermique de l'ammoniborane

#### III-1-4-a- Dispersion d'AB et catalyse homogène

La dispersion d'AB dans un solvant organique offre de nouvelles perspectives d'utilisation de ce matériau pour le stockage chimique de l'hydrogène. Cette méthode offre la possibilité de contrôler la décomposition thermique d'AB en séparant de la zone de décomposition de la zone de stockage.

Nous avons précédemment vu que la décomposition thermique d'AB donne lieu à des phénomènes exothermiques entraînant une décomposition non contrôlée d'AB dans le réservoir.

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

En plus, l'utilisation d'un solvant permet le contrôle du chemin de décomposition d'AB donc permet d'appliquer une stratégie de recyclage du sous-produit. Cette méthode permet l'utilisation de la catalyse homogène pour diminuer les barrières d'activation de la déshydrogénation d'AB, mais aussi favoriser un chemin réactionnel. Quelques travaux furent menés sur la décomposition d'AB dans des solvants organiques par Wang et Geanangel en 1988 [22]. Dans cette étude ils remarquèrent que AB se décompose dans les éthers avec émission d'hydrogène menant à la formation de cyclotriborazane (CTB, c-B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>12</sub>), de borazine (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), de polymère (BH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> ou de (BHNH)<sub>x</sub>.

### III-1-4-b-Le nano-confinement

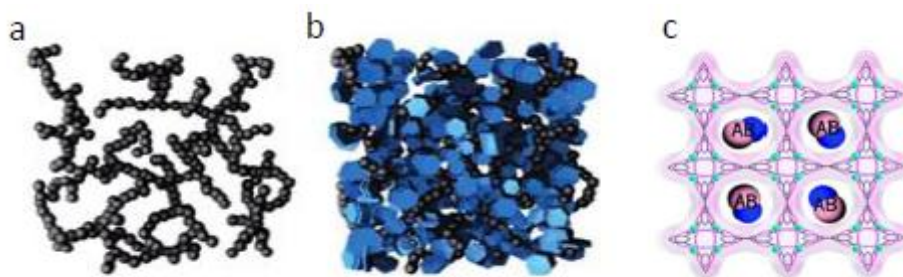
Une seconde approche permettant la déstabilisation de AB pour faciliter la déshydrogénation d'AB consiste à confiner AB dans une matrice mésoporeuse (mésoporeuse est un composé constitué d'un squelette solide qui laisse apparaître des espaces vides). Les principaux bénéfices d'un tel traitement sont : une nette diminution de la température de début de déshydrogénation, la réduction de l'émission de gaz non désiré telle que la borazine et un changement notable de la thermodynamique de déshydrogénation d'AB permettant une stratégie de réhydrogénation des sous-produits. Ces études ont ouvert la voie à la décomposition catalytique et sélective d'AB.

Le groupe d'Autrey en 2007, reporte les effets positifs du nanoconfinement dans un cryo-gel de carbone chargé à 50% d'AB (voir Figure III-3 (a et b) [23,24]. Dans cette étude, une diminution est également reportée de la température d'émission du premier équivalent d'hydrogène de 110°C à 90°C et cela sans émission de borazine.

En 2010, l'équipe de recherche de Yao et al. [25] effectua l'étude du nanoconfinement de AB dans un polymère de coordination hybride métal-organique (JUC-32-Y) ainsi illustré dans la (Figure III-1c) [25]. Dans cette étude, les auteurs avancent un début de déshydrogénation à 50°C avec un pic à 84°C. A 95°C ce système est capable de relâcher 8.2 % m H<sub>2</sub> en 3 min. En 2012, Moussa et al. [26] étudièrent le nanoconfinement de AB dans un charbon actif [26]. Pour ce système, le début de déshydrogénation s'opère à température ambiante, et comme pour les autres systèmes, aucune émission de borazine n'a été détectée.

Les mesures de traitements thermiques isothermes révèlent l'émission de 0.6, 1.4 et 2.2 équivalents d'hydrogènes en 90 min à 85°C, 100°C et 120°C.

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, $N_2H_4BH_3$ ) pour le stockage chimique d'hydrogène



**Figure III- 3.** Représentations schématiques de : a) un cryo-gel de carbone non modifié, b) du nanocomposite AB@cryo-gel de carbone [23] et c) de AB confiné dans le JUC-32-Y [25].

Les différents arguments avancés pour expliquer l'effet positif du nanoconfinement sur la déshydrogénation d'AB étaient les suivants :

- L'augmentation de la surface d'AB exposée au traitement thermique. Cet effet, connu pour diminuer les températures de transition de phase, peut également induire une diminution de la température de déshydrogénation [9].
- Un effet de surface catalysant la déshydrogénation d'AB. Dans les silices méso-poreuses, les fonctions Si–OH de surface jouent le rôle de catalyseur acide [27] Dans les cryo-gels de carbone des liaisons –O–B sont formées ce qui favorise la déshydrogénation [23]. Dans les charbons actifs, ce sont les fonctions COOH qui catalysent [26]
- La perturbation du réseau de liaisons hydrogène induite par la surface de la silice mésoporeuse favorise la formation de l'isomérisation du diammoniate de diborane DADB (démonstré par RMN sur le  $^{129}Xe$ ). Ceci diminue par conséquent la température de déshydrogénation [19].
- Une diminution de la barrière d'activation pour le mouvement des protons contribuant à une émission d'hydrogène plus rapide [27]. Ceci a été mis en avant par une mesure de diffraction de neutron quasi-élastique.

### III-1-4-c- Ajout d'additifs chimiques

En 2009, Kalidindi et al. [28] étudièrent l'effet des sels métalliques  $CuCl_2$ ,  $NiCl_2$  et  $CoCl_2$ , sur la stabilité thermique d'AB, les solides étant mélangés mécaniquement [28].

La présence de ces chlorures diminue notablement la période d'induction de thermolyse jusqu'à  $60^\circ C$ . Cette période disparaît totalement avec  $CuCl_2$ . Les productions de 0.5, 1.1 et 2 équivalents d'hydrogène sont enregistrées en 4 h à  $60^\circ C$ , avec les additifs  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$  et  $CuCl_2$  respectivement, en plus, si la température est abaissée de  $40^\circ C$  lors le début de déshydrogénation aucune émission de borazine n'est enregistrée.

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

Les sels métalliques ne sont pas les seuls additifs qui ont été envisagés pour améliorer la déshydrogénation d'AB. Par exemple, l'ajout d'espèce solide acide, telles que le NH<sub>4</sub>Cl, a pour effet de réduire sensiblement la période d'induction, avec une température de début de déshydrogénation inférieure à 100°C. Les effets de tels systèmes ne sont pas significatifs et leur utilisation couplée à une pile à combustible n'est pas réellement envisageable.

### III-1-4-d- La modification chimique d'AB

Une autre méthode pour déstabiliser AB est sa modification chimique, en 2006 fut menée une substitution d'un hydrogène protique présent sur la fonction NH<sub>3</sub> de AB par un alcalin ou un alcalino-terreux. Lors d'une conférence sur le stockage de l'hydrogène, qu'émerge pour la première fois l'idée de modifier chimiquement AB et d'obtenir des amidoboranes pour le stockage de l'hydrogène [29].

En 2007, Diyabalanage et al. [30] synthétisent pour la première fois l'amidoborane de calcium (Ca(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) en faisant réagir une suspension de CaH<sub>2</sub> dans le THF avec une solution d'AB [30]. En 2008, Xiong et al [31]. Synthétisent mécano-chimiquement les amidoboranes de lithium (LiNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>, LiAB) et de sodium (NaNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>, NaAB) en faisant réagir en phase solide du LiH ou NaH avec AB [31]. Ces premières études ont généré un véritable d'impression autour de ces matériaux et beaucoup de nouveaux composés ont vu le jour.

En 2010, la synthèse et la caractérisation de l'amidoborane de potassium (KNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>) [32], de strontium (SrNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>) [33], de magnésium (MgNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>) [34] et d'yttrium (Y(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) [35] ont été étudiées. Ensuite, ils furent également étudiés les amidoboranes mixtes comme Na[Li(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [36] ou encore Na<sub>2</sub>Mg(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [37] et NaMg(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [38].

Nous citons dans le Tableau III-2. Les réactions de déshydrogénation des principaux amidoboranes qui sont également précisées avec les températures de déshydrogénation et les capacités gravimétriques expérimentales. Nous remarquons que les amidoboranes ne restituent pas la totalité de l'hydrogène.

Le candidat potentiel associant la plus haute capacité gravimétrique à une température modérée, est l'amidoborane de lithium. Nous pouvons aussi noter que pour les amidoboranes d'alcalins, plus la taille du cation est élevée, plus la température opératoire est basse (91°C pour Li, 98°C pour Na et 80°C pour K).

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

Réaction de déshydrogénation	% m	Température °C	Références
$LiNH_2BH_3 \rightarrow LiNBH + 2H_2$	11.0	91	[39,40,41]
$NaNH_2BH_3 \rightarrow NaNBH + 2H_2$	7.4	89	[39,42]
$KNH_2BH_3 \rightarrow KNBH + 2H_2$	6.5	80	[32]
$Ca(NH_2BH_3)_2 \rightarrow Ca(NBH)_2 + 4H_2$	8.0	170-300	[43 , 44]
$LiNH_2BH_3 + NH_3 \rightarrow [LiNH_xBNH_{2-x}] + 3H_2$	11.2	60	[45]
$LiNH_2BH_3 - NH_3BH_3 \rightarrow LiN_2B_2H + 5H_2$	14.3	91-180	[46]
$Mg(NH_2BH_3)_2 - NH_3 \rightarrow MgB_2N_3H + 6H_2$	11.4	50-300	[47]
$Ca(NH_2BH_3)_2 - 2NH_3 \rightarrow CaB_2N_4H_4 + 6H_2$	8.8	70-300	[48]

**Tableau III-2.** Récapitulatif des réactions de déshydrogénation des principaux amidoboranes avec leur capacité massique expérimentale et leur température [49].

### III-2-L'Hydrazine borane (HB)

#### III-2-1-Pourquoi l'Hydrazine borane?

L'ammoniorborane (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, 19.6 % m) fut le premier exemple de matériau à base de bore et d'azote étudié pour le stockage chimique de l'hydrogène. Il génère de l'hydrogène à température modérée (~ 110°C). Cependant, il existe quelques limites à son utilisation. Tout d'abord, même si sa température de début de déshydrogénation est modérée, cette dernière doit être abaissée pour satisfaire une application mobile. Ensuite, il génère des gaz nocifs à la pile à combustible tel que la borazine (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), le diborane (B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) et de l'aminoborane (BH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>).

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, de nombreuses méthodes ont été apportées pour pallier à ces problèmes tels que la dispersion de l'ammoniorborane ou encore le nanoconfinement et l'ajout des additifs chimiques. Ces techniques, bien que très efficaces en termes de déstabilisation, cinétique de déshydrogénation et suppression des gaz non désirables, diminuent la capacité gravimétrique, mais cette approche ne semble pas supprimer l'émission de borazine.

La température de déshydrogénation est diminuée d'environ 20°C, l'émission de borazine est supprimée. Cependant, des émissions d'ammoniac ont été signalées au cours de sa décomposition et, pour ces raisons, la déshydrogénation d'AB a été atteinte.

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

Dans ce contexte, nous avons donc choisi, pour partir sur des bases nouvelles, d'utiliser un autre matériau à base de bore et d'azote pour le stockage chimique de l'hydrogène, l'hydrazine borane (HB).

Ce matériau (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>, 15.3 % m.) a démontré des propriétés intéressantes pour le stockage chimique de l'hydrogène.

Ici nous présentons une étude bibliographique sur leur synthèse, leurs mécanismes de déshydrogénation et l'estimation de leurs propriétés thermiques, physique et structurale, et avec un rendement élevé, le défi est de libérer H<sub>2</sub> avec une efficacité maximale à température modérée.

### III-2-2-Bref aperçu historique sur la recherche sur l'hydrazine Borane :

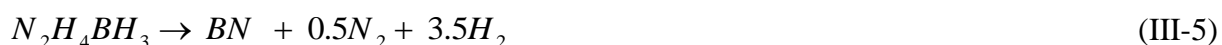
En 1961, Goubeau et Ricker ont synthétisé pour la première fois l'hydrazine borane (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>, HB) et l'ont décrite thermiquement lors de sa pyrolyse [50]. Ce matériau fit ensuite l'objet d'un titre ou brevet pour son utilisation comme combustible dans les missiles ou fusées. Mais l'invention ne fut toutefois pas suivie [51]. Les années 60 donnèrent lieu à quelques publications sur le comportement thermique de HB et sa synthèse [51, 52], mais aussi à des brevets sur sa synthèse [52] et son utilisation comme source d'hydrogène [53, 54]. Dans les années 1970, deux études sont apparues sur les propriétés thermiques de l'HB [55, 56]. L'apparition de ce matériau a commencé en 2009, pour l'application de stockage chimique de l'hydrogène. [57]

En 1967 Gunderloy a souligné Dans un document original écrit en allemand, que l'hydrazine borane "est très stable à la température ambiante (25 ° C) et insensible au frottement". [58]

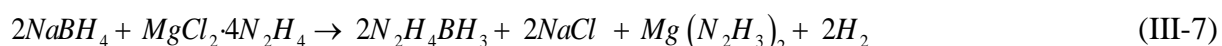
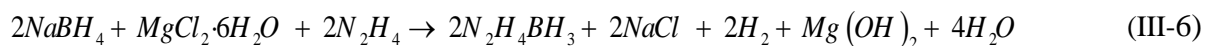
### III-2-3- synthèse de l'hydrazine borane nommé HB

#### Listes des principales voies de synthèse développées depuis 1961 pour HB.

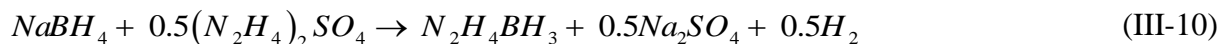
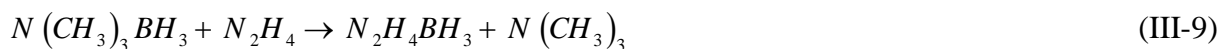
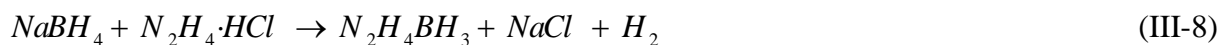
La principale voie de synthèse de l'hydrazine borane nommé HB est l'optimisme des sels des borohydrures, généralement NaBH<sub>4</sub>, réagissent avec des sels d'hydrazine. Il existe d'autres voies de synthèse envisagées comme la réaction acido-basique au sens de Lewis entre N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ou le traitement à hydrazine du polyborazylène [59]. Nous rappelons que l'hydrazine borane peut produire de l'hydrogène via plusieurs réactions tel que la réaction III-05 par exemple :



Nous citons dans la suite les différents types de synthèse qui ont été proposée ou réalisée :



## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène



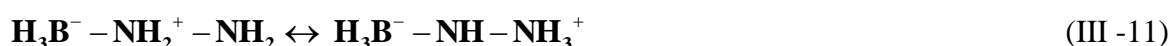
La procédure de synthèse originale de l'hydrazine borane (équation -10) est basée sur la réaction du sodium borohydrure de NaBH<sub>4</sub> avec du sulfate d'hydrazine (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans du dioxane à environ 30 ° C pendant 5-15 h [59]. Il peut être qualifié de procédure classique, réutilisé par Hügle et al. en 2009[60].

L'hydrazine borane peut également être synthétisé par réaction du borohydrure de sodium avec MgCl<sub>2</sub> de chlorure de magnésium soit sous forme hexahydraté MgCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O impliquant alors l'utilisation de glacé hydrazine N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (équation III-6)) ou sous la forme d'un MgCl<sub>2</sub>.4N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> de tétrahydrinate (équation III-07) avec du tétrahydrofurane comme solvant C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O. [61 ,62] Au lieu du sel de chlorure, un sel d'hydrazine N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · HX avec X = Cl ou CH<sub>3</sub>COO peuvent être utilisés (équation III-08), la réaction ayant lieu dans le tétrahydrofurane à des températures comprises entre 50 et 100 ° C [62]. La source BH<sub>3</sub> peut être changée aussi. En effet on peut faire réagir le Triméthylamine borane N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> avec de l'hydrazine (équation III-09) dans le benzène C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> à 50 C° pendant plusieurs heures [64].

### III-2-4- Propriétés physiques

L'hydrazine borane N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub> a une masse moléculaire de 45.81 uma et une capacité massique en hydrogène de 15.4 % m. Il possède quatre hydrogènes protiques H<sup>δ+</sup> contre trois hydrogènes hydrures H<sup>δ-</sup>. A température ambiante, c'est une poudre cristalline blanche. Il cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace *Pbcn* (60), de densité 0.9747 g/cm<sup>3</sup>. Sa température de fusion est de 65C°[65],ce qui est bien inférieure à celle de l'ammoniorane. La liaison B-N, comme pour AB, est une liaison dative et a un caractère ionique et covalent ; il y a une faible donation de la base de Lewis N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> vers l'acide de Lewis BH<sub>3</sub> [66]. Une charge négative est portée par le groupement BH<sub>3</sub>, équilibrée par une charge positive sur le groupement N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Cette charge positive se partage entre les deux atomes d'azote avec échange de proton.

(Equation III-11).

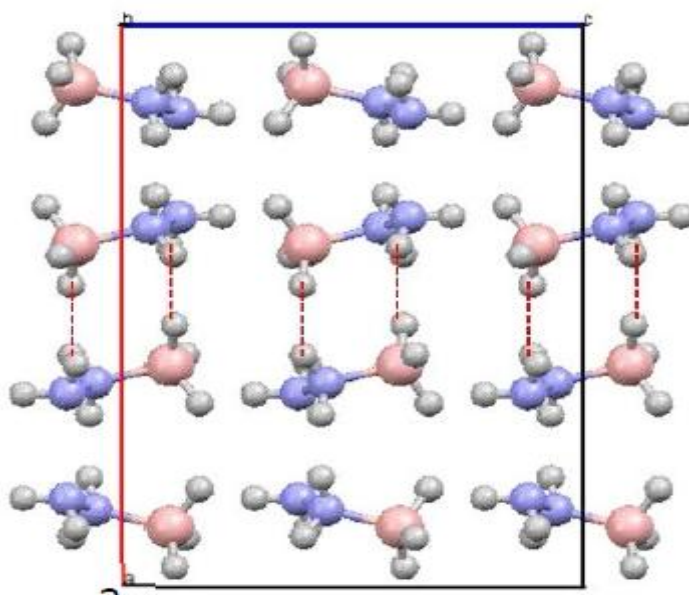


HB présente des propriétés assez semblables ou assez similaires à celles d'AB. La longueur de liaison B–N est courte (1.59Å). La molécule, au sein du cristal, possède un moment dipolaire élevé : 4.18 D [50].

