

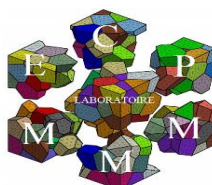
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique
Département de Physique



Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico
Mécanique et Métallurgique des Matériaux



THESE

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Physique
Filière : Physique
Spécialité : Physique des matériaux

Présenté par

MISSOUM Khadidja

Etude de comportement mécanique et thermodynamique des composés intermétalliques de type A_xB_y

Soutenue le/06/2025 devant le jury composé de :

Pr. HASSINI NourEddine	Président	Univ- Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Dr. ABBASSA Hamza	Examineur	Univ- Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Pr. FERHAT Mohamed	Examineur	Université USTO Oran
Pr. MESKINE Said	Encadreur	Univ- Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Dr. MEHTOUGUI Nabila	Co-encadreur	Univ- Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

Abstract

Hydrogen is considered a clean and renewable energy carrier, capable of playing a key role in the energy transition. Its solid-state storage, particularly in intermetallic compounds, is a promising solution to overcome the challenges associated with its low density and the risks related to gaseous and liquid storage. Intermetallic compounds have the ability to absorb and **release** hydrogen reversibly, offering a safer and more efficient alternative. Their mechanical stability and adjustable properties make them ideal candidates for applications in the energy and transportation fields. This thesis focuses on the search for new binary intermetallic materials to meet the growing demand for efficient hydrogen storage solutions. To identify high-potential compounds, an thorough study of the structural, elastic, dynamic, mechanical, and thermodynamic properties was conducted on the binary intermetallic materials CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃, and LiPd₅. This analysis is based on density functional theory (DFT) using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, as implemented in the WIEN2k simulation package. Structural results, as well as formation energy, phonon stability, and elastic constant calculations, indicate that these materials are chemically and mechanically stable, suggesting that they can be synthesized and stabilized experimentally. Furthermore, the data show that CaIn exhibits optimal stability in an orthorhombic structure (Pmma), CaIn₂ in a cubic structure (F43m), Ti₂Ga in a centered tetragonal structure (I4/mcm), MgZr₃ in a primitive cubic structure (Pm3m), and LiPd₅ in a hexagonal structure (P6/mmm). The mechanical properties reveal varied behaviors among these compounds: Ti₂Ga and MgZr₃ are notable for their ductility, while CaIn, CaIn₂, and LiPd₅ exhibit brittleness, as confirmed by their Pugh ratio (B/G). The thermodynamic properties of these materials were predicted using the quasi-harmonic Debye model, allowing the evaluation of the influence of temperature and pressure on macroscopic parameters such as heat capacity (C_V), thermal expansion coefficient (α), and Debye temperature (θ_D). Additionally, the study of CaInH_x hydrides ($x = 1, 3, 6, \text{ and } 8$) highlights their potential for solid hydrogen storage, with CaInH₈ standing out with a gravimetric capacity of 4.948%, making this compound a promising candidate for industrial applications. These hydrides, stable at low temperature and pressure, possess good mechanical properties and metallic electronic behavior, which could facilitate hydrogen kinetics, making them suitable for energy systems such as fuel cells. Overall, this study provides a solid foundation for the future development of innovative materials optimized to hydrogen storage and other advanced energy applications.

Résumé

L'hydrogène est considéré comme un vecteur d'énergie propre et renouvelable, capable de jouer un rôle clé dans la transition énergétique. Son stockage sous forme solide, notamment dans les composés intermétalliques, est une solution prometteuse pour surmonter les défis liés à sa faible densité et aux risques associés au stockage gazeux et liquide. Les composés intermétalliques ont la capacité d'absorber et de libérer de l'hydrogène de manière réversible, offrant ainsi une alternative plus sûre et efficace. Leur stabilité mécanique et leurs propriétés ajustables en font des candidats idéaux pour des applications dans les secteurs de l'énergie et du transport. Cette thèse se concentre sur la recherche de nouveaux matériaux intermétalliques binaires en vue de répondre aux besoins croissants en solutions de stockage d'hydrogène efficaces. Pour identifier des composés à fort potentiel, une étude approfondie des propriétés structurales, élastiques, dynamiques, mécaniques et thermodynamiques a été menée sur les matériaux intermétalliques binaires CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅. Cette analyse repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), telle qu'implémentée dans le code WIEN2k. Les résultats structuraux, ainsi que les calculs d'énergie de formation, de stabilité des phonons et des constantes élastiques, indiquent que ces matériaux sont chimiquement et mécaniquement stables, suggérant qu'ils peuvent être synthétisés et stabilisés expérimentalement. De plus, les données montrent que CaIn présente une stabilité optimale dans une structure orthorhombique (Pmma), CaIn₂ dans une structure cubique (F43m), Ti₂Ga dans une structure tétragonale centrée (I4/mcm), MgZr₃ dans une structure cubique primitive (Pm3m), et LiPd₅ dans une structure hexagonale (P6/mmm). Les propriétés mécaniques révèlent des comportements variés parmi ces composés : Ti₂Ga et MgZr₃ se distinguent par leur ductilité, tandis que CaIn, CaIn₂ et LiPd₅ tendent à la fragilité, confirmée par le rapport de Pugh (B/G). Les propriétés thermodynamiques de ces matériaux ont été prédites à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye, permettant d'évaluer l'influence de la température et de la pression sur des paramètres macroscopiques tels que la capacité thermique (C_V), le coefficient de dilatation thermique (α) et la température de Debye (θ_D). Par ailleurs, l'étude des hydrures CaInH_x ($x = 1, 3, 6$ et 8) met en évidence leur potentiel pour le stockage d'hydrogène solide, avec CaInH₈ se distinguant par une capacité gravimétrique de 4,948 %, faisant de ce composé un candidat prometteur pour des applications industrielles. Ces hydrures, stables à basse température et pression, possèdent de bonnes propriétés mécaniques et un comportement électronique métallique, ce qui pourrait faciliter la cinétique de l'hydrogène, les rendant adaptés aux systèmes énergétiques tels que les piles à combustible. Dans l'ensemble, cette étude apporte des bases solides pour le développement futur de matériaux innovants dédiés au stockage de l'hydrogène et à d'autres applications énergétiques avancées.

الملخص

يُعتبر الهيدروجين ناقلاً للطاقة النظيفة والمتجددة ، وقادراً على لعب دور رئيسي في انتقال الطاقة. إن تخزينه في الحالة الصلبة، وخاصة في المركبات البينية المعدنية، يمثل حلاً واعداً للتغلب على التحديات المتعلقة بكثافته المنخفضة والمخاطر المرتبطة بالتخزين الغازي والسائل. تتميز المركبات البينية المعدنية بقدرتها على امتصاص وإطلاق الهيدروجين بشكل عكسي، مما يوفر بديلاً أكثر أماناً وفعالية. إن استقرارها الميكانيكي وخصائصها القابلة للتعديل يجعلها مرشحة مثالية للتطبيقات في مجالات الطاقة والنقل. تركز هذه الأطروحة على البحث عن مواد جديدة من المركبات البينية المعدنية الثنائية بهدف تلبية الاحتياجات المتزايدة لحلول تخزين الهيدروجين الفعالة. ولتحديد المركبات ذات الإمكانيات العالية، تم إجراء دراسة متعمقة للخصائص الهيكلية والمرنة والديناميكية والميكانيكية والديناميكية الحرارية على المواد البينية المعدنية الثنائية CaIn و Ti_2Ga و MgZr_3 و LiPd_5 . تستند هذه التحليلات إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام طريقة الموجات المستوية الخطية المتزايدة مع الكمون الكلي (FP-LAPW)، المزودة في برنامج المحاكاة WIEN2k. تشير النتائج الهيكلية، بالإضافة إلى حسابات طاقة التشكيل واستقرار الفونونات والثوابت المرنة، إلى أن هذه المواد مستقرة كيميائياً وميكانيكياً، مما يشير إلى أنها يمكن تصنيعها واستقرارها تجريبياً. بالإضافة إلى ذلك، تظهر البيانات أن CaIn يتمتع باستقرار مثالي في هيكل معيني قائم (Pmma) ، و CaIn_2 في هيكل مكعب (F43m) ، و Ti_2Ga في هيكل رباعي مركزي (I4/mcm) ، و MgZr_3 في هيكل مكعب (Pm3m) ، و LiPd_5 في هيكل سداسي (P6/mmm). تكشف الخصائص الميكانيكية عن سلوكيات متنوعة بين هذه المركبات: يتميز Ti_2Ga و MgZr_3 بمرونتهما، بينما يميل CaIn و CaIn_2 و LiPd_5 إلى الهشاشة، كما أكدها نسبة Pugh (B/G). تم التنبؤ بالخصائص الديناميكية الحرارية لهذه المواد باستخدام نموذج Debye الشبه التوافقي، مما أتاح تقييم تأثير درجة الحرارة والضغط على المعايير الماكروسكوبية مثل السعة الحرارية (C_V) ومعامل التمدد الحراري (α) ودرجة حرارة ديبياي (θ_D). بالإضافة إلى ذلك، تسلط دراسة هيدريدات CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$) الضوء على إمكانياتها لتخزين الهيدروجين الصلب، حيث يتميز CaInH_8 بسعة جاذبية تصل إلى 4.948 % ، مما يجعل هذا المركب مرشحاً واعداً للتطبيقات الصناعية. تتميز هذه الهيدريدات بالاستقرار عند درجات حرارة وضغط منخفضين، ولها خصائص ميكانيكية جيدة وسلوك إلكتروني معدني، مما قد يسهل من حركية الهيدروجين، مما يجعلها مناسبة لأنظمة الطاقة مثل خلايا الوقود. بشكل عام، توفر هذه الدراسة أساساً قوياً لتطوير مواد مبتكرة مخصصة لتخزين الهيدروجين وتطبيقات طاقة متقدمة أخرى.

Remerciement

Avant tout, Merci à Allah pour tout, en toute situation. Je Lui suis profondément reconnaissant de m'avoir donné la volonté, la patience et la santé nécessaires tout au long de mon parcours académique, ce qui m'a permis de mener à bien ce travail modeste.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères remerciements à l'ensemble du laboratoire d'Élaboration et de Caractérisation Physico-Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M) de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, en Algérie. Ce lieu, que j'ai fréquenté durant quatre ans, est devenu pour moi une source d'apprentissage et d'échanges scientifiques.

Je souhaite particulièrement remercier le directeur de ce laboratoire, le Pr. Abdelkader BOUKORTT, pour m'avoir accueilli et intégré au sein de son équipe de recherche.

Je suis profondément reconnaissant envers mon directeur de thèse, le Pr. Saïd MESKINE, pour m'avoir guidé avec gentillesse tout au long de cette étude. Sa patience, sa disponibilité, et sa capacité à transmettre ses connaissances, tant sur le plan scientifique que personnel, ont été d'une grande aide. Il m'a non seulement encadré avec sérieux, mais m'a aussi laissé l'autonomie nécessaire pour évoluer en tant que chercheuse.

Je remercie également chaleureusement Mme Nabila MEHTOUGUI, ma co-encadrante, pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude aux membres de mon jury pour leur engagement à évaluer cette thèse. Je remercie tout particulièrement le Pr. NourEddine HASSINI pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance. Mes remerciements vont également aux examinateurs, le Pr. Mohamed FERHAT et le Dr. Hamza ABBASSA, pour leur disponibilité, leurs remarques constructives et leurs questions pertinentes, qui ont élargi mes perspectives de recherche.

Je n'oublie pas de remercier chaleureusement l'ensemble des doctorants du laboratoire ECP3M. Les moments passés avec vous ont été non seulement agréables, mais aussi enrichissants sur le plan scientifique et personnel.

Mes pensées se tournent également vers mes collègues Ahlam, Abdesamed, Zineb, Mokhtaria, Mohammed et Zakarya, qui m'ont soutenu de près ou de loin dans la réalisation de ces travaux. Vos idées, suggestions et collaborations ont joué un rôle essentiel dans la concrétisation de cette thèse. Une mention spéciale à Samir : tes encouragements et ton aide précieuse, notamment sur la partie des hydrures, ont été d'une grande importance.

Un grand merci à mes amies proches, Fatima et Amina, qui m'ont permis de me détendre et de relâcher la pression pendant cette thèse. Ces moments étaient essentiels et m'ont aidé à avancer avec tranquillité.

Je tiens à exprimer toute ma profonde gratitude à mes parents, à ma tante et seconde mère Chérifa, ainsi qu'à mon tonton Moktar. Votre amour inconditionnel, votre soutien constant et votre confiance en moi tout au long de ce parcours m'ont été essentiels. Vos encouragements, vos sacrifices et votre présence ont toujours été une source de motivation pour moi. Grâce à vous, j'ai appris la valeur de l'effort, de la détermination et de la patience, et c'est en grande partie grâce à cela que j'ai pu atteindre cet objectif.

Je remercie de tout cœur mes deux frères, ma grande sœur, ainsi que ma tante Hanane et son époux Hamid, sans oublier leurs enfants, Nihed, Bouzid et Halima, pour leur soutien et leur présence précieuse.

Je remercie également toutes les personnes non citées qui m'ont soutenu, encouragé et manifesté de l'intérêt pour mon parcours et mon travail de thèse.

Et une fois de plus, Merci à Allah, avant et après tout, pour m'avoir guidé et soutenu dans
chaque étape de ma vie.

Khadidja MISSOUM

Table des matières

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Partie 1 Concepts théoriques

Chapitre 1 : L'hydrogène, vecteur d'énergie	7
--	----------

1.1 Introduction.....	7
1.2 Le contexte énergétique.....	8
1.2.1 L'hydrogène : vecteur d'énergie.....	8
1.2.2 La production d'hydrogène.....	9
1.2.3 Le transport d'hydrogène.....	11
1.3 Les principales formes de stockage.....	12
1.3.1 Stockage gazeux.....	13
1.3.2 Stockage liquide.....	15
1.3.3 Stockage solide.....	16
1.4 Conclusion.....	18

Chapitre 2 : Les composés intermétalliques utilisés pour le stockage de l'hydrogène	20
--	-----------

2.1 Introduction.....	20
2.2 Hydrures.....	20
2.2.1 Les hydrures métalliques.....	21
2.3 Les composés intermétalliques.....	23
2.4 Les différents types de matériaux pour le stockage d'hydrogène.....	23
2.4.1 Les composés de type AB.....	24
2.4.2 Les composés de type AB ₂	25
2.4.3 Les composés de type A ₂ B.....	26
2.4.4 Les composés de type AB ₃	28
2.4.5 Les composés de type AB ₅	29
2.5 Conclusion.....	30

Partie 2 Résultats de la simulation et la discussion

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ 33

3.1	Introduction.....	33
3.2	Le choix de matériaux.....	34
3.3	Méthodes de calcul.....	35
3.4	Propriétés structurales.....	36
3.4.1	Paramètres structuraux de l'état fondamental.....	37
3.4.2	Energie de formation et cohésion.....	43
3.5	Propriétés élastiques et la stabilité mécanique.....	48
3.6	Propriétés dynamiques.....	50
3.7	Conclusion.....	54

Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ 56

4.1	Introduction.....	56
4.2	Méthodes de calcul.....	57
4.3	Propriétés mécaniques.....	57
4.4	Propriétés thermodynamiques.....	62
4.4.1	Modèle de Debye et les Vibrations Cristallines.....	63
4.4.2	Loi de Dulong et Petit.....	63
4.4.3	Cadre théorique du Modèle Quasi Harmonique de Debye.....	64
4.4.4	Effet de la température et de la pression.....	67
4.4.4.1	La variation du Volume (V).....	67
4.4.4.2	Module de compressibilité (B).....	69
4.4.4.3	Le coefficient de dilatation thermique (α).....	71
4.4.4.4	La capacité calorifique (C_V).....	73
4.4.4.5	La température de Debye (θ_D).....	75
4.4.4.6	L'entropie (S).....	77

4.5 Conclusion.....	79
---------------------	----

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6$ et 8) **80**

5.1 Introduction.....	80
-----------------------	----

5.2 Méthodes de calcul.....	81
-----------------------------	----

5.3 Propriétés structurales.....	82
----------------------------------	----

5.4 Propriétés de stockage de l'hydrogène.....	85
--	----

5.4.1 Capacités de stockage gravimétrique de l'hydrogène et la température de désorption.....	85
---	----

5.4.2 Energie de formation.....	87
---------------------------------	----

5.4.3 Energie de cohésion.....	88
--------------------------------	----

5.5 Propriétés mécaniques.....	89
--------------------------------	----

5.6 Propriétés dynamiques.....	91
--------------------------------	----

5.7 Propriétés électroniques.....	93
-----------------------------------	----

5.7.1 La structure de bande.....	93
----------------------------------	----

5.7.2 La densité d'état électronique.....	94
---	----

5.8 Propriétés thermodynamiques.....	96
--------------------------------------	----

5.9 Conclusion.....	104
---------------------	-----

Conclusion générale.....	106
---------------------------------	------------

Références bibliographiques.....	110
---	------------

Liste des figures

Figure 1.1. Densité d'énergie par unité de masse pour divers vecteurs énergétiques.....	9
Figure 1.2. Les diverses méthodes de production de l'hydrogène.....	11
Figure 1.3. Capacités volumétrique et gravimétrique des matériaux candidats au stockage de l'hydrogène.....	13
Figure 1.4. Un réservoir d'hydrogène comprimé, capable de supporter une pression de 700 bars, développé dans le cadre du projet Toyota Fuel Cell Sedan.....	14
Figure 1.5. (a) Station de stockage d'hydrogène pour véhicules et (b) réservoir cryogénique d'hydrogène.....	16
Figure 1.6. Volume de 4 kg d'H ₂ compacté selon diverses méthodes, comparé à la taille réelle d'une voiture. (Image de la voiture gracieusement fournie par les informations presse De Toyota, 33e Salon de l'Automobile de Tokyo, 1999).....	17
Figure 1.7. Réaction de l'hydrogène avec le métal : l'hydrogène se dissocie à la surface, diffuse à travers le métal, et forme un hydrure métallique.....	18
Figure 2.1. Tableau périodique avec la division des éléments de type A (représentés en nuances de vert) et de type B (représentés en nuances de gris) en fonction de l'enthalpie selon la formation des hydrures métalliques binaires.....	22
Figure 2.2. Les structures cristallines de type (a) CsCl et (b) CrB.....	25
Figure 2.3. Les structures cristallines de type (a) cubique C15, (b) hexagonale C14 et (c) hexagonale C36.....	26
Figure 2.4. Les structures cristallines de type (a) cubique C15 (Ti ₂ Ni), (b) hexagonale (P6222) et (c) tétragonale (P4/mmm).....	27
Figure 2.5. Les structures cristallines de type (a) CsCl et (b) hexagonale C14.....	29

Figure 2.6. La structure cristalline de type hexagonale CaCu_5 ($P6/mmm$).....30

Figure 3.1. L'énergie totale des composés binaires intermétalliques **(a)** CaIn , **(b)** CaIn_2 , **(c)** Ti_2Ga , **(d)** MgZr_3 et **(e)** LiPd_5 est étudiée en fonction du volume de la maille élémentaire dans différentes structures cristallines. Pour chaque composé, l'échelle d'énergie est ajustée en référence à la valeur minimale E_0 de la phase orthorhombique ($Pmma$) pour le CaIn , hexagonale ($P6_3/mmc$) pour le CaIn_2 et le Ti_2Ga , cubique ($Pm3m$) pour le MgZr_3 , et trigonale ($R32$) pour le LiPd_539

Figure 3.2. Mailles cristallines des trois structures les plus stables sur le plan énergétique des intermétalliques : **(a)** CaIn ($Pm3m$, $P4/mmm$, $Pmma$) ; **(b)** CaIn_2 ($F43m$, $P6_3/mmc$, $Immm$) et **(c)** Ti_2Ga ($I4/mcm$, $P6_3/mmc$, $Fmmm$), respectivement.....41

Figure 3.3. Mailles cristallines des trois structures les plus stables sur le plan énergétique des intermétalliques : **(a)** MgZr_3 ($Pm3m$, $I4/mmm$, $P6_3/mmc$) et **(b)** LiPd_5 ($R32$, $F43m$, $P6/mmm$), respectivement.....42

Figure 3.4. La représentation schématique des énergies de formation des composés binaires intermétalliques **(a)** CaIn , **(b)** CaIn_2 , **(c)** Ti_2Ga , **(d)** MgZr_3 et **(e)** LiPd_5 dans six structures cristallines différentes.....46

Figure 3.5. La représentation schématique des énergies de cohésion des composés binaires intermétalliques **(a)** CaIn , **(b)** CaIn_2 , **(c)** Ti_2Ga , **(d)** MgZr_3 et **(e)** LiPd_5 dans six structures cristallines différentes.....47

Figure 3.6. Les courbes de dispersion des phonons, ainsi que les densités d'états totales et partielles pour les composés **(a)** CaIn , **(b)** CaIn_2 et **(c)** Ti_2Ga dans leurs structures cristallographiques énergétiquement les plus stables.....53

Figure 3.7. Les courbes de dispersion des phonons, ainsi que les densités d'états totales et partielles pour les composés **(a)** MgZr_3 et **(b)** LiPd_5 dans leurs structures cristallographiques énergétiquement les plus stables.....54

Figure 4.1. Variation du volume (V) en fonction de la température sous différentes pressions pour les intermétalliques dans leurs structures cristallographiques stables : **(a)** CaIn ($Pmma$), **(b)** CaIn_2 ($F43m$), **(c)** Ti_2Ga ($I4/mcm$), **(d)** MgZr_3 ($Pm3m$) et **(e)** LiPd_5 ($P6/mmm$).....68

Figure 4.2. Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la température sous différentes pressions pour les intermétalliques dans leurs structures cristallographiques stables : **(a)** CaIn (Pmma), **(b)** CaIn₂ (F43m), **(c)** Ti₂Ga (I4/mcm), **(d)** MgZr₃ (Pm3m) et **(e)** LiPd₅ (P6/mmm).....70

Figure 4.3. Variation du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température à différentes pressions pour les intermétalliques dans leurs structures cristallographiques stables : **(a)** CaIn (Pmma), **(b)** CaIn₂ (F43m), **(c)** Ti₂Ga (I4/mcm), **(d)** MgZr₃ (Pm3m) et **(e)** LiPd₅ (P6/mmm).....72

Figure 4.4. Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à différentes pressions pour les intermétalliques dans leurs structures cristallographiques stables : **(a)** CaIn (Pmma), **(b)** CaIn₂ (F43m), **(c)** Ti₂Ga (I4/mcm), **(d)** MgZr₃ (Pm3m) et **(e)** LiPd₅ (P6/mmm).....74

Figure 4.5. Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à différentes pressions pour les intermétalliques dans leurs structures cristallographiques stables : **(a)** CaIn (Pmma), **(b)** CaIn₂ (F43m), **(c)** Ti₂Ga (I4/mcm), **(d)** MgZr₃ (Pm3m) et **(e)** LiPd₅ (P6/mmm).....76

Figure 4.6. Variation de l'entropie (S) en fonction de la température à différentes pressions pour les intermétalliques dans leurs structures cristallographiques stables : **(a)** CaIn (Pmma), **(b)** CaIn₂ (F43m), **(c)** Ti₂Ga (I4/mcm), **(d)** MgZr₃ (Pm3m) et **(e)** LiPd₅ (P6/mmm).....78

Figure 5.1. Les structures cristallines représentatives de **(a)** CaInH, **(b)** CaInH₃, **(c)** CaInH₆ et **(d)** CaInH₈, respectivement.....83

Figure 5.2. L'énergie totale des hydrures **(a)** CaInH, **(b)** CaInH₃, **(c)** CaInH₆ et **(d)** CaInH₈ est étudiée en fonction du volume de la maille élémentaire. Dans chaque cas, l'échelle d'énergie est ajustée en référence à la valeur minimale E_0 (indiquée par une flèche).....84

Figure 5.3. La représentation schématique des énergies de formation des hydrures métalliques : CaInH, CaInH₃, CaInH₆ et CaInH₈.....88

Figure 5.4. La représentation schématique des énergies de cohésion des hydrures métalliques : CaInH, CaInH₃, CaInH₆ et CaInH₈.....89

Figure 5.5. Les courbes de dispersion des phonons, ainsi que les densités d'états totales et partielles pour les hydrures métalliques (a) CaInH, (b) CaInH ₃ , (c) CaInH ₆ et (d) CaInH ₈	92
Figure 5.6. Structures de bande électronique des hydrures métalliques (a) CaInH, (b) CaInH ₃ , (c) CaInH ₆ et (d) CaInH ₈	94
Figure 5.7. Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des hydrures métalliques (a) CaInH, (b) CaInH ₃ , (c) CaInH ₆ et (d) CaInH ₈	96
Figure 5.8. Variation du volume (V) en fonction de la température sous cinq différentes pressions pour les hydrures métalliques (a) CaInH, (b) CaInH ₃ , (c) CaInH ₆ et (d) CaInH ₈	98
Figure 5.9. Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la température sous cinq différentes pressions pour les hydrures métalliques (a) CaInH, (b) CaInH ₃ , (c) CaInH ₆ et (d) CaInH ₈	99
Figure 5.10. Variation du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température à cinq différentes pressions pour les hydrures métalliques (a) CaInH, (b) CaInH ₃ , (c) CaInH ₆ et (d) CaInH ₈	100
Figure 5.11. Variation de la capacité calorifique volumique C_V en fonction de la température à cinq différentes pressions pour les hydrures métalliques (a) CaInH, (b) CaInH ₃ , (c) CaInH ₆ et (d) CaInH ₈	101
Figure 5.12. Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à cinq différentes pressions pour les hydrures métalliques (a) CaInH, (b) CaInH ₃ , (c) CaInH ₆ et (d) CaInH ₈	103
Figure 5.13. Variation de l'entropie (S) en fonction de la température à cinq différentes pressions pour les hydrures métalliques (a) CaInH, (b) CaInH ₃ , (c) CaInH ₆ et (d) CaInH ₈	104

Liste des tableaux

Tableau 2.1. Quelques exemples de composés intermétalliques et leurs types.....24

Tableau 3.1. Les rayons des sphères Muffin-tin (RMT) en unités atomiques (u.a) pour chaque élément.....36

Tableau 3.2. Paramètres structuraux tels que les paramètres du réseau (a_0, b_0, c_0), le volume d'équilibre (V_0), le module de compressibilité (B), sa dérivée par rapport à la pression (B'), et la différence d'énergie totale ($E - E_0$) dans le cadre de l'approximation GGA-PBE pour les composés CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ respectivement dans six structures cristallographiques distinctes.....43

Tableau 3.3. Les constantes élastiques C_{ij} calculées en (GPa) à pression et température nulles des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ dans les trois structures cristallographiques les plus stables énergétiquement.....50

Tableau 4.1. Les propriétés mécaniques calculées des composés binaires : CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ telles que le module de compressibilité (B) en GPa, le module de cisaillement (G) en GPa, le module de Young (E) en GPa, le coefficient de Poisson (ν), l'indice d'anisotropie (A), le rapport de Pugh (B/G) et la température de fusion (T_m) en K.....62

Tableau 5.1 Paramètres structuraux tels que le paramètres de réseau (a_0), le volume d'équilibre (V_0), le module de compressibilité (B), sa dérivée par rapport à la pression (B'), et l'énergie minimale (E_0) dans le cadre de l'approximation GGA-PBE pour les composés CaInH, CaInH₃, CaInH₆ et CaInH₈, respectivement.....85

Tableau 5.2 les valeurs calculées des capacités de stockage gravimétrique de l'hydrogène C_{wt} en (%) et des températures de désorption T_d en (K) des hydrures métalliques CaInH_x (où $x = 1, 3, 6, 8$).....87

Tableau 5.3. Les constantes élastiques C_{ij} calculées, les modules élastiques (B), (E) et (G), le rapport de Pugh (B/G), le coefficient de Poisson (ν), l'indice d'anisotropie (A) et la température de fusion (T_m) pour les hydrures métalliques $CaInH_x$ (où $x = 1, 3, 6, 8$).....91

Introduction Générale

Le monde fait face à une crise énergétique majeure, marquée par une forte dépendance aux combustibles fossiles tels que le pétrole, le gaz naturel et le charbon. Bien que ces ressources aient favorisé l'industrialisation et la croissance économique, elles sont limitées et leur utilisation importante soulève des préoccupations à long terme [1-3]. La diminution progressive des réserves mondiales entraîne une augmentation des prix et une instabilité des marchés. Si la consommation continue au même rythme, certaines de ces ressources pourraient s'épuiser dans les prochaines décennies, augmentant ainsi la pression sur les systèmes énergétiques mondiaux [4, 5]. En parallèle, l'utilisation massive des combustibles fossiles provoque de graves impacts environnementaux. L'une des principales conséquences est l'émission de gaz à effet de serre, notamment le dioxyde de carbone (CO_2), qui contribue au réchauffement climatique [6, 7]. Ce phénomène entraîne la fonte des glaciers, l'élévation du niveau des océans et l'augmentation des événements météorologiques extrêmes tels que les ouragans et les sécheresses [8-10]. La combustion de ces combustibles entraîne également une pollution atmosphérique qui affecte la santé humaine, provoquant notamment une hausse des maladies respiratoires et cardiovasculaires [11]. Face à cette double crise énergétique et environnementale, il est nécessaire de se tourner vers des solutions plus durables, comme les énergies renouvelables. L'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique et la biomasse offrent une alternative durable et moins polluante [12-15]. Cependant, ces sources d'énergie présentent des défis, notamment en matière de stockage et de transport, en raison de leur intermittence. Le développement de technologies de stockage fiables est donc essentiel pour garantir une alimentation énergétique stable [16].

Dans ce contexte, l'hydrogène se présente comme un vecteur énergétique prometteur. C'est l'élément le plus abondant dans l'univers et, lorsqu'il est utilisé dans une pile à combustible, il ne produit que de l'eau, faisant de lui une source d'énergie propre [17-24]. Souvent considéré comme une solution idéale pour le stockage et le transport de l'énergie, l'hydrogène peut être généré à partir de diverses sources, notamment par électrolyse de l'eau utilisant des énergies renouvelables [25]. Sa flexibilité en fait un avantage significatif, puisqu'il peut être transporté, stocké et converti en électricité ou en carburant, ce qui le rend approprié pour de nombreux domaines, allant de l'industrie à la mobilité. Toutefois, pour que l'hydrogène devienne une alternative durable, son stockage doit être sécurisé, performant et économique [26]. Parmi les différentes technologies de stockage de l'hydrogène, le stockage solide attire un intérêt

Introduction Générale

croissant grâce à son potentiel pour surmonter les limitations des méthodes classiques, qu'elles soient gazeuses ou liquides. Le stockage solide se distingue par sa sécurité renforcée et sa densité énergétique plus élevée, ce qui en fait une option particulièrement prometteuse. Il présente également l'avantage de réduire les risques associés aux pressions élevées et aux températures extrêmement basses des autres méthodes [27-33]. Cette méthode repose sur la capacité de certains matériaux, tels que les hydrures métalliques, les hydrures complexes, les nanomatériaux et les matériaux à base de carbone, à absorber et libérer l'hydrogène de façon réversible [34-39]. Comparé aux méthodes gazeuses ou liquides, le stockage solide minimise les risques liés à l'instabilité de l'hydrogène et ne nécessite ni réservoirs à haute pression ni dispositifs cryogéniques complexes. Par conséquent, il offre une alternative plus sûre et plus pratique aux techniques traditionnelles.