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

La différence de charge entre les hydrogènes portiques et hydrures justifie l'existence d'un réseau de liaisons  $H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}$  (2.01Å) au sein du matériau ainsi que sa stabilité à température ambiante [50].

On observe dans le réseau une interaction tête à queue, mais qui ne s'étend pas à tous les motifs comme cela existe pour AB. Cette configuration permet d'obtenir des liaisons N-H libre, Si nous remarquons la structure le long de l'axe a l'interaction n'est présente que pour une rangée sur deux (voir la Figure III-4)



**Figure III-4.** Structure cristalline de l'hydrazine borane sur le long de l'axe a [50].

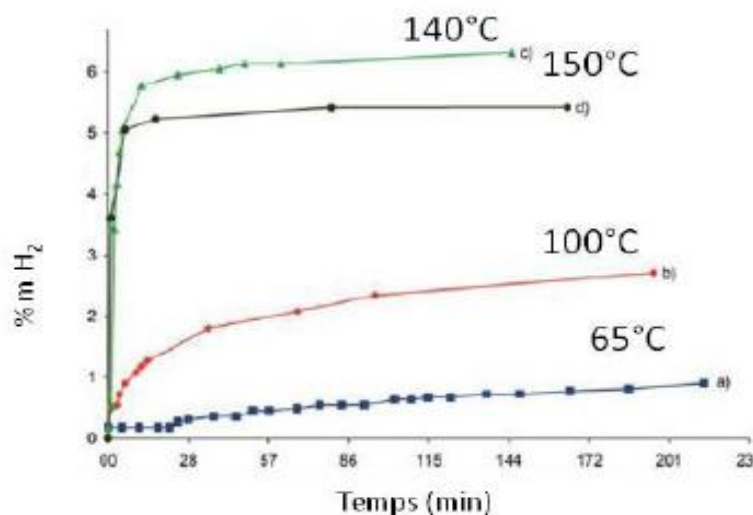
### III-2-5-Propriétés thermiques

La fusion de HB se produit à environ de 61C°, concomitamment (en conjonction) à la génération d'hydrogène. Goubeau et Ricker [50] ont montré qu'un équivalent d'hydrogène est produit en 90 seconds à 200C°. Le second équivalent d'hydrogène est généré après 600 min.

Le résidu solide après pyrolyse est connu comme un polymère de formule générale  $(BH_2NH)_x$ . Zhigach et al [56]. Ont déterminé l'énergie apparente d'activation pour la déshydrogénation de HB; elle s'élève à  $127.3 \pm 15.5$  kJ/mol. Cette énergie est inférieure aux énergies de dissociation des liaisons N-H (339 kJ/mol) et B-H (340 kJ/mol). Après des observations, les auteurs ont proposé un mécanisme de polymérisation pour former le polymère suivant  $(H_2 - BNHNHB - H_2)_x$  [47], récemment, l'équipe de Lentz a montré que pour des températures supérieures à 100°C, HB produit environ 5.8 % m d'hydrogène en 12 min sans période

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

d'induction (Figure III-5) [57]. Les propriétés thermiques d'HB, tout comme celles d'AB, ne sont pas favorables pour une application embarquée. Il serait de trouver une méthode permettant de déstabiliser ce matériau et pour bloquer l'émission de gaz nocif à la pile à combustible.

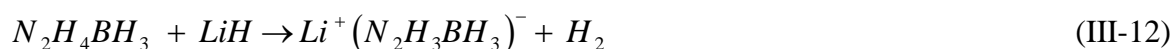


**Figure III-5.** Comparaison des isothermes du mélange de LiH-HB à différentes températures : a) 100°C, b) 130°C et c) 150°C [57].

### III-2-6-Déstabilisation de HB

Jusqu'à présent, seulement deux méthodes ont été envisagées pour déstabiliser l'hydrazine borane (HB) en thermolyse. La première consiste à le déstabiliser par l'ajout de l'additif LiH [57]. La seconde à le modifier chimiquement en remplaçant un H<sup>δ+</sup> de la fonction N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> par un métal alcalin, le lithium [68].

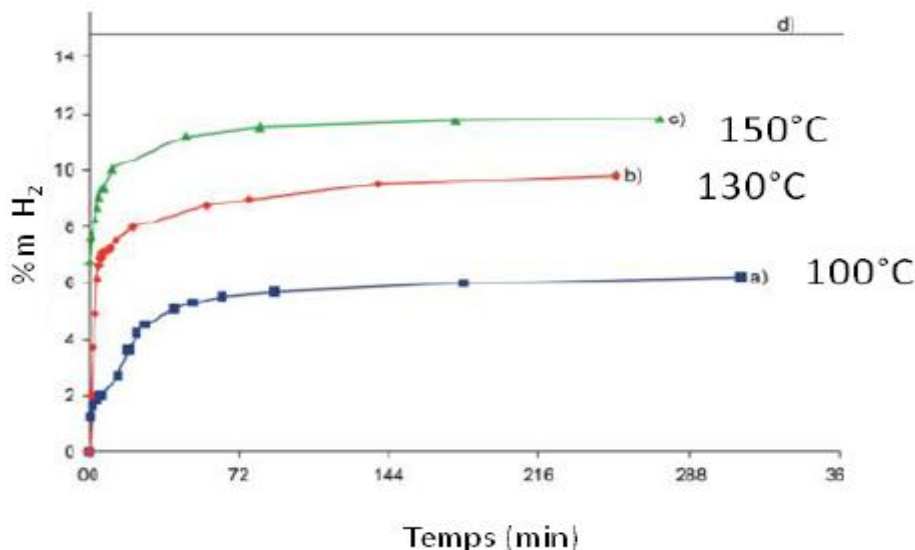
C'est l'équipe de Lentz qui, en 2009, envisage la déstabilisation de HB par ajout de l'hydrure LiH résultant en un mélange ayant une capacité gravimétrique théorique en hydrogène de 14.8 % m. A 150°C, le mélange solide dégage 11 % m H<sub>2</sub> en 45 min. A 130°C, ils observent l'évolution de 9% m d'hydrogène produit en 60 min et à 100°C, 5.5 % m d'hydrogène en 60 min (Figure III-6). L'idée générale est de catalyser, dans un premier temps, la libération d'un équivalent d'hydrogène par l'ajout de LiH et dans un second temps, de former un composé à base de lithium pouvant s'apparenter aux amidoboranes (Equation III-12):



La formation de cette réaction n'indique pas l'enregistrement d'une quelconque émission de borazine. Seule une faible quantité de NH<sub>3</sub> est émise (< 1 vol. %). Le mécanisme de

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

déshydrogénation reste à ce jour non déterminé de par la difficulté à identifier les sous-produits de thermolyse [57]



**Figure III-6.** Comparaison des isothermes du mélange de LiH-HB à différentes températures : 100°C, b) 130°C et c) 150°C [57].

En 2012, Wu et al. [67]. ont publié la synthèse et la caractérisation d'un nouveau matériau pour le stockage chimique de l'hydrogène, ce dérivé de HB obtenu par substitution d'un H<sup>δ+</sup> de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> par Li<sup>+</sup>[50] Ce qui nous donne encore deux dérivés ; le LiN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> (LiHB) et le LiN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>·2N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>(LiHB·2HB). Leur structure résulte que LiHB et LiHB·2HB cristallisent dans un système monoclinique P2<sub>1</sub>/c.

Pour LiHB·2HB, la distance entre ces deux types d'hydrogène est comprise entre 1.813-2.387 Å et pour LiHB entre 2.003-2.102 Å. Le matériau est donc stable dans les conditions ambiantes de pression et de température. Il est également identifié un réseau de liaison H<sup>δ+</sup>...H<sup>δ-</sup> qui est plus court que pour HB pur (2.01 Å) [66]. En plus les distances B-N dans ces composés sont également très courtes : 1.469Å pour LiHB et 1.55Å pour LiHB·2HB. Elles sont plus courtes que pour HB (1.59Å), qui nous indique une interaction dipolaire plus forte pour ces dérivés.

On remarque que les matériaux LiHB et LiHB·2HB sont moins stables thermiquement que HB. Ils commencent leur déshydrogénation à environ de 70°C. Le processus s'effectue en deux principales étapes entre 100°C et 200°C, pour une perte totale de 3 équivalents d'hydrogène qui soit égale 9.5 % m H<sub>2</sub> accompagnée de faibles quantités d'azote (0.7 % m) et de NH<sub>3</sub> (0.1% m). La borazine et le diborane ne sont pas détectés. Le lithium positionné sur le N central

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

augmenterait la densité électronique du ligand (N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, polariserait les liaisons B-N et B-H et activerait donc ces dernières rendant plus réactifs les hydrogènes [67].

### III-2-7-Différentes travaux effectués sur l'Hydrazine Borane

Des travaux expérimentaux sur l'Hydrazine Borane pour décrire les liaisons atomiques et distances intermoléculaire, les angles et la nature de l'échantillonnage à différentes température et groupe d'espace et les paramètres de mailles, je résume ces travaux sur un tableau suivant :

Caractéristique	HB dans la réf. [50]	HB dans la réf. [68]	HB dans la réf. [69]	HB dans la réf. [70]
échantillon analysé	Monocristal	Monocristal	Monocristal	en poudre
La taille des cristaux (mm <sup>3</sup> )	2.5 × 0.5 × 0.5	0.3 × 0.3 × 0.2	0.45 × 0.5 × 0.5	----
Température (K)	pas donné	95	173	ambiante
système cristallin	Orthorhombique	orthorhombique	Orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace (n°)	Pccn (56)	Pbcn (60)	Pbcn (60)	Pbcn (60)
Z	8	8	8	8
a (Å)	13.05	12.974	12.9788	13.1227
b (Å)	5.12	5.070	5.0616	5.1000
c (Å)	9.55	9.507	9.5087	9.5807

**Tableau III-3** Récapitulatif del'Hydrazine Borane (HB) à partir de divers travaux avec (référence et n° de Groupe d'espace).

La plupart des publications sur hydrazine borane nous ont permis d'identifier dans la liaison B-H le nuage électronique de l'orbitales moléculaire est déplacé vers H qui décrit la polarisation contrairement au liaison N-H, et l'existence d'un réseau de liaisons  $H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}$  c'est lui qui donne la stabilité du matériau(stabilisé le matériau).

Autre chose remarquable c'est l'angle formé par N et B en poudre (108.4°) et monocristal (112.3°) selon les expériences de Wu et son groupe, [70] faisaient une comparaison des longueurs des liaisons N-H , B-H et N-N pour la structure obtenue par DRX sur monocristal et celles obtenues par DRX sur poudre qui résume dans le tableau III-4 .

Liaison	Longueur en Å pour le monocristal	Longueur en Å pour la poudre
N – N	1.452	1.415
B – N	1.587	1.545
N – H	0.85-0.91	0.86-0.88
B – H	1.13-1.14	1.15

**Tableau III-4** Comparaison des longueurs des liaisons N-H, B-H et N-N. [70]

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

Les matériaux de stockage d'hydrogène chimiques à base de bore et d'azote, en raison de leur forte teneur en hydrogène, devraient être des sources potentielles d'hydrogène pour les piles à combustible. Des efforts ont été consacrés à diminuer leur déshydrogénation et leur hydrogénation à températures modérées et améliorer la cinétique.

Plusieurs travaux ont été effectués sur l'hydrazine borane et leur dérivé en tant que matériaux de stockage d'hydrogène, s'est vu confronté à de nombreux verrous technologiques, à savoir une température trop élevée avec émission de gaz tel que la borazine lors de la décomposition thermique.

Les matériaux HB, LiHB et NaHB pour le stockage chimique de l'hydrogène classent en haute liste des matériaux qui possèdent des capacités gravimétrique et volumétrique en hydrogène obtenues à des températures modérées. MgH<sub>2</sub>, par exemple, libère 6 % m H<sub>2</sub> à 300°C; LiBH<sub>4</sub> débute sa déshydrogénation à 320°C et libère 9 % m H<sub>2</sub> jusqu'à 600°C; NaAlH<sub>4</sub> génère 3 % m H<sub>2</sub> entre 145 et 183°C ; et les amides tels que LiNH<sub>2</sub> peuvent émettre jusqu'à 10.3 m % H<sub>2</sub> pour des températures supérieures à 400°C. Alors que les matériaux LiHB et NaHB génèrent 9.8 % m H<sub>2</sub> à 150°C pour LiHB et 8.4 % m H<sub>2</sub> à 110°C pour NaHB.

La décomposition de HB est exothermique, ce qui est un avantage du matériau.

L'hydrazine borane pur ne convient pas au stockage solide d'hydrogène car il se décompose principalement à partir de 100°C et libère de l'hydrazine. De plus, la décomposition forme un résidu solide sensible au choc [71]. Dans le but de surmonter ces problèmes, des dérivés, les hydrazinidoboranes alcalins, ont été envisagés.

### III-2-8- Hydrazinodoboranes alcalins

#### III-2-8-1- Hydrazinodoboranes du Lithium LiN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>

Le premier dérivé de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub> a été introduit par Wu et al. [72] Ils modifient chimiquement l'hydrazine borane par LiH par mécano-synthèse.

La formation du LiN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> est expliquée par la réaction de l'hydrure basique ( $H^{\delta-}$ ) du LiH avec un hydrogène protique ( $H^{\delta+}$ ) du groupe hydrazine, ce dernier étant remplacé par le cation Li<sup>+</sup>. La modification est caractérisée par un décalage du déplacement chimique de -23,2 ppm pour N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub> à -19,1 ppm pour LiN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>.

Moury et al. [71] ont également travaillé à la synthèse de ce dérivé mais ils ont obtenus une seconde phase de LiN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> qu'ils nommèrent  $\beta$ -LiN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>.

LiN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> est donc un matériau multiforme (polymorphe) avec une phase  $\beta$ , qui est la phase stable à basse température (groupe d'espace orthorhombique *Pbca* et paramètres de maille

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

$a = 10,25182(1)\text{Å}$ ,  $b = 8,47851(1)\text{Å}$ ,  $c = 7,46891(8)\text{Å}$ , et  $V = 649,19(1)\text{Å}^3$ ). En ce qui concerne la phase précédente, appelée  $\alpha$ , c'est une phase métastable à haute température (structure monoclinique, groupe d'espace  $P21/c$ , paramètres de mailles  $a = 5,8503(1)\text{Å}$ ,  $b = 7,4676(1)\text{Å}$ ,  $c = 8,8937(1)\text{Å}$ ,  $\beta = 122,329(6)^\circ$ , et  $V = 624,65(5)\text{Å}^3$ ) [72].

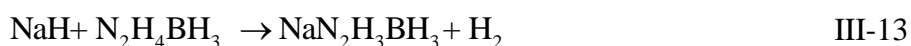
La distance  $\text{Li} \cdots \text{Li}$  diminue, pour la phase  $\beta$  est de  $3,49\text{Å}$  et pour la phase  $\alpha$  est de  $3,31\text{Å}$ . Expliquer la meilleure stabilité de la phase  $\beta$ . Dans la phase  $\alpha$ , l'azote central conserve son hybridation tétraédrique, si en remplaçant l'hydrogène protique par  $\text{L}^+$  avec une distance  $\text{Li} \cdots \text{N}$  est de  $2,105\text{Å}$ .  $\text{L}^+$  interagit également avec la paire d'électrons libres de l'azote terminal d'un autre anion de  $[\text{N}2\text{H}3\text{BH}3]^-$  avec une distance  $\text{Li} \cdots \text{N}$  est de  $2,12\text{Å}$  et se coordonne avec deux autres unités  $\text{BH}_3$  de deux anions  $[\text{N}2\text{H}3\text{BH}3]^-$  voisins pour construire une coordination tétraédrique. [71]

Dans la phase  $\beta$ , deux groupes  $\text{BH}_3$  occupent deux coins dans l'environnement tétraédrique du cation  $\text{Li}^+$  avec des distances  $\text{Li} \cdots \text{B}$  de  $2,624\text{Å}$  et  $2,622\text{Å}$  respectivement.  $\text{Li}^+$  est aussi coordonné par des atomes d'azote. La première coordination est faite par substitution de l'hydrogène protique par le  $\text{Li}^+$  avec une distance  $\text{Li} \cdots \text{N}$  de  $2,086\text{Å}$  et la deuxième coordination est faite par interaction  $\text{Li}^+$  avec la paire d'électrons libres de l'azote terminal avec une distance de  $2,013\text{Å}$ . [71]

La déshydrogénation thermique de l'hydrazinodoborane du lithium ( $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) est plus intéressante que l'hydrazine borane ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ), par les deux phases ( $\alpha, \beta$ ). La phase  $\alpha$  commence à générer du  $\text{H}_2$  en dessous de  $70^\circ\text{C}$ . Mais la plus grande partie de l'hydrogène est libérée entre  $100$  et  $200^\circ\text{C}$  [69]. En ce qui concerne la phase  $\beta$  la décomposition commence à  $40^\circ\text{C}$ . Aucune trace d'hydrazine, de diborane ou de borazine n'est détectée. Dans des conditions isothermes la phase  $\beta$  libère  $2,6$  équivalents de  $\text{H}_2$  en  $1\text{h}$  à  $150^\circ\text{C}$  (contre  $1,4$  équivalent pour  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ), par contre dans la phase  $\alpha$ ,  $2,4$  équivalents de  $\text{H}_2$  sont libérés en  $1\text{h}$  à  $130^\circ\text{C}$  [72].