Ces dernières années, les composés intermétalliques ont attiré un grand intérêt en raison de leur potentiel dans le développement d'alliages pour le stockage de l'hydrogène (H_2) [40]. Ils sont particulièrement choisis pour cette application en raison de leur capacité à absorber d'importantes quantités d'hydrogène, leur disponibilité abondante et la diversité des éléments qu'ils contiennent. Lorsque l'hydrogène réagit avec ces composés, il forme un hydrure intermétallique, dont la formule générale est $A_xB_yH_z$. Les propriétés de ces hydrures dépendent principalement des interactions entre les atomes métalliques et les atomes d'hydrogène interstitiels, ainsi que de la structure cristalline du composé [41].

Les matériaux utilisés pour le stockage solide de l'hydrogène, en tant que composés intermétalliques, se classifient selon leur structure et leur composition, notamment en A_2B , AB , AB_2 , AB_3 , AB_5 et structures cubiques centrées (BCC) [31]. Les hydrures métalliques, en particulier, sont les plus étudiés pour leur capacité à stocker l'hydrogène à basse pression et température ambiante. Ces matériaux libèrent l'hydrogène simplement par un changement de température ou de pression, ce qui les rend prometteurs pour des applications énergétiques à grande échelle [42]. Néanmoins, des défis restent concernant leur stabilité chimique, leur coût et leur capacité de réversibilité [43].

Trouver des matériaux capables de stocker de grandes quantités d'hydrogène tout en offrant une bonne réversibilité et une cinétique d'absorption et de désorption rapide à des températures et des pressions modérées reste un défi. Les composés intermétalliques, souvent caractérisés par des structures cristallines ordonnées, se montrent particulièrement prometteurs pour le

Introduction Générale

stockage solide de l'hydrogène. Par exemple, les alliages à base de magnésium, de titane ou de zirconium ont démontré une capacité de stockage élevée et une bonne stabilité thermique [31].

La recherche de nouvelles solutions pour le stockage de l'hydrogène est importante pour la transition énergétique mondiale et la réduction de la dépendance aux combustibles fossiles. Les composés intermétalliques se présentent comme des candidats prometteurs pour le stockage solide de l'hydrogène, grâce à leur capacité à absorber de grandes quantités d'hydrogène et leur potentiel d'utilisation à des températures et pressions modérées. Cependant, la stabilité chimique et thermodynamique de ces matériaux reste un défi majeur pour leur application pratique.

Notre thèse se concentre sur l'étude des composés binaires intermétalliques, en mettant l'accent sur leur stabilité chimique et thermodynamique. Nous visons à prédire leur stabilité globale et structurelle et à analyser leurs propriétés mécaniques et thermodynamiques. En parallèle, nous étudierons également les hydrures intermétalliques, en évaluant leurs propriétés spécifiques pour le stockage solide de l'hydrogène.

Pour atteindre ces objectifs, nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [44, 45], implémentée dans le code WIEN2K [46]. Cette approche permet de réaliser des simulations détaillées et d'obtenir des informations précises sur la stabilité des structures, la capacité d'absorption de l'hydrogène, ainsi que sur les propriétés mécaniques et thermodynamiques des matériaux. La force de cette méthode réside dans sa capacité à fournir des prédictions théoriques fiables, essentielles pour guider les recherches expérimentales et le développement de nouveaux matériaux.

À notre connaissance, aucune étude expérimentale ou théorique n'a encore été réalisée sur ces matériaux, ce qui rend cette recherche purement prédictive. Les résultats de cette thèse constitueront une base de données précieuse, facilitant les recherches futures et réduisant le temps, le coût et les efforts nécessaires à la découverte et à l'élaboration de nouveaux matériaux performants. En identifiant des composés intermétalliques et des hydrures prometteurs et en caractérisant leurs propriétés de manière approfondie, cette thèse contribuera significativement à l'avancement de la technologie de stockage de l'hydrogène, offrant des solutions innovantes pour un avenir énergétique durable.

Introduction Générale

Notre thèse est structurée en cinq chapitres principaux. Les deux premiers chapitres sont consacrés à l'état de l'art sur l'hydrogène et les composés intermétalliques, offrant un cadre théorique et contextuel essentiel. Les trois derniers chapitres sont focalisés sur la présentation et à l'analyse des résultats obtenus.

Le premier chapitre présente une introduction aux fondamentaux de l'hydrogène, en abordant le contexte énergétique global, les différentes méthodes de production et de transport de l'hydrogène, ainsi qu'un aperçu des principales techniques de stockage. Cette vue d'ensemble permet de situer l'hydrogène dans le cadre des défis énergétiques actuels et futurs.

Le deuxième chapitre offre un aperçu des principales familles de composés intermétalliques, qui font l'objet de recherches poussées dans le domaine du stockage de l'hydrogène. Il explore également les bases des hydrures métalliques, en mettant en avant leurs propriétés générales et leur potentiel pour le stockage d'hydrogène solide.

Le troisième chapitre est consacré à une étude prédictive de la stabilité globale et structurale de cinq nouveaux composés intermétalliques, étudiés dans diverses structures cristallographiques, notamment cubiques, tétraogonales, hexagonales et orthorhombiques. Les propriétés élastiques et dynamiques de ces composés sont calculées en utilisant les méthodes de premiers principes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le quatrième chapitre s'appuie sur les résultats de la stabilité structurale obtenus précédemment pour approfondir l'analyse des propriétés mécaniques et thermodynamiques de ces composés, sous différentes conditions de pression et de température. Cette analyse permet d'évaluer leur potentiel pour divers applications.

Le cinquième chapitre propose une étude détaillée des propriétés structurales, élastiques, électroniques, dynamiques et thermodynamiques d'une nouvelle classe d'hydrures intermétalliques. Cette analyse prédit également les densités gravimétriques d'hydrogène et les enthalpies de formation de ces matériaux, fournissant des informations essentielles pour évaluer leur efficacité dans le stockage d'hydrogène.

Enfin, la conclusion générale récapitule l'ensemble des résultats obtenus sur la stabilité globale, les propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques des nouveaux composés intermétalliques et les hydrures étudiés. Les perspectives futures sont également discutées,

Introduction Générale

notamment en ce qui concerne l'amélioration de leur potentiel pour un stockage solide de l'hydrogène plus efficace et sûr.

Partie 1

Concepts théoriques

Chapitre 1

L'hydrogène, vecteur d'énergie

1.1. Introduction

Depuis l'aube de l'humanité, les matériaux ont joué un rôle central dans la vie quotidienne et ont marqué l'évolution de notre civilisation. Au fil des siècles, ces matériaux ont continuellement progressé, devenant de plus en plus solides et sophistiqués, offrant ainsi aux objets qui nous entourent des fonctions de plus en plus complexes. Aujourd'hui, la recherche et le développement de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques spécifiques sont essentiels pour l'industrie, car ils constituent le moteur des avancées scientifiques et des innovations technologiques de demain.

Parmi ces innovations, l'hydrogène se distingue comme un vecteur énergétique très prometteur. Étant l'élément le plus abondant de l'univers, l'hydrogène est largement reconnu comme un candidat de choix pour jouer un rôle clé dans le développement d'un nouveau système énergétique durable à long terme [47]. En tant qu'élément chimique, il offre une réponse potentielle aux défis énergétiques actuels, en particulier en ce qui concerne la durabilité et la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Cependant, l'une des principales contraintes reste le stockage efficace de l'hydrogène, une condition essentielle pour permettre son utilisation à grande échelle. La recherche sur des matériaux capables de stocker l'hydrogène de manière sûre et efficace est donc essentielle pour exploiter pleinement son potentiel en tant qu'énergie de demain [48-53].

Dans ce chapitre introductif, nous explorerons l'état de l'art concernant l'hydrogène en tant que vecteur énergétique. Ce chapitre fournira les bases nécessaires pour développer une compréhension approfondie de ce domaine, en commençant par le contexte énergétique global, ainsi que les méthodes de production et de transport de l'hydrogène. Nous aborderons ensuite une vue d'ensemble des principales techniques de stockage de cet élément.

1.2. Le contexte énergétique

Le contexte énergétique mondial est marqué par une transition progressive des combustibles fossiles vers des sources d'énergie plus durables. Cette transition est motivée par la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre, de limiter le réchauffement climatique, et de répondre à la demande énergétique croissante tout en préservant les ressources naturelles [4]. Les énergies renouvelables, telles que le solaire, l'éolien, et l'hydroélectricité, prennent une place de plus en plus importante dans le mix énergétique global [54]. Cependant, ces sources d'énergie sont souvent intermittentes, ce qui pose des défis en termes de stockage et de distribution d'énergie. Dans ce contexte, l'hydrogène apparaît comme un vecteur énergétique prometteur, capable de stocker l'énergie excédentaire produite par les renouvelables et de la libérer en période de forte demande [55].

1.2.1. L'hydrogène : vecteur d'énergie

L'humanité fait face à des impacts environnementaux graves, causés par ses propres activités, qui menacent la capacité des écosystèmes à maintenir des conditions de vie acceptables [56]. Notre dépendance aux combustibles fossiles est à l'origine de nombreux problèmes, notamment les risques écologiques liés à leur extraction et les dégâts environnementaux causés par les émissions de CO₂ résultant de leur utilisation [57]. De plus, la croissance continue de la population mondiale et de l'économie, combinée à une augmentation rapide des villes, a entraîné une demande énergétique considérable [58, 59]. Pour réduire les effets négatifs de la consommation de combustibles fossiles, il est essentiel de développer des systèmes énergétiques basés sur des sources renouvelables et durables, qui sont importants pour assurer la durabilité énergétique et la sécurité mondiale à long terme [60, 61].

L'idée d'utiliser l'hydrogène comme vecteur d'énergie remonte à plus de deux siècles, mais elle a gagné en importance après les crises énergétiques mondiales de 1974 [62, 63, 64]. L'hydrogène est l'élément le plus léger et le plus abondant sur Terre, contribuant à environ 75 % de toute la matière normale. Cependant, il n'existe pas à l'état naturel, la majeure partie étant contenue dans l'eau. L'hydrogène possède une densité énergétique de 120 MJ/kg, ce qui est plus de trois fois supérieure à celle des combustibles conventionnels [65], comme illustré dans la

figure 1.1. Sa combustion ne produit que de l'eau, ce qui en fait une source d'énergie propre et prometteuse.

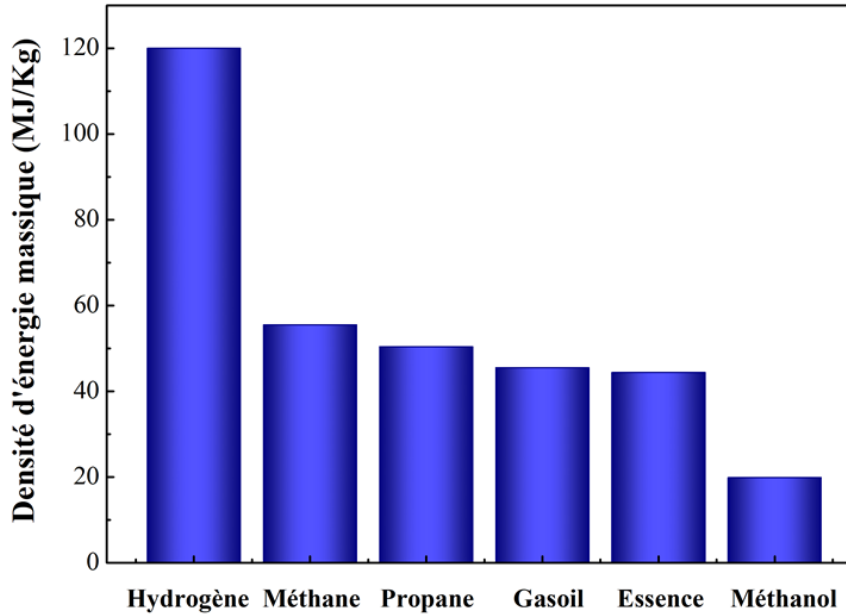


Figure 1.1. Densité d'énergie par unité de masse pour divers vecteurs énergétiques.

À long terme, les combustibles fossiles, qui sont non renouvelables, finiront par s'épuiser, alors que l'hydrogène offre une alternative durable grâce à sa capacité à être recyclé à partir de l'eau. La généralisation de l'énergie hydrogène pourrait augmenter l'utilisation des énergies renouvelables et réduire la dépendance aux combustibles fossiles. Par conséquent, l'hydrogène sera sûrement un vecteur d'énergie important pour l'économie future.

1.2.2. La production d'hydrogène

Actuellement, l'hydrogène peut être produit par deux voies principales bien établies : la voie thermochimique (à partir de combustibles fossiles) et la voie électrochimique (par l'électrolyse de l'eau).

Aujourd'hui, il est important de noter que les combustibles fossiles restent la principale source de production industrielle d'hydrogène à grande échelle, ce qui constitue un obstacle à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Les méthodes les plus couramment utilisées pour extraire l'hydrogène des combustibles fossiles impliquent la rupture des liaisons entre

l'hydrogène et le carbone [66]. Parmi les matières premières utilisées, on trouve le charbon [67, 68], le pétrole [69], la biomasse [70-72], le méthanol [73, 74] et le méthane [75-77]. En particulier, le reformage à la vapeur de méthane (SMR), qui repose sur le gaz naturel, est la méthode la plus économique pour produire de l'hydrogène, avec un coût estimé à environ 1,8 \$/kg et un rendement en hydrogène d'environ 74 % [78]. Le SMR représente près de 48 % de la production mondiale d'hydrogène à partir de combustibles fossiles [78, 79], mais il génère également des émissions significatives de CO₂, avec 4 moles d'H₂ et 1 mole de CO₂ produites pour chaque mole de méthane utilisée. De même, d'autres méthodes industrielles pour produire de l'hydrogène, comme l'oxydation partielle, l'oxydation autothermique des hydrocarbures et la gazéification du charbon [80], présentent les mêmes inconvénients en termes d'impact environnemental.

Bien que 96 % de l'hydrogène produit actuellement soit issu de la conversion thermochimique des combustibles fossiles [81], il est de plus en plus important de développer des méthodes de production d'hydrogène durables et à faible impact environnemental. La production d'hydrogène sans émission de carbone, à partir de sources renouvelables telles que la gazéification de la biomasse ou des biocarburants, et la décomposition de l'eau via l'énergie solaire, éolienne ou marémotrice, commence à gagner en importance [82-84].

La Figure 1.2 illustre les diverses méthodes de production d'hydrogène. Nous pouvons classer ces techniques en plusieurs catégories [85].

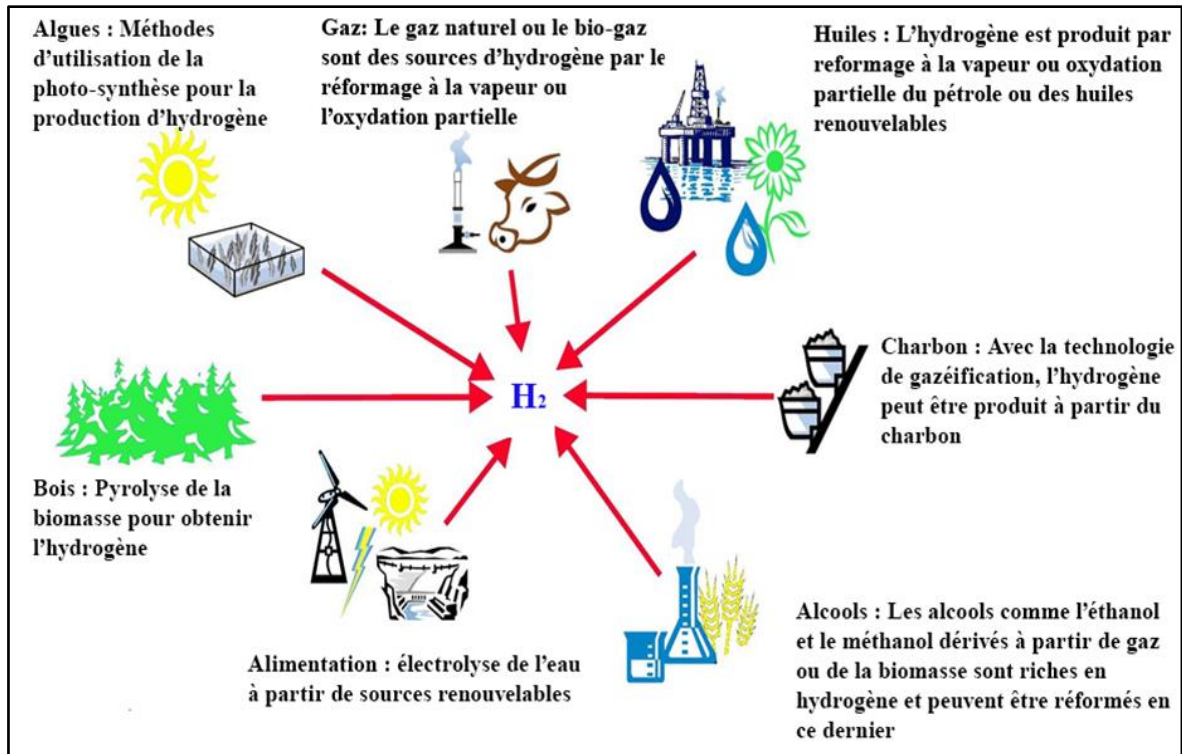


Figure 1.2. Les diverses méthodes de production de l'hydrogène [85].

Les nombreuses technologies de production d'hydrogène utilisant des énergies renouvelables en sont encore à un stade initial de développement. Les défis consistent à réduire les coûts, à améliorer l'efficacité de conversion et à permettre des applications flexibles en adaptant les sources d'énergie renouvelable en fonction des régions et des conditions.

1.2.3. Le transport d'hydrogène

Une fois produit, l'hydrogène doit être acheminé vers divers sites d'utilisation, tels que les usines chimiques ou les stations de recharge. En raison des défis techniques, économiques et des différences mondiales dans les coûts de production, le transport de l'hydrogène pourrait devenir un enjeu majeur.

Ce transport peut être effectué de différentes manières, notamment par pipeline sous forme gazeuse ou liquéfiée à très basse température, ou sous forme d'ammoniac ou de méthanol, qui sont ensuite convertis en hydrogène à destination [86, 87].

Cependant, des défis techniques importants subsistent. Les infrastructures actuelles, conçues pour les combustibles fossiles, ne sont pas toujours adaptées au transport de

l'hydrogène. Par exemple, les pipelines peuvent être fragilisés par l'hydrogène, nécessitant l'utilisation de matériaux spécifiques et des adaptations techniques pour garantir leur intégrité. Sur le plan économique, le transport sur de longues distances peut s'avérer coûteux. Le transport sous forme liquide, par exemple, demande des infrastructures de réfrigération complexes, et la densité énergétique de l'hydrogène par unité de volume reste relativement faible. Par rapport à d'autres vecteurs énergétiques, l'hydrogène nécessite des investissements significatifs en infrastructures [88].

Enfin, sur le plan de la sécurité, l'hydrogène est extrêmement inflammable et peut provoquer des fuites en raison de la petite taille de ses molécules. Il est donc essentiel de mettre en place des mesures de sécurité rigoureuses pour son transport, incluant des systèmes de détection des fuites, l'utilisation de matériaux résistants et une surveillance continue [89, 90].

1.3. Les principales formes de stockage

Une fois l'hydrogène arrivé sur site, il doit être stocké de manière optimale, en assurant une sécurité maximale tout en réduisant les coûts et les pertes. Le stockage de l'hydrogène peut se faire sous trois formes principales : gazeuse, liquide ou solide. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients spécifiques concernant la densité volumique et gravimétrique, la sécurité, et les coûts associés.

Les exigences de stockage varient considérablement en fonction des applications. Pour les systèmes stationnaires, les priorités incluent la facilité de rechargement, le coût, et la capacité à stocker sur de longues durées sans pertes. En revanche, pour les applications mobiles, des critères tels que le poids, le volume, la rapidité de rechargement, et la robustesse de l'installation sont primordiaux [91].

La figure 1.3 illustre les capacités de stockage massique et volumique de l'hydrogène dans divers composés, ainsi que les conditions associées à chaque mode de stockage [92, 93]. Les différents modes sont représentés par des couleurs : le bleu ciel pour le stockage gazeux, le rouge pour le liquide, et le vert et l'orange pour les hydrures solides, conventionnels et complexes [85]. Le stockage de l'hydrogène est complexe en raison des multiples contraintes à respecter, telles que la capacité gravimétrique, la capacité volumétrique, le coût, le cycle de vie, le temps de remplissage, et la température de fonctionnement.

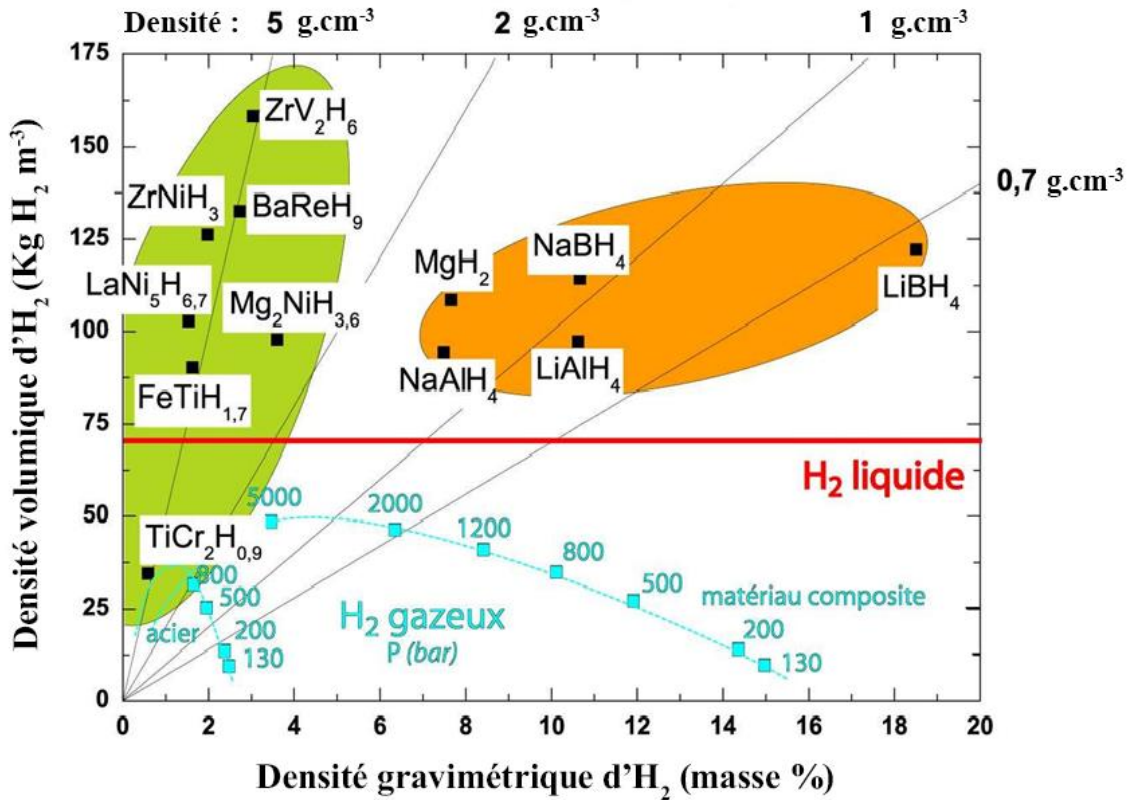


Figure 1.3. Capacités volumétrique et gravimétrique des matériaux candidats au stockage de l'hydrogène [85], selon Züttel[93].

1.3.1. Stockage gazeux

Le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse est la méthode la plus couramment utilisée en raison de sa simplicité et de son avancement technologique. L'hydrogène est comprimé et stocké dans des réservoirs sous pression, avec des niveaux de pression généralement compris entre 200 et 700 bars, et pouvant atteindre jusqu'à 1300 bars pour certaines applications spécifiques. Plus la pression est élevée, plus la densité de l'hydrogène stocké augmente, maximisant ainsi la quantité d'hydrogène dans un volume donné. Par exemple, à une température de 293 K, la densité de l'hydrogène est de 0,0827 kg/m³ sous 1 bar, 14,49 kg/m³ sous 200 bars, 23,66 kg/m³ sous 350 bars, et 42 kg/m³ sous 700 bars [94]. La figure 1.4 montre une illustration d'un modèle de réservoir d'hydrogène sous pression.



Figure 1.4. Un réservoir d'hydrogène comprimé, capable de supporter une pression de 700 bars, développé dans le cadre du projet Toyota Fuel Cell Sedan [95].

L'un des principaux avantages du stockage sous pression est la rapidité du processus de remplissage et la maîtrise technologique déjà acquise, ce qui en fait une solution bien établie pour le stockage de l'hydrogène. Cependant, cette méthode présente plusieurs inconvénients notables. La faible densité volumétrique de l'hydrogène comprimé reste un défi majeur, nécessitant l'utilisation de réservoirs de grande capacité pour stocker des quantités suffisantes d'hydrogène. De plus, ces réservoirs doivent être développés pour résister aux chocs, à la corrosion, aux contraintes mécaniques, et doivent être adaptés aux exigences des applications mobiles, notamment dans le secteur automobile[96].

La compression de l'hydrogène consomme également beaucoup d'énergie, représentant environ 10 à 20 % de l'énergie de combustion de l'hydrogène[96]. Pour garantir la sécurité et la durabilité des systèmes de stockage, il est nécessaire de développer des réservoirs en matériaux solides et légers, comme des composites ou de l'acier.

En résumé, bien que le stockage sous forme gazeuse soit la méthode la plus répandue et technologiquement maîtrisée, elle est limitée par des défis techniques et économiques, notamment en ce qui concerne la densité volumétrique, la consommation d'énergie pour la compression, et les exigences de conception des réservoirs et équipements associés.

1.3.2. Stockage liquide

Le stockage de l'hydrogène sous forme liquide implique de le refroidir jusqu'à 20 K (-253 °C), un procédé maîtrisé principalement pour les applications spatiales et le stockage stationnaire, telles que les hôpitaux et les stations-service. Bien que cette méthode offre une densité volumique élevée, la faible température nécessaire représente un problème majeur, et l'énergie requise pour la liquéfaction est significative. L'hydrogène liquide, ou LH₂, possède une densité de 71,1 kg/m³ à -253 °C, ce qui permet à 1 kg d'hydrogène d'occuper un volume de 14 litres, offrant ainsi une densité d'énergie plus élevée que le gaz comprimé. Cependant, la liquéfaction consomme environ 20 à 30 % de l'énergie de combustion de l'hydrogène, et le stockage liquide est également affecté par des pertes par ébullition lorsqu'il n'est pas utilisé [94, 97, 98].

Pour les applications stationnaires, le stockage liquide est avantageux car il nécessite moins d'espace qu'un réservoir sous pression et le processus de remplissage est bien maîtrisé, avec des stations-service spécialisées existantes. Toutefois, dans les applications mobiles, où l'isolation thermique est limitée, le réchauffement du réservoir entraîne l'évaporation de l'hydrogène, nécessitant des recharges fréquentes et des solutions hybrides pour les trajets longs.

Les réservoirs cryogéniques, représentés dans la figure 1.5 (a, b) et utilisés dans certains véhicules et stations-service, sont conçus pour minimiser les échanges de chaleur grâce à des double parois isolantes. Malgré une capacité volumique deux à trois fois supérieure à celle de l'hydrogène gazeux, le volume total du réservoir, en raison des couches isolantes, est comparable à celui d'un réservoir sous pression contenant une quantité équivalente d'hydrogène [94, 96].

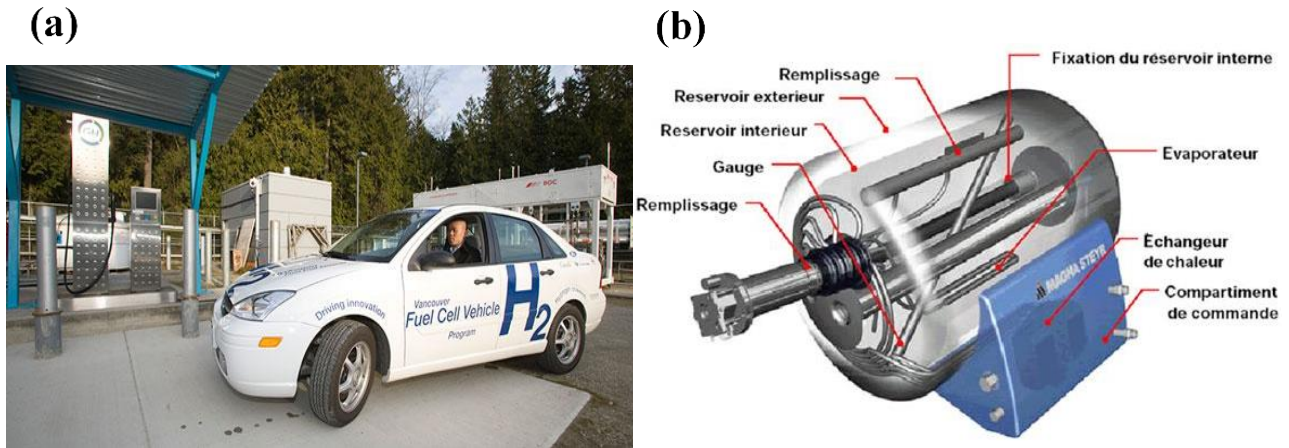


Figure 1.5. (a) Station de stockage d'hydrogène pour véhicules et (b) réservoir cryogénique d'hydrogène [94].

En résumé, bien que le stockage liquide d'hydrogène soit une solution efficace pour des quantités importantes, il présente des défis tels que la nécessité d'une isolation thermique poussée, le phénomène de boil-off (la perte par ébullition) [99], et une consommation d'énergie élevée pour la liquéfaction.