### III-2-8-2- Hydrazinodoboranes du Sodium ( $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ )

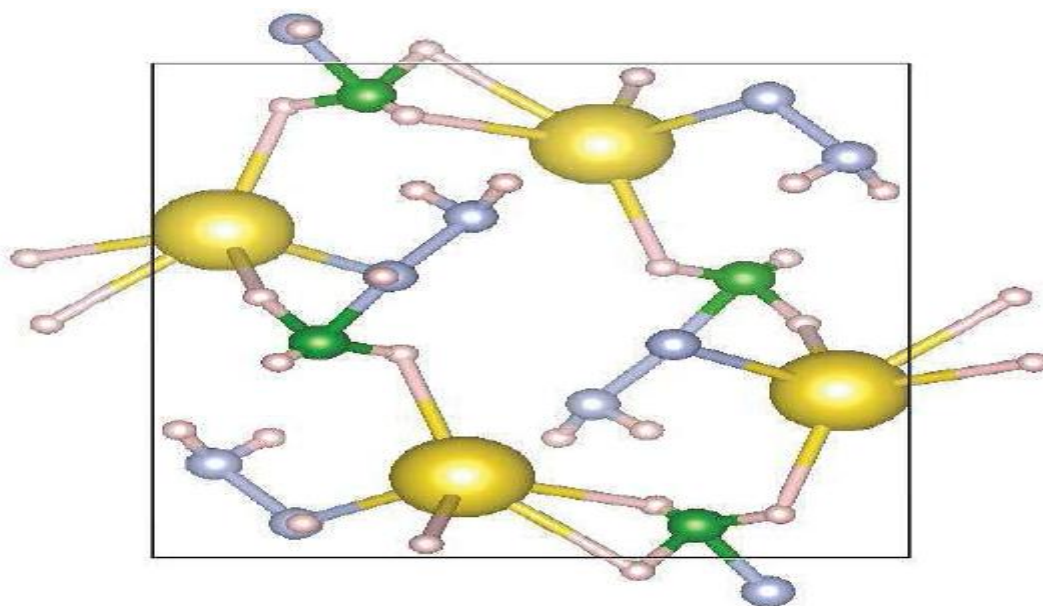
L'hydrazinodoborane du sodium ( $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) est un dérivé de  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  et très intéressant.  $\text{NaH}$  réagit spontanément avec  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  (Equation III-13), l'enthalpie de réaction étant de  $-27,7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (comparée à  $-0,06\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $\text{LiH} + \text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ) selon l'équation suivante [73] :



Cette valeur d'enthalpie nécessite une synthèse à basse température ( $< -30^\circ\text{C}$ ) [71]. Moury et all. [75] Ils ont réussi à synthétiser  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  (une masse de  $8,8\%$  H) par simple mélange à  $-30^\circ\text{C}$

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

(Equation III-13).Chua et al.[72] . Ont synthétisé ce même dérivé dans le tétrahydrofurane mais dans un réacteur en acier inoxydable pour les hautes pressions.Moury et al. [74] Ils ont suggéré une autre structure. monoclinique dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n avec les paramètres  $a = 4,97437(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,95806(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,29232(19) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,8137(11)^\circ$ , et un volume de maille  $V = 367,848(1) \text{ \AA}^3$ .Chua et al. [73] suggèrent une autre maille avec le même groupe d'espace :  $a = 4,9809(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,9712(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,2607(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 115,117(1)^\circ$ , et  $V = 407,388(1) \text{ \AA}^3$ . Na<sup>+</sup> remplace l'un des H<sup>δ+</sup> protiques du N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub> et il est ainsi entouré par 5 entités [N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> pour remplir sa sphère de coordination (Figure III-7) [72].



**Figure III-7** Structure cristallographique de NaN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> suivant l'axe a ; en jaune l'atome de Na, en vert l'atome de B, en gris l'atome de N et en rose l'atome de H [74].

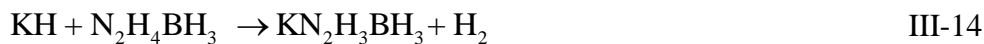
L'hydrazinodoborane du sodium (NaN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) commence sa déshydrogénation à environ 60°C. En dessous de 100°C, Il est capable de libérer 6% de la masse de gaz, et avec un pourcentage élevé d'hydrogène H<sub>2</sub>. Il a également détectés de l'azote et des traces de NH<sub>3</sub> et de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. À 150°C, la perte de masse globale est de 7,6% en masse [69].

Moury et al. [74] Ils ont fait d'autres travaux où ils ont prouvé que l'addition d'un excès de 5% en masse de NaH conduit à la formation d'un échantillon NaN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> qui est capable de libérer 8,8% en masse de H<sub>2</sub> pure à 160°C.

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

### III-2-8-3- Hydrazinodoboranes du Potassium KN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>

L'hydrazinodoborane du potassium KN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> a été préparée par Chua et al. [72] en utilisant le tétrahydrofurane comme milieu de dispersion, le KH réagit avec N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub> (Equation III-14):,



L'enthalpie étant de -70,3 kJ.mol<sup>-1</sup> [73]. KN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> cristallise dans une maille monoclinique avec le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n. Les paramètres de mailles sont a = 6,7085(1) Å, b = 5,8821(1) Å, c = 5,7665(1) Å, β = 108,2680(1) et V = 227,546(1) Å<sup>3</sup>. KN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> libère du H<sub>2</sub> à partir de 50°C et la perte de masse est de 7,3% à 180°C.

Cette perte est due à la libération de H<sub>2</sub> principalement, avec une petite proportion de NH<sub>3</sub>. En conditions isothermes, à 88°C, KN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> est capable de libérer 1,8 équivalent de H<sub>2</sub> en 1 h, tandis que N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub> génère seulement 0,5 équivalent de H<sub>2</sub> [72].

Dans ce contexte, nous avons collecté les résultats d'études antérieures et comparé différents matériaux en termes de performance, ce qui a suscité un grand intérêt pour les chercheurs et les a encouragés à prêter attention à ces dérivés Tableau III-5.

	LiN <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BH <sub>3</sub> (Phase α)	NaN <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BH <sub>3</sub>	KN <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BH <sub>3</sub>
<b>Capacité en H<sub>2</sub>(%)</b>	11,6	8,9	7,2
<b>Début dedéshydrogénation</b>	à partir de 70°C	à partir de 60°C	à partir de 50°C
<b>Perte de masse (%) à 200°C</b>	10	8	10
<b>Pureté de H<sub>2</sub></b>	++	++	++

**Tableau III-5** Comparaison des performances des différents dérivés de l'hydrazine borane.

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, $N_2H_4BH_3$ ) pour le stockage chimique d'hydrogène

# Conclusion

Dans ce contexte, il a été choisi de stocker des produits chimiques contenant du bore et d'azote. L'avantage de ceci est qu'il permet une capacité d'hydrogène gravitationnelle et volumétrique élevée à des températures relativement modérées. L'ammoniac borane a été un grand succès cette dernière décennie, les amidoboranes ont confirmé leur potentiel. Cependant, il reste encore des problèmes à éliminer. Cependant, là les températures de fonctionnement, bien que modérées, sont encore très élevées. Ensuite, les décompositions de tous ces matériaux implique la formation de gaz indésirables tels que l'ammoniac, le diborane ou encore la borazine. Nous avons vu que la modification chimique de l'AB avec les amidoboranes donne des résultats très satisfaisants, notamment avec l'amidoborane de lithium, pour lequel environ 11 % m d'hydrogène, sans borazine, sont générés à une température aussi basse que 91°C. Dans cette classe de matériaux émergente, un nouveau type est l'hydrazine borane qui a démontré sa capacité à stocker l'hydrogène chimique. Sa capacité gravimétrique théorique en hydrogène (15.3 % m) est moins élevée que celle d'AB (19.5 % m), mais contrairement à AB, sa modification chimique, effectuée d'une manière similaire à celle d'AB, l'ammoniacborane et l'hydrazine borane, libère à l'état pur, des sous-produits gazeux de l'émission d'hydrazine et d'ammoniac qui polluent l'hydrogène libéré. Pour surmonter ces problèmes, les boranes peuvent être déstabilisés par des hydrures alcalins pour former des dérivés amidoborane et hydrazinidoborane. Ces derniers présentent des propriétés de déshydrogénation bien plus attrayantes, en plus du stockage chimique de l'hydrogène, les matériaux à base de bore sont utilisés comme combustibles pour des piles à combustible direct. Le HB et ses dérivés potentiels n'ont émergé que récemment, leur synthèse, leurs mécanismes de déshydrogénation de l'hydrogène et d'estimation de leurs propriétés thermiques n'ont pas encore été clarifiés. La suite de ce manuscrit va donc se présenter dans le quatrième chapitre. Nous avons travaillé sur la structure cristalline et les propriétés électroniques des hydrures quaternaires  $N_2H_4BH_3$  et  $MN_2H_3BH_3$  ( $M = Na$  et  $K$ ) sont étudiées pour mieux comprendre les caractéristiques de liaison chimique et leur stabilité, en utilisant à la fois des ondes planes et des méthodes pseudopotentielles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le chapitre 4 sera suivi d'une conclusion générale et d'un ensemble de perspectives sur notre travail.

**Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage  
chimique d'hydrogène**

## **Bibliographie du chapitre III**

- [1] S.. G. Shore and R. W. Parry, The crystalline compound ammonia-borane, H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub>, Journal of the American Chemical Society, 77, 6084-6085,(1955).
- [2] N. J. Hess, G. K. Schenter, M. R. Hartman, L. L. Daemen, T. Proffen, S. M. Kathmann, C. J. Mundy, M. Hartl, D. J. Heldebrant, A. C. Stowe and T. Autrey, Neutron Powder Diffraction and Molecular Simulation Study of the Structural Evolution of Ammonia Borane from 15 to 340 K, J. of Phy. Chem A, 113, 5723-5735,(2009).
- [3] M. G. Hu, P. J. M. Van and R. A. Geanangel, New synthetic approaches to ammonia-borane and its deuterated derivatives, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 39, 2147-2150(1977).
- [4] G. Merino, V. I. Bakhmutov and A. Vela, Do Cooperative Proton-Hydride Interactions Explain the Gas-Solid Structural Difference of BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, J. of Phy. Chem A, 106, 8491-8494(2002).
- [5] C. A. Morrison and M. M. Siddick, Dihydrogen Bonds in Solid BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, Angewandte Chemie International Edition, 36, 4780-4782(2004).
- [6] T. Richardson, S. de Gala, R. H. Crabtree and P. E. M. Siegbahn, Unconventional Hydrogen Bonds: Intermolecular B-H...H-N Interactions, Journal of the American Chemical Society, 117, 12875-12876(1995).
- [7] E. R. Alton, R. D. Brown, J. C. Carter and R. C. Taylor, Vapor Pressures of the Methylamine-Boranes and Ammonia-Triborane1, Journal of the American Chemical Society, 81, 3550-3551(1959).
- [8] P. L. A. Popelier, Characterization of a Dihydrogen Bond on the Basis of the Electron Density, J. of Phy. Chem A, 102, 1873-1878(1998).
- [9] A. Staubitz, A. P. M. Robertson and I. Manners, Ammonia-Borane and Related Compounds as Dihydrogen Sources, Chemical Reviews, 110, 4079-4124(2010).
- [10] P. V. Ramachandran and P. D. Gagare, Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis, and Regeneration, Inorganic Chemistry, 46, 7810-7817(2007).
- [11] D. J. Heldebrant, A. Karkamkar, J. C. Linehan and T. Autrey, Synthesis of ammonia borane for hydrogen storage applications, Energy & Environmental Science, 1, 156-160(2008).
- [12] E. Mayer, Conversion of dihydridodiammineboron(III) borohydride to ammonia-borane without hydrogen evolution, Inorganic Chemistry, 12, 1954-1955(1973).

### Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

- [13] S. G. Shore and K. W. Boeddeker, Large scale synthesis of H<sub>2</sub>B(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+BH<sub>4</sub><sup>-</sup> and H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub>, *Inorganic Chemistry*, 3, 914-915(1964).
- [14] E. Mayer, Symmetrical cleavage of diborane by ammonia in solution, *Inorganic Chemistry*, 11, 866-869(1972).
- [15] M.G.Hu, R.A. Geanangel and W.W. Wendlandt, The thermal decomposition of ammoniaborane, *Thermochimica Acta*, 23, 249-255(1978).
- [16] R. A. Geanangel and W. W. Wendlandt, A TG-DSC study of the thermal dissociation of boranamine (NH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, *Thermochimica Acta*, 86, 375-378(1985).
- [17] V. Sit, R. A. Geanangel and W. W. Wendlandt, The thermal dissociation of ammonia borane (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>), *Thermochimica Acta*, 113, 379-382(1987).
- [18] F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Rossler and G. Leitner, Thermal decomposition of B-N-H compounds investigated by using combined thermoanalytical methods, *Thermochimica Acta*, 391, 159-168.( 2002).
- [19] N. Mohajeri, A. T-Raissi and K. K. Ramasamy, Thermal conductivity of ammonia borane complex and its composites with aluminum powder, *Thermochimica Acta*, 452, 28-30(2007).
- [20] D.-P. Kim, K.-T. Moon, J.-G. Kho, J. Economy, C. Gervais and F. Babonneau, Synthesis and characterization of poly(aminoborane) as a new boron nitride precursor, *Polymers for Advanced Technologies*, , 10, 702-712(1999).
- [21] C. R. Miranda and G. Ceder, Ab initio investigation of ammonia-borane complexes for hydrogen storage, *J. of Phy. Chem*, 126, 184703/184701-184703/184711(2007).
- [22] J. S. Wang and R. A. Geanangel, Boron-11 NMR studies of the thermal decomposition of ammonia-borane in solution, *Inorganica Chimica Acta*, 148, 185-190(1988).
- [23] A. Feaver, S. Sepehri, P. Shamberger, A. Stowe, T. Autrey and G. Cao, Coherent Carbon Cryogel-Ammonia Borane Nanocomposites for H<sub>2</sub> Storage, *J. of Phy. Chem B*, 111, 7469-7472(2007).
- [24] S. Sepehri, A. Feaver, W. J. Shaw, C. J. Howard, Q. Zhang, T. Autrey and Cao, Spectroscopic Studies of Dehydrogenation of Ammonia Borane in Carbon Cryogel, *J. of Phy. Chem B*, 111, 14285-14289.( 2007).
- [25] Z. Li, G. hu, G. Lu, S. Qiu and X. Yao, Ammonia Borane Confined by a Metal–Organic Framework for Chemical Hydrogen Storage: Enhancing Kinetics and Eliminating Ammonia, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 1490-1491(2010).

### Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

- [26] G. Moussa, S. Bernard, U. B. Demirci, R. Chiriac and P. Miele, Room-temperature hydrogen release from activated carbon-confined ammonia borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 13437-13445(2012).
- [27] C. M. Brown, T. L. Jacques, N. J. Hess, L. L. Daemen, E. Mamontov, J. C. Linehan, A. C. Stowe and T. Autrey, Dynamics of ammonia borane using neutron scattering, *Physical Review B*, 385-386, 266-268(2006).
- [28] S. B. Kalidindi, J. Joseph and B. R. Jagirdar, Cu<sup>2+</sup>-induced room temperature hydrogen release from ammonia borane, *Energy & Environmental Science*, 2, 1274-1276(2009).
- [29] M. E. B. Bluhm, M. G.; Sneddon, L. G., Preprint of Papers American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 51, 571(2006).
- [30] H. V. K. Diyabalange, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Scott, M. E. Bowden and A. K. Burrell, Calcium amidotrihydroborate: a hydrogen storage material, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 8995-8997(2007).
- [31] Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards and W. I. F. David, High-capacity hydrogen storage in lithium and sodium amidoboranes, *Nature Materials*, 7, 138-141(2008).
- [32] H. V. K. Diyabalanage, T. Nakagawa, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Davis, B. L. Scott, A. K. Burrell, W. I. F. David, K. R. Ryan, M. O. Jones and P. P. Edwards, Potassium(I) Amidotrihydroborate: Structure and Hydrogen Release, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 11836-11837(2010).
- [33] Q. Zhang, C. Tang, C. Fang, F. Fang, D. Sun, L. Ouyang and M. Zhu, Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Decomposition of Strontium Amidoborane, *J. of Phy. Chem C*, 114, 1709-1714(2010).
- [34] Y. S. Chua, G. Wu, Z. Xiong, A. Karkamkar, J. Guo, M. Jian, M. W. Wong, T. Autrey and P. Chen, Synthesis, structure and dehydrogenation of magnesium amidoborane monoammoniate, *Chemical Communications*, 46, 5752-5754(2010).
- [35] R. V. Genova, K. J. Fijalkowski, A. Budzianowski and W. Grochala, Towards Y(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Probing hydrogen storage properties of YX<sub>3</sub>/MNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub> (X = F, Cl; M = Li, Na) and YH<sub>x</sub>~<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 499, 144-148(2010).

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

- [36] K. J. Fijalkowski, R. V. Genova, Y. Filinchuk, A. Budzianowski, M. Derzsi, T. Jaron, P. J. Leszczynski and W. Grochala, Na[Li(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] - the first mixed-cation amidoborane with unusual crystal structure, Dalton Transactions, 40, 4407-4413(2011).
- [37] H. Wu, W. Zhou, F. E. Pinkerton, M. S. Meyer, Q. Yao, S. Gadipelli, T. J. Udovic, T. Yildirim and J. J. Rush, Sodium magnesium amidoborane: the first mixed-metal amidoborane, Chemical Communications, 47, 4102-4104(2011).
- [38] X. Kang, J. Luo, Q. Zhang and P. Wang, Combined formation and decomposition of dual-metal amidoborane NaMg(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> for high-performance hydrogen storage, Dalton Transaction, 40, 3799-3801(2011).
- [39] Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards and W. I. F. David, High-capacity hydrogen storage in lithium and sodium amidoboranes, Nature Materials, 7, 138-141.(2008).
- [40] X. Kang, Z. Fang, L. Kong, H. Cheng, X. Yao, G. Lu and P. Wang, Ammonia borane destabilized by lithium hydride: an advanced on-board hydrogen storage material, Advanced Materials, 20, 2756-2759(2008).
- [41] Z. Xiong, Y. S. Chua, G. Wu, W. Xu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, J. Linehan, T. Smurthwaite and T. Autrey, Interaction of lithium hydride and ammonia borane in THF, Chemical Communications, 5595-5597(2008).
- [42] Z. Xiong, G. Wu, Y. S. Chua, J. Hu, T. He, W. Xu and P. Chen, Synthesis of sodium amidoborane (NaNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>) for hydrogen production, Energy & Environmental Science, 1, 360-363(2008).
- [43] H. Wu, W. Zhou and T. Yildirim, Alkali and Alkaline-Earth Metal Amidoboranes: Structure, Crystal Chemistry, and Hydrogen Storage Properties, Journal of the American Chemical Society, 130, 14834-14839(2008).
- [44] Y. S. Chua, G. Wu, Z. Xiong, T. He and P. Chen, Calcium Amidoborane Ammoniate—Synthesis, Structure, and Hydrogen Storage Properties, Chemistry of Materials, 21, 4899-4904(2009).
- [45] G. Xia, X. Yu, Y. Guo, Z. Wu, C. Yang, H. Liu and S. Dou, Amminelithium Amidoborane Li(NH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>: A New Coordination Compound with Favorable Dehydrogenation Characteristics, Chemistry – A European Journal, 16, 3763-3769(2010).

### Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

- [46] C. Wu, G. Wu, Z. Xiong, W. I. F. David, K. R. Ryan, M. O. Jones, P. P. Edwards, H. Chu and P. Chen, Stepwise Phase Transition in the Formation of Lithium Amidoborane, *Inorganic Chemistry*, 49, 4319-4323(2010).
- [47] Y. S. Chua, W. Li, G. Wu, Z. Xiong and P. Chen, From Exothermic to Endothermic Dehydrogenation – Interaction of Monoammoniate of Magnesium Amidoborane and Metal Hydrides, *Chemistry of Materials*, 24, 3574-3581(2012).
- [48] Y. S. Chua, H. Wu, W. Zhou, T. J. Udovic, G. Wu, Z. Xiong, M. W. Wong and P. Chen, Monoammoniate of Calcium Amidoborane: Synthesis, Structure, and Hydrogen-Storage Properties, *Inorganic Chemistry*, 51, 1599-1603(2012).
- [49] Y. S. Chua, P. Chen, G. Wu and Z. Xiong, Development of amidoboranes for hydrogen storage *Chemical Communications*, 47, 5116-5129(2011).
- [50] J. Goubeau and E. Ricker, Borine hydrazine and its pyrolysis products, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 310, 123-142(1961).
- [51] H. S. Uchida and G. T. Hefferan, Production of hydrazine boranes, US3119652, (1964).
- [52] F. C. Gunderloy Jr., Hydrazine-mono- and bisborane, *Inorganic Syntheses*, 9, 13-16(1967).
- [53] F. H. Bratton and H. I. Reynolds, Hydrogen generating system, US3419361A(1968).
- [54] L. J. Edwards, Hydrogen-generating composition, US3450638A,(1969).
- [55] E. P. Kirpichev, Y. I. Rubtsov and G. B. Manelis, Standard enthalpies of formation of hydrazine-borane and hydrazine-diborane, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 16,2064-2066(1971).
- [56] A. F. Zhigach, V. V. Zakharov, G. B. Manelis, G. N. Nechiporenko, V. S. Nikitin and B. M. Esel'son, Kinetics of the thermal decomposition of hydrazineborane, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 18, 1762-1766(1973).
- [57] T. Huggle, M. F. Kuhnelt and D. Lentz, Hydrazine Borane: A Promising Hydrogen Storage Material, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 7444-7446(2009).
- [58] F. C. Gunderloy Jr., Hydrazine-mono- and bisborane, *Inorganic Syntheses*, 9, 13-16(1967).
- [59] A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner III, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J.P. Robinson and M. Vasiliu, Regeneration of Ammonia Borane Spent Fuel by Direct Reaction with Hydrazine and Liquid Ammonia, *Science*, 331, 1426-1429(2011).
- [60] T. Huggle, M. F. Kuhnelt and D. Lentz, Hydrazine Borane: A Promising Hydrogen Storage Material, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 7444-7446(2009).

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

- [61] Gunderloy, F.C., Jr. Reactions of the borohydride group with the proton donors hydroxylammonium, methoxyammonium, and hydrazinium-magnesium ions. *Inorg. Chem.* 2, 221–222(1963).
- [62] Gunderloy, F.C., Jr. Process for Preparing Hydrazine Monoborane. U.S. Patent 3375087, 26 March(1968).
- [63] F. C. Gunderloy, Jr., Preparation of hydrazine monoborane, US3375087A,(1968).
- [64] Uchida, H.S.; Hefferan, G.T. Production of Hydrazine Boranes. U.S. Patent 3119652, 28 January (1964).
- [65] A. F. Zhigach, V. V. Zakharov, G. B. Manelis, G. N. Nechiporenko, V. S. Nikitin and B. M. Esel'son, Kinetics of the thermal decomposition of hydrazineborane, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 18, 1762-1766., Y. I. Rubtsov and G. B. Manelis, Standard enthalpies of formation of 2066(1973).
- [66] S. Mebs, R. Kalinowski, S. Grabowsky, D. Förster, R. Kickbusch, E. Justus, W. Morgenroth, C. Paulmann, P. Luger, D. Gabel and D. Lentz, Charge Transfer via the Dative N–B Bond and Dihydrogen Contacts. Experimental and Theoretical Electron Density Studies of Four Deltahedral Boranes, *J of Phys Chem A*, 115, 1385-1395(2011).
- [67] H. Wu, W. Zhou, F. E. Pinkerton, T. J. Udovic, T. Yildirim and J. J. Rush, Metal hydrazinoborane LiN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> and LiN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>·2N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>: crystal structures and high-extent dehydrogenation, *Energy & Environmental Science*, 5, 7531-7535(2012).
- [68] S. Mebs.; Grabowsky, S.; Förster, D.; Kickbusch, R.; Hartl, M.; Daemen, L.L.; Morgenroth, W.; Luger, P.; Paulus, B.; Lentz, D. Charge transfer via the dative N–B bond and dihydrogen contacts. Experimental and theoretical electron density studies of small Lewis acid-base adducts. *J. Phys. Chem. A* 114, 10185–10196(2010).
- [69] R. Moury.; Moussa, G.; Demirci, U.B.; Hannauer, J.; Bernard, S.; Petit, E.; van der Lee, A.; Miele, P. Hydrazine borane: Synthesis, characterization, and application prospects in chemical hydrogen storage. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 1768–1777(2012).
- [70] H. Wu.; Zhou, W.; Pinkerton, F.E.; Udovic, T.J.; Yildirim, T.; Rush, J.J. Metal hydrazinoborane LiN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> and LiN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>·2N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>: Crystal structures and high-extent dehydrogenation. *Energy Environ. Sci.* 5, 7531–7535(2012).
- [71] R. Moury, U. B. Demirci, V. Ban, Y. Filinchuk, T. Ichikawa, L. Zeng, K. Goshome, P. Miele. *Chem. Mater.*, 26, 3249-3255(2014).

## Chapitre III      Hydrazine borane (HB, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

- [72] Y. Chua, Q. Pei, Xi. Ju, W. Zhou, T. J. Udovic, G. Wu, Z. Xiong, P. Chen, H. Wu. *J.of Phys. Chem. C*, 118, 11244-11251(2014).
- [73] S. Pylypko, J. F. Petit, S. Ould-Amara, N. Hdhili, A. Taihei, R. Chiriac, T. Ichikawa, M.Cretin, P. Miele, U. B. Demirci. *Int. J .Hydrogen Energ.*, 40, 14875-14884(2015).
- [74] R. Moury, J.F. Petit, U. B. Demirci, T. Ichikawa, P. Miele. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 40, 7475-7482(2015).

# **Chapitre IV**

## **Résultats et Discussions**

## Introduction

La première phase dans un calcul ab-initio, est la détermination des propriétés structurales pour avoir plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier, et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (électroniques, mécaniques, optique .....).

Les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) combinée avec la méthode du pseudopotentiel implanté dans le code ABINIT [1]. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA), paramétrés par Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) [1], à été choisis. Pour le potentiel atomique électronique, les pseudopotentiels GGA de Fritz-Haber-Institute [2].

Nous allons présenter ici les résultats de nos calculs sur différentes types d'hydrures cités dans le chapitre1, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).

Avant le calcul des différentes propriétés cités précédemment, en faisant des tests de convergence sur deux paramètres essentiel , le premier sur l'énergie de coupure« cut-off Energy »  $E_{cut}$  qui joue un rôle important pour obtenir une bonne convergence ,ce paramètre (  $E_{cut}$  ) fixe la taille de la base d'onde plane utilisée dans le calcul, à travers les calculs effectués, on trouve qu' une valeur de70 Ha ( 1Ha=27.211396ev) est largement suffisante pour obtenir une très bonne convergence numérique de l'énergie totale.

Le deuxième test se fait sur le nombre de points  $k$  prisent en compte dans l'intégration à travers la Zone de Brillouin, les tests montres ( Figure IV.1- Figure IV.2) qu'une grille le point  $k$  de 6x6x6 est suffisants pour atteindre une meilleure convergence de 0,1 meV / atome.

Après avoir déterminé l'énergie de cut-off et le nombre de points  $k$  qui donnent la meilleure convergence possible de l'énergie totale. Et afin d'obtenir un état d'équilibre stable du système (énergie minimale et forces nulles), une optimisation de la géométrie cristalline à été effectuée, puis les positions atomiques ont été relaxés, dans les approximations GGA.

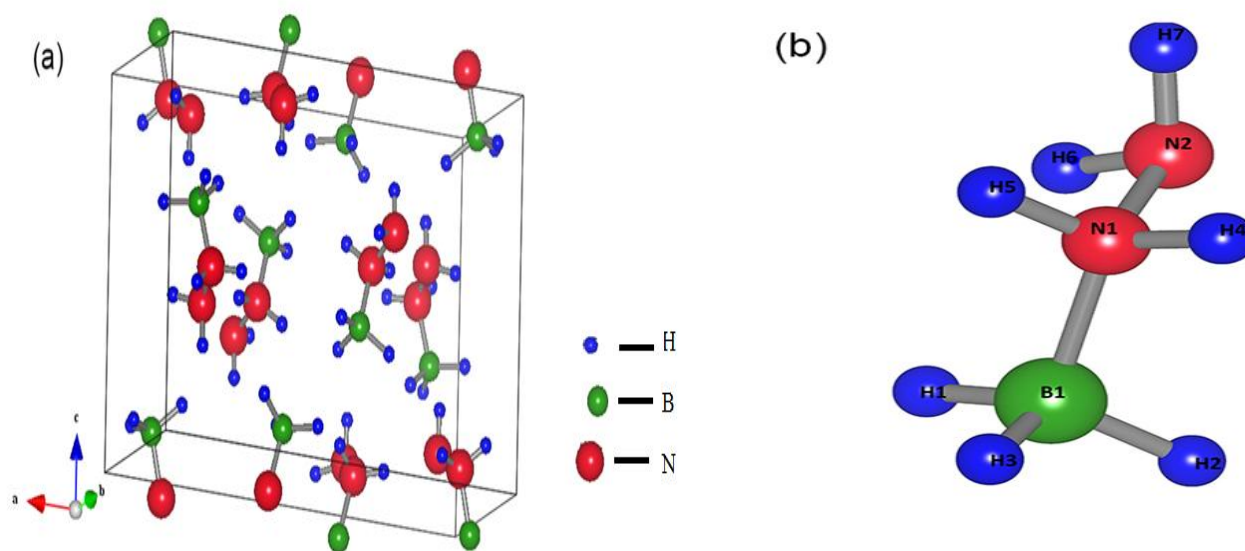
Puis, nous présenterons les résultats obtenus sur les hydrures tels l'Hydrazine Borane ( $N_2H_4BH_3$ ) et l'hydrazindoborane de sodium et de Potassium ( $NaN_2H_3BH_3$ ,  $KN_2H_3BH_3$ ), en étudiant leurs structures électroniques ainsi que leurs propriétés structurales et thermodynamiques, les résultats obtenus seront discutés, l'effet de la substitution des atomes Na et K, à l'atome d'hydrogène H sera examiné

### IV.1 Etude structurale et électronique de l'Hydrazine Borane ( $N_2H_4BH_3$ ).

#### IV.1.1 La structure cristallographique de l'Hydrazine Borane ( $N_2H_4BH_3$ ).

L'hydrazine borane (HB,  $N_2H_4BH_3$ ) a une masse moléculaire de 45.81 uma et une capacité massique en hydrogène de 15.4 % m. A température ambiante, c'est une poudre cristalline

blanche. Il se cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace  $Pbcn$  (60), de densité  $0.9747 \text{ g/cm}^3$ . Sa température de fusion est de  $65^\circ\text{C}$ .



**Figure IV-1:** Structure cristalline de l'hydrazine borane  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  (a) et sa maille unitaire (b)

#### IV.1.2 Détails de calcul de l'Hydrazine Borane ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ).

Dans cette phase, tous les calculs ont été effectués en utilisant le code ABINIT, en résolvant les équations de Kohn et Sham.

ABINIT s'appuie sur le développement en ondes planes des fonctions électroniques avec une représentation périodique du système dans une cellule soumise à des contraintes périodiques. Les électrons du cœur ne sont pas explicitement traités par le programme, ils sont remplacés par des pseudopotentiels.

Aussi que les calculs sont utiles sur les liaisons et la réponse des électrons de valence et de coût en termes de moins de temps de calcul par rapport à la méthode «tous les électrons»

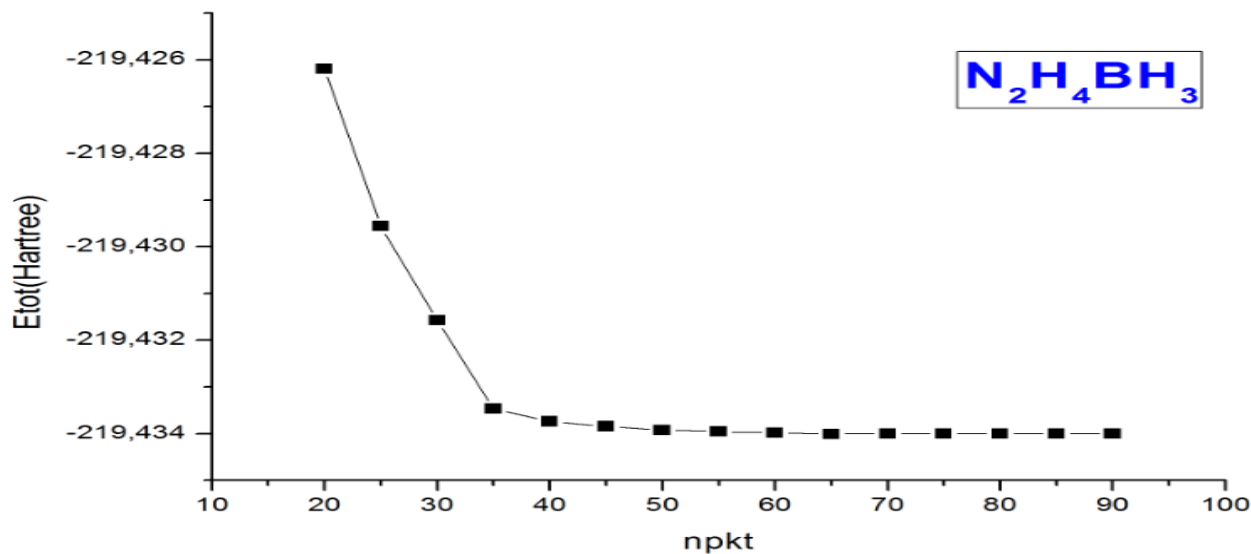
La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

Pour améliorer la précision des calculs, nous avons effectués des tests de convergence de l'énergie totale en fonction de deux paramètres, le paramètre de l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  et le nombre de points  $k$  dans la première zone de Brillouin avant de commencer nos calculs.

Les figures IV-2 ; IV-3 : montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie totale en fonction  $K$  points pour l'approximation GGA.

#### IV.1.2.1 Test de convergence du nombre de points k de $N_2H_4BH_3$

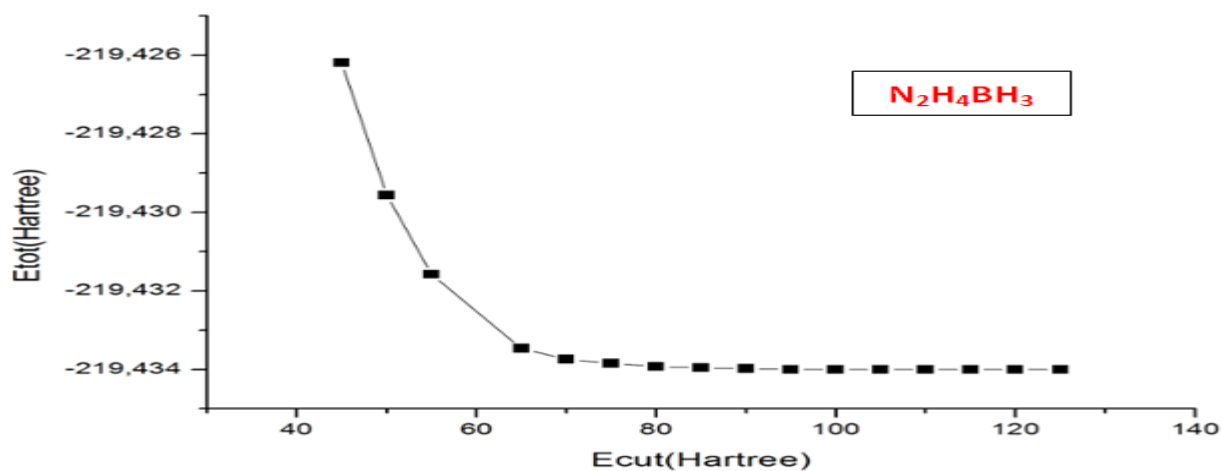
Nous avons varié le nombre de points k dans la première zone de Brillouin, Pour chaque valeur de points k, on a calculé l'énergie totale de l'Hydrazine de Borane ( $N_2H_4BH_3$ ). La courbe de l'énergie totale en fonction du nombre de points k est tracée dans la (figure IV-2). On observe que l'énergie varie très légèrement, et elle se stabilise dans le nombre de points k de 6x6x6. Donc le choix du nombre de points k optimal est de 6x6x6 et aucune amélioration sur les calculs n'est constatée après ce nombre.



**Figure IV-2:** Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre du point k.

#### IV.1.2.2 Test de convergence du paramètre de coupure $E_{cut-off}$ de $N_2H_4BH_3$

De la même manière, nous avons fixé le nombre de k-points à la valeur optimale de 6x6x6 en variant le paramètre de l'énergie de coupure. L'évolution de l'énergie totale de  $N_2H_4BH_3$  en fonction de l'énergie de coupure  $E_{cut-off}$  est illustrée dans la (figure IV.3). Cette figure montre que l'énergie se stabilise à la valeur optimale de 80 Hartree.



**Figure IV-3:** Evolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie  $E_{cut-off}$

## IV.1.3 Optimisation de paramètre de maille:

Dans le cas où la température ambiante, l'hydrazine borane ( $N_2H_4BH_3$ , HB) cristallise dans une structure orthorhombique avec le groupe d'espace Pbcn(n ° 60) [5, 4,3]. Il a 80 atomes et chaque atome est situé dans l'occupation du site (8d): 8 unités de formule de  $N_2H_4BH_3$  par cellule.

Après avoir déterminé l'énergie de coupure ainsi que le nombre K-points spéciaux, qui donnent la meilleure convergence possible de l'énergie totale pour le matériau  $N_2H_4BH_3$ , nous pouvons maintenant passer à la détermination des paramètres de maille. Dans le (Tab-IV-1), nous avons reporté les paramètres cristallins ainsi que les positions de wyckoff obtenu par notre calcul de  $N_2H_4BH_3$  en poudre blanche à température ambiante.

Positions de wyckoff de ce travail				
Atome	Site	x	y	z
B	8d	0.6048	0.3628	0.6017
		0.6064(1) <sup>a</sup>	0.3589(6) <sup>a</sup>	0.6045(3) <sup>[5]</sup>
N1	8d	0.6401	0.3809	0.4448
		0.6412(1) <sup>a</sup>	0.3777(6) <sup>a</sup>	0.4456(3) <sup>[5]</sup>
N2	8d	0.6598	0.1281	0.3845
		0.6609(1) <sup>a</sup>	0.1208(6) <sup>a</sup>	0.3844(3) <sup>[5]</sup>
H1	8d	0.52971	0.2248	0.6039
		0.5309 <sup>[5]</sup>	0.2174 <sup>a</sup>	0.6079 <sup>[5]</sup>
H2	8d	0.6729	0.2689	0.6692
		0.6759 <sup>[5]</sup>	0.2654 <sup>a</sup>	0.6724 <sup>[5]</sup>
H3	8d	0.5849	0.5841	0.6379
		0.5857 <sup>[5]</sup>	0.5827 <sup>a</sup>	0.6413 <sup>[5]</sup>
H4	8d	0.7074	0.4847	0.4345
		0.7099 <sup>[5]</sup>	0.4823 <sup>a</sup>	0.4341 <sup>[5]</sup>
H5	8d	0.5855	0.4762	0.3886
		0.5855 <sup>[5]</sup>	0.4742 <sup>a</sup>	0.3886 <sup>[5]</sup>
H6	8d	0.5986	0.0156	0.4082
		0.5981 <sup>[5]</sup>	0.0078 <sup>a</sup>	0.4078 <sup>[5]</sup>
H7	8d	0.6605	0.1487	0.2793
		0.6617 <sup>[5]</sup>	0.1428 <sup>a</sup>	0.2773 <sup>[5]</sup>

**Tableau IV-1**-position atomique expérimentaux et calculés de  $N_2H_4BH_3$ .

Les valeurs des paramètres de maille (a, b, c), sont regroupés et comparées aux valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature dans le tableau (Tab-IV.2), les résultats de nos calculs par l'approximation GGA sont surestimés. D'autre part, ils restent comparables à d'autres travaux théoriques.

Les valeurs des paramètres de maille à l'état fondamental (à l'équilibre) de l'hydruire  $N_2H_4BH_3$  montrent que ces valeurs se trouvent dans la gamme expérimentale et théorique ce qui indique la fiabilité de nos calculs.

L'insertion de ces paramètres optimisés dans le fichier principal de structure nous permet de déterminer les propriétés électroniques.

Le tableau présente les valeurs optimisées que nous avons utilisées pour la suite de nos calculs.

N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> BH <sub>3</sub>	paramètre de maille					Autre travaux théorique
	Ce travail	Exp				
a(A°)	<b>13.2202</b>	13.1227 <sup>[5]</sup>	12.97885 <sup>[6]</sup>	12.9742 <sup>[7]</sup>	13.05 <sup>[8]</sup>	12.34 <sup>[9]</sup>
b(A°)	<b>05.137</b>	5.1000 <sup>[5]</sup>	5.06162 <sup>[6]</sup>	5.0700 <sup>[7]</sup>	5.12 <sup>[8]</sup>	5.26 <sup>[9]</sup>
c(A°)	<b>09.6519</b>	9.5807 <sup>[5]</sup>	9.50874 <sup>[6]</sup>	9.5071 <sup>[7]</sup>	9.55 <sup>[8]</sup>	9.66 <sup>[9]</sup>

**Tableau IV-2-Paramètres de maille expérimentale et calculés pour N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>**

#### IV.1. 4 Densité d'états électronique totale (TDOS) et partielle (PDOS) de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La majeure partie, des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états.

Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bande, celle-ci est étudiée pour une meilleure compréhension des propriétés de liaison chimique des hydrures et propose en outre un mécanisme de stabilité structurale. La densité totale et la densité partielle des états (TDOS et PDOS) de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub> ont représentées sur les figures suivantes (figure IV.4, figure IV.5).

La courbe (figure IV.4) indique que la structure électronique est non métallique puisque le gap séparant la bande de valence de la bande de conduction est de 5,78 eV. Ce qui est légèrement supérieur à l'écart calculé rapporté par Quian et al. [3], donc Ce matériau peut être considéré comme un isolant.

La densité partielle d'états de l'hydrazine borane (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>, HB), est représentée sur la figure IV-5, Nous avons remarqué qu'il existe un ensemble séparé de deux parties principales qui correspond à la structure comme suit:

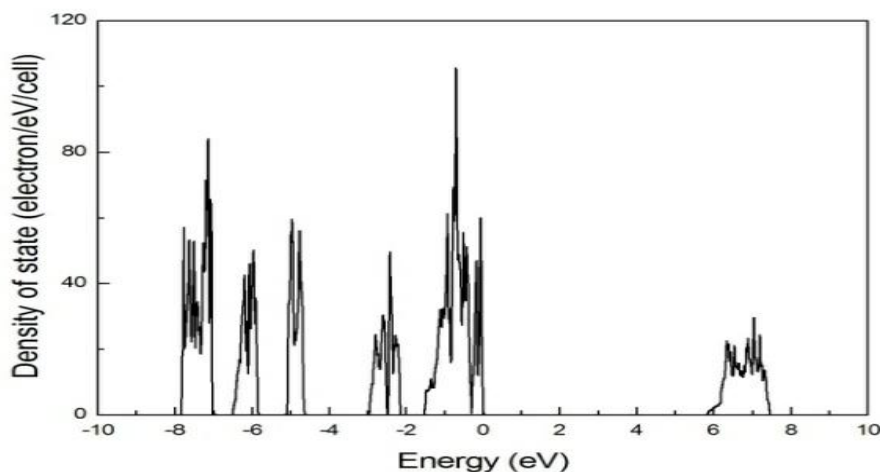
- (i) région de bande de valence (inférieure à 0 eV) qui est subdivisée en plusieurs régions.
- (ii) bande de conduction (supérieure à 5, 7).

La figure IV-4 représente le DOS partiel calculé pour N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub>. La bande de valence (inférieure à 0 eV) est séparée en deux régions importantes:

- 1- Une région située entre -2 à 0 eV (haut de la bande de valence).

Cette région (proche du niveau de Fermi) est principalement dominée par les états B-p et les états N-p en particulier, le N connecté à l'atome B ( $N_2$  sur la figure IV-4) et les électrons des atomes d'hydrogène reliés à l'atome B ( $H_1$ ,  $H_2$  et  $H_3$  sur la figure IV-4).

- 2- Une seconde région, La région inférieure à -4, 6 eV (région d'énergie inférieure de la bande de valence). est principalement dominée par les deux états N-p ( $N_1$  et  $N_2$  sur la figure IV-4) et les atomes d'hydrogène liés aux deux atomes de N ( $H_4$ ,  $H_5$ ,  $H_6$  et  $H_7$  figure IV-4). L'existence d'une hybridation sp entre les atomes B et H ( $H_1$ ,  $H_2$  et  $H_3$ ) et entre les atomes N et H ( $H_4$ ,  $H_5$ ,  $H_6$  et  $H_7$ ) dans la bande de valence provoque la forte liaison chimique dans les liaisons B-H et N-H. Selon ces observations, nous avons noté que cette liaison chimique dans les deux groupes  $N_2H_4$  et  $BH_3$  est principalement de nature covalente avec les atomes d'hydrogène qui les entourent.



*Figure IV.4 : Densité d'état électronique totale (TDOS) du composé  $N_2H_4BH_3$ .*

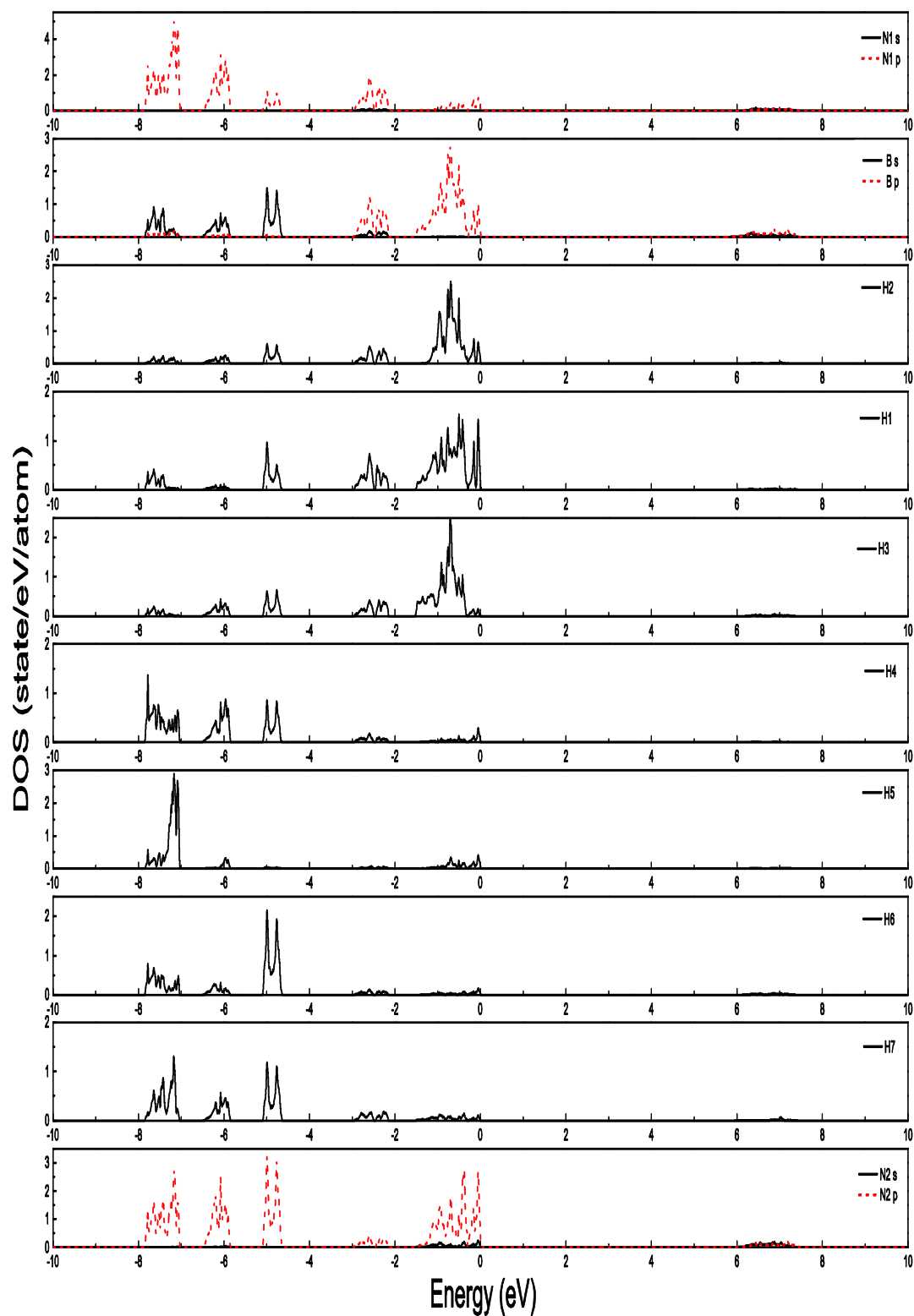


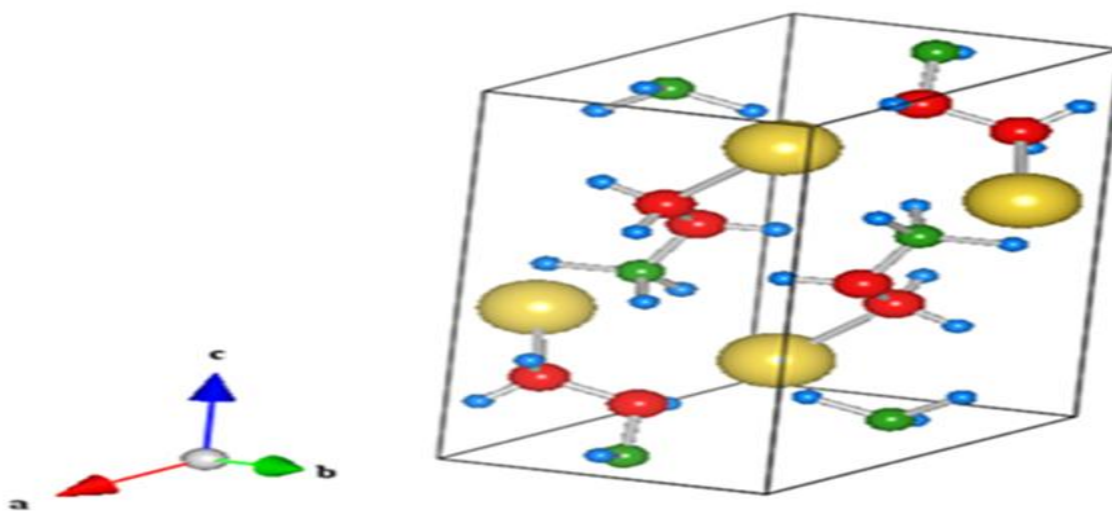
Figure IV.5: Densité d'état électronique partille (PDOS) du composé  $N_2H_4BH_3$ .

## IV.2 Structure électronique de l'hydrazindoborane de sodium ( $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) et de l'hydrazindoborane de Potassium ( $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ).

### IV.2.1 Détails de calcul de l'hydrazindoborane de sodium ( $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) et de l'hydrazindoborane de Potassium ( $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ )

#### IV.2.1.1 La structure cristallographique de l'hydrazindoborane de sodium ( $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ).

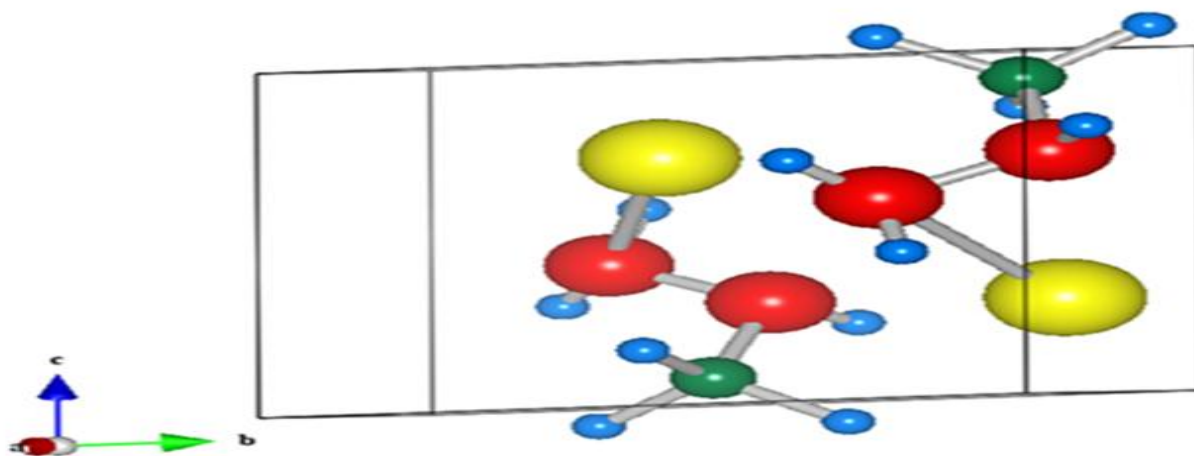
L'hydrazinidoborane de sodium ( $\text{NaHB}$ ,  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ), a une masse moléculaire de 67.81 uma et une capacité massique en hydrogène de 8.84 % m. Selon moury et all[15] l'hydrazinidoborane de sodium ( $\text{NaHB}$ ) cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  ( $n^\circ 14$ ;  $\beta = 93,8137(1)^\circ$ ) et des paramètres  $a=4.97437(11) \text{ \AA}$ ,  $b=7.97806(15) \text{ \AA}$ ,  $c=9.29232(19) \text{ \AA}$ , et un volume de maille  $V=367.848(1) \text{ \AA}^3$ . Chua et all [73] suggèrent une autre maille avec le même groupe d'espace :  $a=4.9809(1) \text{ \AA}$ ,  $b=7.9712(1) \text{ \AA}$ ,  $c=10.2607(1)$ ,  $\beta = 115,117(1)^\circ$  et le volume  $V=407.388(1) \text{ \AA}^3$ . L'hydrazinidoborane de sodium ( $\text{NaHB}$ ,  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) à 40 atomes par cellule (c'est-à-dire 4 unités de formule par cellule) où chaque atome est situé dans l'occupation du site (4e).  $\text{NaHB}$ , synthétisé en quantités stoechiométriques, déshydrogène à des températures plus basses que  $\text{HB}$ . En outre, sa décomposition thermique ne fait pas intervenir la formation d'hydrazine. Cependant, des traces de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{N}_2$  ont été détectées dans des proportions sensiblement moins élevées que lors de la décomposition thermique de  $\text{HB}$ . Nous avons supposé raisonnablement que jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ , 3 équivalent d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) sont libérés (8.8 % m), soit une déshydrogénation complète du matériau. De plus, nous avons vu que la formation des gaz non désirés pouvait être supprimée si la synthèse est effectuée avec un excès de  $\text{NaHB}$ .