1.3.3. Stockage solide

Le stockage de l'hydrogène sous forme solide offre des avantages significatifs par rapport aux méthodes liquide ou gazeuse, notamment en termes de sécurité et de capacité de stockage, comme illustré à la figure 1.6. Ce mode de stockage, à la fois sûr et efficace, est adapté aux applications stationnaires et mobiles. L'hydrogène peut être stocké dans des hydrures métalliques, où il réagit de manière réversible avec certains métaux et alliages, permettant ainsi un stockage sous des pressions modérées. Il convient de préciser que le terme « stockage solide » ne désigne pas un état solide du matériau, mais repose sur une interaction « physico-chimique » où l'hydrogène forme des hydrures grâce à son affinité avec des composés solides [94, 99].

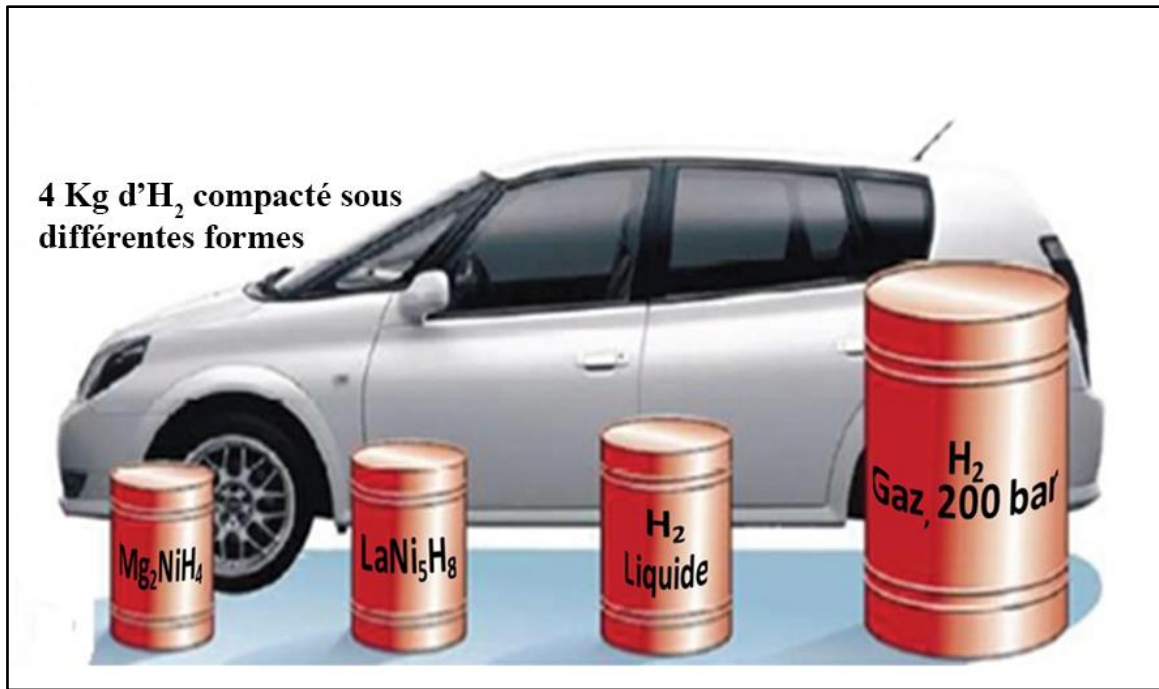


Figure 1.6. Volume de 4 kg d'H₂ compacté selon diverses méthodes, comparé à la taille réelle d'une voiture. (Image de la voiture gracieusement fournie par les informations presse de Toyota, 33e Salon de l'Automobile de Tokyo, 1999) [32].

L'intérêt principal de cette méthode réside dans la réduction des risques liés à la manipulation d'hydrogène, un élément hautement réactif. De plus, les pressions requises, autour de 5 bars, sont bien inférieures à celles du gaz comprimé, tout en atteignant des densités comparables à l'hydrogène liquide, et l'hydrogène stocké est d'une grande pureté. Cependant, cette technique présente aussi des limitations, comme une capacité de stockage limitée, une cinétique de remplissage lente à basse température, et un coût élevé pour certains métaux comme le vanadium, le zirconium ou les terres rares [96].

L'hydrogène peut être incorporé dans les solides par deux procédés : l'adsorption physique et l'absorption chimique. L'adsorption physique, ou physisorption, repose sur des liaisons de type Van der Waals entre l'hydrogène et le matériau, augmentant la densité du gaz à la surface du solide sous l'effet des forces intermoléculaires. Ce phénomène, réversible et influencé par la pression et la température, se produit souvent sur des surfaces nanostructurées, telles que les nanotubes de carbone. En revanche, l'absorption chimique, ou chimisorption, implique une combinaison chimique réversible entre l'hydrogène et le solide, formant des liaisons métalliques entre les atomes d'hydrogène et le matériau (figure 1.7), ce qui conduit à la

formation d'hydrures métalliques. Ces hydrures peuvent offrir une capacité de stockage allant jusqu'à 7,6 % [100].

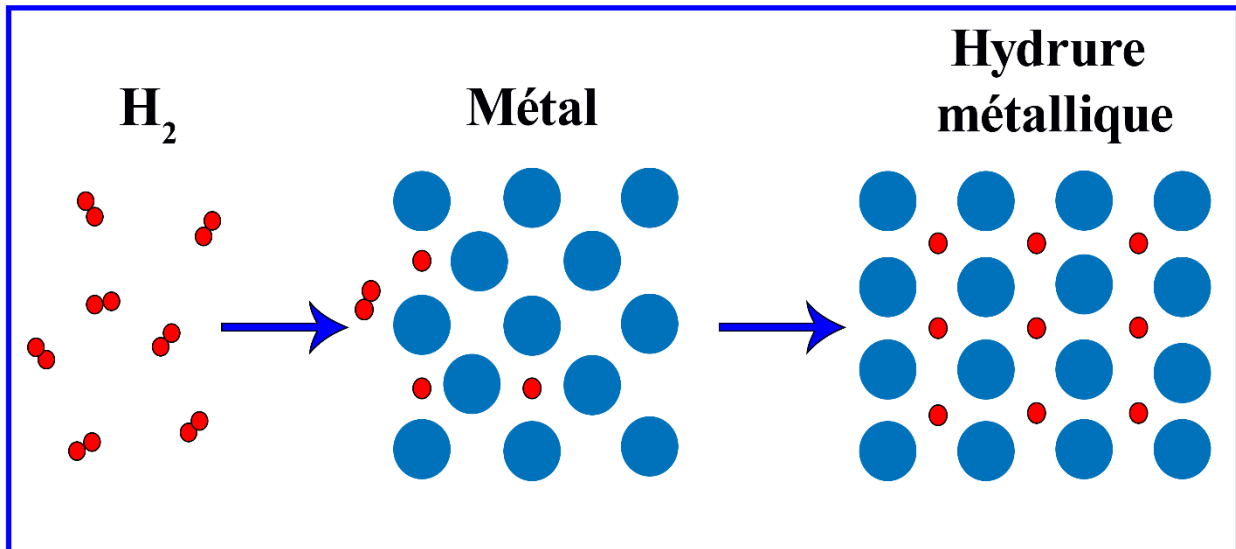


Figure 1.7. Réaction de l'hydrogène avec le métal : l'hydrogène se dissocie à la surface, diffuse à travers le métal, et forme un hydrure métallique.

1.4. Conclusion

Ce chapitre a examiné les défis des combustibles fossiles et a mis en lumière le potentiel de l'hydrogène comme alternative durable. Nous avons exploré les aspects essentiels de l'hydrogène, notamment sa production, son utilisation, son transport et son stockage.

En ce qui concerne le stockage, trois méthodes principales ont été discutées : gazeux, liquide et solide. Chaque méthode présente des avantages et des limitations spécifiques. Le stockage solide, en particulier, se révèle prometteur en raison de ses avantages en termes de sécurité et de densité de stockage, bien qu'il comporte encore des défis liés à la cinétique de remplissage et au coût des matériaux.

En conclusion, même si des avancées importantes ont été réalisées dans le domaine de l'hydrogène, il est essentiel de continuer à améliorer ces technologies. Le stockage de l'hydrogène, en particulier, doit évoluer pour surmonter ses limites actuelles et devenir une

option plus pratique et économique. Notre recherche vise à avancer dans le stockage solide de l'hydrogène, contribuant ainsi à un avenir énergétique plus durable et propre

Chapitre 2

Les composés intermétalliques utilisés pour le stockage de l'hydrogène.

2.1. Introduction

Le stockage de l'hydrogène reste un défi technologique majeur, avec les solutions actuelles qui ne répondent pas encore pleinement aux exigences en termes de sécurité, d'efficacité et de coût. Les méthodes traditionnelles, comme le stockage sous très haute pression et la liquéfaction, présentent des limites importantes. Les réservoirs à haute pression posent des problèmes de sécurité, surtout en cas d'accident, et nécessitent des équipements de compression coûteux et un entretien complexe. De son côté, l'hydrogène liquide, bien que prometteur pour sa densité énergétique, subit des pertes significatives par évaporation, ce qui limite son utilisation à long terme.

Face à ces défis, le stockage solide, notamment dans les composés intermétalliques, se révèle être une alternative prometteuse à court et moyen terme. Cette approche, utilisant des hydrures métalliques, présente des avantages potentiels en matière de sécurité et d'efficacité. Elle attire un intérêt croissant de la part des chercheurs et des industriels, ouvrant la voie à de nouvelles technologies de stockage de l'hydrogène.

Ce chapitre examine les bases des hydrures métalliques, en présentant leurs propriétés générales et leur potentiel pour le stockage de l'hydrogène. Il explore également les principales familles d'intermétalliques, qui font l'objet de recherches approfondies dans ce domaine.

2.2. Hydrures

Les hydrures sont des composés chimiques où l'hydrogène se lie à un autre élément. Certains métaux ou alliages ont la capacité de réagir avec l'hydrogène pour former ces composés. Initialement, le terme « hydrure » était réservé aux composés métalliques, mais il inclut à présent tous les composés dans lesquels l'hydrogène est lié à un autre élément, jouant le rôle d'élément électronégatif. Bien que la plupart des éléments métalliques peuvent former des hydrures, mais les métaux les plus appropriés pour le stockage de l'hydrogène doivent répondre à des critères spécifiques : une grande capacité d'absorption de l'hydrogène, une faible

enthalpie de formation, une pression d'équilibre basse à température ambiante, une bonne résistance au vieillissement, une vitesse de réaction rapide pour un chargement complet en hydrogène, et un coût modéré du métal ou de l'alliage utilisé [101].

Les hydrures sont essentiels dans divers domaines, notamment le stockage de l'hydrogène, les réactions chimiques, et les applications industrielles [102]. Leur forme et leurs propriétés, telles que la conductivité électrique ou la capacité de stockage de l'hydrogène, dépendent de l'élément auquel l'hydrogène est lié. Dans ce qui suit, nous mettrons un accent particulier sur les hydrures métalliques, qui sont au cœur des recherches sur le stockage de l'hydrogène à l'état solide.

2.2.1. Les hydrures métalliques

Les hydrures métalliques $A_xB_yH_z$ se forment lorsque l'hydrogène est absorbé par des métaux ou des composés métalliques, permettant une absorption et une libération réversibles de l'hydrogène [100]. Cette capacité fait des hydrures métalliques une option particulièrement intéressante pour le stockage de l'hydrogène à l'état solide. Lors de la formation de ces hydrures, l'hydrogène s'intègre dans la structure cristalline du métal, modifiant ses propriétés physiques. Bien que certains hydrures métalliques conservent la conductivité électrique du métal de base, d'autres peuvent devenir isolants ou semi-conducteurs. La capacité de stockage d'hydrogène dépend de la composition métallique, ainsi que des conditions de pression et de température. Parmi les hydrures métalliques les plus étudiés, on trouve ceux basés sur le palladium (Pd), le magnésium (Mg), le lithium (Li) et le titane (Ti), qui sont explorés pour leur potentiel à stocker l'hydrogène à des densités élevées tout en assurant un stockage sûr et efficace. En plus du stockage, ces matériaux sont également utilisés dans la purification de l'hydrogène, les batteries et les catalyseurs. Comparés aux méthodes traditionnelles de stockage, comme le gaz comprimé ou le liquide cryogénique, les hydrures métalliques offrent une densité de stockage plus élevée, avec une meilleure sécurité et un potentiel de recyclabilité. Dans ces hydrures, l'hydrogène forme des liaisons métalliques où l'électron 1s de l'hydrogène participe à la bande de conduction, créant des états [100, 103]. Malgré leur conductivité électrique et thermique élevée, les hydrures métalliques sont généralement plus fragiles que les métaux purs [104].

Dans la recherche et le développement des composés pour le stockage de l'hydrogène, l'affinité des éléments pour l'hydrogène, notamment leur enthalpie de formation des hydrures, est essentielle pour la sélection des combinaisons de matériaux [105, 106]. Les éléments du tableau périodique se classifient en deux types selon leur interaction avec l'hydrogène : les

éléments de type A et les éléments de type B. Les éléments de type A, représentés en vert sur la Figure 2.1, tels que les terres rares (La...), les alcalino-terreux (Mg, Ca...) ou des métaux de transition (Ti, Zr...), forment des hydrures très stables à température et pression ambiantes, nécessitant des conditions extrêmes pour leur libération. En revanche, les éléments de type B, en bleu sur la même figure, comme les métaux de transition (Mn, Fe, Ni...) et les semi conducteurs (Ga, In...), montrent une faible tendance à former des hydrures et nécessitent des pressions très élevées pour leur formation [52, 53], [107-109]. La combinaison spécifique des éléments, avec leurs différentes enthalpies de formation des hydrures, influence l'affinité du composé pour l'hydrogène, ce qui a conduit à la découverte de nouvelles compositions de matériaux adaptées au stockage de l'hydrogène [105, 106, 110].

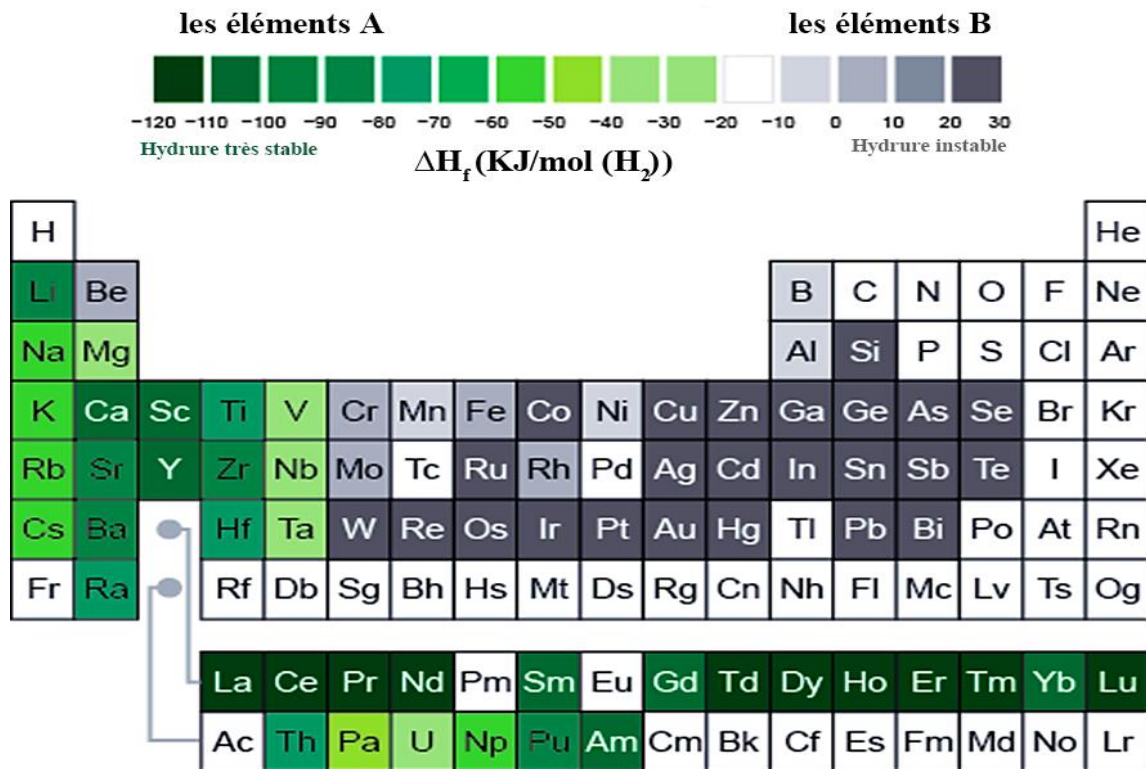


Figure 2.1. Tableau périodique avec la division des éléments de type A (représentés en nuances de vert) et de type B (représentés en nuances de gris) en fonction de l'enthalpie selon la formation des hydrures métalliques binaires. Adapté/dessiné d'après [105]. 2021 The Royal Society of Chemistry, Energy Environ. Sci.

Le comportement différent des éléments A et B face à l'absorption et à la désorption de l'hydrogène dépend principalement de l'enthalpie de formation. Si ΔH_f est inférieur à zéro ($\Delta H_f < 0$), l'hydrure est stable, comme c'est le cas pour les éléments de type A. En revanche,

lorsque ΔH_f est supérieur à zéro ($\Delta H_f > 0$), l'hydrure devient instable, ce qui caractérise les éléments de type B. Les alliages intermétalliques qui associent ces deux types d'éléments permettent d'obtenir des hydrures avec une stabilité intermédiaire. Parmi ces alliages, on peut mentionner ZrNi, TiFe, LaNi₅ et ZrMn₂.

2.3. Les composés intermétalliques

Les composés intermétalliques sont des phases solides distinctes formées par l'association de deux ou plusieurs éléments métalliques ou semi-métalliques. Ces composés possèdent des structures cristallines spécifiques, différentes de celles des éléments individuels qui les constituent, ce qui entraîne une modification partielle des liaisons métalliques, modifiant ainsi la manière dont les atomes interagissent par rapport aux liaisons présentes dans les éléments purs. Cette transformation structurelle conduit à des arrangements atomiques ordonnés, conférant aux composés intermétalliques des propriétés remarquables, telles qu'une résistance mécanique élevée, une haute température de fusion, ainsi qu'une excellente résistance à la corrosion et à l'oxydation [111-116]. Ces caractéristiques ont permis de développer et d'isoler les composés intermétalliques en tant que matériaux clés pour diverses applications, exploitant pleinement leurs propriétés physiques uniques et l'ordre à grande échelle présent dans leurs structures cristallines.

Dans le domaine du stockage de l'hydrogène, les composés intermétalliques sont particulièrement recherchés en raison de leur capacité à former des hydrures métalliques. Par exemple, les alliages à base de titane, de zirconium et de magnésium [31, 93, 117] ont démontré un potentiel significatif pour l'absorption de grandes quantités d'hydrogène sous des pressions modérées et à des températures relativement basses. La stabilité des hydrures formés, ainsi que la réversibilité du processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène, sont des critères déterminants pour évaluer l'efficacité de ces composés dans les applications de stockage d'énergie.

2.4. Les différents types de matériaux pour le stockage d'hydrogène

Les matériaux capables d'absorber l'hydrogène sont d'une grande importance pour les technologies de stockage d'énergie, notamment dans le contexte des énergies renouvelables et des piles à combustible. Ces matériaux se distinguent par leur capacité à former des hydrures métalliques, des composés solides dans lesquels l'hydrogène est stocké sous forme d'atomes dans les sites interstitiels du réseau cristallin du métal. Les principales familles de matériaux

absorbant l'hydrogène comprennent divers types de composés intermétalliques comme le montre le tableau 2.1, chacun présentant des caractéristiques spécifiques en termes de capacité de stockage, de cinétique d'absorption/désorption, et de stabilité chimique [118, 119].

Tableau 2.1. Quelques exemples de composés intermétalliques et leurs types [120].

Le type	Le composé
AB₅	CaNi ₅ , LaNi ₅ , CeNi ₅ , LaCu ₅ , LaPt ₅ , LaFe ₅
AB₂	LaNi ₂ , YNi ₂ , YMn ₂ , ZrCr ₂ , ZrMn ₂ , ZrV ₂ , TiMn ₂
AB₃	ZrNi ₃ , YNi ₃
AB	TiNi, TiFe, ZrNi
A₂B	Mg ₂ Ni, Mg ₂ Co, Zr ₂ Fe

2.4.1. Les composés de type AB

Les composés de type AB constituent une classe essentielle de matériaux pour le stockage de l'hydrogène en raison de leur capacité à absorber l'hydrogène de manière réversible et de leur bonne stabilité thermique. Ces composés cristallisent généralement dans des structures cubiques de type CsCl ou orthorhombiques de type CrB ou FeB, ce qui leur donne une stabilité structurale favorable au stockage de l'hydrogène. La figure 2.2 (a, b) illustre les structures cristallines typiques de CsCl et CrB.

Parmi ces matériaux de type AB, les alliages TiFe se distinguent par leur faible masse molaire et leur capacité théorique de stockage d'hydrogène relativement élevée, atteignant 1,9 % en poids dans des conditions proches de l'ambiante [52, 121]. Cette performance, combinée à l'abondance et au faible coût des éléments qui composent le TiFe, attire un intérêt économique considérable et favorise des recherches approfondies. D'autres composés de type AB, comme le ZrNi, ont également été explorés, mais leur tendance à former des hydrures trop stables les rend inadaptés pour un stockage réversible de l'hydrogène [122]. En revanche, les composés à base de titane, tels que TiNi [123], TiCo [124] et TiFe [125], qui adoptent une structure CsCl, présentent des avantages supplémentaires, notamment en termes de pression d'équilibre et de capacité massique supérieure.

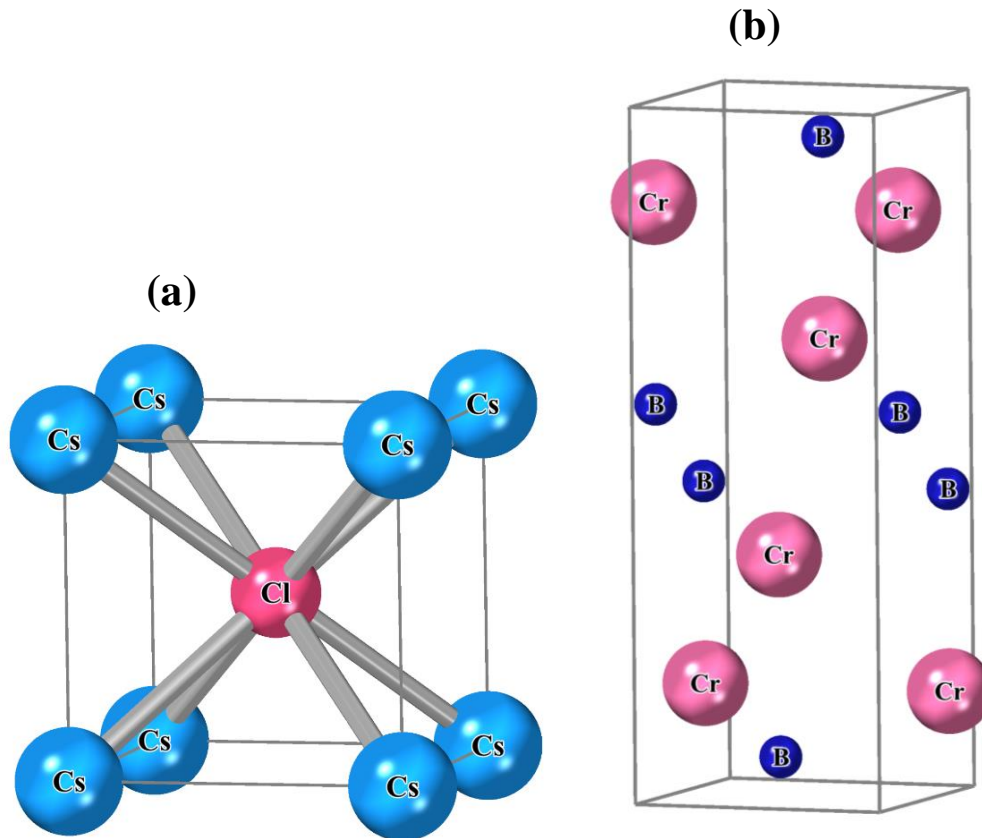


Figure 2.2. Les structures cristallines de type (a) CsCl et (b) CrB.

2.4.2. Les composés de type AB_2

Les composés de type AB_2 , couramment appelés phases de Laves [126-128], sont largement étudiés pour leur potentiel élevé en matière de stockage de l'hydrogène, en raison de leurs caractéristiques structurales spécifiques et de leurs excellentes propriétés d'absorption. Ces composés se présentent principalement sous trois formes cristallines : cubique C15 (par exemple, $MgCu_2$, ZrV_2), hexagonale C14 (comme $MgZn_2$, $ZrMn_2$) et hexagonale C36 (comme $MgNi_2$).

Parmi eux, les phases de Laves contenant du zirconium (Zr), telles que ZrV_2 , $ZrMn_2$, et $ZrCr_2$, se distinguent par leur capacité relativement élevée à stocker l'hydrogène, leur longue durée de vie, ainsi que leur coût de production modéré. Néanmoins, la grande stabilité de leurs hydrures à température ambiante les rend plus sensibles aux impuretés, comme l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau. Ces contaminants peuvent réagir avec l'hydrure, réduisant ainsi son efficacité à absorber et à libérer l'hydrogène, ce qui peut limiter leur utilisation pratique [129, 130]. Un autre aspect important de ces phases réside dans la

présence de nombreux interstices (les sites interstitiels) au sein de leur maille cristalline, favorisant une capacité d'insertion élevée. Cela permet l'absorption et la désorption de l'hydrogène à des températures et des pressions proches de l'ambiante, grâce à une faible énergie de liaison hydrogène-métal, d'origine covalente ou ionique, rendant ainsi le processus de stockage réversible. Les alliages Ti-Mn sont fréquemment utilisés comme référence au sein de la famille AB_2 , en raison de leur facilité d'activation ce qui signifie qu'ils nécessitent moins de traitements ou de modifications pour commencer à stocker l'hydrogène de manière efficace. Ces alliages se distinguent également par leur grande capacité de stockage d'hydrogène et leur coût relativement faible, ce qui les rend particulièrement attractifs pour des applications pratiques [131, 132]. La figure 2.3 (a, b, c) présente respectivement les structures cristallines C14, C15 et C36 propres à ces composés.

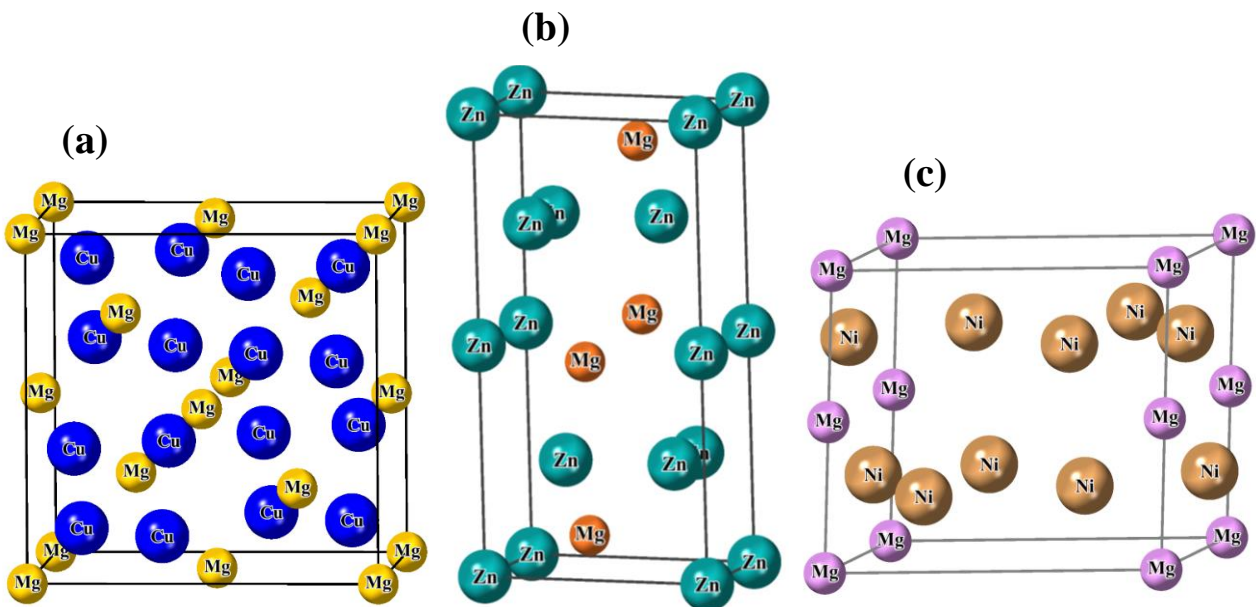


Figure 2.3. Les structures cristallines de type (a) cubique C15, (b) hexagonale C14 et (c) hexagonale C36.

2.4.3. Les composés de type A_2B

Les composés de type A_2B , bien que moins fréquents, présentent des caractéristiques distinctives pour le stockage d'hydrogène, cristallisant dans diverses structures telles que la structure cubique à faces centrées C15 ($Fd\bar{3}m$), la structure hexagonale D_{6h} ($P6_222$) ou la structure tétragonale D_{4h} ($P4/mmm$) qui sont présentées dans la figure 2.4 (a, b, c). Parmi eux, le composé Ti_2Ni se distingue par sa capacité théorique élevée à stocker de l'hydrogène, avec la formation d'hydrures tels que Ti_2NiH_2 (1,6 % en poids) et Ti_2NiH_3 (1,9 % en poids).

Toutefois, malgré sa capacité à absorber une quantité importante d'hydrogène après divers traitements d'activation, la libération complète de l'hydrogène reste difficile à atteindre [133, 134]. De plus, le composé intermétallique Mg_2Ni a donné un intérêt particulier en raison de sa capacité élevée de stockage d'hydrogène, atteignant 3,6 % en poids. L'association du magnésium avec des métaux de transition pour former des composés intermétalliques tels que Mg_2Ni , Mg_2Co , et Mg_2Fe améliore significativement les propriétés cinétiques et abaisse les températures de libération de l'hydrogène par rapport au dihydruure de magnésium (MgH_2) [135, 136]. Bien que ces composés aient des avantages notables, ceux de type A_2B contenant du magnésium présentent encore certains défis, notamment une vitesse lente de réaction lors de l'absorption et de la libération de l'hydrogène, ainsi qu'une stabilité thermodynamique élevée de leurs hydrures, limitant ainsi leur application pratique. Bien qu'ils soient capables de stocker de grandes quantités d'hydrogène, ces composés sont caractérisés par une enthalpie de formation élevée, ce qui conduit à des températures de désorption plus élevées, les rendant mieux adaptés aux applications nécessitant un stockage d'hydrogène à des températures élevées [137].