**Figure IV.6:** LA structure cristallographie de ( $\text{NaHB}$ ,  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) ; en jaune l'atome de Na, en vert l'atome de B, en rose l'atome de N et en bleue l'atome de H [15].

### IV.2.1.2 La structure cristallographique de l'hydrazindoborane de Potassium ( $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ).

l'hydrazindoborane de Potassium ( $\text{KHB}$ ,  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ), à une masse moléculaire de 83.908 uma et une capacité massique en hydrogène de 7.15 % m. Il cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace  $\text{P2}_1/c$  ( $n^\circ 4$ ;  $\beta = 108.28^\circ$ ) à 20 atomes par cellule (c'est-à-dire 2 unités de formule par cellule) et chaque atome est situé dans l'occupation du site (2a). Les paramètres de mailles sont  $a = 6,7085(1)\text{Å}$ ,  $b = 5,8821(1)\text{Å}$ ,  $c = 5,7665(1)\text{Å}$ ,  $\beta = 108,2680(1)$  et  $V = 227,546(1)\text{Å}^3$ .  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  libère du  $\text{H}_2$  à partir de  $50^\circ\text{C}$  et la perte de masse est de 7,3% à  $180^\circ\text{C}$ . Cette perte est due à la libération de  $\text{H}_2$  principalement, avec une petite proportion de  $\text{NH}_3$ . En conditions isothermes, à  $88^\circ\text{C}$ ,  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  est capable de libérer 1,8 équivalent de  $\text{H}_2$  en 1 h, tandis que  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  génère seulement 0,5 équivalent de  $\text{H}_2$  [4].



**Figure IV.7:** LA structure cristallographie de ( $\text{KHB}$ ,  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) ; en jaune l'atome de K, en vert l'atome de B, en rose l'atome de N et en bleue l'atome de H [15].

moury et al [4], comparent et discutent les résultats de différentes liaisons dans HB et NaHB. , la liaison B–N dans NaHB est de  $1.530(7)\text{Å}$ . Pour HB, cette longueur est de  $1.545(3)\text{Å}$ . Il y a donc une diminution de cette longueur due à l'insertion du sodium. Concernant la longueur de liaison N–N, elle est de  $1.455(4)\text{Å}$  pour NaHB et de  $1.415(3)\text{Å}$  pour HB.

Quant aux longueurs de liaisons B–H, celles-ci sont notablement plus longues pour NaHB par rapport à HB,

Dans le tableau ci-dessous, les résultats obtenus ont permis de comparer différentes longueurs de liaison en HB et NaHB

liaison	Longueur en Å pour NaHB	Longueur en Å pour HB
N-N	1.455(4)	1.415(3)
B-N	1.530(7)	1.545(3)
N-H	0.89(3)-0.91(1)	0.86(6)-0.88(2)
B-H	1.14-1.22(3)	1.15(3)

**Tableau IV-3-Comparaison des longueurs des liaisons pour NaHB et HB.**

Lorsque nous avons comparé les deux dérivés  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  et  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ , pour certaines propriétés de déshydrogénation, nous avons pu observer que plus la température de début de déshydrogénation est faible. La formation d'un dérivé alcalin conduit ainsi à un matériau plus approprié pour le stockage chimique de l'hydrogène. Les propriétés de déshydrogénation sont aussi améliorées en termes de cinétique de déshydrogénation et de pureté de  $\text{H}_2$ .

Afin d'obtenir un état d'équilibre stable du système (énergie minimale et forces nulles), une optimisation de la géométrie cristalline a été effectuée, puis les positions atomiques ont été relaxées. Les structures finales obtenues dans les approximations GGA sont indiquées dans le Tableau IV-4 et le Tableau IV-5 pour  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  et  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ , respectivement.

Dans les Tableaux (IV-4, IV-5, IV-6, IV-7), nous avons reporté les paramètres cristallins ainsi que les positions de wyckoff obtenus par notre calcul de  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  et  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .

Positions de wyckoff de ce travail				
Atome	Site	x	y	z
Na	4 <sup>e</sup>	0.6348 0.6343 [2]	0.9140 0.9093 [2]	0.3262 0.3261 [2]
N1	4 <sup>e</sup>	0.4305 0.4272 [2]	0.6967 0.6946 [2]	0.4204 0.4221 [2]
N2	4 <sup>e</sup>	0.1959 0.2004 [2]	0.6025 0.5934 [2]	0.3092 0.3104 [2]
B	4 <sup>e</sup>	0.3446 0.3295 [2]	0.7627 0.7592 [2]	0.5376 0.5369 [2]
H1	4 <sup>e</sup>	0.2355 0.2270 [2]	0.6508 0.6442 [2]	0.5854 0.5866 [2]
H2	4 <sup>e</sup>	0.5654 0.5446 [2]	0.8199 0.8238 [2]	0.6375 0.6371 [2]
H3	4 <sup>e</sup>	0.6032 0.6073 <sup>a</sup>	0.6155 0.6165 [2]	0.4622 0.4672 [2]
H4	4 <sup>e</sup>	0.0706 0.0699 [2]	0.6849 0.6740 [2]	0.2317 0.2301 [2]
H5	4 <sup>e</sup>	0.1571 0.1314 [2]	0.8742 0.8658 [2]	0.4888 0.4836 [2]
H6	4 <sup>e</sup>	0.0582 0.0614 [2]	0.5558 0.5436 [2]	0.3512 0.3521 [2]

**Tableau IV-4-position atomique expérimentales et calculés de  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  (P2\_1/c space group 14  $\beta=115.17^\circ$ )**

Positions de wyckoff de ce travail				
Atome	Site	x	y	z
K	2a	0.43984 0.43631 <sup>[2]</sup>	0.9252 0.9213 <sup>[2]</sup>	0.27911 0.28403 <sup>[2]</sup>
N1	2a	0.20027 0.20786 <sup>[2]</sup>	0.4869 0.4836 <sup>[2]</sup>	0.2943 0.2828 <sup>[2]</sup>
N2	2a	0.17341 0.17787 <sup>[2]</sup> <sub>a</sub>	0.2704 0.2710 <sup>[2]</sup>	0.4164 0.3992 <sup>[2]</sup>
B1	2a	0.29106 0.30694 <sup>[2]</sup>	0.4322 0.4339 <sup>[2]</sup>	0.0796 0.0806 <sup>[2]</sup>
H1	2a	0.05382 0.06389 <sup>[2]</sup>	0.5680 0.5611 <sup>[2]</sup>	0.2281 0.2099 <sup>[2]</sup>
H2	2a	0.48514 0.49598 <sup>[2]</sup>	0.3852 0.3883 <sup>[2]</sup>	0.1633 0.1716 <sup>[2]</sup>
H3	2a	0.20021 0.19951 <sup>[2]</sup>	0.2619 0.2701 <sup>[2]</sup>	0.9501 0.9712 <sup>[2]</sup>
H4	2a	0.26766 0.28984 <sup>[2]</sup>	0.6025 0.6033 <sup>[2]</sup>	0.9399 -0.0511 <sup>[2]</sup>
H5	2a	0.04363 0.05693 <sup>[2]</sup>	0.1807 0.1802 <sup>[2]</sup>	0.3019 0.2794 <sup>[2]</sup>
H6	2a	0.13573 0.12842 <sup>[2]</sup>	0.3081 0.3083 <sup>[2]</sup>	0.5756 0.5468 <sup>[2]</sup>

**Tableau IV-5-position atomique expérimentales et calculés de  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  ( $P2_1$  space group  $4\beta=108.28^\circ$ )**

Les tableaux (-IV-6, - IV-7) donne les paramètres de maille expérimentaux et calculés pour ces éléments (l'hydrazinidoborane de sodium ( $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) et l'hydrazindoborane de Potassium ( $\text{KHB}$ ,  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ), les calculs sont effectués en utilisant les GGA. Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales.

$\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$	paramètre de maille	
	Ce travail	Exp
a(A°)	4.99240	4.97456[2] 7.9607[2]
b(A°)	7.9893	10.2456[2]
c(A°)	10.2823	

**Tableau IV-6-Paramètres de maille expérimentale et calculés pour  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$**

$\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$	paramètre de maille	
	Ce travail	Exp
a(A°)	6.52250	6.72102[2] 5.89299[2]
b(A°)	5.71892	5.77795[2]
c(A°)	5.60728	

**Tableau IV-7-Paramètres de maille expérimentale et calculés pour  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$**

Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans les tableaux (IV.2, IV.6, IV.7). On notera que nos résultats obtenus par GGA sont en bon accord avec les mesures expérimentales est ce qui concerne les paramètres de maille. Pour  $N_2H_4BH_3$ , la différence par rapport à l'expérience est de l'ordre 0,75 % (tableau IV-2). Il est important de noter que les résultats obtenus dans cette étude sont plus précis que les calculs théoriques rapportés par Quin et all. Pour les autres composés, les calculs effectués pour  $NaN_2H_3BH_3$  (tableau 6) et  $KN_2H_3BH_3$  (tableau 7), la différence par rapport à l'expérience est de l'ordre 0,35 % et 2,95 % respectivement. Malheureusement, aucun calcul théorique sur la structure cristalline de  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$  n'est disponible dans la littérature pour la comparaison.

#### IV.2.2 Densité d'états électronique totale (TDOS) et partielle (PDOS) de $NaN_2H_3BH_3$

A notre connaissance, aucun travail de recherche expérimental ou théorique n'a rapporté l'énergie de la bande interdite de  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$ . Par conséquent, les valeurs obtenues des deux composés correspondants dans cette étude sont prédites pour la première fois.

Nous estimons le gap énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction à 4,35 eV.

On observe l'apparition dans cet composé, deux régions bien séparées:

- (i) région de bande de valence (inférieure à 0 eV) qui est subdivisée en plusieurs régions.
- (ii) bande de conduction (supérieure à 4,35 eV).

Le calcul des densités d'états électronique totale et partielle en fonction de l'énergie en eV est représenté sur la (figure IV.8). Le niveau de Fermi est pris comme énergie zéro. La courbe (Figure IV.8) indique que la structure électronique est non métallique car le gap sépare la bande de valence de la bande de conduction est de 4,35 eV. Ce qui confirme que ce matériau est un isolant.

. La Figure IV.8 révèle la densité partielle de  $NaN_2H_3BH_3$ , elle indique que la bande de conduction (au-dessus de 4,35 eV) est totalement dominée par l'atome de Na et pratiquement aucune contribution d'autres atomes.

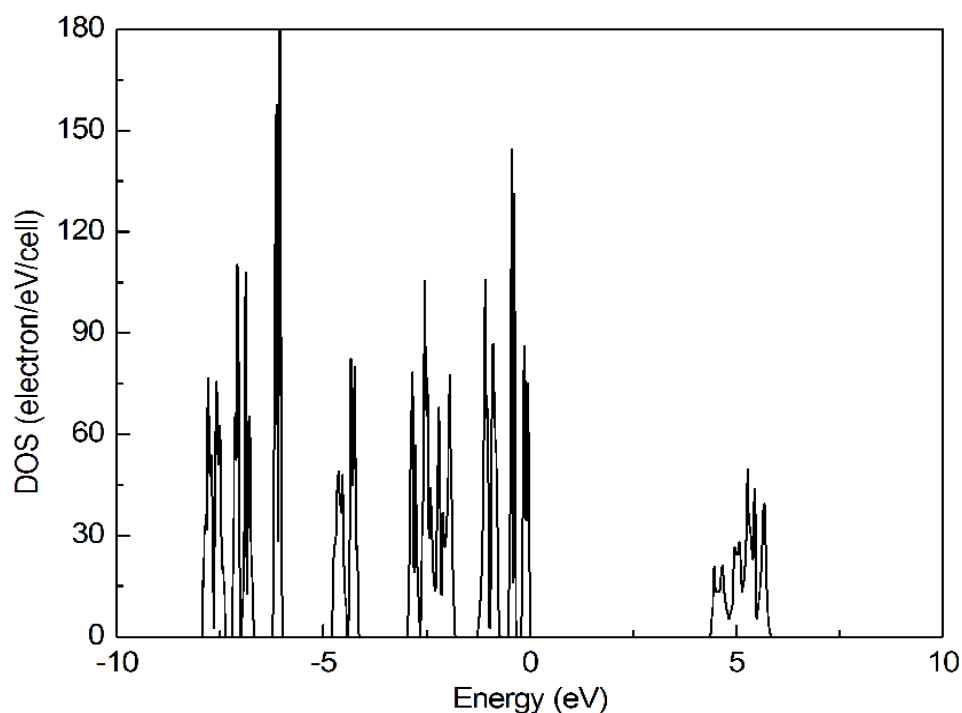
D'autre part, la bande de valence (inférieure à 0 eV) se distingue par deux régions: proche du niveau de Fermi et des énergies inférieures à -3,5 eV.

La région entre 0 et -3 eV est dominée par: les états B-p, les états N ( $N(N_1)$ ) liés à l'atome B sur la Figure IV.8) et les atomes d'hydrogène reliés à l'atome B ( $H_1, H_2$  et  $H_5$  dans Figure IV.8) avec une contribution d'atomes de Na. La région en dessous de -3,5 eV est dominée par les deux états

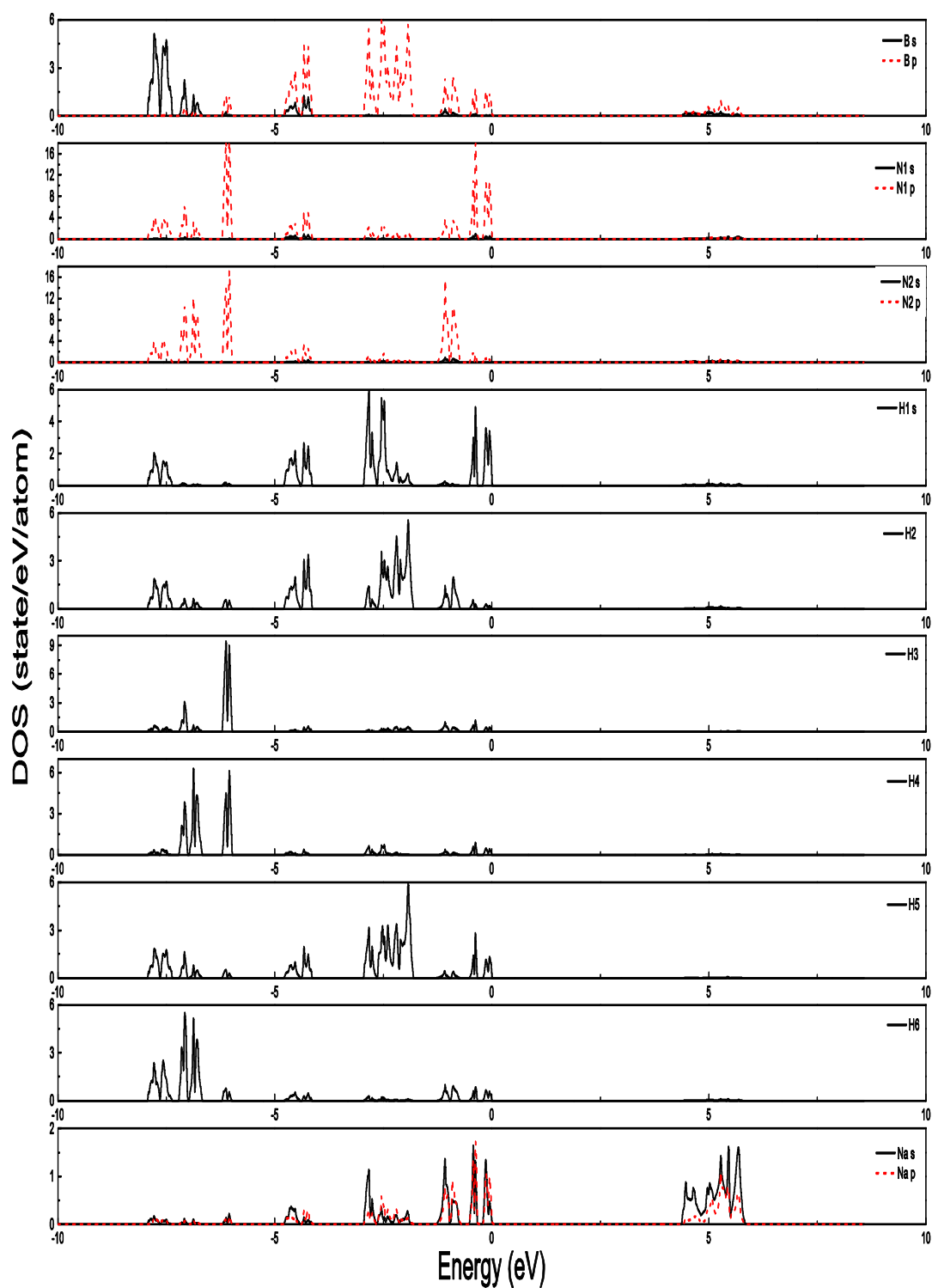
N, trois atomes H ( $H_3$ ,  $H_4$  et  $H_6$  sur Figure IV.8) et l'état B-B s'hybride avec les atomes H ( $H_1$ ,  $H_2$  et  $H_5$ ).

En conséquence, la liaison chimique a deux caractères:

- (i) un caractère ionique entre Na et le reste du groupe  $N_2H_3BH_3$  (seul Na contribue à la bande de conduction et aucune contribution de Na aux énergies inférieures dans la bande de valence) .
- (ii) un caractère covalent dans les deux groupes  $[N_2H_4]$  et  $[BH_3]$ .



**Figure IV.08 :** Densité d'état électronique totale(TDOS) du composé  $NaN_2H_3BH_3$ .



*Figure IV.9: Densité d'état électronique partille (PDOS) du composé  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .*

### IV.2.3 Densité d'états électronique totale (TDOS) et partielle (PDOS) de $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$

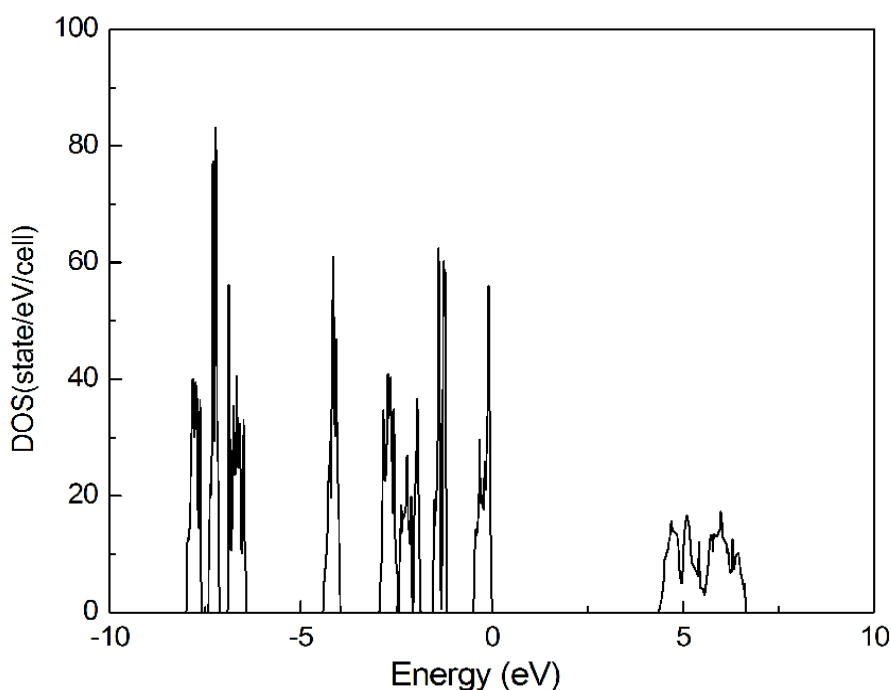
Le DOS partiel calculé de  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ , est présenté indiqué sur la (Figure IV.10), il indique que la bande de conduction (au-dessus de 4,36 eV) est totalement dominée par l'atome de K et pratiquement aucune contribution d'autres atomes.

Il y a donc deux types de liaison chimique:

(i) un caractère ionique entre K et le reste du groupe  $\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  (seul K contribue à la bande de conduction et aucune contribution de K aux énergies inférieures dans la bande de valence) .

(ii) un caractère covalent dans les deux groupes  $[\text{N}_2\text{H}_4]$  et  $[\text{BH}_3]$ .

Le DOS partiel de  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  représenté sur la (Figure IV.10), présente des caractéristiques similaires au DOS partielle de  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .



**Figure IV.10** : Densité d'état électronique totale (TDOS) du composé  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .

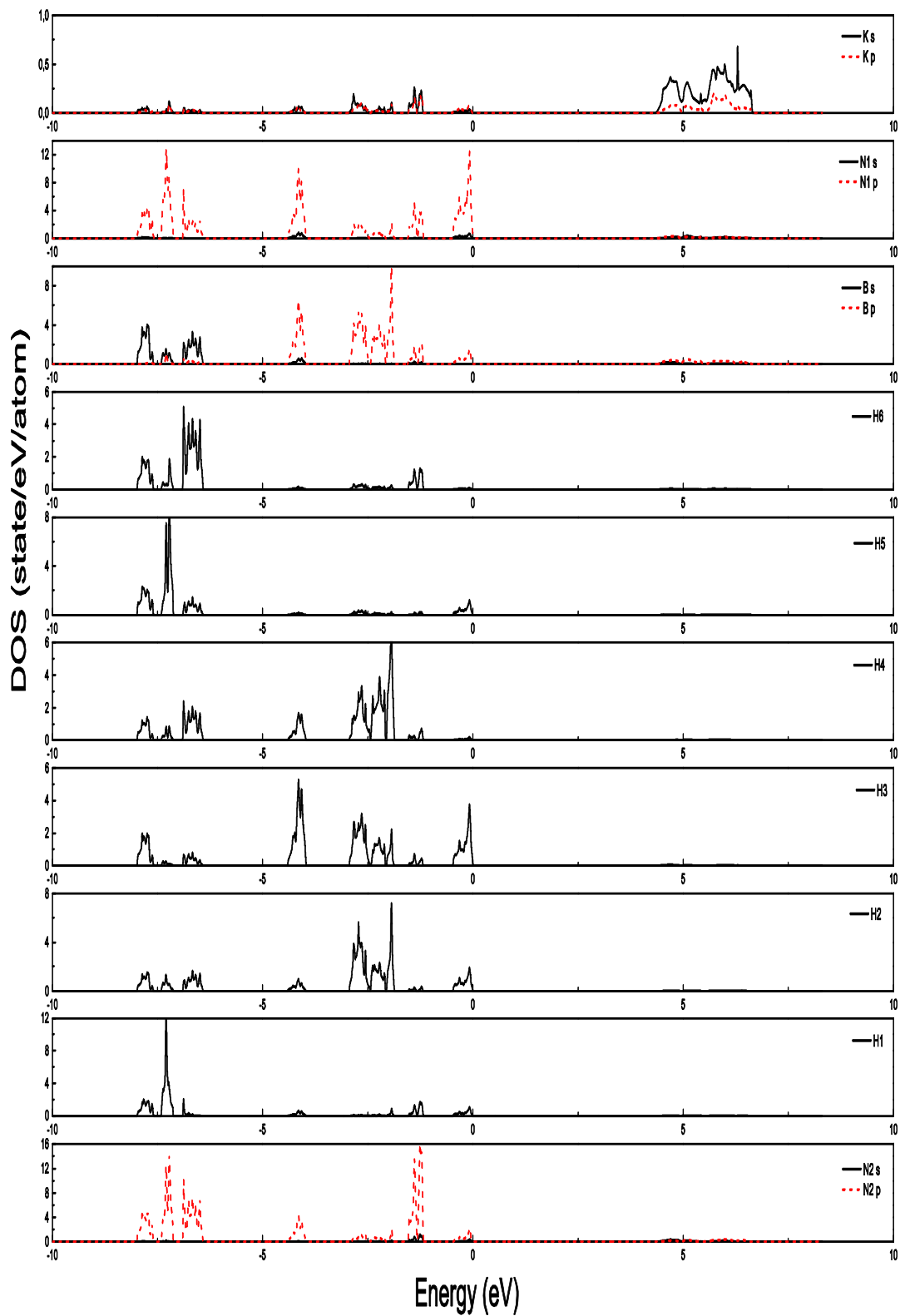


Figure IV.11: Densité d'état électronique partille (PDOS) du composé  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .

#### IV.2.4 Caractérisations chimiques et structurales des $N_2H_4BH_3$ , $KN_2H_3BH_3$ et $NaN_2H_3BH_3$

La phase suivante indique la variation de la longueur de liaison chimique entre atomes après substitution d'un atome d'hydrogène de  $N_2H_4BH_3$  par un atome d'un métal alcalin (Na ou K) pour former  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$ . Ceci a été examiné et répertorié dans le (Tableau IV-8) pour  $N_2H_4BH_3$ ,  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$ . Selon les résultats obtenus, les énoncés suivants peuvent être mis en évidence:

(i) On peut remarquer que la longueur de la liaison N-H (1.017-1.042 Å) est plus courte que la longueur de la liaison B-H (1.211-1.251 Å) pour tous les composés, ce qui indique que l'interaction entre N et H est plus forte que celle entre B et H (ceci peut expliquer aussi pourquoi il est avantageux que les atomes de K et de Na se substituent à l'atome d'hydrogène lié à N et non lié à B dans  $N_2H_4BH_3$ ).

(ii) On observe que les longueurs de liaison entre B et les trois atomes de H dans le groupe  $[BH_3]$  pour tous les composés sont presque égales à une très légère élongation pour  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$ . De plus, pour les longueurs de liaisons N-H et N-N, aucun changement significatif dans les longueurs de liaison ne peut être observé, tandis que la longueur de liaison B-N est plus courte pour  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$  comparée à  $N_2H_4BH_3$ .

(iii) les longueurs N-K et N-Na (respectivement  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$ ) sont plus longues que la longueur N-H (atome d'hydrogène supposé être substitué dans  $N_2H_4BH_3$ ), ce qui peut indiquer une interaction faible entre N et K / Na. De plus, l'interaction entre K et N dans  $KN_2H_3BH_3$  est plus faible que celle entre Na et N dans  $NaN_2H_3BH_3$  (la longueur de liaison N-K est plus longue que la longueur de liaison N-Na).

	$N_2H_4BH_3$	$NaN_2H_3BH_3$	$KN_2H_3BH_3$
B--H <sub>1</sub>	1.211	1.231	1.229
B--H <sub>2</sub>	1.219	1.234	1.234
B--H <sub>3</sub>	1.220	1.251	1.248
B--N <sub>1</sub>	1.587	1.535	1.531
N <sub>1</sub> --N <sub>2</sub>	1.447	1.451	1.452
N <sub>1</sub> --H <sub>4</sub>	1.027	1.017	1.021
N <sub>2</sub> --H <sub>6</sub>	1.021	1.018	1.021
N <sub>2</sub> --H <sub>7</sub>	1.021	1.025	1.025
N <sub>1</sub> --H <sub>5</sub>	1.042	/	/
N <sub>1</sub> —Na	/	N <sub>1</sub> -Na 2.415 Angst	/
N <sub>1</sub> —K	/	/	N1-K 2.969 Angst

**Tableau IV-8-Comparaison des longueurs de liaison interatomiques pour  $N_2H_4BH_3$ ,  $KN_2H_3BH_3$  et  $NaN_2H_3BH_3$**

### IV.2.5 Densité de charge (Hirshfeld) de $N_2H_4BH_3$ , $KN_2H_3BH_3$ et $NaN_2H_3BH_3$

La description de la densité de charge est une propriété importante dans le solide, puisque elle fournit une bonne description des propriétés chimiques, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature ionique ou covalente de la liaison. Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons des hydrures considérés. Pour cette raison nous avons calculé les densités de charge des hydrures.

Il est bien connu que la densité de charge d'un atome d'isolé change lorsqu'il est injecté dans un système polyatomique, ce qui peut être utilisé pour étudier la liaison chimique entre les atomes dans les solides. Par conséquent, la méthode de Hirshfeld [10] a été utilisée pour évaluer le transfert de charge dans chaque atome des composés étudiés. Dans cette méthode, le système (molécule) est divisé en parties atomiques, qui contribuent à la distribution de densité de charge  $\rho(r)$ , proportionnellement aux charges (charges de Hirshfeld) de l'atome libre (A) densité de charge  $\omega_A(r)$ . La charge de Hirshfeld est donnée par l'équation suivante:

$$Q_{Hirshfeld} = \int \rho^{Hirshfeld}(r) dr \quad (IV-1)$$

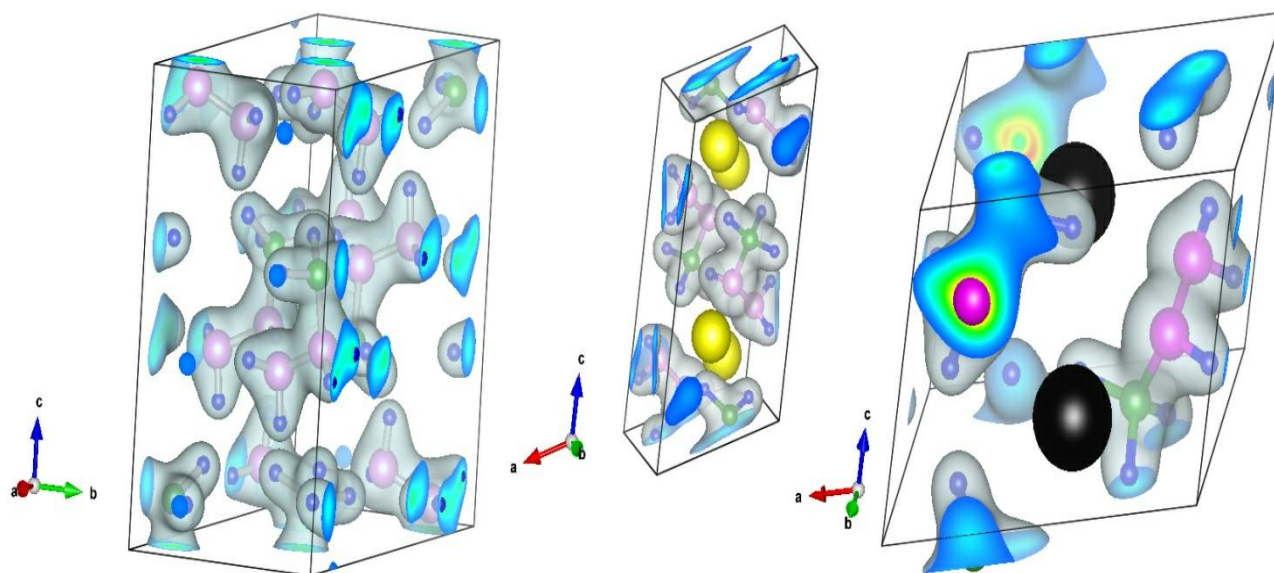
$$\text{Ou : } \rho^{Hirshfeld}(r) = \rho(r) \cdot \omega_A(r) \quad (IV-2)$$

$$\text{et } \omega_A(r) = \frac{\rho_A(r)}{\sum_{atom} \rho_{atom}(r)} \quad (IV-3)$$

Les charges de Hirshfeld de  $N_2H_4BH_3$ ,  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$ , sont données dans le tableau (IV-9), il faut mentionner qu'une valeur négative indique un gain d'un électron, alors qu'une valeur positive pour un électron manquant. On peut noter que les charges de H<sub>2</sub> liées aux atomes N et B dans  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$  sont abaissées par rapport à celles de  $N_2H_4BH_3$ , ce qui suggère que les liaisons N-H et B-H sont déstabilisées dans les composés  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$  (transfert de charge faible comparé à  $N_2H_4BH_3$ ). En outre, on observe que pour  $N_2H_4BH_3$ , le groupe de [BH<sub>3</sub>] a une charge négative alors que [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], a une charge positive, confirmant ainsi le caractère hydridique de [BH<sub>3</sub>] et le caractère protique de [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], comme indiqué précédemment dans la littérature [9]. Le caractère protique de [BH<sub>3</sub>] est moins prononcé pour  $NaN_2H_3BH_3$  (-0.2551) et  $KN_2H_3BH_3$  (-0.1894) par rapport à  $N_2H_4BH_3$  (-0.3305). Le métal alcalin (K et Na) perd plus de charge (0,1332 pour K et 0,2242 pour Na) ce qui est une indication du caractère ionique de l'interaction entre ces métaux alcalins et le reste du composé.

	$N_2H_4BH_3$	$NaN_2H_3BH_3$	$KN_2H_3BH_3$
B	-0.1145733	-0.07792498	-0.05746124
H1 (B-H)	-0.07261660	-0.06848784	-0.05261176
H2 (B-H)	-0.07414661	-0.05094798	-0.03939782
H3 (B-H)	-0.06917417	-0.05773165	-0.03996738
N	-0.01731306	-0.1422144	-0.1324159
N	-0.1106398	-0.1347633	-0.1210824
H4(N-H)	0.1077828	0.09499796	0.09216700
H5(N-H)	0.1263106	0.1115292	0.1098857
H6(N-H)	0.1116354	0.1013878	0.1077282
H7(N-H)	0.1127675	/	/
Na		0.2241896	/
K			0.1331893
BH3	-0.33051068	-0.25509245	-0.1894382
N2H3	0,21777594	0,03093726	0,0562826
N2H3+M (H,Na,K)	0.33054344	0.25512686	0.1894719

**Tableau IV-9-** Comparaison les densités de charges (Hirshfeld)  $N_2H_4BH_3$ ,  $KN_2H_3BH_3$  et  $NaN_2H_3BH_3$



**Figure IV.12:** La densité de charge de  $N_2H_4BH_3$  (à gauche),  $NaN_2H_3BH_3$  (au centre) et de  $KN_2H_3BH_3$  (à droite) et l'isosurface est au niveau de 0,05. Les atomes K, Na, N, B et H sont représentés respectivement par les sphères noire (grande), jaune (moyenne), rose (moyenne), verte (petite) et bleue (très petite).

### IV.2.6 Propriété thermodynamique

L'enthalpie ou l'énergie de formation  $\Delta H$  est particulièrement importante lorsqu'il s'agit de décrire des transformations à pression constante. C'est notamment le cas de la plupart des réactions chimiques qui se déroulent à pression atmosphérique. La variation d'enthalpie est alors égale à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le système, selon que la réaction est exothermique ou endothermique. Elle s'exprime en joules par mole (J/mol), Il est possible de déterminer l'enthalpie de réaction par une mesure expérimentale ou par un calcul.

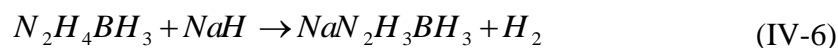
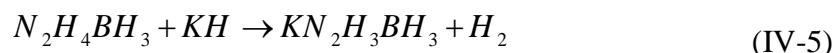
L'enthalpie est calculée selon la loi de Hess par l'équation suivante :

$$\Delta H_{\text{Reaction}}^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{products}) + \Delta H_f^0(\text{Réactions}) \quad (\text{IV-4})$$

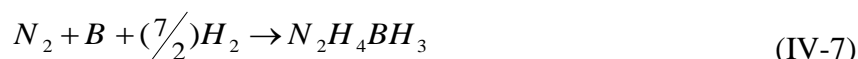
L'énergie de formation  $\Delta H$  a été calculée dans les réactions suivantes en évaluant la différence entre l'énergie totale des produits de réaction et l'énergie des réactifs.