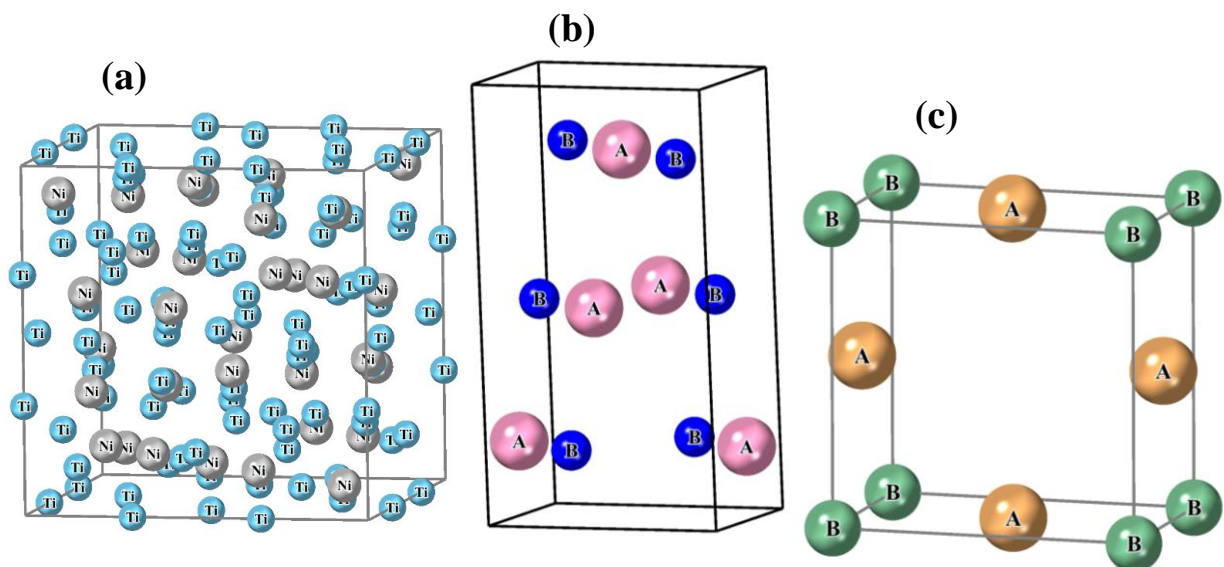


Figure 2.4. Les structures cristallines de type (a) cubique C15 (Ti_2Ni), (b) hexagonale ($P6_222$) et (c) tétragonale ($P4/mmm$).

2.4.4. Les composés de type AB₃

Les composés de type AB₃ constituent une classe de matériaux essentiels pour le stockage de l'hydrogène et les batteries à hydrure métallique (Ni-MH). Ils adoptent souvent une structure cristalline hexagonale de type C14 et une structure cubique de type CsCl (voir la figure 2.5, qui favorise une excellente réversibilité dans les processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène, tout en garantissant la stabilité de la phase durant les cycles de charge et de décharge. Cette caractéristique est cruciale pour les performances des batteries Ni-MH et les rend particulièrement adaptés aux applications énergétiques avancées [119].

Parmi les composés les plus étudiés, on retrouve LaNi₃ et YNi₃ [138], [139]. LaNi₃, par exemple, peut absorber de l'hydrogène jusqu'à une stœchiométrie de LaNi₃H₄ dans des conditions spécifiques, et il est largement utilisé comme matériau d'électrode dans les batteries Ni-MH en raison de sa capacité de décharge élevée. Ces propriétés font des composés AB₃ des candidats de choix pour les applications nécessitant à la fois réversibilité et stabilité, notamment pour le stockage de l'hydrogène. Grâce à leur structure cristalline stable et leur efficacité dans le stockage de l'hydrogène, les composés AB₃ occupent une place centrale dans le développement des technologies énergétiques futures. Leurs applications, que ce soit dans les batteries Ni-MH ou dans les systèmes de stockage solide d'hydrogène, sont activement explorées, ouvrant la voie à des solutions plus performantes et durables dans le cadre de la transition énergétique [140, 141].

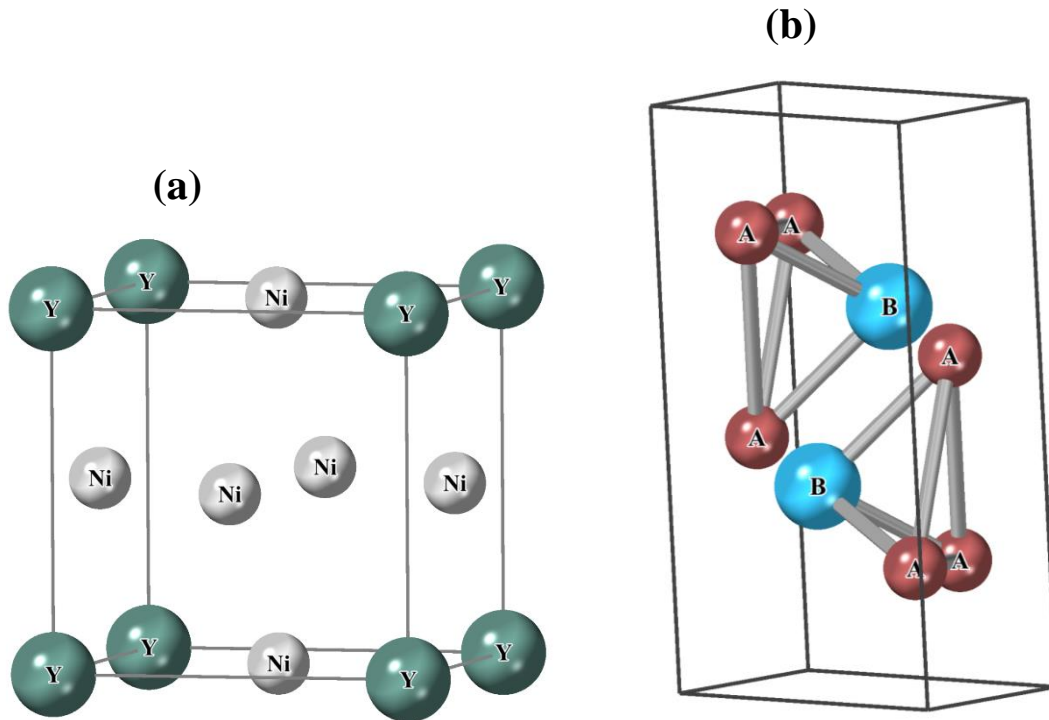


Figure 2.5. Les structures cristallines de type (a) CsCl et (b) hexagonale C14.

2.4.5. Les composés de type AB_5

Les composés de type AB_5 , largement étudiés pour le stockage d'hydrogène, notamment dans les applications commerciales telles que les batteries à hydrure métallique (Ni-MH) et les systèmes de stockage d'hydrogène pour véhicules [142, 143], cristallisent dans une structure hexagonale de type $CaCu_5$ (groupe d'espace $P6/mmm$), comme indiqué la figure 2.6 et présentent des propriétés électrochimiques remarquables, notamment une activation facile et une bonne résistance à l'oxydation [118]. Bien qu'ils aient un coût relativement élevé et une capacité massique inférieure à d'autres alliages, leur large gamme de compositions permet de les adapter à diverses applications, en substituant facilement des éléments dans les sites A et B. Les composés AB_5 , où A est généralement un lanthanide et B un métal de transition, peuvent absorber jusqu'à 6,7 % d'hydrogène par unité formulaire dans des conditions de température et de pression modérées [96]. $LaNi_5$, l'exemple le plus connu, a été largement étudié pour ses capacités d'absorption/désorption rapide d'hydrogène, caractéristique essentielle pour les applications nécessitant une réponse rapide, comme dans les batteries à hydrure métallique (Ni-MH) et les systèmes de stockage d'hydrogène pour véhicules. Découvertes en 1969 lors de

l'étude du SmCo_5 , les propriétés d'hydruration de LaNi_5 ont rapidement attiré l'intérêt pour son utilisation en tant qu'électrode négative dans les batteries Ni-MH [144]. De plus, des améliorations ont été apportées à LaNi_5 , notamment en remplaçant partiellement le nickel par du cobalt, du manganèse ou de l'aluminium, afin de moduler la pression d'équilibre, d'augmenter la durée de vie des cycles d'absorption/désorption, et d'améliorer la résistance à la corrosion, faisant des composés AB_5 des matériaux de choix pour le stockage d'hydrogène et les technologies énergétiques avancées.

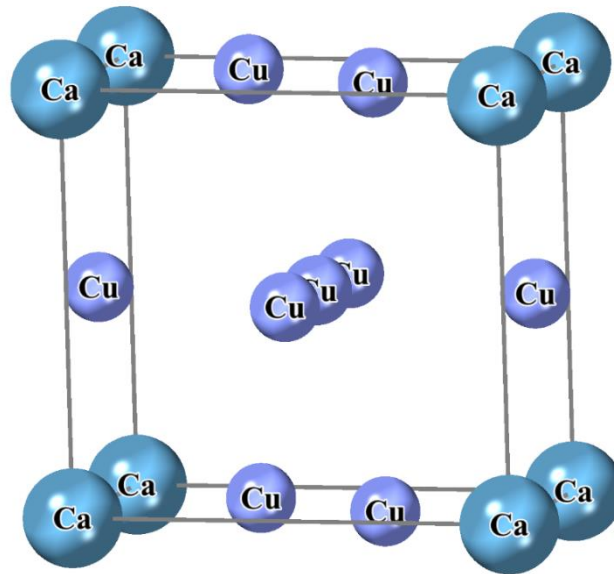


Figure 2.6. La structure cristalline de type hexagonale CaCu_5 ($P6/mmm$).

2.5. Conclusion

Ce chapitre a présenté une vue d'ensemble des hydrures métalliques et des composés intermétalliques, soulignant leur rôle essentiel dans le domaine du stockage de l'hydrogène. Nous avons d'abord exploré la nature des hydrures métalliques, en mettant en lumière leur capacité à absorber et désorber l'hydrogène sous des conditions variables de température et de pression. Ensuite, les composés intermétalliques ont été examinés, en insistant sur l'importance particulière de leurs structures cristallines et de leurs propriétés pour l'amélioration des performances de stockage de l'hydrogène.

Nous avons ensuite examiné les différentes familles de matériaux absorbant l'hydrogène, à savoir les composés de type AB , AB_2 , A_2B , AB_3 , et AB_5 . Chaque type de composé présente des

propriétés spécifiques qui influencent leur capacité à absorber et désorber l'hydrogène de manière réversible, ainsi que leur stabilité dans les applications industrielles. Par exemple, les composés de type AB sont souvent utilisés pour leur capacité d'absorption rapide, tandis que les composés AB_2 et AB_5 se distinguent par une plus grande stabilité thermodynamique et une réversibilité améliorée. Les composés de type A_2B et AB_3 , pour leur part, offrent un équilibre intéressant entre capacité de stockage et coût de production, les rendant attractifs pour diverses applications technologiques.

En conclusion, les hydrures métalliques et leurs composés intermétalliques, en particulier les composés de type AB_5 , restent au centre de la recherche sur les technologies de stockage de l'hydrogène. La diversité des familles de composés et leurs propriétés variées ouvrent la voie à des solutions prometteuses pour le développement des systèmes de stockage d'hydrogène, essentiels à la transition énergétique vers des sources d'énergie plus propres et renouvelables. Les progrès futurs se concentreront sur l'optimisation de ces matériaux pour améliorer leur performance, leur stabilité à long terme et leur intégration dans des systèmes énergétiques avancés.

Partie 2

Les résultats de simulation et la discussion

Chapitre 3

Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

3.1. Introduction

Au cours des dernières années, les chercheurs ont travaillé avec diligence pour créer de nouveaux matériaux aux propriétés et aux performances améliorées pour diverses applications. Les composés intermétalliques constituent une de ces classes de matériaux qui se sont avérées très importantes par rapport aux métaux ordinaires dans les applications pratiques, en raison de leurs caractéristiques uniques, telles que leurs points de fusion élevés, leur résistance élevée à la traction, leur bonne rigidité, leur faible densité, leur résistance élevée à la corrosion et à l'oxydation à des températures élevées, ainsi que le potentiel qu'ils offrent pour une variété d'usages [111-116]. La recherche sur les intermétalliques se concentre sur la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques, car celles-ci déterminent l'adéquation du matériau à des utilisations spécifiques allant de l'ingénierie aérospatiale aux implants médicaux. L'énorme potentiel offert par ce groupe de matériaux a conduit les équipes de recherche du monde entier à continuer d'explorer ses possibilités ; jusqu'à présent, des résultats prometteurs ont été obtenus qui pourraient révolutionner de nombreuses industries à terme [145].

L'une des applications les plus importantes des composés intermétalliques est le stockage de l'hydrogène. L'hydrogène peut être stocké dans des composés intermétalliques, tels que les composés de type AB, AB₂, A₂B, AB₃ et de type AB₅ ; certains intermétalliques qui ont été étudiés comprennent les hydrures de magnésium (MgH₂) [146], TiFe, NaAl, Mg₂Ni, Ti₂Ni, CeNi₃ et LaNi₅ [93, 119, 148], où il peut être stocké en toute sécurité sous forme solide. Cela fait des composés intermétalliques une solution idéale pour le stockage de l'hydrogène, car ils sont capables d'absorber de grandes quantités d'hydrogène à des pressions relativement basses. En outre, les composés intermétalliques peuvent être adaptés pour répondre aux exigences

spécifiques, telles qu'une capacité de stockage d'hydrogène améliorée, des taux de libération d'hydrogène améliorés ou une stabilité améliorée. Tous ces avantages font des composés intermétalliques une option attrayante pour le stockage de l'hydrogène [148].

Dans cette première section consacrée aux résultats et discussions, nous présentons une étude prédictive de la stabilité structurale et calculons les propriétés élastiques et dynamiques, de cinq nouveaux composés intermétalliques : CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ dans de nombreuses structures cristallographiques ; telles que cubiques, tétragonales, hexagonales et orthorhombiques en utilisant les calculs des premiers principes dans la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), qui est un outil efficace pour comprendre et prédire de nouveaux matériaux. À notre connaissance, ces propriétés n'ont pas encore été étudiées théoriquement ou expérimentalement pour ces composés. Les résultats de nos recherches offriront des données importantes sur les propriétés physiques qui pourront être utilisées pour mieux comprendre le potentiel de différentes applications, en particulier dans les matériaux de stockage de l'hydrogène qui pourraient être synthétisés lors de futures expériences.

3.2. Le choix des matériaux

Lors de l'évaluation des composés intermétalliques pour le stockage d'hydrogène, plusieurs facteurs et propriétés cruciaux doivent être pris en compte. Notre sélection de ces matériaux : CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ résulte d'une étude approfondie de divers matériaux. Grâce à des calculs ab-initio, nous avons déterminé que ces matériaux spécifiques présentent une stabilité mécanique et thermodynamique remarquable par rapport aux autres matériaux étudiés. De plus, notre décision s'est basée sur des critères spécifiques pour le stockage d'hydrogène mentionnés dans le Chapitre 2, qui inclut une gamme d'éléments tels que les terres rares (par exemple, La), les métaux alcalino-terreux (par exemple, Mg, Ca), les métaux de transition (par exemple, Zr, Ti, Fe, Ni, Pd) et les semi-conducteurs (par exemple, Al, Ga, In) [52, 53], [108-110]. Nous avons également pris en compte l'abondance et le rapport coût-efficacité des éléments constitutifs.

Des éléments tels que le lithium (Li), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le titane (Ti), le zirconium (Zr) et le palladium (Pd) présentent des caractéristiques avantageuses pour les applications de stockage d'hydrogène [117], chacun apportant des propriétés uniques au premier plan. Le lithium, le calcium et le magnésium se distinguent par leur faible masse atomique et leurs capacités gravimétriques théoriques élevées de stockage d'hydrogène [103], [150-152].

Le magnésium, par exemple, possède une remarquable capacité théorique de stockage d'hydrogène de 7,6 % en poids [94]. L'abondance de ces éléments dans la croûte terrestre renforce encore leur attrait du point de vue économique et de la durabilité. Les métaux de transition tels que le titane et le zirconium jouent un rôle crucial dans l'amélioration de la cinétique des processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène. Leurs excellentes propriétés mécaniques et leur capacité à former des hydrures stables contribuent significativement à l'efficacité globale et à la durabilité des systèmes de stockage d'hydrogène. L'incorporation de ces éléments peut conduire à une meilleure stabilité cyclique et à des taux d'absorption et de libération d'hydrogène plus rapides [91].

La capacité économique de ces matériaux a également joué un rôle essentiel dans notre processus de sélection. La disponibilité et le rapport coût-efficacité des éléments tels que le (Mg) et le (Ca) en font des candidats intéressants pour les applications de stockage d'hydrogène à grande échelle, offrant ainsi un équilibre entre performance et rentabilité économique.

3.3. Méthodes de calcul

Notre thèse se concentre sur une étude théorique des nouveaux matériaux binaires intermétalliques, incluant le CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et le LiPd₅, à l'aide de méthodes ab-initio. Ces méthodes sont largement utilisées dans le domaine de la Physique computationnelle car elles ne dépendent d'aucun paramètre empirique, se basant uniquement sur les lois de la mécanique quantique.

La détermination des propriétés sélectionnées de ces composés intermétalliques a été effectuée en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [44, 45]. Les équations de Kohn-Sham [152] ont été résolues en utilisant une approche de la méthode de l'onde plane augmentée linéaire à plein potentiel (FP-LAPW) telle que mise en œuvre dans le code WIEN2K [46]. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été utilisée pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation des électrons [153].

Dans le cadre du calcul ab-initio, la cellule unitaire a été divisée en sphères muffin-tin (MT) non chevauchantes, laissant l'espace restant comme région interstitielle. Les fonctions d'onde, la densité de charge et le potentiel ont été formulés dans les sphères MT, qui ont été traitées comme des cœurs ioniques. Les rayons MT ont été choisis en fonction de la taille de l'ion et sont répertoriés dans le tableau 3.1 en unités atomiques pour chaque élément utilisé. Pour garantir la précision des résultats, la fonction d'onde a été autorisée à s'étendre jusqu'à un

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

moment angulaire maximal de $l_{max} = 10$, et des ondes planes ont été utilisées avec un paramètre de coupure $R_{MT} * K_{max}$, fixé à 7, où R_{MT} représente le rayon de la plus petite sphère muffin-tin et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde. La première zone de Brillouin a été construite en utilisant environ 1000 K-points pour chaque phase étudiée. La séparation des états de valence et de cœur, décrite par l'énergie de coupure, a été maintenue à -6 Ry. Pour tous les cycles d'auto-cohérence, les critères de convergence pour le contrôle de l'énergie et de la charge ont été fixés à 0,0001 Ry et 0,001e, respectivement. Les paramètres internes de chaque structure cristalline, telle que tétragonal, hexagonale, trigonale et orthorhombique, ont été relaxés en minimisant les forces de Hellman-Feynman [154], et la condition de convergence des forces a été fixée à 0,5 mRy/Bohr.

Afin de garantir la stabilité mécanique des matériaux mentionnés, il a été nécessaire de déterminer les constantes élastiques, qui ont été calculées à l'aide du logiciel IRelast [155], un programme pour étendre l'utilité de WIEN2k au calcul des propriétés élastiques et mécaniques. De plus, pour évaluer la stabilité dynamique des solides cristallins, une analyse des propriétés vibrationnelles a été effectuée. Cette évaluation a impliqué le calcul des fréquences des phonons à l'aide de la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [156] avec l'aide du programme PHONOPY [157].

Tableau 3.1. Les rayons des sphères Muffin-tin (RMT) en unités atomiques (u.a) pour chaque élément.

Matériau	RMT	
	Elément	RMT
CaIn, CaIn ₂	Ca	1.70
	In	2.40
Ti ₂ Ga	Ti	1.80
	Ga	2.00
MgZr ₃	Mg	1.60
	Zr	2.20
LiPd ₅	Li	1.40
	Pd	2.30

3.4. Propriétés structurales

L'évaluation des propriétés structurales constitue la première étape essentielle de tout calcul, offrant une compréhension approfondie du matériau étudié. Elle aide à visualiser l'organisation des atomes et à analyser la stabilité des différentes configurations possibles. Dans

cette section, nous examinerons les propriétés structurales des composés intermétalliques dans diverses phases cristallographiques telles que cubique (Pm3m, Fm3m, F43m), tétragonale (P4/mmm, I4/mmm, I4/mcm), hexagonale (P63mc, P6₃/mmc, P6/mmm), trigonale (P3m1, R32) et orthorhombique (Pmma, Cmmm, Fmmm, Immm).

3.4.1. Paramètres structuraux de l'état fondamental

Afin de décrire avec précision les propriétés physiques de nos composés à l'aide de la méthode FP-LAPW, il est essentiel de déterminer l'état fondamental énergétique du système, autrement dit son énergie minimale. Pour ce faire, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume du matériau pour différentes structures cristallines. La relation entre ces deux paramètres est décrite par l'équation de Murnaghan [158], qui permet d'ajuster nos données et d'extraire les paramètres structuraux. Elle s'exprime comme suit :

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{B_0 V}{B'_0}\right) \left[\frac{1}{B'_0 - 1} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (3.1)$$

Dans cette expression, V_0 et E_0 représentent respectivement le volume et l'énergie totale à l'état fondamental. B_0 fait référence au module de compressibilité (bulk modulus) et B'_0 correspond à sa dérivée par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compressibilité B est déterminé au minimum de la courbe $E = f(V)$ à l'aide de la formule suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.2)$$

Cette propriété permet de mesurer la déformation d'un cristal soumis à une compression uniforme. Une valeur élevée de B indique un matériau plus rigide et plus résistant à la déformation.

La pression P nécessaire pour atteindre certains volumes dans un solide est définie par la relation suivante :

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) \quad (3.3)$$

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

Les données concernant l'énergie totale, référencées par rapport à l'énergie minimale en fonction du volume, pour nos cinq composés : CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ sont illustrées dans la figure (3.1 (a-e)). Elles sont représentées pour six structures cristallographiques différentes : CaIn (Pm3m, Fm3m, P4/mmm, I4/mmm, P63mc et Pmma), CaIn₂ (F43m, Fm3m, P4/mmm, P6₃/mmc, P63mc et Immm), Ti₂Ga (Fm3m, P4/mmm, I4/mcm, P6₃/mmc, P3m1 et Fmmm), MgZr₃ (Pm3m, Fm3m, P4/mmm, I4/mmm, P6₃/mmc et Cmmm) et LiPd₅ (F43m, P6/mmm et R32).

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

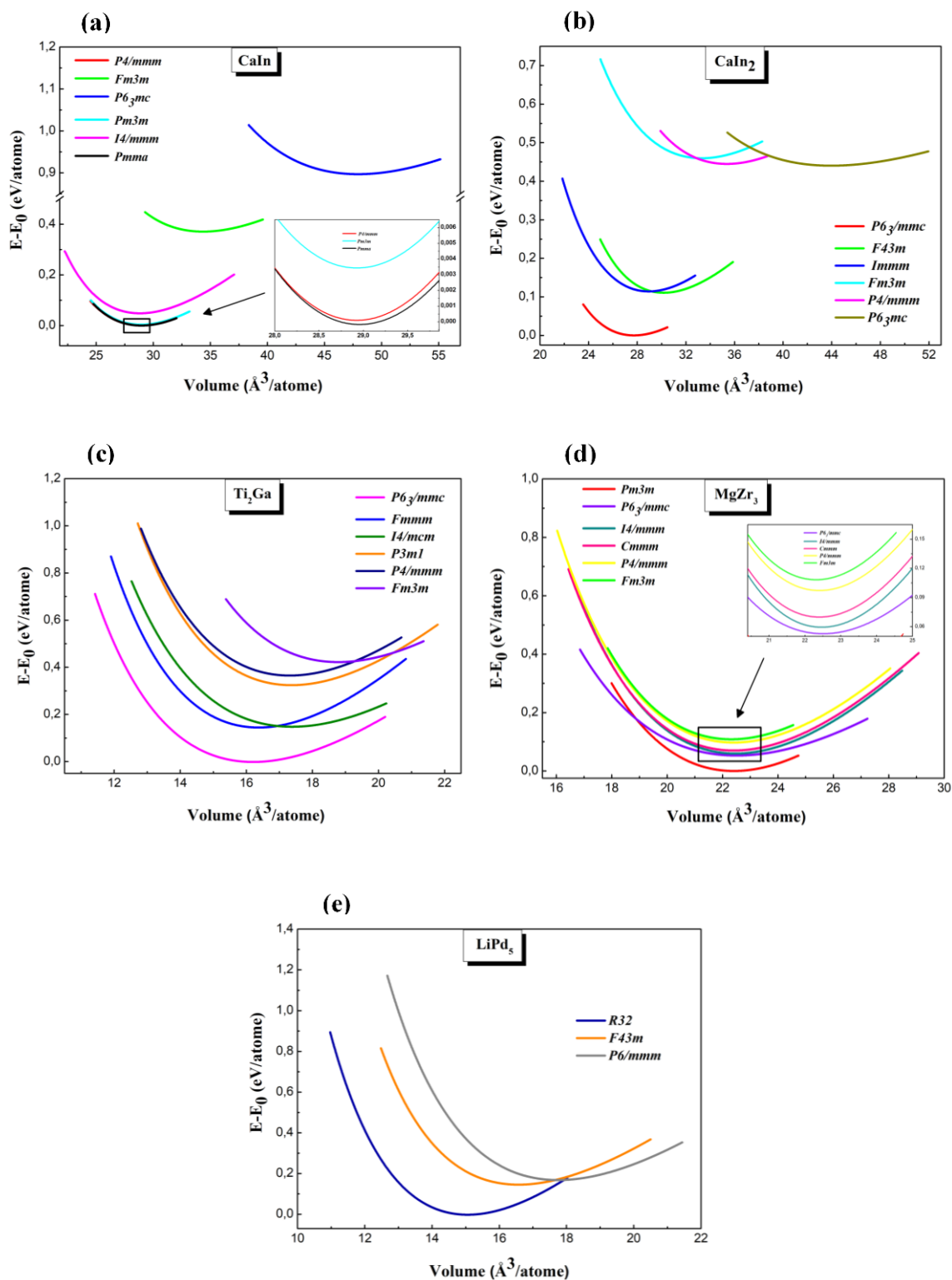


Figure 3.1. L'énergie totale des composés binaires intermétalliques (a) CaIn, (b) CaIn₂, (c) Ti₂Ga, (d) MgZr₃ et (e) LiPd₅ est étudiée en fonction du volume de la maille élémentaire dans différentes structures cristallines. Pour chaque composé, l'échelle d'énergie est ajustée en référence à la valeur minimale E_0 de la phase orthorhombique (Pmma) pour le CaIn, hexagonale

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

(P6₃/mmc) pour le CaIn₂ et le Ti₂Ga, cubique (Pm3m) pour le MgZr₃, et trigonale (R32) pour le LiPd₅.

L'analyse des résultats d'optimisation structurale met en évidence des caractéristiques spécifiques pour chaque composé étudié. Pour le composé CaIn, illustré par la figure 3.1(a), la structure orthorhombique (Pmma) présente l'énergie la plus basse, minimisant ainsi le système. Elle est suivie par la phase tétragonale (P4/mmm) et la phase cubique primitive (Pm3m). En comparaison avec les autres phases étudiées, ces structures montrent des valeurs d'énergie minimale assez proches, comme le montre l'encart de la figure 3.1(a).

Concernant le composé CaIn₂ (figure 3.1(b)), la structure hexagonale primitive (P6₃/mmc) se distingue par son énergie minimale, optimisant ainsi le système. Elle est suivie par la structure cubique (F43m) et la structure orthorhombique centrée (Immm).

La figure 3.1(c) révèle que pour le composé Ti₂Ga, la structure hexagonale primitive (P6₃/mmc) possède l'énergie la plus basse parmi les phases étudiées, suivie par la structure tétragonale centrée (I4/mcm) et la structure orthorhombique (Fmmm).

Pour le matériau MgZr₃, présenté dans la figure 3.1(d), la structure cubique primitive (Pm3m) affiche l'énergie minimale par rapport aux autres structures examinées. Elle est suivie de près par la structure hexagonale (P6₃/mmc) et la structure tétragonale centrée (I4/mmm), avec des énergies relativement proches, comme indiqué dans l'encart de cette figure.

Enfin, selon la figure 3.1(e), il est observé que pour le matériau LiPd₅, la structure trigonale (R32) minimise le système, suivie par la structure cubique (F43m) et la structure hexagonale primitive (P6/mmm).

Il est important de noter qu'aucune donnée théorique ou expérimentale n'est disponible pour effectuer des comparaisons, ce qui fait de cette étude une recherche complète et prédictive, avec une valeur unique comme source d'information. Les structures cristallographiques les plus énergétiquement favorables des trois phases des composés intermétalliques étudiés sont illustrées dans les figures 3.2 (a-c) et 3.3 (a-b).

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

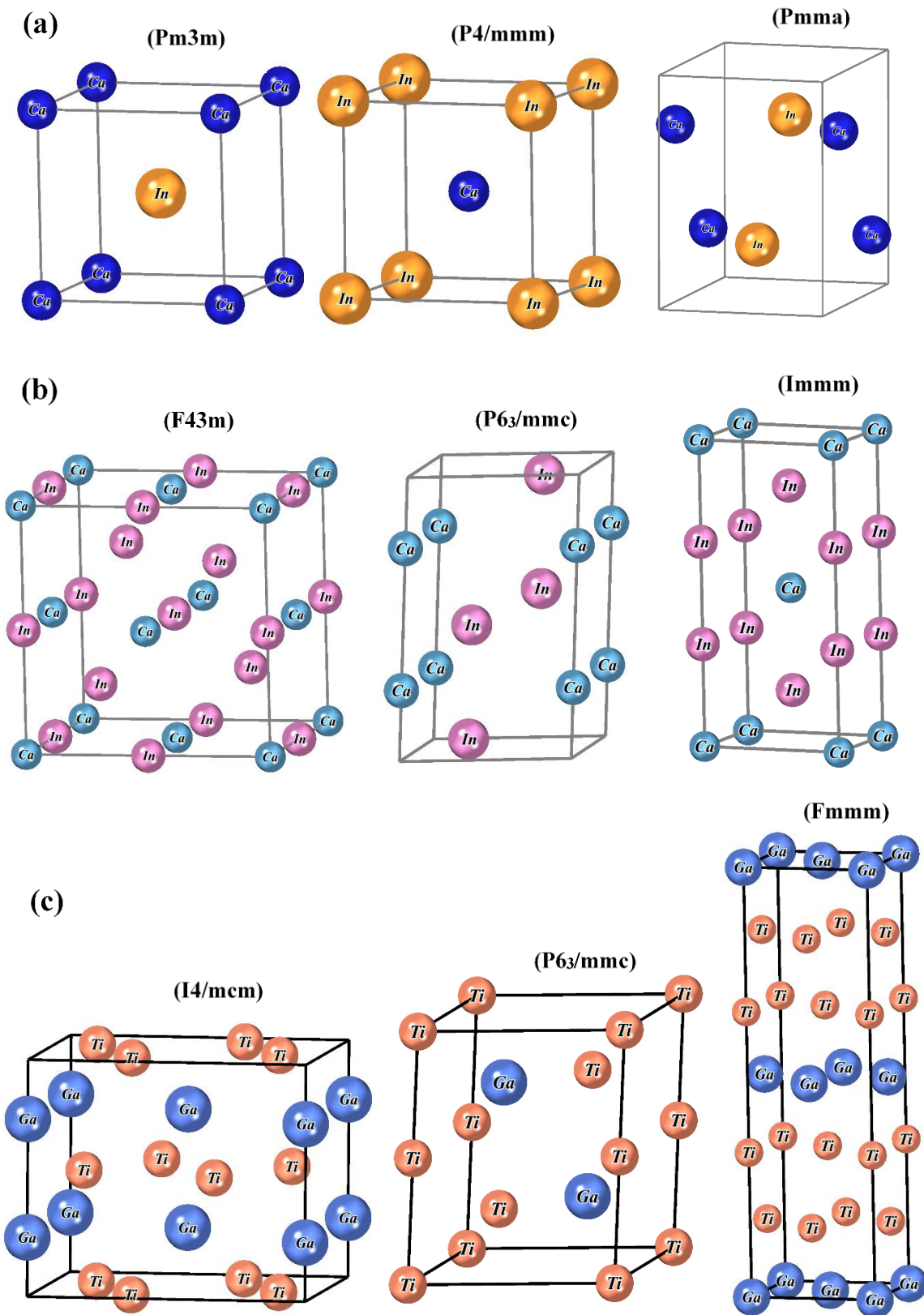


Figure 3.2. Mailles cristallines des trois structures les plus stables sur le plan énergétique des intermétalliques : (a) CaIn (Pm3m, P4/mmm, Pmma) ; (b) CaIn₂ (F43m, P6₃/mmc, Immm) et (c) Ti₂Ga (I4/mcm, P6₃/mmc, Fmmm), respectivement.

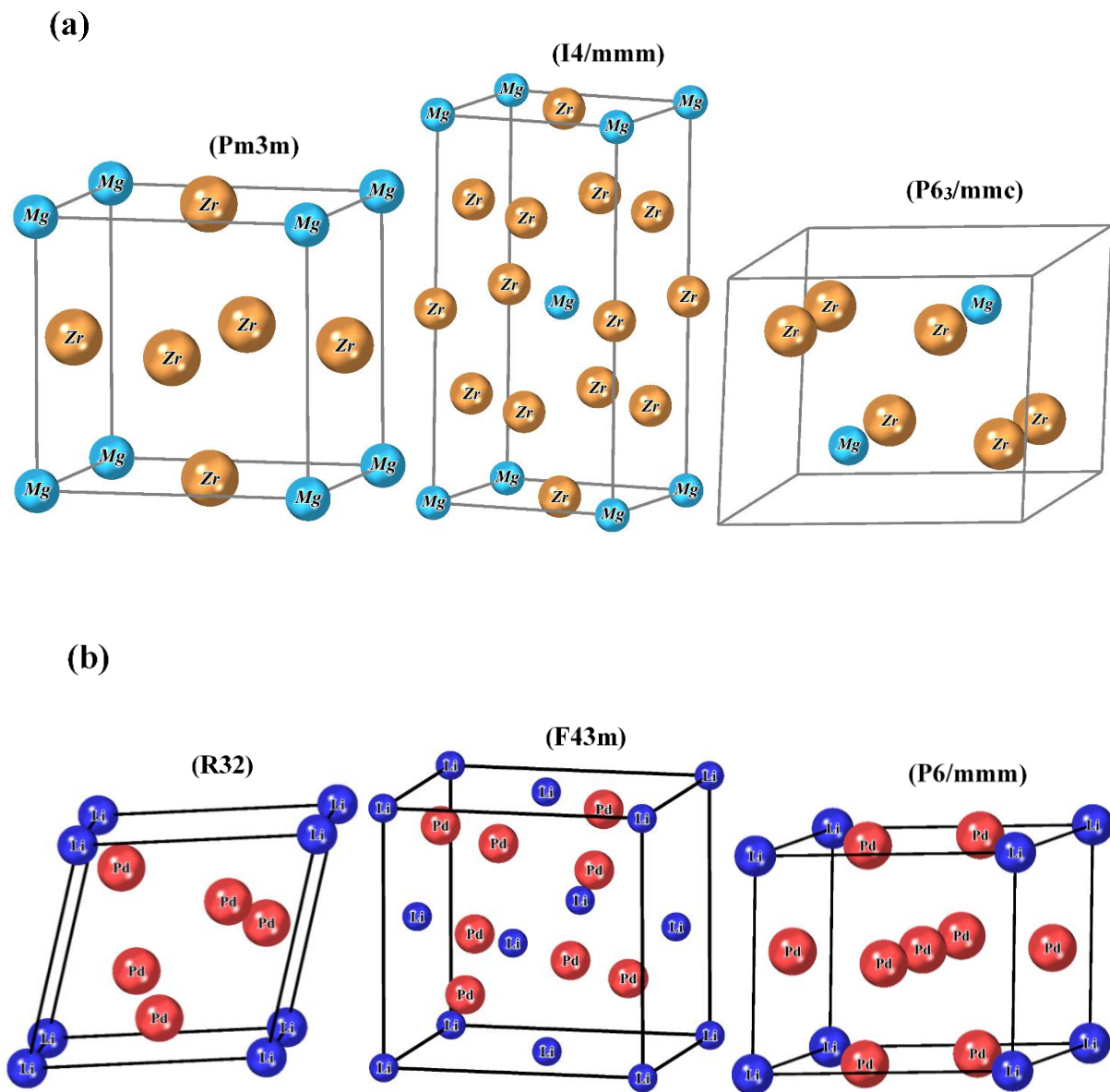


Figure 3.3. Mailles cristallines des trois structures les plus stables sur le plan énergétique des intermétalliques : (a) MgZr₃ (Pm3m, I4/mmm, P6₃/mmc) et (b) LiPd₅ (R32, F43m, P6/mmm), respectivement.

Pour chaque structure cristalline examinée, le tableau 3.2 regroupe l'ensemble des propriétés structurales, incluant l'énergie minimale totale E_0 , les paramètres du réseau (a_0, b_0, c_0), le volume d'équilibre V_0 , ainsi que le module de compressibilité B et sa dérivée première B' .

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

Tableau 3.2. Paramètres structuraux tels que les paramètres du réseau (a_0, b_0, c_0), le volume d'équilibre (V_0), le module de compressibilité B , sa dérivée par rapport à la pression B' , et la différence d'énergie totale $E - E_0$ dans le cadre de l'approximation (GGA) pour les composés CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ respectivement dans six structures cristallographiques distinctes.

Matériau	GS Symbole	V_0 (Å ³ /atome)	B (GPa)	B'	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$E-E_0$ (eV/atome)
CaIn	Pm3m	28.928	33.965	4.337	3.867	3.867	3.867	0.003
	Fm3m	34.366	24.477	4.231	6.502	6.502	6.502	0.372
	P4/mmm	28.924	34.387	3.865	3.859	3.859	3.884	0.00011
	I4/mmm	28.829	32.007	4.388	6.287	6.287	5.835	0.049
	P6 ₃ mc	47.951	13.274	4.031	5.129	5.129	8.419	0.897
	Pmma	28.957	33.955	4.138	5.440	3.909	5.447	0.000
CaIn ₂	F43m	30.172	33.099	4.964	7.127	7.127	7.127	0.111
	Fm3m	33.299	23.563	4.109	7.365	7.365	7.365	0.459
	P4/mmm	35.365	23.895	4.362	4.181	4.181	6.068	0.445
	P6 ₃ /mmc	27.726	39.347	4.845	4.958	4.958	7.813	0.000
	P6 ₃ mc	43.961	14.663	4.423	3.482	3.482	25.113	0.440
	Immm	28.943	32.236	4.184	2.907	3.745	7.974	0.114
Ti ₂ Ga	Fm3m	18.783	98.542	3.980	5.897	5.897	5.897	0.424
	P4/mmm	17.316	103.349	3.756	2.723	2.723	6.379	0.367
	I4/mcm	17.385	114.027	3.658	6.028	6.028	5.092	0.106
	P6 ₃ /mmc	16.206	117.619	3.901	4.025	4.025	4.882	0.000
	P3m1	17.368	103.938	3.836	3.217	3.217	7.294	0.326
	Fmmm	16.371	111.486	3.815	3.305	3.578	12.078	0.147
MgZr ₃	Pm3m	22.406	80.022	3.345	4.475	4.475	4.475	0.000
	Fm3m	22.314	79.918	3.443	7.094	7.094	7.094	0.108
	P4/mmm	22.402	78.083	3.291	4.377	4.377	3.346	0.097
	I4/mmm	22.465	79.032	3.374	4.404	4.404	9.076	0.060
	P6 ₃ /mmc	22.503	79.882	3.343	6.191	6.191	5.001	0.053
	Cmmm	22.401	78.021	3.421	6.266	6.131	4.212	0.070
LiPd ₅	F43m	16.572	114.884	5.039	7.354	7.354	7.354	0.148
	P6/mmm	17.754	109.580	4.762	5.054	5.054	4.229	0.170
	R32	15.057	137.104	4.615	4.515	4.515	12.785	0.000

3.4.2. Energie de formation et cohésion

Pour confirmer la stabilité des propriétés structurales des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅, nous avons également calculé les énergies de formation et de cohésion des structures cristallines prédites. Ces grandeurs thermodynamiques sont essentielles

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

pour évaluer la stabilité de nos composés et vérifier la faisabilité de leur réalisation expérimentale.

L'enthalpie de formation E_f quantifie l'énergie libérée ou absorbée lors de la formation du composé à partir de ses éléments constitutifs dans leurs états normaux. Cette valeur nous indique si le composé intermétallique a tendance à se former naturellement ou non. Une enthalpie de formation négative indique que la formation du composé est thermodynamiquement favorable. Elle est calculée selon la relation [160, 161] :

$$E_f = \frac{1}{(x+y)} [E_{solide}^{A_xB_y} - xE_{solide}^A - yE_{solide}^B] \quad (3.4)$$

Où x et y se réfèrent aux nombres d'atomes constituant le composé A_xB_y dans la cellule unitaire, et $E_{solide}^{A_xB_y}$ est l'énergie totale du composé intermétallique examiné. E_{solide}^A et E_{solide}^B sont les énergies totales des constituants atomiques dans leur structure à l'état fondamental.

Parallèlement, l'énergie de cohésion E_c mesure l'énergie nécessaire pour dissocier le matériau en ses atomes constitutifs. Elle offre ainsi une indication précieuse sur la force des liaisons interatomiques au sein du réseau cristallin et, par conséquent, sur la stabilité globale de la structure. Elle est déterminée en utilisant [160, 161] :

$$E_c = \frac{1}{(x+y)} [xE_{atome}^A + yE_{atome}^B - E_{solide}^{A_xB_y}] \quad (3.5)$$

Dans cette relation, E_{atome}^A et E_{atome}^B représentent les énergies totales des atomes isolés de A et B, respectivement.

Les Figures 3.4 (a-e) et 3.5 (a-e) illustrent schématiquement les énergies de formation et de cohésion des matériaux étudiés. Une valeur négative de l'énergie de formation E_f indique que les atomes au sein du cristal sont fortement liés, ce qui confère une grande stabilité à la structure cristalline [161]. De plus, une valeur positive de l'énergie de cohésion E_c signale la présence de forces attractives liant le composé, renforçant ainsi son intégrité structurale. Nos résultats révèlent des caractéristiques thermodynamiques distinctes pour nos divers matériaux.

Pour le composé CaIn (figures 3.4(a) et 3.5(a)), la phase orthorhombique (Pmma) démontre une stabilité thermodynamique supérieure, caractérisée par une énergie de formation minimale (la valeur la plus négative) et une énergie de cohésion maximale par rapport aux autres configurations structurales.

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

Dans le cas de CaIn₂ (figures 3.4(b) et 3.5(b)), la structure cubique (F43m) présente une combinaison optimale d'une faible énergie de formation et d'une énergie de cohésion élevée, suggérant une meilleure stabilité thermodynamique.

Concernant le composé Ti₂Ga (figures 3.4(c) et 3.5(c)), la structure tétragonale centrée (I4/mcm) se distingue comme la plus stable thermodynamiquement, affichant l'énergie de formation la plus basse parmi les structures étudiées. Cependant, l'énergie de cohésion maximale est observée dans la structure tétragonale primitive (P4/mmm).

Pour le composé MgZr₃ (figures 3.4(d) et 3.5(d)), la structure cubique primitive (Pm3m) se distingue par sa stabilité thermodynamique supérieure, due à des valeurs optimales d'énergie de formation et de cohésion.

En ce qui concerne LiPd₅ (figures 3.4(e) et 3.5(e)), toutes les structures examinées présentent des énergies de formation négatives et des énergies de cohésion positives, indiquant une stabilité thermodynamique dans toutes les structures cristallines analysées.

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

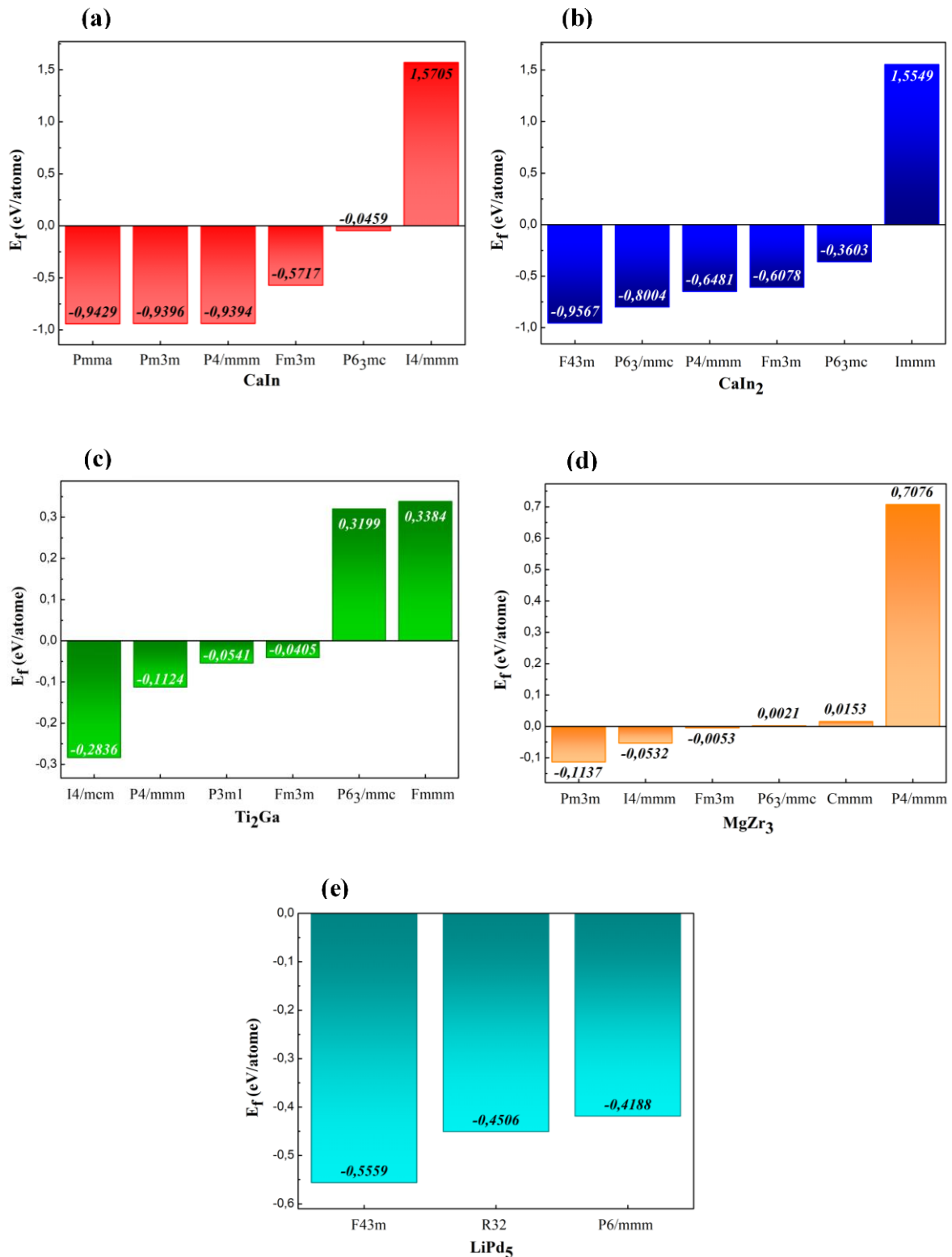


Figure 3.4. La représentation schématique des énergies de formation des composés binaires intermétalliques **(a)** CaIn, **(b)** CaIn₂, **(c)** Ti₂Ga, **(d)** MgZr₃ et **(e)** LiPd₅ dans six structures cristallines différentes.

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

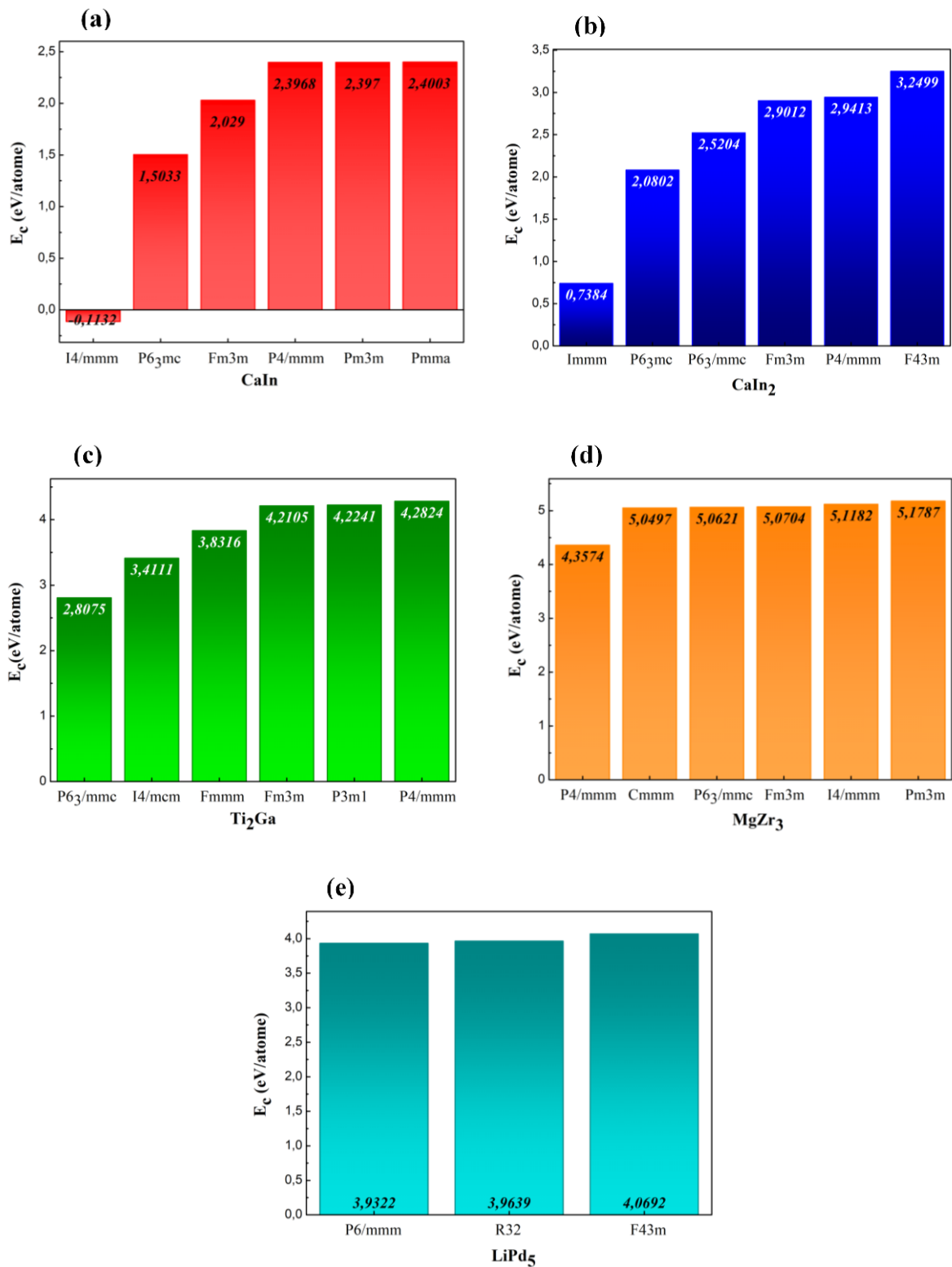


Figure 3.5. La représentation schématique des énergies de cohésion des composés binaires intermétalliques (a) CaIn, (b) CaIn₂, (c) Ti₂Ga, (d) MgZr₃ et (e) LiPd₅ dans six structures cristallines différentes.

3.5. Propriétés élastiques et la stabilité mécanique

Les constantes élastiques sont des paramètres fondamentaux qui jouent un rôle essentiels dans la caractérisation et la compréhension des propriétés mécaniques des matériaux. Elles permettent de déterminer la stabilité, la rigidité, la dureté et les propriétés de liaison des matériaux dans diverses conditions de contrainte-déformation, offrant ainsi une analyse complète de leur stabilité mécanique et de leur utilité. Ces constantes fournissent des informations dynamiques essentielles sur la nature des forces agissant au sein des matériaux, ce qui est d'une importance primordiale pour les applications industrielles.

Dans le cadre de l'étude des intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅, nous avons déterminé les constantes élastiques pour les trois structures cristallographiques les plus stables énergétiquement de chaque composé, afin de mieux comprendre leur stabilité mécanique, en utilisant l'approche contrainte-déformation [163, 164], qui est donnée par :

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \delta_{ij} \partial \delta_{kl}} \quad (3.6)$$

Où E est l'énergie du matériau, V_0 est le volume d'équilibre et δ_{ij} , δ_{kl} sont respectivement les tenseurs de contrainte et de déformation.

À notre connaissance, chaque système cristallin se caractérise par ses propres ensembles de constantes élastiques indépendantes. Notre étude porte sur quatre systèmes cristallins : le cubique, avec trois constantes (C_{11}, C_{12}, C_{44}); l'hexagonal, présentant cinq constantes ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$) ; le tétragonal, comptant six constantes ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$) ; et l'orthorhombique, possédant neuf constantes ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$) [161]. La stabilité mécanique est déterminée par les critères de stabilité de Born, un ensemble de conditions spécifiques à chaque système, qui sont les suivantes [165, 166] :

➤ Pour le système cubique :

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0 \quad (3.7)$$

➤ Pour le système hexagonal :

$$C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}); C_{44} > 0 \quad (3.8)$$

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

➤ Pour le système tétragonal :

$$C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}); C_{44} > 0; C_{66} > 0 \quad (3.9)$$

➤ Pour le système orthorhombique :

$$C_{11}C_{22} > C_{12}^2; C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0; C_{11} > 0; \\ C_{44} > 0; C_{55} > 0; C_{66} > 0 \quad (3.10)$$

Les constantes élastiques calculées pour ces matériaux sont consignées dans le tableau 3.3. À notre connaissance, il n'existe pas d'autres résultats théoriques ou expérimentaux disponibles pour comparaison avec nos données computationnelles actuelles. Ainsi, nos résultats peuvent servir de référence pour de futures recherches. Il s'avère de notre étude que les composés intermétalliques CaIn, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ sont mécaniquement stables, leurs constantes élastiques estimées satisfaisant les critères de stabilité mécanique pour les trois structures cristallographiques examinées. En revanche, le composé CaIn₂ est stable mécaniquement uniquement dans la structure cubique (F43m), tandis que les deux autres structures (P6₃/mmc et Immm) ne satisfont pas les critères de Born.

La rigidité élastique de cisaillement C_{11} correspond à la résistance à la compression unidirectionnelle en réponse à une déformation uniaxiale [100], tandis que la constante élastique C_{44} définit la résistance à la distorsion de cisaillement [166]. Le fait que tous les composés étudiés présentent des valeurs de C_{11} élevées par rapport à C_{12} et C_{44} pour les trois symétries suggère que ces composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement.

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

Tableau 3.3. Les constantes élastiques C_{ij} calculées en (GPa) à pression et température nulles des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ dans les trois structures cristallographiques les plus stables énergétiquement.

Matériau	GS Symbole	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆
CaIn	Pm3m	42.686	30.734	--	--	--	--	37.355	--	--
	P4/mmm	44.647	27.822	25.153	--	--	36.482	32.367	--	37.596
	Pmma	81.674	29.229	1.394	40.028	28.143	79.976	34.571	9.077	34.682
CaIn ₂	F43m	59.006	22.159	--	--	--	--	20.843	--	--
	P6 ₃ /mmc	88.120	30.348	-7.937	--	--	68.912	41.198	--	--
	Immm	350.701	223.262	261.749	477.260	264.125	409.752	117.093	-62.466	122.641
Ti ₂ Ga	I4/mcm	186.756	151.122	108.224	--	--	243.270	96.712	--	68.925
	P6 ₃ /mmc	601.507	334.551	210.768	--	--	628.761	198.382	--	--
	Fmmm	417.868	221.482	224.297	405.739	177.586	534.739	124.175	217.697	146.986
MgZr ₃	Pm3m	116.911	59.988	--	--	--	--	47.816	--	--
	I4/mmm	128.265	75.724	59.588	--	--	138.879	53.725	--	65.045
	Cmmm	176.017	47.531	86.513	193.386	84.438	147.099	74.782	79.452	47.418
LiPd ₅	F43m	157.440	106.808	--	--	--	--	53.353	--	--
	P6/mmm	524.205	-129.843	144.038	--	--	448.150	90.0618	--	--

3.6. Propriétés dynamiques

L'étude du comportement dynamique des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ a été réalisée dans leurs structures cristallographiques énergétiquement les plus stables à l'aide de calculs de phonons effectués avec le code PHONOPY [157], en s'appuyant sur la théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) [156]. Les structures étudiées pour chaque composé sont respectivement : (Pm3m, P4/mmm, Pmma), (F43m, P6₃/mmc, Immm), (I4/mcm, P6₃/mmc, Fmmm), (Pm3m, I4/mmm, Cmmm) et (F43m, P6/mmm). L'analyse des courbes de dispersion des phonons permet d'évaluer la stabilité dynamique des matériaux, caractérisée par l'absence de fréquences imaginaires (ou négatives). Cette stabilité indique que la structure cristalline est dans un état d'équilibre local, où les forces interatomiques sont équilibrées, résultant en une force nette nulle sur chaque atome à l'équilibre. Il est important de noter que, même dans un état stable, les atomes vibrent constamment autour

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

de leurs positions d'équilibre en raison de l'énergie thermique, ces vibrations étant décrites par les phonons. Ainsi, un matériau dynamiquement stable possède une structure cristalline bien définie et résistante aux perturbations, tout en permettant les vibrations atomiques naturelles [158, 168].

Les courbes de dispersion des phonons et la densité d'états totale/partielle (DOS) correspondantes, calculées le long des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin, sont présentées dans les figures 3.5 (a-c) et 3.6 (a-b).

L'analyse approfondie des courbes de dispersion des phonons révèle des comportements dynamiques distincts pour les composés intermétalliques étudiés. Ces courbes montrent deux types principaux de vibrations : les branches acoustiques, qui se trouvent dans la partie basse fréquence, et les branches optiques, qui apparaissent à des fréquences plus élevées. Il est important de noter que le nombre de modes observés, est directement liée à la structure atomique du matériau, plus précisément au nombre d'atomes présents dans la cellule primitive [168].

Le composé CaIn se distingue par sa remarquable stabilité dynamique dans l'ensemble des trois structures cristallines examinées (Pm3m, P4/mmm, Pmma), caractérisée par l'absence de fréquences négatives ou imaginaires dans toute la première zone de Brillouin. En revanche, les autres composés présentent une stabilité dynamique plus sélective : CaIn₂ est stable uniquement dans la structure cubique (F43m), Ti₂Ga dans la structure tétragonale centrée (I4/mcm), MgZr₃ dans la structure cubique primitive (Pm3m), et LiPd₅ dans la structure hexagonale (P6/mmm). Pour ces quatre composés, les autres structures cristallines étudiées manifestent des fréquences imaginaires, indiquant une instabilité dynamique.

L'étude de la densité d'états des phonons pour nos composés dans les différentes configurations cristallographiques, comme illustrée dans les panneaux de droite des figures 3.5 (a-c) et 3.6 (a-b), révèle une répartition fréquentielle intéressante. Nous avons constaté que la région des basses fréquences est principalement dominée par In, Ga, Zr et Pd, avec une contribution mineure de Ca, Ti, Mg et Li. À l'inverse, ces derniers prédominent dans les hautes fréquences, où In, Ga, Zr et Pd ont une influence moins significative. Cette répartition s'explique par les différences de masse atomique.

Les branches acoustiques et optiques des structures examinées, telles que Pm3m, P4/mmm et Pmma pour le matériau CaIn, ainsi que la structure cubique (F43m) pour CaIn₂ et la structure

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

cubique primitive (Pm3m) pour MgZr₃, présentent une bande interdite phononique (gap) entre ces branches. Pour le matériau CaIn, ce gap est de 0,45 THz dans les phases cubique et tétragonale, et de 1,15 THz dans la phase orthorhombique. Pour CaIn₂, le gap est de 0,99 THz, et pour MgZr₃, il atteint 1,89 THz.

Ces bandes interdites de phonons, présentes dans certaines structures cristallines, ouvrent la voie à diverses applications technologiques. Elles peuvent être utilisées comme filtres acoustiques et miroirs, car le son ne se propage pas à travers ces bandes interdites et est entièrement réfléchi par la surface du matériau. Cette propriété permet de filtrer des fréquences spécifiques et de concevoir des miroirs acoustiques efficaces. De plus, ces matériaux sont particulièrement adaptés à l'isolation thermique et acoustique, offrant des solutions innovantes pour le contrôle de l'énergie et des vibrations [170, 171].