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques de l'hydrazine borane et de son dérivé alcalin.

En premier lieu, on a étudié la déshydrogénation de  $N_2H_4BH_3$  qui produit  $MN_2H_3BH_3$  (M= Na, K) en calculant les enthalpies pour les deux réactions suivantes :



Puis, on a calculé l'enthalpie standard de formation pour les trois composés selon les réactions suivantes [11-12]



En effet l'enthalpie de formation standard  $\Delta H_f$  peut être définie comme étant l'énergie échangée lorsqu'une mole de substance est formée à partir des éléments de base dans leur état naturel (réactions IV-7, IV-8 et IV-9).

L'enthalpie standard de formation des éléments dans leur état naturel est prise comme référence donc nulle (celles de  $N_2$ , B, K, Na et  $H_2$ ).

Les enthalpies que nous avons calculées sont répertoriées dans le tableau Tableau IV-10 ci-dessous Selon les réactions (IV.5- IV.9):

Enthalpie de réaction	Ce travail	Résultats expérimentaux
$\Delta H1$ (kj/ mol)_(équation IV-5)	-67.56	-70.25 <sup>a</sup>
$\Delta H2$ (kj/ mol)_(équation IV-6)	-32.71	-27.76 <sup>a</sup>
$\Delta H3$ (kj/ mol)_(équation IV-7)	-50.52	-41.5 $\pm$ 4.1 <sup>b</sup>
$\Delta H4$ (kj/ mol)_(équation IV-8)	-44.74	/
$\Delta H5$ (kj/ mol)_(équation IV-9)	-42.95	/

**Tableau IV-10-**les énergies de formation calculés  $\Delta H_i$ ( $i = 1, 2, 3, 4, 5$ ) selon les équations  $i=IV.4, 5, 6, 7$  et  $8$  respectivement.

<sup>a</sup>Réf [10]

<sup>b</sup>Réf [13]

À titre informatif nous avons rapporté dans le tableau suivant (Tableau IV-11) les énergies totales calculé des composés et éléments intervenant dans les réactions ci-dessous :

Composé	Énergie totale en Ha (1Ha= 27.2 eV)
Na (bcc)	-0.432
K (bcc)	-0.486
N <sub>2</sub>	-19.914
H <sub>2</sub>	-1.166
B	-3.133
N	-9.646
H	-0.458
Na	-0.427
K	-0.469
NaH	-1.074
KH	-1.116
NaN <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BH <sub>3</sub>	-27.355
KN <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BH <sub>3</sub>	-27.408
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> BH <sub>3</sub>	-27.432

**Tableau IV-11-** Énergies totales obtenues à partir de l'optimisation dans les réactions ci-dessus

Il faut noter que dans notre calcul nous avons respecté les points suivants:

1- Les énergies totales de NaH, KH, Na, K et B ont été calculées pour les structures de l'état fondamental: NaH et KH dans le groupe d'espace Fm3m (225); Na et K dans le groupe d'espace Im<sub>3</sub>m (229); B dans le groupe d'espace R-3m (166); en effectuant une optimisation complète de la géométrie de chaque composé (paramètres de maille et positions d'équilibre des atomes).

2- Le point qui nous semble important pour expliquer la différence est notre approche du calcul de l'énergie totale de H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. L'ABINIT, comme plusieurs codes de calcul basés sur la DFT, est adapté au calcul de systèmes périodiques solides mais pas aux gaz. Toutefois nous l'avons

utilisé pour un gaz binaire en le supposant enfermé dans une « boîte » de grandes dimensions et en gardant la longueur de liaison entre les deux atomes de gaz égale à celle d'un gaz libre. Techniquement cela revient à placer une molécule de  $H_2(N_2)$  dans une grande maille élémentaire et augmenter la taille de la maille jusqu'à temps que l'énergie totale converge.

3- L'enthalpie de la réaction est calculée par la différence entre les énergies totales des réactifs et celle de produits. Si l'enthalpie est positive, la réaction est endothermique et si l'enthalpie est négative, elle est exothermique. Il est également à noter que les réactions (IV.5- IV.6) sont réversibles.

Nous remarquons que l'accord obtenu avec l'expérience nous semble acceptable si l'on considère que nous avons négligé l'énergie du mouvement de vibration des atomes du réseau [16] (énergie du point zéro). Cette contribution qui est négligeable pour les éléments plus lourds (Na et K) est par contre importante pour le moins lourd tel que l'hydrogène [16].

Les résultats confirment que  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$  sont moins stables que  $N_2H_4BH_3$  et donc  $H_2$  peut être libéré avec moins d'énergie en évitant la production du  $N_2H_4$ , Ce qui est considéré comme produit indésirable et toxique (IV.7- IV.9). Nous pouvons également suggérer que la réduction de l'énergie de bande interdite de  $MN_2H_3BH_3$  (M= Na, K) peut améliorer sa réaction chimique par rapport à  $N_2H_4BH_3$ .

À notre connaissance, il n'existe aucune étude expérimentale et théorique de l'enthalpie standard de formation de  $KN_2H_3BH_3$  et  $NaN_2H_3BH_3$ . Par conséquent, nous pensons que ces quantités sont calculées pour la première fois dans ce travail de recherche.

# Conclusion

Enfin dans cette partie on est arrivé à dire qu'à l'état fondamental, les paramètres de maille des trois composés  $N_2H_4BH_3$  et  $MN_2H_3BH_3$  ( $M = Na$  et  $K$ ) sont dans la gamme de données expérimentales disponibles et les calculs théoriques précédents. Puisque l'écart est inférieur à 0,75, 0,35 et 2,955% pour  $N_2H_4BH_3$ ,  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$ , respectivement.

Nous avons calculé les distances interatomiques pour les trois composés à l'état fondamental.

Les longueurs de liaison calculées entre les atomes pour les composés étudiés révèlent que l'interaction entre N et H est plus forte que celle entre B et H, alors qu'il existe une interaction faible entre N et M (Na ou K) dans  $MN_2H_3BH_3$ . Le DOS calculé indique que ces composés sont considérés comme isolants avec une bande interdite de 5,78, 4,35 et 4,36 eV pour  $N_2H_4BH_3$ ,  $NaN_2H_3BH_3$  et  $KN_2H_3BH_3$ , respectivement. Ceci suggère que la substitution d'un atome d'hydrogène de  $N_2H_4BH_3$  par un atome alcalin (Na ou K) pourrait réduire l'écart entre les bandes de conduction et de valence. Le DOS partiel, la méthode de Hirshfeld et la distribution de la densité de charge ont également été utilisés pour comprendre la nature de la liaison chimique. On constate que les liaisons chimiques dans chaque groupe ( $[N_2H_4]$  et  $[BH_3]$  pour  $N_2H_4BH_3$  ou  $[N_2H_3]$  et  $[BH_3]$  pour  $MN_2H_3BH_3$  ( $M = Na$  et  $K$ )) sont principalement de nature covalente. Alors qu'un caractère ionique entre M (Na et K) et le reste du groupe  $[N_2H_3BH_3]$  est suggéré pour  $MN_2H_3BH_3$  ( $M = Na$  et  $K$ ). Il est intéressant de noter que les liaisons N-H et B-H déstabilisent tous les hydrures  $MN_2H_3BH_3$  ( $M = Na$  et  $K$ ) avec un caractère moins protique de  $[BH_3]$  que celui de  $N_2H_4BH_3$ . Enfin, on observe que chaque groupe  $[BH_3]$  est lié de manière covalente à un type  $[N_2H_3]$  dans  $MN_2H_3BH_3$  ( $M = Na$  et  $K$ ), et  $N_2H_4BH_3$  (liaison covalente entre  $[BH_3]$  et  $[N_2H_4]$ ).

## Bibliographie du chapitre IV

- [1] M. Fuchs, M. Scheffler, “Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory”, *Comput. Phys. Commun.*,119,67-98, (1999).
- [2] Z. Qian, B. Pathak, R. Ahuja, “Energetic and structural analysis of  $N_2H_4BH_3$  inorganic solid and its modified material for hydrogen storage”, *Int. J. Hydrogen Energy*,38, 6718-6725,(2013).
- [3] Yong Shen Chua, Qijun Pei, Xiaohua Ju, Wei Zhou, Terrence J. Udovic, Guotao Wu, Zhitao Xiong, Ping Chen, Hui Wu: Alkali Metal Hydride Modification on Hydrazine Borane for Improved Dehydrogenation, *J. Phys. Chem. C* 118, 11244–11251,(2014).
- [4] W ,Wu. Zhou, F. E. Pinkerton, T. J. Udovic, T. Yildirim, J. J. Rush, “Metal hydrazinoborane  $LiN_2H_3BH_3$  and  $LiN_2H_3BH_3$ ”,7531-7535,(2012).
- [5] R ,Moury.; Moussa, G.; Demirci, U.B.; Hannauer, J.; Bernard, S.; Petit, E.; van der Lee, A.; Miele, P.Hydrazine borane: Synthesis, characterization, and application prospects in chemical hydrogen storage.*Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 1768–1777(2012).
- [6] S ,Mebs.; Grabowsky, S.; Förster, D.; Kickbusch, R.; Hartl, M.; Daemen, L.L.; Morgenroth, W.;Luger, P.; Paulus, B.; Lentz, D. Charge transfer via the dative N–B bond and dihydrogen contacts.Experimental and theoretical electron density studies of small Lewis acid-base adducts. *J. Phys.Chem. A*,114, 10185–10196(2010).
- [7] V.J, Goubeau.; Ricker, E. Borinhydrazin und seine pyrolyseprodukte. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 310, 123–142(1961).
- [8] Z,hao Qian , Biswarup Pathak, Rajeev Ahuja, Energetic and structural analysis of  $N_2H_4BH_3$  inorganic solid and its modified material for hydrogen storage.*j.hydrogen energy*38,6718-6725(2013).
- [9] F. L. Hirshfeld, Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor Chim Acta* 44:129–38(1977).
- [10] S ,Pylypko, Petit JF, Ould-Amara S, Hdhili N, Taihei A,Chiriac R, et al. Metal hydrideehydrazine borane: towards hydrazinidoboranes or composites as hydrogen carriers. *Int JHydrogen Energy* 40:14875e84(2015).
- [11]] Y , Bouhadda, Rabehi A, Boudouma Y, Fenineche N, Drablia S,Meradji H. Hydrogen solid storage: first-principles study of  $ZrNiH_3$ . *Int J Hydrogen Energy* 34:4997e5002(2009).

- [12] Y , Bouhadda, Boudouma Y, Fenineche N, Bentabet A. Abinitio calculations study of the electronic, optical and thermodynamic properties of NaMgH<sub>3</sub>, for hydrogen storage. *J Phys Chem Solids*, 71:1264e8(2010).
- [13] CC ,Addison. Inorganic chemistry of the main-group elements volume 1. The Chemical Society, London Burlington House;p. 79e80(1972).
- [14] R. Moury, J.F. Petit, U. B. Demirci, T. Ichikawa, P. Miele. *Int. J. Hydrogen Energy.*, 40, 7475-7482(2015).
- [15] K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, Y. Nakamori, S. Orimo, *Phys Rev B* 69 245120((2004).

## Conclusion générale

# Conclusion générale

Le but de ce travail était de présenter une étude théorique basée sur la théorie de la densité fonctionnelle de différentes classes d'hydrures pour une application possible dans le domaine du stockage de l'hydrogène.

Il existe deux principaux facteurs de développement de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie, la dépendance au pétrole et à l'environnement. Le pétrole est un combustible fossile, de sorte que les réserves sont limitées. En outre, ces réserves sont concentrées sur une petite partie de la surface de la planète, ce qui augmente les tensions géopolitiques. Du côté de l'environnement, l'hydrogène se présente comme un candidat intéressant, car sa combustion ne génère que de l'eau.

Dans le chapitre 1 et 2, nous avons vu qu'il existe différentes façons de produire de l'hydrogène, dont certaines proviennent des énergies renouvelables. Ainsi, l'hydrogène peut devenir une source d'énergie propre depuis sa création jusqu'à sa combustion.

Pour passer à une «économie de l'hydrogène», de nombreux problèmes doivent être résolus, notamment le problème du stockage. Différents modes de stockage sont développés en utilisant des méthodes gazeuses, liquides (froides) et solides pour une utilisation simple ou hybride.

Alors que la voie liquide a des problèmes avec la technologie cryogénique (le réchauffement inévitable du réservoir qui conduit à l'évaporation de l'hydrogène), la voie de gaz est techniquement la plus avancée. Ce mode de stockage permet de commencer l'utilisation globale de l'hydrogène. Cependant, la faible densité de stockage dans 350 bars (actuellement utilisées) pousse la recherche vers des pressions plus élevées (700 bars). Des problèmes de sécurité surviennent en cas de fuite. Pour éviter les fuites, une idée est d'insérer une couche de composé entre les métaux capables d'absorber l'hydrogène des fuites.

Le stockage de l'hydrogène sous une forme solide, c'est aussi une piste de recherche prometteuse. Les méthodes de stockage de l'hydrogène sous forme solide sont des techniques mettant en jeu des mécanismes d'absorption ou d'adsorption de l'hydrogène par un matériau.

Les travaux s'orientent désormais vers la recherche de nouveaux hydrures métalliques dont la plus faible stabilité thermodynamique permettrait de résorber l'hydrogène au voisinage de la température ambiante, en vue d'applications mobiles.

## Conclusion générale

Une attention particulière a été accordée aux matériaux à base de bore et à l'azote. Il a été montré que l'ammoniorborane et l'hydrazine borane sont des composés intéressants en raison de leur capacité importante à la gravité de l'hydrogène, avec 19,5% et 15,3% de masse respectivement. en masse respectivement.

Cependant, la déshydrogénation de ces boranes produit des gaz toxiques et indésirables ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) dans le sens où ils polluent l'hydrogène généré, Ils ont ensuite été exploités de manière à synthétiser de nouveaux composés, et plus précisément, les cations hydrogène protéique sont remplacés par des cations alcalins ou alcalins.

Les amidoboranes  $\text{MNH}_2\text{BH}_3$  et hydrazinidoboranes  $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  ainsi formés présentent des propriétés de déshydrogénation supérieures, avec un hydrogène plus pur et des températures de début de réaction de déshydrogénation inférieures à  $100^\circ\text{C}$ .

Nous avons commencé notre étude par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) les propriétés structurale et électronique des hydrures à base de Bore et l'azote de l'hydrazine borane ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ , HB) et la restitution totale et partielle d'hydrogène dans ces systèmes. Les hydrures étudiés sont ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ,  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ,  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ).

Dans ce travail dans le chapitre IV, la structure cristalline et les propriétés électroniques des hydrures quaternaires  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  et  $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}$  et  $\text{K}$ ) sont étudiées en profondeur pour mieux comprendre les caractéristiques des liaisons chimiques et donc leur stabilité.

Nous avons trouvé à l'état fondamental que les paramètres de maille des composés  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ,  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  et  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  sont dans la gamme de données expérimentales disponibles et les calculs théoriques précédents, puisque l'écart est inférieur à 0,75, 0,35 et 2,955% pour  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ,  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  et  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ , respectivement. Les longueurs de liaison calculées entre les atomes pour les composés étudiés révèlent que l'interaction N-H ( $1.017$ - $1.042 \text{ \AA}$ ) est plus courte que la longueur de la liaison B-H ( $1.211$ - $1.251 \text{ \AA}$ ) pour tous les composés, ce qui indique que l'interaction entre N et H est plus forte que celle entre B et H (ceci peut expliquer aussi pourquoi il est avantageux que les atomes de K et de Na se substituent à l'atome d'hydrogène lié à N et non lié à B dans  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ).

On observe que les longueurs de liaison entre B et les trois atomes de H dans le groupe  $[\text{BH}_3]$  pour tous les composés sont presque égales à une très légère élongation pour  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  et  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ . De plus, pour les longueurs de liaisons N-H et N-N, aucun changement significatif dans les longueurs de liaison ne peut être observé, tandis que la

## Conclusion générale

longueur de liaison B-N est plus courte pour  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  et  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  comparée à  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ .

Les longueurs N-K et N-Na (respectivement  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  et  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ ) sont plus longues que la longueur N-H (atome d'hydrogène supposé être substitué dans  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ), ce qui peut indiquer une interaction faible entre N et K / Na. De plus, l'interaction entre K et N dans  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  est plus faible que celle entre Na et N dans  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  (la longueur de liaison N-K est plus longue que la longueur de liaison N-Na). Alors qu'il existe une faible interaction entre N et M (Na ou K) dans  $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ .

Nous avons trouvé par l'analyse DOS calculé que ces composés sont considérés comme un isolant avec une large bande interdite de 5,78, 4,35 et 4,36 eV pour  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ,  $\text{NaN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  et  $\text{KN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$ , respectivement.

Selon les observations, nous avons noté que la substitution d'un atome d'hydrogène de  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  par un atome alcalin (Na ou K) pourrait réduire l'écart entre les bandes de conduction et de valence. Il possède également un faible caractère de liaison covalente du moment qu'il existe une hybridation entre les orbitales dans les bandes de conduction et de valence.

Nous avons ensuite étudié le DOS partiel, méthode de Hirshfeld et la distribution de la densité de charge ont également été utilisés pour comprendre la nature de la liaison chimique. On trouve que la liaison chimique dans chaque groupe ( $[\text{N}_2\text{H}_4]$  et  $[\text{BH}_3]$  pour  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  ou  $[\text{N}_2\text{H}_3]$  et  $[\text{BH}_3]$  pour  $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  (M = Na et K)) est principalement de nature covalente. Pendant ce temps, un caractère ionique entre M (Na et K) et le reste du groupe  $[\text{N}_2\text{H}_3\text{BH}_3]$  est suggéré pour  $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  (M = Na et K). Il est intéressant de noter que les liaisons N-H et B-H déstabilisent tous les hydrures  $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  (M = Na et K) avec un caractère moins protique de  $[\text{BH}_3]$  que celui de  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ . Enfin, on observe que chaque groupe  $[\text{BH}_3]$  est lié de manière covalente à un autre  $[\text{N}_2\text{H}_3]$  pour  $\text{MN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  (M = Na et K), de même que  $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  (liaison covalente entre  $[\text{BH}_3]$  et  $[\text{N}_2\text{H}_4]$ ).