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn , CaIn_2 , Ti_2Ga , MgZr_3 et LiPd_5

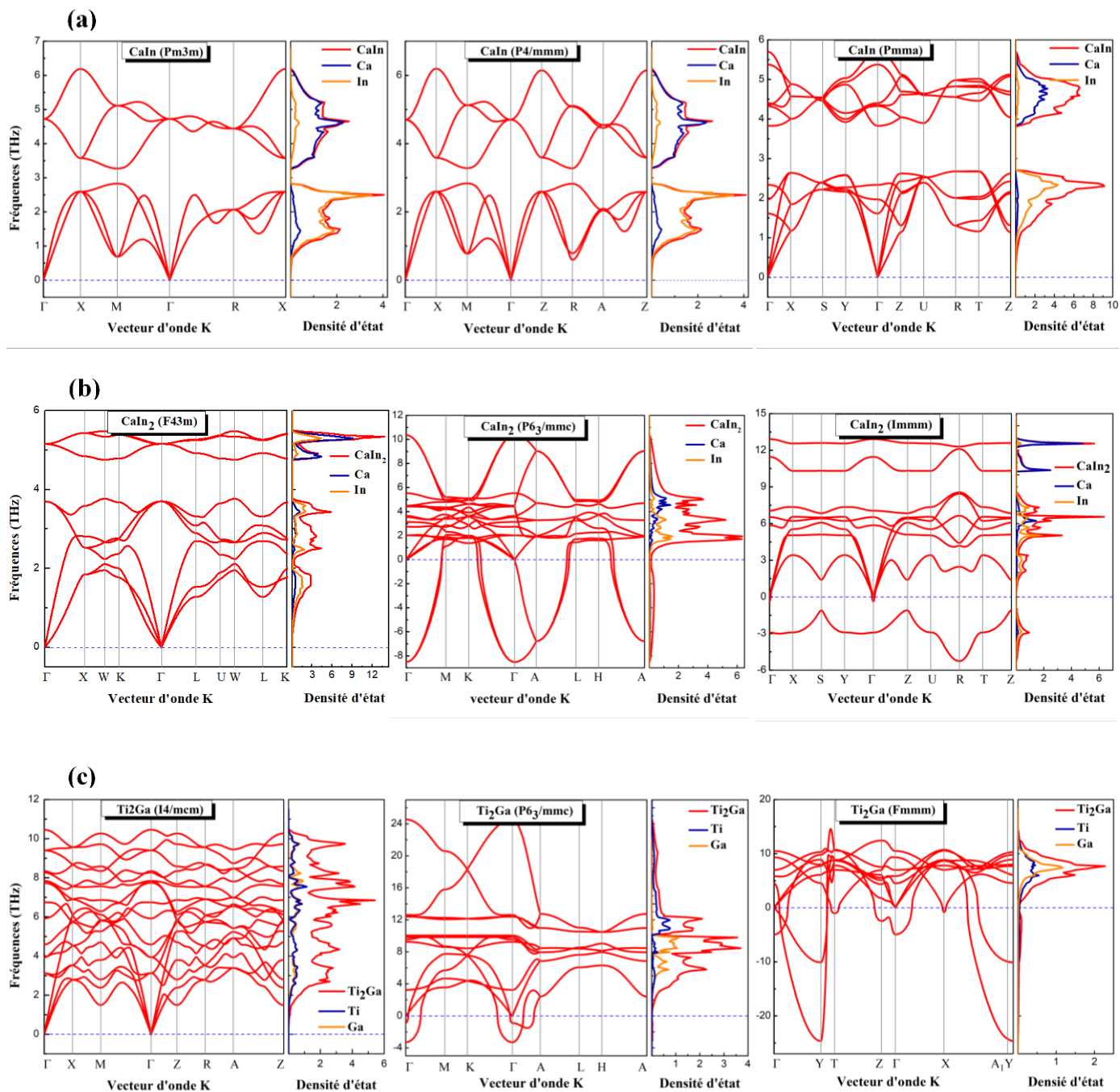


Figure 3.6. Les courbes de dispersion des phonons, ainsi que les densités d'états totales et partielles pour les composés **(a)** CaIn , **(b)** CaIn_2 et **(c)** Ti_2Ga dans leurs structures cristallographiques énergétiquement les plus stables.

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

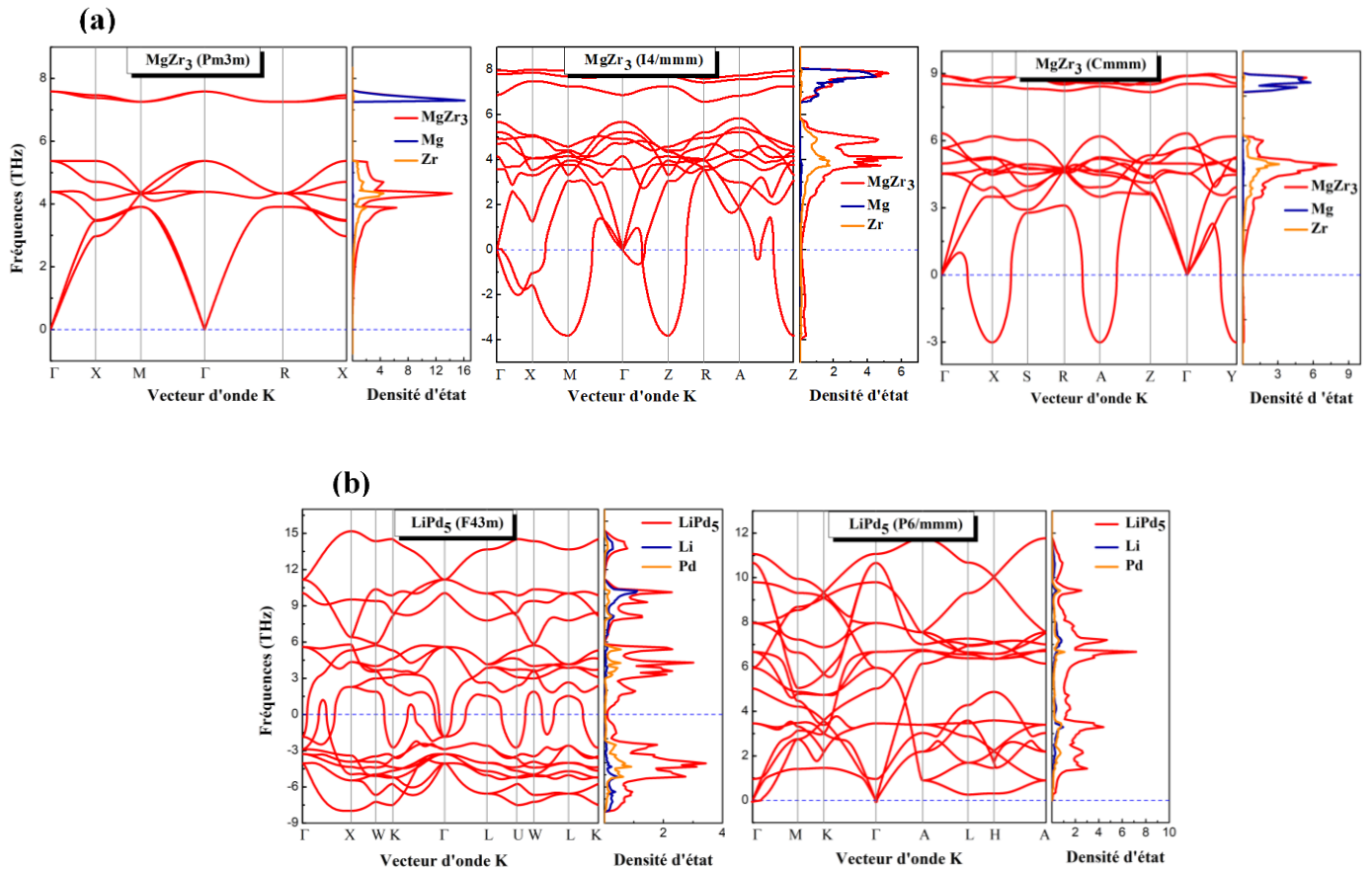


Figure 3.7. Les courbes de dispersion des phonons, ainsi que les densités d'états totales et partielles pour les composés (a) MgZr₃ et (b) LiPd₅ dans leurs structures cristallographiques énergétiquement les plus stables.

3.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié cinq composés intermétalliques binaires : CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅. L'objectif principal était de prédire leurs structures, d'évaluer leur stabilité structurale et dynamique, ainsi que d'analyser leurs propriétés élastiques. Ces recherches visent à proposer de nouveaux matériaux stables, innovants et prometteurs pour des applications technologiques, notamment dans le domaine du stockage solide de l'hydrogène.

Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé des calculs ab-initio basés sur la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code WIEN2K. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur les propriétés structurales en utilisant l'approximation (GGA) pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation. L'optimisation des différentes structures cristallines

Chapitre 3 : Etude des propriétés structurales, élastiques et dynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

associées à ces matériaux a révélé que les configurations minimisant l'énergie du système sont : la structure orthorhombique (Pmma) pour CaIn, la structure hexagonale (P6₃/mmc) pour CaIn₂ et Ti₂Ga, la structure cubique (Pm3m) pour MgZr₃, et la structure trigonale (R32) pour LiPd₅. De plus, les valeurs négatives des énergies de formation E_f et les valeurs positives de cohésion E_c indiquent que ces matériaux sont thermodynamiquement stables et se forment dans des conditions d'équilibre.

Dans un second temps, nous avons calculé les propriétés élastiques pour évaluer la stabilité mécanique, ainsi que la stabilité dynamique des trois structures cristallographiques les plus stables et favorables sur le plan énergétique. Notre étude a montré que parmi les différentes structures examinées, les matériaux suivants se distinguent par leur stabilité : CaIn est plus stable dans la structure orthorhombique (Pmma), CaIn₂ est stable dans la structure cubique (F43m), Ti₂Ga préfère la structure tétragonale centrée (I4/mcm), MgZr₃ est plus stable dans la structure cubique primitive (Pm3m), et LiPd₅ favorise la structure hexagonale (P6/mmm).

Ces résultats apportent un nouvel éclairage sur la nature de ces matériaux, permettant une meilleure compréhension de leurs propriétés mécaniques et thermodynamiques. Ces aspects seront examinés plus en détail dans le chapitre suivant, ouvrant ainsi la voie à leur utilisation dans des applications technologiques avancées.

Chapitre 4

Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

4.1. Introduction

L'étude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques binaires joue un rôle essentiel en science des matériaux et en ingénierie. Cette recherche porte sur cinq composés spécifiques : CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅. L'objectif est d'analyser l'influence de la pression et de la température sur leurs structures stables afin de comprendre et prédire leur comportement dans des conditions extrêmes, en vue d'applications industrielles et technologiques avancées. Pour cela, nous utilisons des méthodes de calcul ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[44].

Ce chapitre, fondé sur l'analyse de la stabilité structurale (chapitre 3), explore en détail les propriétés mécaniques et thermodynamiques de ces composés. Nous commençons par présenter la méthode de calcul ainsi que les principes théoriques fondamentaux employés pour la modélisation et la simulation de ces propriétés. Ensuite, nous procédons à l'analyse des propriétés mécaniques, qui nous permettent de comprendre la réponse des matériaux aux contraintes externes, notamment leur élasticité, leur dureté, leur fragilité et leur résistance à la déformation.

En parallèle, nous examinons les propriétés thermodynamiques, qui fournissent des informations déterminantes sur le comportement des matériaux face aux variations de température et de pression. Cette analyse inclut l'étude des paramètres cristallographiques, tels que le volume (V) et le module de compressibilité (B), ainsi que diverses grandeurs thermodynamiques telles que la température de Debye (θ_D), la capacité calorifique (C_v), le coefficient de dilatation thermique (α) et l'entropie (S).

À notre connaissance, ces propriétés n'ont pas encore été examinées théoriquement ou expérimentalement pour nos composés. Les résultats de notre recherche fourniront des données essentielles sur leurs caractéristiques physiques, ce qui pourrait aider à évaluer leur potentiel pour diverses applications, en particulier celles qui pourraient être explorées et synthétisées dans de futures expériences.

4.2. Méthodes de calcul

Après avoir déterminé les constantes élastiques C_{ij} , nous avons calculé les propriétés mécaniques telles que le module de Young (Y), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν), pour la structure la plus stable de chacun de nos composés. Ces propriétés ont été évaluées en utilisant la méthode de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [167, 169, 172, 173], qui permet d'obtenir des estimations précises des propriétés anisotropes et isotropes des matériaux, offrant ainsi une vue complète de leur comportement mécanique.

Les caractéristiques thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations de son réseau atomique, autrement dit aux phonons. Pour calculer ces propriétés à partir des premiers principes, il est essentiel d'utiliser des outils spécialisés permettant l'optimisation du système. Cela nécessite la prise en compte de l'état d'équilibre thermodynamique du matériau en appliquant le modèle quasi-harmonique de Debye (QHD) [174, 175]. Cette approche est implémentée dans le programme Gibbs2 [175].

Les propriétés thermiques des cinq intermétalliques analysés ont été évaluées dans une plage de températures allant de 0 à 1000 K, avec des intervalles de 100 K, et dans une gamme de pressions de 0 à 25 GPa, par pas de 5 GPa, pour la structure la plus stable. Ces résultats fourniront des informations essentielles pour les recherches futures.

4.3. Propriétés mécaniques

Les constantes élastiques C_{ij} ont été utilisées pour estimer et déterminer plusieurs paramètres mécaniques essentiels de nos matériaux dans leurs structures stables, notamment le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν), le rapport de Pugh (B/G), le facteur d'anisotropie (A), ainsi que la température de fusion (T_m). Ces propriétés mécaniques ont été calculées en appliquant la méthode de moyenne de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [167, 169, 172, 173]. Pour les systèmes cubiques, tétragonaux, hexagonaux et orthorhombiques, les modules de cisaillement et de

**Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés
intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅**

compressibilité de Voigt et de Reuss sont exprimés selon les relations fournies dans les références appropriées [177, 178],

➤ Pour le système cubique,

$$G_V = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \quad (4.1)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (4.2)$$

Et
$$B_V = B_R = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (4.3)$$

➤ Pour le système tétragonal,

$$G_V = \frac{12(C_{44}+C_{66})+C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}}{30} \quad (4.4)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (4.5)$$

Et
$$B_V = \frac{2(C_{11}+C_{12})+4C_{13}+C_{33}}{9} \quad (4.6)$$

$$B_R = \frac{C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (4.7)$$

➤ Pour le système hexagonal,

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13}) + \frac{1}{5}(2C_{44} + C_{66}) \quad (4.8)$$

$$G_R = \frac{5\beta^2 C_{44} C_{66}}{2[3B_V C_{44} C_{66} + \beta^2 (C_{44} + C_{66})]} \quad (4.9)$$

Avec β^2 défini comme :

$$\beta^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (4.10)$$

Et
$$B_V = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33}) \quad (4.11)$$

$$B_R = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (4.12)$$

➤ Pour le système orthorhombique,

$$G_V = \frac{1}{15}[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (4.13)$$

**Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés
intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅**

$$G_R = 15 \left\{ 4 \left[\frac{C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12})}{-C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} - C_{23})} \right] / \Delta + 3 \left[\left(\frac{1}{C_{44}} \right) + \left(\frac{1}{C_{55}} \right) + \left(\frac{1}{C_{66}} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (4.14)$$

$$\text{Et} \quad B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (4.15)$$

$$B_R = \Delta [C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1} \quad (4.16)$$

Avec Δ dans les équations (3.14) et (3.16) est donné comme suit :

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \quad (4.17)$$

À partir des équations précédentes, il est possible de déterminer le module de compressibilité moyen de Hill (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν), ainsi que le facteur d'anisotropie (A), selon les expressions suivantes [172]:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (4.18)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (4.19)$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (4.20)$$

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (4.21)$$

$$A = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (4.22)$$

Les résultats des paramètres mécaniques calculés pour les composés intermétalliques CaIn (Pmma), CaIn₂ (F43m), Ti₂Ga (I4/mcm), MgZr₃ (Pm3m) et LiPd₅ (P6/mmm) dans leurs structures cristallines stables et sous conditions ambiantes sont répertoriés dans le Tableau 4.1.

Commençant par le module de compressibilité (B), qui évalue la résistance d'un matériau aux changements de volume et est également utilisé pour déterminer la machinabilité, l'élasticité et l'incompressibilité du matériau [178]. Il reflète ainsi la rigidité du matériau et la force de ses liaisons interatomiques [167, 180]. Les valeurs obtenues pour (B) sont les suivantes : 35,037 GPa pour CaIn, 34,441 GPa pour CaIn₂, 150,160 GPa pour Ti₂Ga, 78,963 GPa pour

Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

MgZr₃, et 195,361 GPa pour LiPd₅. Ces résultats diffèrent légèrement de ceux obtenus par l'équation de Murnaghan, ce qui souligne la précision et la fiabilité de nos calculs. En comparant ces valeurs avec celles du verre (35–50 GPa) et du diamant (443 GPa), nous pouvons évaluer la rigidité de ces matériaux. L'analyse montre que les composés CaIn et CaIn₂ ont une faible résistance aux changements de volume, de forme et de rigidité, tandis que Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ montrent une résistance élevée à la déformation volumique. Ainsi, la résistance aux changements de volume est classée comme suit : LiPd₅ > Ti₂Ga > MgZr₃ > CaIn > CaIn₂.

Le module de cisaillement, ou module de rigidité (G), est une propriété fondamentale qui mesure la résistance d'un matériau aux changements de forme sous contrainte de cisaillement. Il exprime la relation entre cette contrainte et la déformation plastique [180].

Le matériau LiPd₅ présente une valeur élevée de (G), soit 162,420 GPa, ce qui en fait le matériau le plus dur et le plus résistant à la déformation plastique parmi ceux étudiés. À l'inverse, le CaIn₂ affiche la valeur la plus basse de 19,838 GPa, indiquant qu'une faible force suffit à le déformer. La résistance à la déformation plastique des matériaux est ainsi classée comme suit : LiPd₅ > Ti₂Ga > MgZr₃ > CaIn > CaIn₂.

Le rapport entre la contrainte et la déformation est connu sous le nom de module de Young (E), et il permet de mesurer la rigidité des cristaux. Des valeurs élevées du module de Young sont typiquement associées à des matériaux durs [179]. Pour le composé intermétallique CaIn₂, la valeur de (E) a été déterminée à 49,927 GPa, ce qui est relativement faible, tandis que pour LiPd₅, elle atteint 381,527 GPa, indiquant que ce dernier est le plus résistant à la déformation. Selon le Tableau 4.1, les rigidités et la dureté de ces matériaux sont classées comme suit : LiPd₅ > Ti₂Ga > MgZr₃ > CaIn > CaIn₂.

Une analyse complémentaire peut être effectuée en utilisant le rapport (B/G), le coefficient de Poisson (ν) et les critères de Pugh [182, 183]. Selon les critères de Pugh, la limite entre ductilité et fragilité est un rapport (B/G) de 1,75. Un rapport inférieur à cette valeur indique une fragilité, tandis qu'un rapport supérieur suggère une ductilité. Comme le montre le Tableau 4.1, les rapports (B/G) pour CaIn, CaIn₂ et LiPd₅ sont respectivement de 1,723, 1,736 et 1,203, tous inférieurs à 1,75. Par conséquent, ces matériaux sont considérés comme fragiles, tandis que Ti₂Ga et MgZr₃, avec des rapports (B/G) élevés de 2.590 et 2.033, sont classés comme ductiles.

Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

De plus, le coefficient de Poisson (ν), qui joue un rôle important dans les applications industrielles, permet de distinguer la ductilité et la fragilité des matériaux selon un seuil de 0,26 [183]. Un coefficient inférieur à cette valeur indique une fragilité, tandis qu'un coefficient supérieur suggère une ductilité. Les composés CaIn, CaIn₂ et LiPd₅, avec des coefficients de Poisson de 0,256, 0,258 et 0,174 respectivement, sont donc considérés comme fragiles. En revanche, les composés Ti₂Ga et MgZr₃, avec des coefficients de Poisson de 0,328 et 0,288 respectivement, se classifient comme ductiles selon cette norme. Ainsi, il est préférable d'examiner ces matériaux en tenant compte du rapport (B/G) et du coefficient de Poisson (ν), qui permettent d'évaluer leur ductilité.

L'indice d'anisotropie (A) permet d'évaluer le degré d'anisotropie des matériaux soumis à une contrainte. Une valeur de $A = 1$ indique une isotropie complète, tandis qu'une valeur différente de 1 indique la présence d'anisotropie dans le cristal [179]. Selon le Tableau 4.1, les valeurs calculées de (A) pour tous les intermétalliques sont différentes de 1. Cela signifie que tous les matériaux étudiés présentent une anisotropie élastique.

Les températures de fusion (T_m) peuvent être déterminées, tout comme les propriétés élastiques, en utilisant les constantes élastiques C_{ij} . (T_m) fournit une indication précieuse sur la praticabilité et la fiabilité des matériaux. Pour une structure cubique (T_m) peut être calculée à partir de la relation suivante [159] :

$$T_m = 553 + 5.91C_{11} \pm 300 \quad (4.23)$$

Tandis que pour les systèmes non cubiques, la relation devient :

$$T_m = 354 + 1.5(2C_{11} + C_{33}) \pm 300 \quad (4.24)$$

Les températures de fusion élevées obtenues pour les matériaux étudiés, comme présenté dans le Tableau 4.1, suggèrent qu'ils sont particulièrement adaptés aux applications à haute température.

Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

Tableau 4.1. Les propriétés mécaniques calculées des composés binaires : CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ telles que le module de compressibilité (B) en GPa, le module de cisaillement (G) en GPa, le module de Young (E) en GPa, le coefficient de Poisson (ν), l'indice d'anisotropie (A), le rapport de Pugh (B/G) et la température de fusion (T_m) en K.

Matériau	GS Symbole	B (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	ν	B/G	A	T_m (K)
CaIn	Pmma	35.037	51.145	20.349	0.256	1.723	3.149	718.986±300
CaIn ₂	F43m	34.441	49.927	19.838	0.258	1.736	0.018	901.725 ±300
Ti ₂ Ga	I4/mcm	150.160	154.110	57.982	0.328	2.590	2.368	1279.173 ±300
MgZr ₃	Pm3m	78.963	100.086	38.831	0.288	2.033	0.331	1243.946±300
LiPd ₅	P6/mmm	195.361	381.527	162.420	0.174	1.203	2.168	2598.840±300

4.4. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques sont essentielles pour calculer les quantités de chaleur nécessaires pour modifier la température des substances ainsi que le travail requis pour provoquer leur contraction ou expansion [184]. Ces caractéristiques fournissent des informations importantes sur l'effort nécessaire pour ajuster le volume d'un matériau et sur l'énergie thermique nécessaire pour changer sa température.

Pour les composés CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅, ces propriétés peuvent être déterminées dans leurs structures cristallographiques stables en utilisant l'approximation quasi-harmonique de Debye [174, 175] associée à la méthode de Gibbs2 [175]. L'étude des paramètres thermodynamiques dépendant de la température et de la pression, tels que le changement de volume (V), le module de compressibilité (B), le coefficient de dilatation thermique (α), la capacité calorifique (C_v), la température de Debye (θ_D), et l'entropie (S), permet de développer une compréhension approfondie des propriétés thermodynamiques des matériaux.

4.4.1. Modèle de Debye et les Vibrations Cristallines

Le modèle de Debye, développé par Peter Debye en 1912 [185], est une théorie fondamentale en physique du solide qui permet d'estimer la contribution des phonons à la capacité thermique (chaleur spécifique) des matériaux. Les vibrations du réseau cristallin, responsables du transfert de chaleur dans un solide, sont à l'origine de ce phénomène. Sous l'effet d'un gradient de température, les atomes du matériau absorbent de l'énergie thermique, provoquant des vibrations mécaniques qui se propagent à travers le réseau cristallin. Ces vibrations sont ensuite transmises aux atomes voisins, générant des ondes élastiques quantifiées sous forme de phonons, également appelées ondes acoustiques [186]. Ainsi, un matériau absorbe ou perd de la chaleur en fonction du gain ou de la perte de phonons.

Le modèle de Debye traite ces vibrations de manière harmonique, offrant une méthode simple et efficace pour intégrer la contribution des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs du système. Ce modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre la température et la géométrie du système. Toutefois, pour conserver la simplicité du comportement harmonique tout en introduisant des effets anharmoniques, il est nécessaire de recourir à l'approximation quasi-harmonique. Cette approche permet de prendre en compte des influences externes, telles que la pression [187], tout en maintenant une description harmonique du système. La densité d'état des phonons peut varier en fonction de la configuration cristalline, et en intégrant l'approximation quasi-harmonique, on obtient alors ce que l'on appelle le modèle quasi-harmonique de Debye. Ce modèle constitue une base essentielle pour comprendre comment les propriétés thermiques des matériaux évoluent en fonction de la température et d'autres facteurs externes.

4.4.2. Loi de Dulong et Petit

La loi de Dulong-Petit, énoncée en 1819 par les physiciens français Pierre-Louis Dulong et Alexis-Thérèse Petit, constitue un principe fondamental en thermodynamique des solides [188]. Cette loi affirme qu'à des températures élevées, la capacité thermique molaire des éléments solides atteint une valeur constante d'environ $3R$, R étant la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Cette valeur est remarquablement indépendante de la nature spécifique de l'élément [189].

L'importance de cette loi réside dans sa capacité à prédire le comportement thermique des solides et son rôle historique dans la détermination des masses atomiques [190]. En effet, en

mesurant la chaleur spécifique d'un élément, les scientifiques pouvaient estimer sa masse atomique, contribuant ainsi significativement au développement en science des matériaux.

4.4.3. Cadre théorique du Modèle Quasi Harmonique de Debye

Dans le domaine de la physique du solide et de la thermodynamique des matériaux, la détermination précise des propriétés thermodynamiques des solides cristallins constitue un enjeu majeur. Cette caractérisation s'appuie fondamentalement sur deux concepts clés interdépendants : l'équation d'état (EOS) et le potentiel chimique (μ). L'EOS décrit le comportement macroscopique du solide en fonction de paramètres tels que la pression (P) et la température (T), tandis que le potentiel chimique gouverne les transitions de phase et la stabilité du solide [187].

Au cœur de cette approche se trouve la modélisation de l'énergie du solide (E) en fonction de son volume cristallin (V). Le programme GIBBS exploite l'approximation quasi-harmonique de Debye (QHD) pour calculer la température de Debye $\theta_D(V)$ et déterminer la fonction de Gibbs hors-équilibre $G^*(V; P, T)$. Cette fonction joue un rôle important dans l'obtention de l'équation d'état thermique $V(P, T)$ et de la fonction de Gibbs à l'équilibre $G(P, T)$ pour une phase cristalline donnée.

Pour un système soumis à une température (T) et une pression hydrostatique (P) constantes, l'état d'équilibre de la phase cristalline est celui qui minimise l'énergie de Gibbs hors-équilibre $G^*(V; P, T)$. Cette fonction est exprimée par [173] :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{Vib}(\theta_D(V), T) \quad (4.25)$$

Dans cette équation, $E(V)$ représente l'énergie totale par maille du cristal, généralement calculée par des méthodes d'approximation comme la GGA. Le terme PV correspond à la contribution de la pression hydrostatique, et A_{Vib} désigne l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz.

L'énergie vibrationnelle A_{Vib} est modélisée selon le modèle de Debye pour la densité d'états des phonons, selon l'expression suivante [176, 192]:

$$A_{Vib} = nk_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (4.26)$$

**Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés
intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅**

Où n est le nombre d'atomes par cellule unitaire, k_B la constante de Boltzmann, $D(\frac{\theta_D}{T})$ est la fonction de Debye, et θ_D la température de Debye.

Le modèle de Debye, souvent employé pour décrire le spectre des phonons, est une approximation qui considère le solide comme un milieu continu, élastique et isotrope, ignorant ainsi la nature corpusculaire discrète de la matière [187]. Dans ce cadre, la température de Debye, une caractéristique fondamentale du solide, est déterminée à partir des coefficients élastiques et dépend de la géométrie du matériau. Ce modèle traite les vibrations d'un solide comme des ondes élastiques, reliant ainsi directement la température de Debye à la vitesse moyenne du son dans le matériau.

Pour un solide anisotrope avec un coefficient de Poisson (ν) [192], la température de Debye (θ_D) est calculée par l'expression suivante [175] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 n V^{1/2})^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (4.27)$$

Où M est la masse molaire, V le volume, et $f(\nu)$ une fonction du coefficient de Poisson, elle est définie par [193] :

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (4.28)$$

La température de Debye (θ_D) dépend également du module de compressibilité adiabatique B_S , qui est approximé en termes de compressibilité statique par la relation suivante [174] :

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (4.29)$$

Où $E(V)$ représente l'énergie totale du cristal à $T = 0K$. Le modèle quasi-harmonique permet d'obtenir la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ en fonction du volume (V), de la pression (P), et de la température (T). Cette fonction est minimisée par rapport au volume (V) selon l'équation suivante :

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (4.30)$$

**Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés
intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅**

La minimisation de G^* permet de déterminer l'équation d'état thermique (EOS), le volume $V(P, T)$ et le potentiel chimique de la phase cristalline correspondante [174].

Une fois l'équilibre atteint pour un couple donné (P, T) , diverses propriétés thermodynamiques peuvent être calculées à partir des relations thermodynamiques standards, notamment : l'énergie interne (U_{vid}), l'entropie (S), la chaleur spécifique à volume constant (C_V) et à pression constante (C_P), sont évaluées à partir des équations suivantes [194, 195]:

$$U_{vid} = nK_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta_D}{T} + 3D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (4.31)$$

$$S = nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) \right] \quad (4.32)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (4.33)$$

$$C_P = C_V (1 - \alpha \gamma T) \quad (4.34)$$

Le paramètre de Grüneisen (γ) est utilisé pour exprimer la relation entre les vibrations du réseau et le volume cristallin. Il est défini par l'expression suivante :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (4.35)$$

Enfin, le coefficient de dilatation thermique (α) est donné par :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (4.36)$$

Où B_T est le module de compressibilité thermique.

Cette approche théorique fournit un cadre complet pour l'analyse des propriétés thermodynamiques des solides sous diverses conditions de pression et de température. Elle permet d'explorer la stabilité et le comportement des matériaux dans des conditions extrêmes, offrant des perspectives précieuses pour des applications en géophysique, science des matériaux et ingénierie des hautes pressions [174].

Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

Dans les sections suivantes, nous analyserons l'influence des hautes pressions et températures sur les propriétés thermodynamiques des matériaux étudiés, afin de comprendre leur stabilité et comportement sous des conditions extrêmes.

4.4.4. Effet de la température et de la pression

4.4.4.1. La variation du Volume (V)

La figure 4.1 (a-e) illustre la variation du volume en fonction de la température sous différentes pressions pour les composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅. Nous avons observé que les volumes des cristaux de ces composés évoluent de manière similaire avec la température, quelles que soient les pressions appliquées.

Cette variation met en évidence deux phénomènes opposés. D'une part, les cinq graphiques montrent que le volume reste presque constant lorsque la température varie de 0 à 200 K. Au-delà de cette température, il augmente légèrement et de façon quasi-linéaire, suggérant qu'une élévation de la température entraîne une augmentation de la distance interatomique. D'autre part, il est également évident que le taux d'augmentation du volume diminue à mesure que la pression s'accroît pour une température donnée, ce qui indique que la pression réduit la longueur des liaisons entre les atomes.

Étant donné que le volume est directement lié au paramètre de réseau, celui-ci se dilate avec l'augmentation de la température du cristal. Toutefois, le taux de décroissance du volume sous pression diminue significativement avec une pression croissante. En conséquence, il est clair que la pression comprime le matériau, tandis que la température tend à l'expansion.

À pression et température nulles (0 K et 0 GPa), les volumes primitifs calculés pour les cristaux de CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ sont respectivement de 29.132, 30.389, 17.468, 22.527 et 17.863 Å³/atome, ce qui est en bon accord avec les données structurales obtenues, indiquées dans le Tableau 3.2.

Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

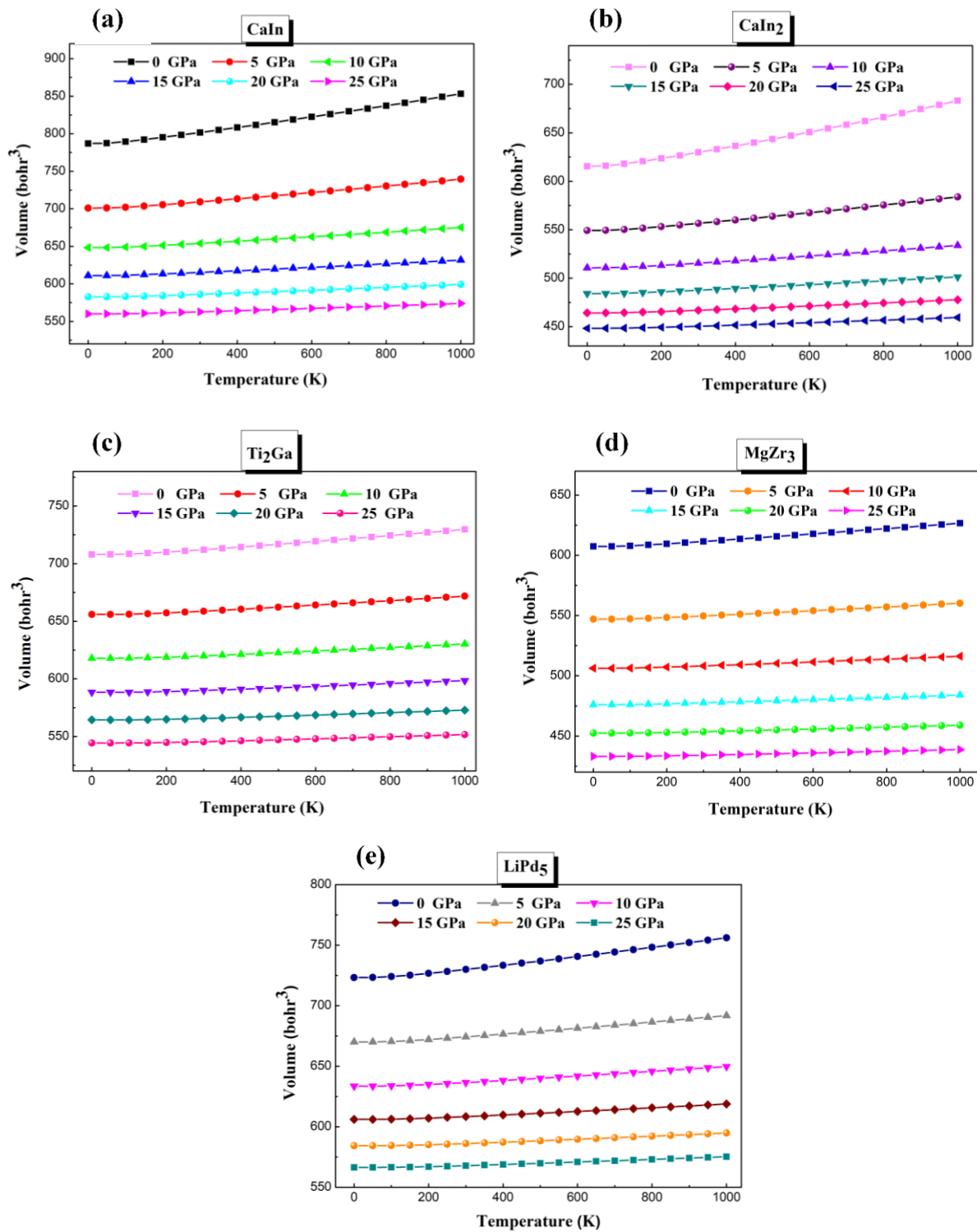


Figure 4.1. Variation du volume (V) en fonction de la température sous différentes pressions pour les intermétalliques dans leurs structures cristallographiques stables : **(a)** CaIn (Pm \bar{m} a), **(b)** CaIn₂ (F43m), **(c)** Ti₂Ga (I4/mcm), **(d)** MgZr₃ (Pm3m) et **(e)** LiPd₅ (P6/mmm).

4.4.4.2. Module de compressibilité (B)

Le module de compressibilité (B) est une propriété mécanique essentielle d'un solide isotrope, qui caractérise sa résistance aux variations de volume sous une compression isostatique. En d'autres termes, Il s'agit d'une mesure de l'énergie nécessaire pour induire une déformation volumique spécifique.

La figure 4.2 (a-e) présente l'évolution du module de compressibilité en fonction de la température et de la pression pour les composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃, et LiPd₅. L'analyse de ces graphiques montre que le module de compressibilité (B) diminue à mesure que la température augmente à pression constante, tandis qu'il augmente avec la pression à température constante.

Dans la plage de température comprise entre 0 et 200 K, (B) ne présente que des variations mineures. Toutefois, au-delà de 200 K, (B) croît linéairement avec la pression pour une température donnée, ce qui suggère que l'augmentation simultanée de la température et de la pression conduit à une diminution de la rigidité du matériau. Il convient de noter que (B) est plus sensible aux variations de pression qu'à celles de la température, comme l'illustre l'accroissement significatif de (B) avec l'augmentation de la pression à température constante.

La réduction du module de compressibilité avec l'élévation de la température peut être attribuée à l'augmentation du volume de la maille élémentaire sous l'effet de l'expansion thermique. La relation inversement proportionnelle entre (B) et le volume (V) est clairement observée pour ces composés.

Les valeurs calculées de (B) à température et pression nulles sont respectivement de 33,736 GPa pour CaIn, 32,292 GPa pour CaIn₂, 148,580 GPa pour Ti₂Ga, 79,511 GPa pour MgZr₃, et 194,528 GPa pour LiPd₅. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus via l'équation de Murnaghan (voir Tableau 3.2) ainsi qu'avec les calculs des propriétés mécaniques (voir Tableau 4.1).

Le module de compressibilité d'un cristal étant étroitement lié à sa rigidité, les valeurs élevées obtenues pour Ti₂Ga, MgZr₃, et LiPd₅ indiquent que ces matériaux sont plus rigides que CaIn et CaIn₂, et qu'ils présentent une meilleure résistance aux déformations.

Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

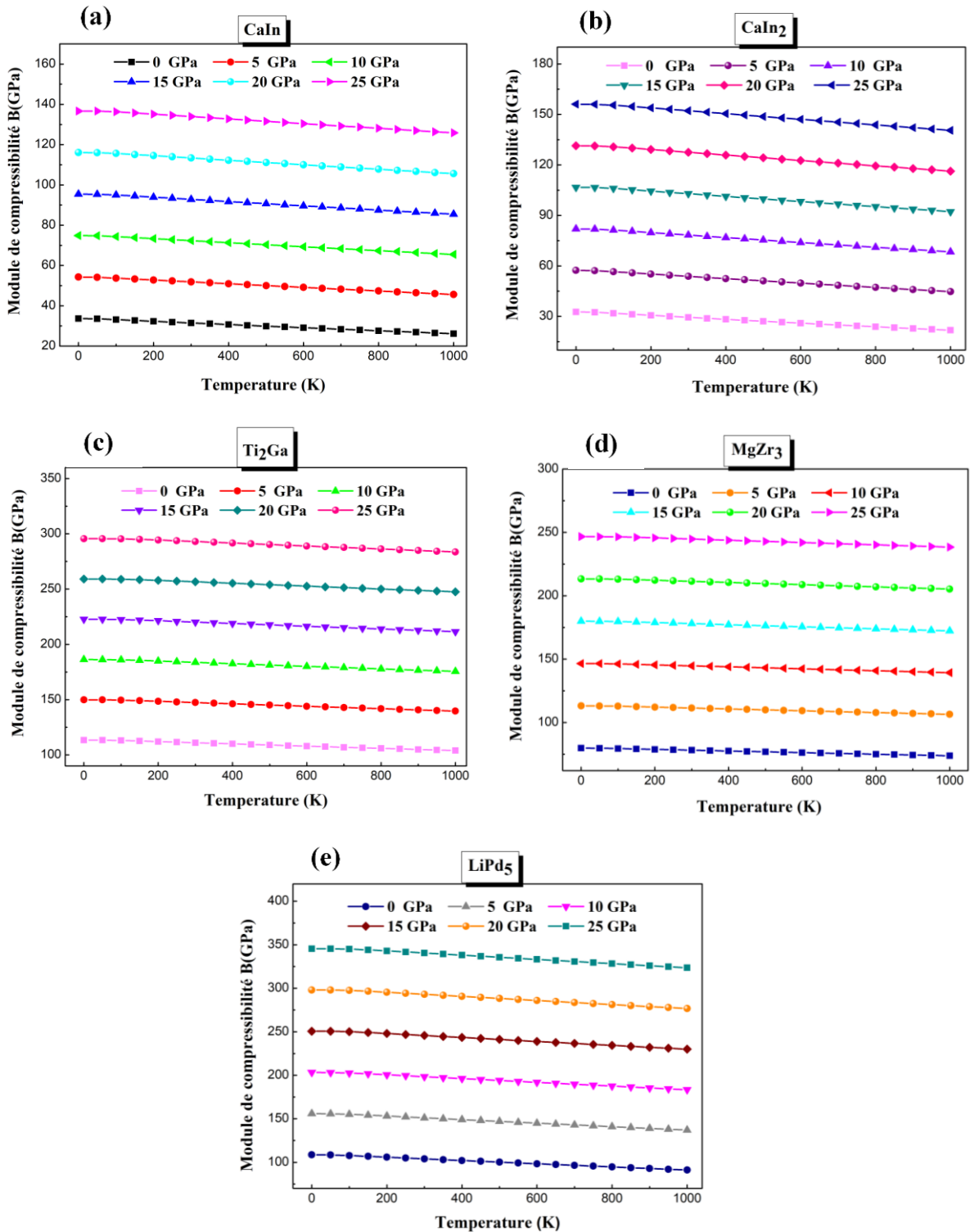


Figure 4.2. Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la température sous différentes pressions pour les intermétalliques dans leurs structures cristallographiques stables : (a) CaIn (Pm \bar{m} a), (b) CaIn₂ (F43m), (c) Ti₂Ga (I4/mcm), (d) MgZr₃ (Pm3m) et (e) LiPd₅ (P6/mmm).

4.4.4.3. Le coefficient de dilatation thermique (α)

Le coefficient de dilatation thermique (α) est une propriété thermodynamique fondamentale, largement utilisée dans l'industrie et la technologie. Il mesure comment les dimensions d'un matériau incluant son volume, sa forme et sa surface varient en fonction des changements de température, tout en maintenant une pression constante. Cette mesure illustre les interactions entre les atomes constituant le matériau.

La dilatation thermique est principalement due à l'anharmonicité du potentiel interatomique. À mesure que l'énergie thermique augmente, les vibrations atomiques deviennent plus intenses, entraînant une augmentation de la distance moyenne entre les atomes. Ainsi, un potentiel plus anharmonique entraîne une dilatation thermique plus marquée, établissant une relation directe entre l'expansion thermique d'un matériau et le degré d'anharmonicité de son potentiel.

L'analyse des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅, représentée dans la figure 4.3 (a-e), révèle que le coefficient α varie de manière non linéaire en fonction de la température et de la pression. À basses températures ($T < 300\text{K}$), (α) augmente rapidement, conformément aux prédictions du modèle de Debye, qui décrit l'effet anharmonique à basses températures. Au-delà de 300K, la variation de (α) devient presque linéaire, avec une sensibilité réduite aux variations de température, ce qui indique que les effets anharmoniques se stabilisent à haute température.

L'étude montre également une relation inverse entre la pression et le coefficient de dilatation thermique. À température constante, l'augmentation de la pression entraîne une diminution progressive de (α), mettant en évidence que la compression réduit l'expansion thermique des matériaux.

Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

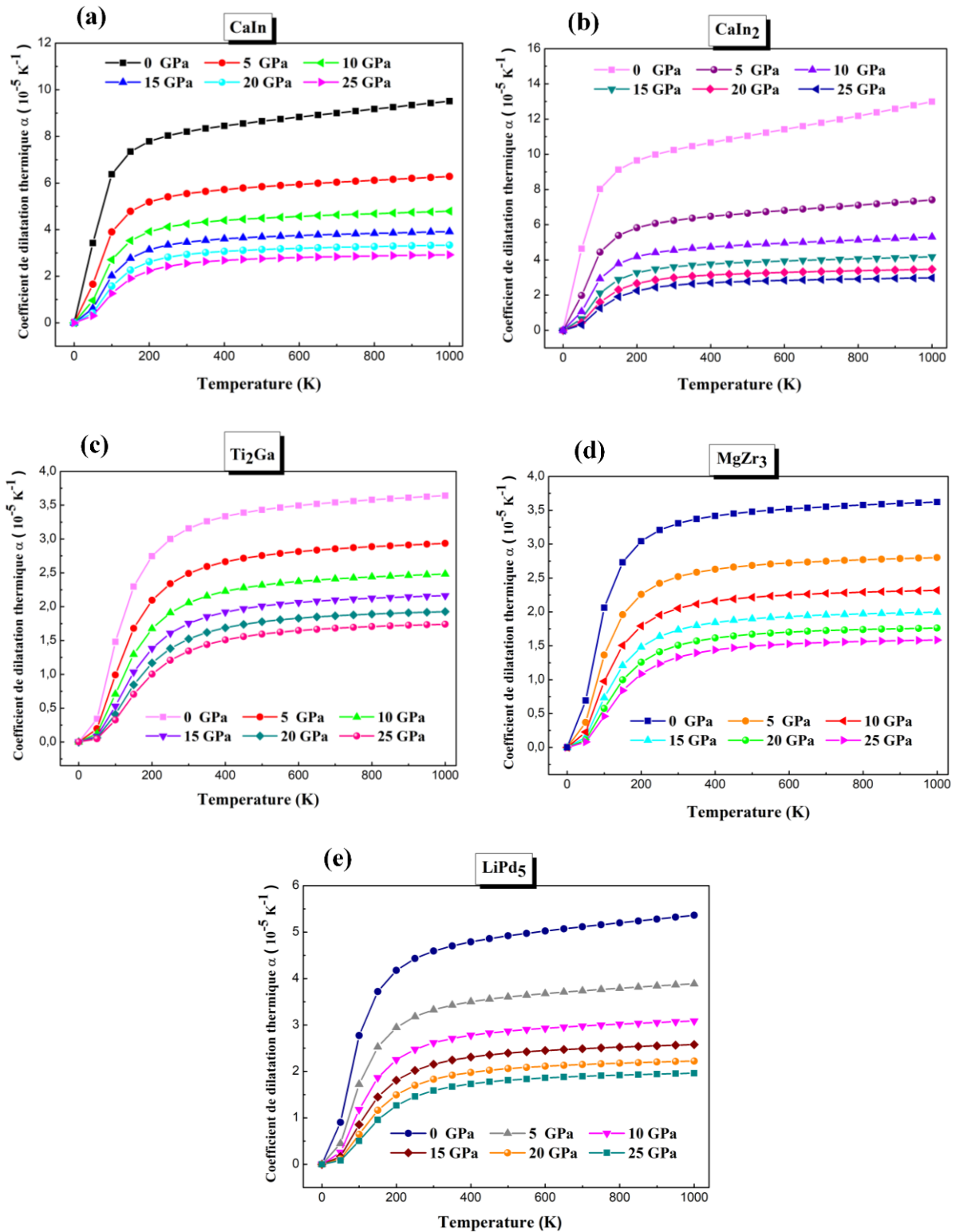


Figure 4.3. Variation du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température à différentes pressions pour les intermétalliques dans leurs structures cristallographiques

stables : **(a)** CaIn (Pmma), **(b)** CaIn₂ (F43m), **(c)** Ti₂Ga (I4/mcm), **(d)** MgZr₃ (Pm3m) et **(e)** LiPd₅ (P6/mmm).

4.4.4.4. La capacité calorifique (C_V)

La capacité thermique volumique (C_V) constitue un paramètre clé dans l'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux. Elle représente la quantité de chaleur nécessaire pour provoquer une variation unitaire de la température d'une masse donnée du matériau. En général, la capacité thermique (C_V) fournit des informations précieuses sur les transitions de phase, les vibrations du réseau et les processus de transfert thermique. La figure 4.4 (a-e) visualise l'évolution de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température pour différents niveaux de pression, pour les matériaux CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃, et LiPd₅.

La capacité thermique C_V des systèmes étudiés révèle trois comportements distincts en fonction de la température. Tout d'abord, à basse température (inférieure à 100 K), (C_V) augmente de manière exponentielle et rapide avec la température, suivant la loi de Debye ($C_V \propto T^3$) [195]. En d'autres termes, (C_V) diminue avec l'augmentation de la pression, ce qui indique que la température et la pression ont des effets opposés, la température influençant (C_V) de manière plus significative que la pression.

Dans la deuxième région, à température intermédiaire de 200 à 400 K, (C_V) continue d'augmenter, mais à un rythme plus modéré et plus faible.

Aux hautes températures (supérieures à 400 K), l'effet de la température sur (C_V) devient moins marqué, (C_V) converge asymptotiquement vers une valeur limite, conformément à la théorie de Dulong-Petit [195]. Ce comportement s'explique par la saturation des modes de vibration du réseau, où chaque atome contribue pour $3R$ à la capacité thermique molaire (R étant la constante des gaz parfaits).

Dans notre étude, la capacité thermique volumique atteint une valeur maximale de 99.761, 74.435, 148.177, 98.439 et 148.871 (J/mol.K) pour CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃, et LiPd₅, respectivement, ce qui est en accord avec la limite de Dulong-Petit. Les valeurs élevées de C_V pour ces composés suggèrent qu'ils pourraient être utilisés comme matériaux pour le stockage de chaleur [187].

Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

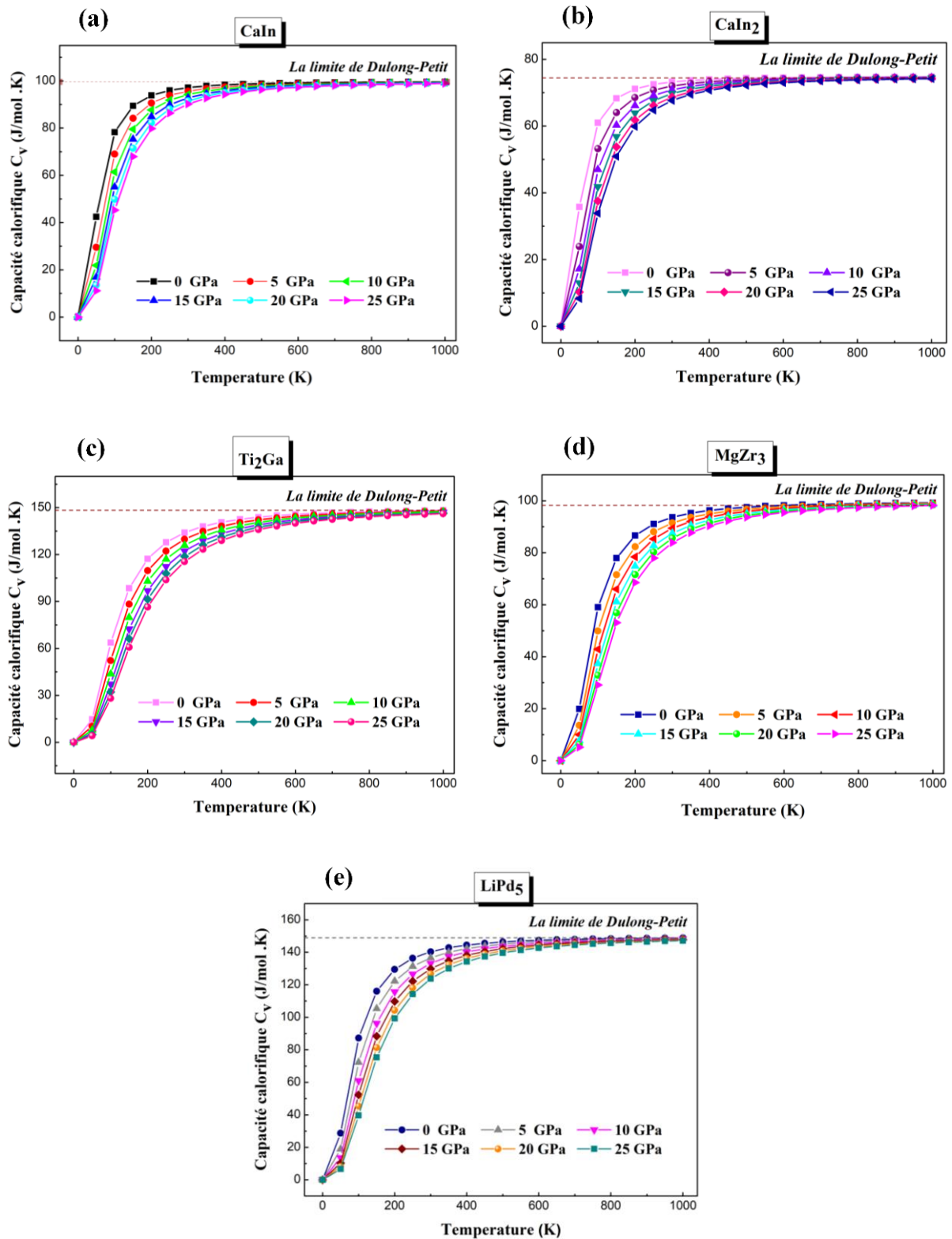


Figure 4.4. Variation de la capacité calorifique (C_V) en fonction de la température à différentes pressions pour les intermétalliques dans leurs structures cristallographiques stables : (a) CaIn (Pmma), (b) CaIn₂ (F43m), (c) Ti₂Ga (I4/mcm), (d) MgZr₃ (Pm3m) et (e) LiPd₅ (P6/mmm).

4.4.4.5. La température de Debye (θ_D)

La température de Debye (θ_D) est un concept clé en physique des solides. Elle représente la température à laquelle tous les modes de vibration d'un cristal sont excités [197, 198]. Ce paramètre influence de nombreuses propriétés des matériaux, telles que la capacité thermique, la conductivité thermique, la chaleur spécifique, les forces de liaison interatomiques et la rigidité des solides.

L'importance de (θ_D) réside dans sa capacité à marquer la transition entre les régimes quantique et classique. En dessous de cette température, les effets quantiques dominent le comportement du matériau. Au-dessus, le comportement peut être décrit par la physique classique. La valeur de (θ_D) varie selon les matériaux, principalement en fonction de la force de leurs liaisons chimiques. Les matériaux plus durs, avec des liaisons plus fortes, ont généralement une température de Debye plus élevée.

La température de Debye (θ_D), en fonction des variations de température, a été calculée à différentes plages de pression et les résultats sont présentés dans la figure 4.5 (a-e). Il est observé que (θ_D) diminue progressivement avec l'augmentation de la température sous pression constante. Dans la plage de basse température, de 0 à 200 K, la variation de (θ_D) est presque négligeable, ce qui indique que les effets anharmoniques sont minimales dans cette plage, et que la dilatation thermique du réseau cristallin est régulière. Cependant, au-delà de 200 K, (θ_D) diminue linéairement avec l'augmentation de la température. Ce changement de comportement indique une modification des propriétés vibrationnelles du matériau à plus haute température [198]. En revanche, à température constante, (θ_D) augmente continuellement avec l'élévation de la pression. La diminution de (θ_D) est plus marquée à haute température et basse pression.

Les valeurs calculées de (θ_D) à pression et température nulles sont de 226,841 K pour CaIn, 210,102 K pour CaIn₂, 455,821 K pour Ti₂Ga, 344,372 K pour MgZr₃, et 350,474 K pour LiPd₅. Ces résultats suggèrent que les composés Ti₂Ga, MgZr₃, et LiPd₅ sont plus durs que CaIn et CaIn₂, en raison de leur température de Debye plus élevée.

Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

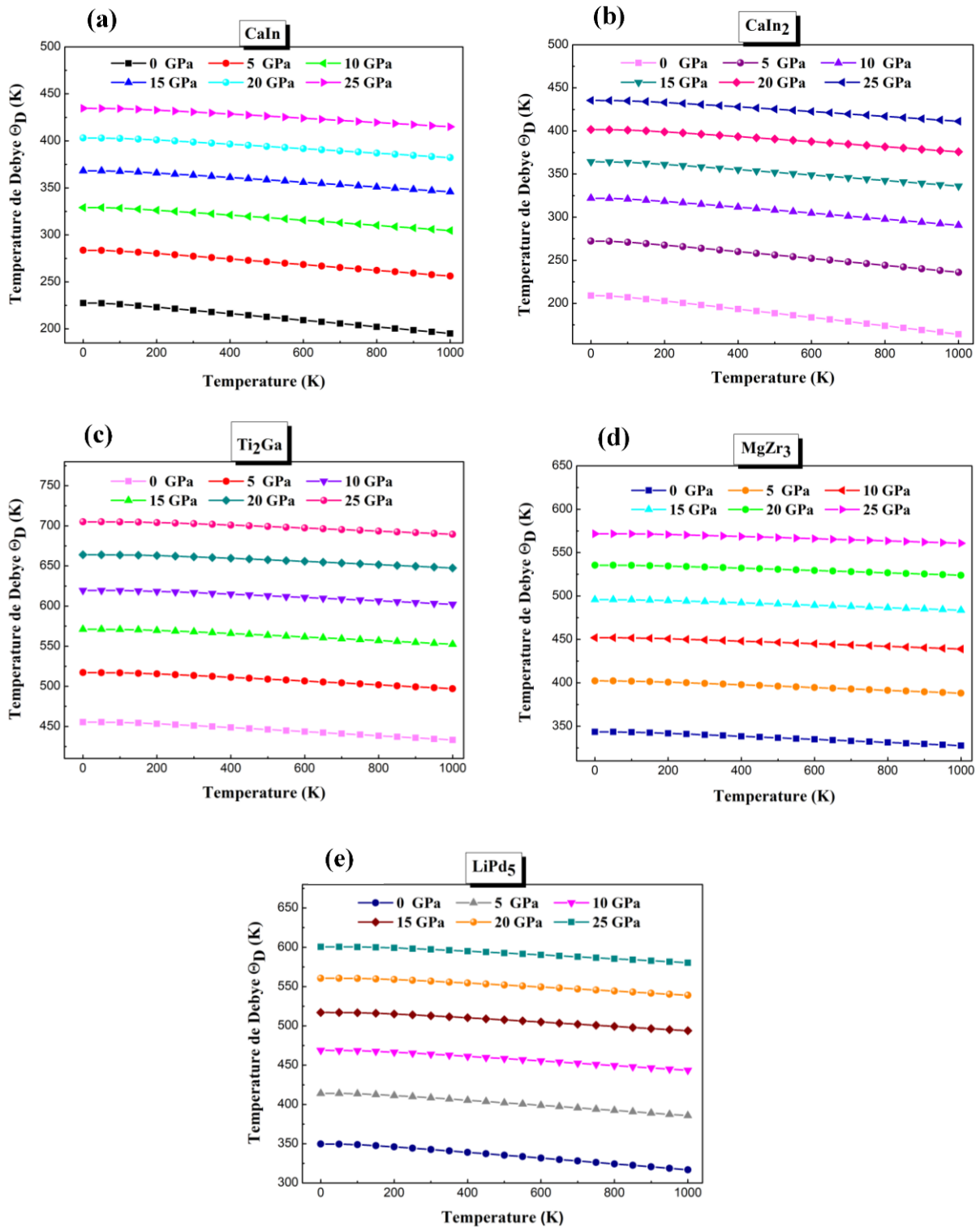


Figure 4.5. Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à différentes pressions pour les intermétalliques dans leurs structures cristallographiques stables : (a) CaIn (Pmma), (b) CaIn₂ (F43m), (c) Ti₂Ga (I4/mcm), (d) MgZr₃ (Pm3m) et (e) LiPd₅ (P6/mmm).

4.4.4.6. L'entropie (S)

L'entropie (S) est une propriété thermodynamique fondamentale qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique. Elle joue un rôle important dans la compréhension des transformations énergétiques, en quantifiant la capacité d'un système à convertir différentes formes d'énergie. Cette propriété est particulièrement importante dans l'analyse des processus impliquant des échanges thermiques et cinétiques significatifs.

L'étude de l'évolution de l'entropie en fonction de la température pour diverses pressions révèle des comportements intéressants. Comme le montre la figure 4.6 (a-e), l'entropie (S) est nulle à 0 K, quelle que soit la pression. Cependant, à mesure que la température augmente, l'entropie (S) croît de manière monotone, ce qui reflète l'accroissement du désordre thermique au sein du système. En revanche, l'entropie diminue lorsque la pression augmente, ce qui s'explique par la réduction du volume disponible pour les mouvements atomiques, limitant ainsi le désordre. Cela indique que la température et la pression exercent des effets opposés sur (S), avec une influence de la température plus marquée que celle de la pression.

Les entropies calculées à température ambiante (300 K) et à pression nulle (0 GPa) sont de 165,185, 132,317, 146,171, 123,234, et 185,088 J/mol · K pour CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃, et LiPd₅, respectivement. Ces valeurs relativement faibles suggèrent que ces composés intermétalliques possèdent une structure cristalline hautement ordonnée [199].

La compréhension de ces variations de l'entropie (S) en fonction de la température et de la pression est essentiel pour prédire et optimiser le comportement de ces matériaux dans diverses conditions thermodynamiques, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications technologiques.

Chapitre 4 : Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅

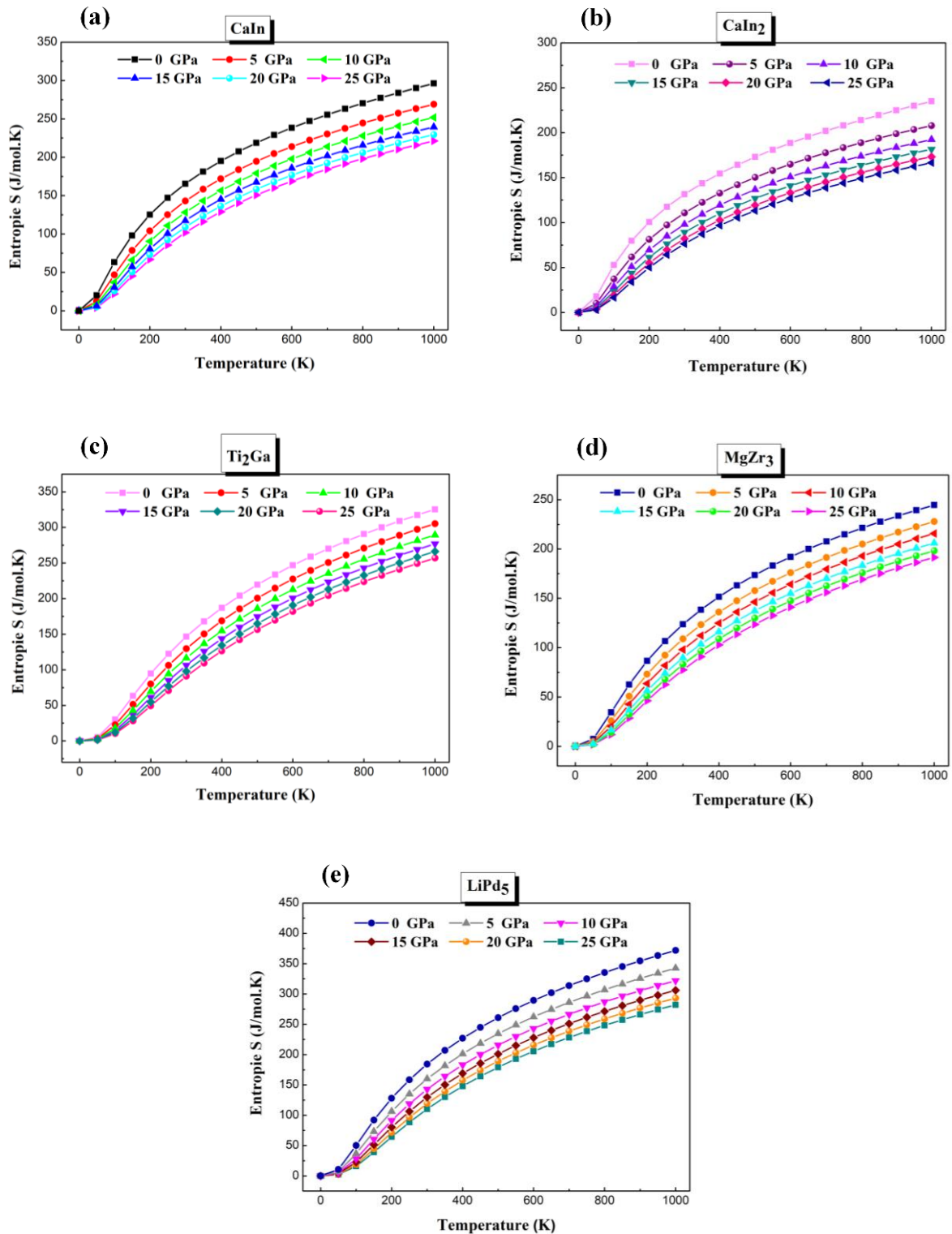


Figure 4.6. Variation de l'entropie (S) en fonction de la température à différentes pressions pour les intermétalliques dans leurs structures cristallographiques stables : (a) CaIn (Pm \bar{m} a), (b) CaIn₂ (F43m), (c) Ti₂Ga (I4/mcm), (d) MgZr₃ (Pm3m) et (e) LiPd₅ (P6/mmm).

4.5. Conclusion

Au fil de ce chapitre, les propriétés mécaniques des composés CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ ont été analysées en utilisant la méthode de moyenne de Voigt-Reuss-Hill (VRH). Les résultats indiquent que les matériaux CaIn, CaIn₂ et LiPd₅ sont classés comme fragiles, tandis que Ti₂Ga et MgZr₃ présentent une ductilité accrue, comme le confirment les rapports de Pugh (B/G). Ces observations mettent en lumière l'anisotropie, la rigidité et la ductilité de ces matériaux, fournissant une compréhension approfondie de leurs comportements mécaniques.

Par ailleurs, les propriétés thermodynamiques de ces composés intermétalliques ont été prédites sur une plage de température allant de 0 à 1000 K et de pression comprise entre 0 et 25 GPa, en appliquant le modèle quasi-harmonique de Debye, tel qu'implémenté dans le code Gibbs2. Cette étude a permis de mettre en évidence l'effet de la température et de la pression sur divers paramètres macroscopiques, tels que le volume (V), le module de compressibilité (B), la capacité thermique à volume constant (C_v), le coefficient de dilatation thermique (α), la température de Debye (θ_D) et l'entropie (S).

Les résultats concernant la température de Debye (θ_D) ont révélé que Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅ possèdent une plus grande dureté et sont plus difficiles à déformer que CaIn et CaIn₂. De plus, la capacité calorifique à volume constant (C_v) tend vers la limite de Dulong-Petit à haute température, suggérant que ces matériaux pourraient être efficaces pour le stockage de l'énergie. Enfin, les valeurs prédites de l'entropie (S) indiquent que ces composés intermétalliques possèdent une structure cristalline hautement ordonnée.

En somme, cette étude offre une vue approfondie d'ensemble des propriétés mécaniques et thermodynamiques de ces cinq matériaux, fournissant des informations précieuses pour leur potentiel dans des applications technologiques avancées. Parmi celles-ci, le stockage d'hydrogène sous forme solide se distingue comme une application particulièrement prometteuse, et sera exploré en détail dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

5.1. Introduction

La demande croissante de sources d'énergie propres et efficaces a conduit à des recherches approfondies dans le domaine des matériaux de stockage de l'hydrogène. L'hydrogène, en tant que vecteur d'énergie propre et polyvalent, est une alternative prometteuse aux combustibles fossiles, offrant des solutions pour réduire l'impact environnemental de la production et de la consommation d'énergie [17, [19-24]]. Cependant, son stockage efficace reste un défi majeur en raison de sa faible densité et de la nécessité de méthodes sûres et pratiques.

Parmi les approches explorées, le stockage d'hydrogène à l'état solide, via des hydrures métalliques et des structures métalliques-organométalliques, apparaissent comme des alternatives prometteuses aux méthodes traditionnelles de compression et de liquéfaction [201, 202]. En particulier, les intermétalliques, qui sont des composés chimiques formés entre des métaux, jouent un rôle central dans le développement des systèmes énergétiques à base d'hydrogène [203-210]. Leur capacité à absorber et libérer l'hydrogène sous forme d'hydrures, de manière réversible en fonction des conditions de température et de pression, en fait des candidats potentiels pour le stockage à long terme [42].

L'étude de ces matériaux implique une évaluation approfondie de leurs propriétés mécaniques et thermodynamiques, ainsi que des simulations théoriques pour prédire leur comportement dans diverses conditions. Les investigations de premier principe, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), offrent une méthode efficace pour révéler les structures et les propriétés électroniques des matériaux [211, 212]. Elles permettent de comprendre leur comportement fondamental à l'échelle atomique, fournissant des informations précieuses pour l'optimisation des matériaux de stockage d'hydrogène.

Les recherches actuelles se concentrent sur l'amélioration de la capacité de stockage, de la stabilité et de la durabilité de ces matériaux, aspects essentiels pour le développement de solutions de stockage d'hydrogène efficaces et économiques [32, [51-53], 213].

Au cours de ce chapitre, nous proposons une étude approfondie des propriétés structurales, élastiques, électroniques, dynamiques et thermodynamiques d'une nouvelle classe de matériaux, CaInH_x ($x = 1, 3, 6$ et 8), en utilisant des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette recherche permet également, pour la première fois, de prédire les densités gravimétriques d'hydrogène et les enthalpies de formation de ces composés. À notre connaissance, aucune étude expérimentale ou théorique antérieure n'a exploré ces propriétés dans la littérature actuelle. Par conséquent, cette étude constitue une contribution significative à l'enrichissement des connaissances sur les matériaux de stockage de l'hydrogène à l'état solide. Les résultats obtenus pourraient ouvrir la voie au développement de nouveaux systèmes à base des intermétalliques, dotés de propriétés de stockage de l'hydrogène améliorées, et ainsi nous rapprocher de la réalisation d'une économie de l'hydrogène durable et de systèmes de stockage et l'utilisation de l'énergie respectueux de l'environnement.

5.2. Méthodes de calcul

Les calculs de premier principe ont été utilisés pour déterminer les propriétés de stockage d'hydrogène, ainsi que les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques des hydrures métalliques CaInH_x ($x = 1, 3, 6$ et 8). La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) a été implémentée à l'aide du code WIEN2k [46] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[44, 45]. L'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [153] a été utilisée pour traiter les fonctionnelles de potentiel d'échange et de corrélation.

L'optimisation des composés étudiés a été réalisée en utilisant l'équation d'état (EOS) de Murnaghan [158], avec des critères de convergence fixés à 0,0001 Ry pour l'énergie et 0,001 e pour la charge. Les rayons de muffin-tin (MT) ont été choisis en fonction de la taille des ions, avec des valeurs de 1,8, 2,2 et 1,2 pour les atomes de Ca, d'In et de H, respectivement. Une énergie de -6,0 Ryd a été appliquée pour séparer les états de cœur des états de valence, afin d'éviter toute fuite de charge des états de cœur. Le produit de R_{MT} et K_{max} a été fixé à 5, où R_{MT} représente le plus petit rayon des sphères de muffin-tin et K_{max} la magnitude du plus grand vecteur K dans l'expansion des ondes planes. Une maille dense de 1000 K -points a été

utilisée dans la zone de Brillouin complète, et la méthode tétraédrique [213] a été employée pour l'intégration de la zone de Brillouin.

Les calculs élastiques ont été effectués à l'aide du package IRelast [155], intégré dans WIEN2k. Les propriétés phononiques et thermodynamiques ont été examinées en utilisant la Théorie de Perturbation Fonctionnelle de la Densité (DFPT) [156] et l'Approximation Quasi-Harmonique (QHA) [174, 175], avec les programmes logiciels PHONOPY [157] et Gibbs2 [175].

5.3. Propriétés structurales

L'importance des propriétés structurelles réside dans leur capacité à influencer la disposition et la stabilité d'un système. Ces propriétés jouent un rôle essentiel dans la détermination des constantes de réseau optimisées, qui servent de base initiale pour calculer diverses autres propriétés du système.

Les composés CaInH_x (où $x = 1, 3, 6$ et 8) présentent une structure cubique, principalement associée au groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, à l'exception du composé CaInH qui appartient au groupe $\text{F}\bar{4}3\text{m}$. Dans la maille élémentaire, l'atome de calcium (Ca) est positionné aux coins, tandis que l'atome d'indium (In) occupe la position centrale. Les atomes d'hydrogène (H) se répartissent aux centres des axes ainsi que dans les sites tétraédriques et octaédriques, en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène dans la maille. La Figure 5.1 (a-d) illustre les structures cristallines de CaInH_x (où $x = 1, 3, 6$ et 8).

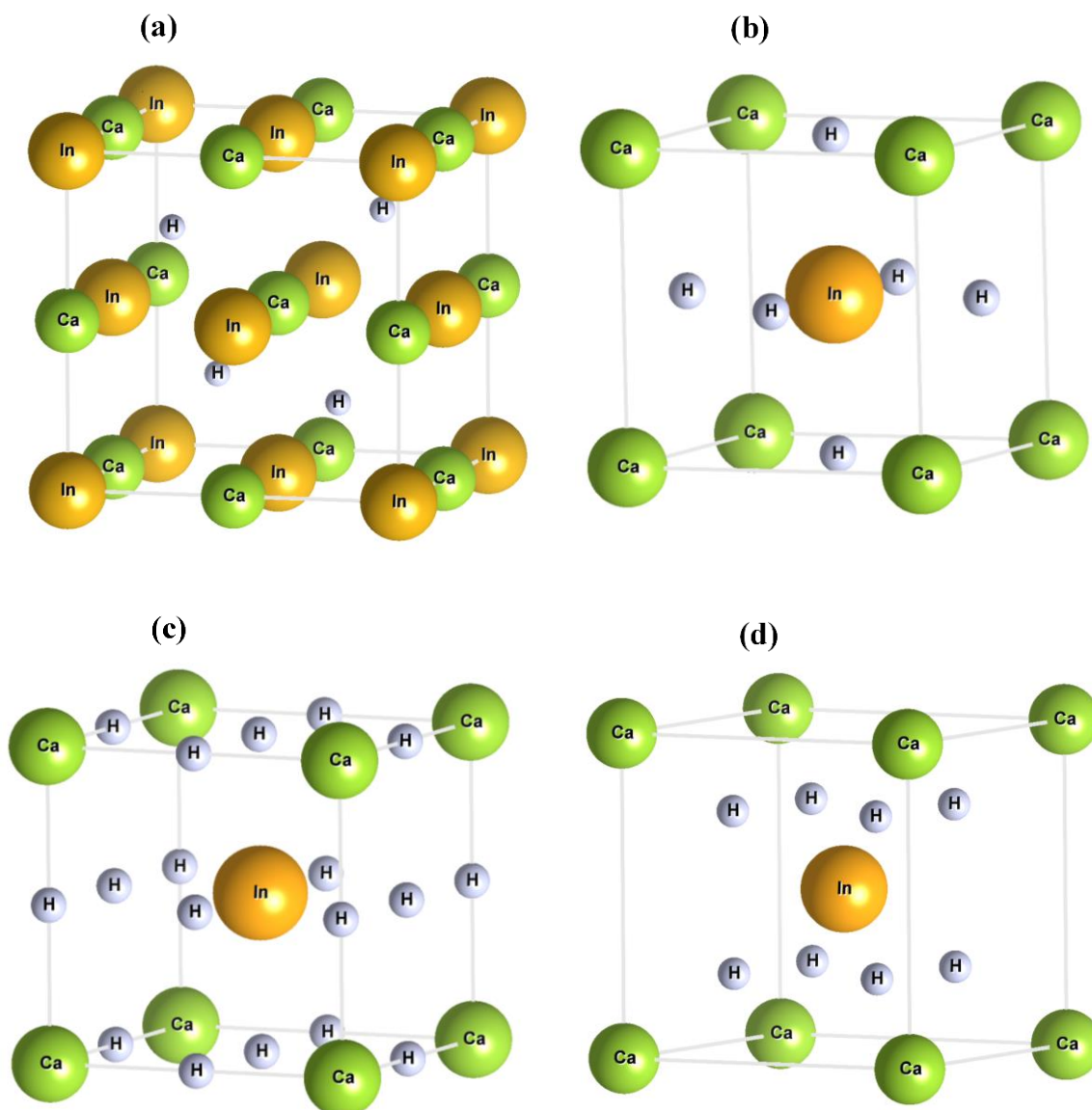


Figure 5.1. Les structures cristallines représentatives de (a) CaInH , (b) CaInH_3 , (c) CaInH_6 et (d) CaInH_8 , respectivement.

L'optimisation structurale, réalisée via l'approximation PBE-GGA [153], a permis de déterminer les paramètres fondamentaux tels que le paramètre de réseau (a_0), le volume (V_0), le module de compressibilité (B_0), sa dérivée (B') et l'énergie de l'état fondamental (E_0), comme indiqué dans le Tableau 5.1. L'énergie minimale a été déterminée en appliquant l'équation d'état de Murnaghan [158] (voir l'équation 3.1).

La Figure 5.2 (a-d) présente les courbes énergie-volume pour les quatre composés étudiés. Les résultats montrent que, à mesure que le volume de la cellule augmente, l'énergie diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale correspondant à l'état fondamental. Au-delà de ce point,

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

une augmentation supplémentaire du volume entraîne une hausse de l'énergie, indiquant une perte de stabilité du système.

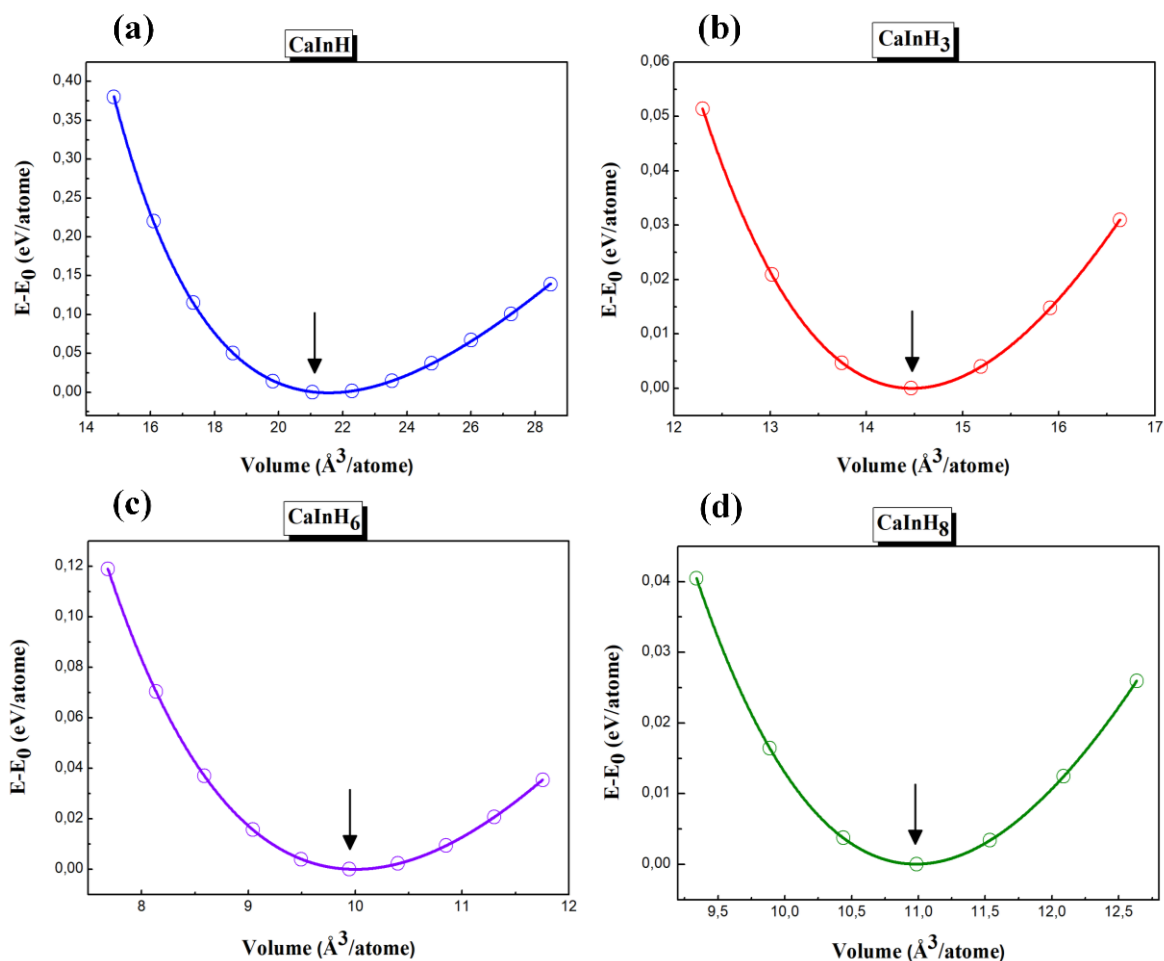


Figure 5.2. L'énergie totale des hydrures (a) CaInH , (b) CaInH_3 , (c) CaInH_6 et (d) CaInH_8 est étudiée en fonction du volume de la maille élémentaire. Dans chaque cas, l'échelle d'énergie est ajustée en référence à la valeur minimale E_0 (indiquée par une flèche).

D'après le Tableau 5.1, les résultats indiquent une augmentation notable de paramètre de réseau de CaInH par rapport aux autres matériaux étudiés. De plus, CaInH présente une valeur de B_0 inférieure à celle de CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 , ce qui le rend plus facile à comprimer. Ainsi, les composés avec des constantes de réseau plus grandes sont plus compressibles que ceux avec des constantes plus petites. Ces composés feront l'objet d'une comparaison avec la littérature à l'avenir, car il n'existe actuellement aucune référence disponible.

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

Tableau 5.1 Paramètres structuraux tels que le paramètres de réseau (a_0), le volume d'équilibre (V_0), le module de compressibilité (B), sa dérivée par rapport à la pression (B'), et l'énergie minimale (E_0) dans le cadre de l'approximation GGA-PBE pour les composés CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 , respectivement.

Matériau	GS Symbole	V_0 ($\text{\AA}^3/\text{atome}$)	B (GPa)	B'	a (\AA)	E_0 (eV/atome)
CaInH	F43m	21.560	31.135	3.830	6.372	-59516.121
CaInH₃	Pm3m	14.472	38.360	3.911	4.167	-35715.627
CaInH₆	Pm3m	9.999	46.992	3.574	4.309	-22327.869
CaInH₈	Pm3m	10.980	41.084	3.566	4.788	-17865.123

5.4. Propriétés de stockage de l'hydrogène

L'hydrogène est reconnu comme un vecteur énergétique prometteur pour les technologies futures, en raison de sa haute densité énergétique et de son potentiel à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Cependant, pour que l'hydrogène puisse être utilisé efficacement dans des applications pratiques, il est essentiel de développer des matériaux capables de stocker l'hydrogène de manière sûre et efficace. Pour ce faire, nous avons étudié les composés CaInH_x (où $x = 1, 3, 6, 8$) afin d'évaluer leur potentiel de stockage d'hydrogène. Les propriétés de stockage de l'hydrogène, telles que la capacité de stockage gravimétrique et l'énergie de formation, sont des critères essentiels pour évaluer la performance des matériaux dans ce domaine.

5.4.1. Capacités de stockage gravimétrique de l'hydrogène et la température de désorption

Les capacités de stockage gravimétrique de l'hydrogène font référence à la quantité d'hydrogène que peut contenir un matériau par rapport à sa masse totale. C'est un paramètre clé pour évaluer l'efficacité du stockage, particulièrement pour des applications, comme dans les véhicules à hydrogène. Un matériau avec une haute capacité gravimétrique permet de stocker plus d'hydrogène pour un poids donné, rendant les systèmes de stockage plus efficaces et

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

compétitifs. La capacité de stockage gravimétrique $C_{wt\%}$ de l'hydrogène des CaInH_x (où $x = 1, 3, 6, 8$) est calculée comme suit [30, 215]:

$$C_{wt\%} = \left(\frac{(H/M)M_H}{M_{CaIn} + (H/M)M_H} \times 100 \right) \% \quad (5.1)$$

Dans l'équation, H/M représente le rapport atome d'hydrogène sur atome du matériau, M_{CaIn} et M_H représentent respectivement la masse molaire du composé intermétallique CaIn et de l'hydrogène. La capacité de stockage gravimétrique a été calculée à 0,647 % en poids pour CaInH , 1,916 % pour CaInH_3 , 3,757 % pour CaInH_6 et 4,948 % pour CaInH_8 , comme présenté dans le Tableau 5.2. Les valeurs obtenues pour CaInH_3 et CaInH_8 se rapprochent de l'objectif de 4,5 % en poids fixé par le Département de l'Énergie des États-Unis pour les applications pratiques [201, 216]. On observe également que la capacité de stockage augmente avec le nombre d'atomes d'hydrogène dans le matériau. Parmi les composés étudiés, CaInH_6 et CaInH_8 se révèlent être les plus efficaces et les plus prometteurs en termes de densité gravimétrique.

En outre, la température de désorption de l'hydrogène (T_d) est un paramètre crucial à considérer pour l'application des matériaux de stockage d'hydrogène. Elle représente la température minimale nécessaire pour libérer l'hydrogène de la structure du matériau [216]. Cette température peut également être déterminée théoriquement en utilisant l'enthalpie de formation du matériau (ΔH), souvent notée E_f pour ces matériaux, ainsi que le changement d'entropie de l'hydrogène (ΔS), qui est fixé à $-130,7 \text{ J/mol.K}$ [218, 219]. Les propriétés thermodynamiques des hydrures peuvent être exprimées à travers l'énergie libre de Gibbs standard selon l'équation suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T_d \Delta S \quad (5.2)$$

Où ΔH et ΔS sont respectivement les changements d'enthalpie et d'entropie lors de la réaction de déshydrogénation. À la température de décomposition, sous une pression constante, l'énergie libre de Gibbs standard (ΔG) devient nulle, permettant ainsi de calculer la température de désorption selon l'équation :

$$T_d = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (5.3)$$

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

Les valeurs calculées de la température de désorption pour les composés étudiés sont répertoriées dans le Tableau 5.2. Les résultats montrent que les températures de désorption sont plus élevées pour les quatre hydrures étudiés, bien qu'elles restent trop élevées pour envisager des applications pratiques.

Tableau 5.2 les valeurs calculées des capacités de stockage gravimétrique de l'hydrogène C_{wt} en (%) et des températures de désorption T_d en (K) des hydrures métalliques CaInH_x (où $x = 1, 3, 6, 8$).

Matériau	C_{wt} (%)	T_d (K)
CaInH	0.647	2155.379
CaInH₃	1.916	3344.943
CaInH₆	3.757	4029.273
CaInH₈	4.948	4139.342

5.4.2. Energie de formation

L'enthalpie de formation est un paramètre clé pour évaluer la capacité des composés à des applications pratiques potentielles, ainsi que pour vérifier leur stabilité. Elle peut être calculée pour les composés CaInH_x (où $x = 1, 3, 6, 8$) en utilisant l'expression suivante [160, 161]:

$$\Delta H = E_f = \frac{1}{(x+y+z)} [E_t(\text{CaInH}_x) - xE(\text{Ca}) - yE(\text{In}) - zE(\text{H})] \quad (5.4)$$

Dans cette équation, $E_t(\text{CaInH}_x)$ représente l'énergie totale du composé CaInH_x , tandis que $E(\text{Ca})$, $E(\text{In})$ et $E(\text{H})$ désignent respectivement les énergies à l'état fondamental de l'atome de (Ca), de l'atome d'(In), et de l'atome d'hydrogène (H). Les variables x , y , et z se réfèrent aux nombres d'atomes composant l'hydruire métallique CaInH_x dans la cellule unitaire. La figure 5.2 illustre schématiquement les énergies de formation des matériaux étudiés.

Les résultats montrent que les enthalpies de formation ΔH calculées sont négatives pour ces composés, ce qui indique que ces hydrures sont thermodynamiquement stables. Parmi les matériaux analysés, le CaInH_8 présente l'enthalpie de formation la plus basse ($-5,6072$ eV/atome), ce qui suggère qu'il s'agit du composé le plus stable de cette série. Cela souligne le

potentiel du CaInH_8 en tant que matériau prometteur pour des applications de stockage d'hydrogène.

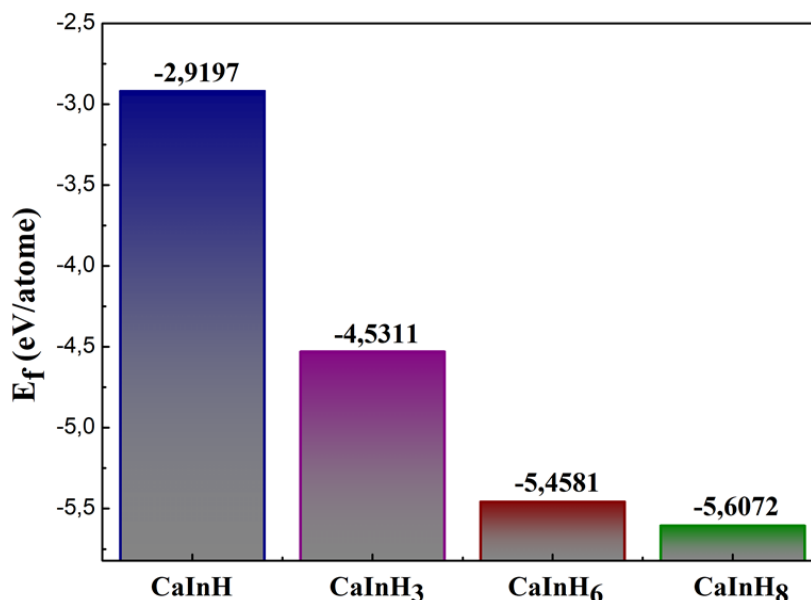


Figure 5.3. La représentation schématique des énergies de formation des hydrures métalliques : CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 .

5.4.3. Energie de cohésion

L'évaluation de la stabilité d'un système repose souvent sur l'utilisation de l'énergie de cohésion. Ce concept quantifie la force des liaisons atomiques au sein d'un matériau et représente la quantité d'énergie nécessaire pour décomposer un cristal en ses composants [214]. Plus l'énergie de cohésion est élevée, plus la stabilité du cristal est renforcée. L'énergie de cohésion a été déterminée à l'aide de la formule suivante [160, 161] :

$$E_c = \frac{1}{(x+y+z)} [xE_{atome}(Ca) - yE_{atome}(In) - zE_{atome}(H) - E_t(\text{CaInH}_x)] \quad (5.5)$$

Où, $E_{atome}(Ca)$, $E_{atome}(In)$ et $E_{atome}(H)$ représentent les énergies totales des atomes isolés de Ca, In, et H respectivement. Toutes les valeurs calculées sont présentées schématiquement dans la figure 5.3. La stabilité des composés est confirmée par des valeurs positives de l'énergie de cohésion (E_c). Grâce à ses énergies de cohésion remarquablement élevées, l'hydrure métallique CaInH_8 se distingue comme le plus stable parmi les composés étudiés.

De plus, ces résultats indiquent que CaInH_8 possède un potentiel significatif en tant que matériau pour le stockage d'hydrogène, en raison de sa stabilité thermodynamique.

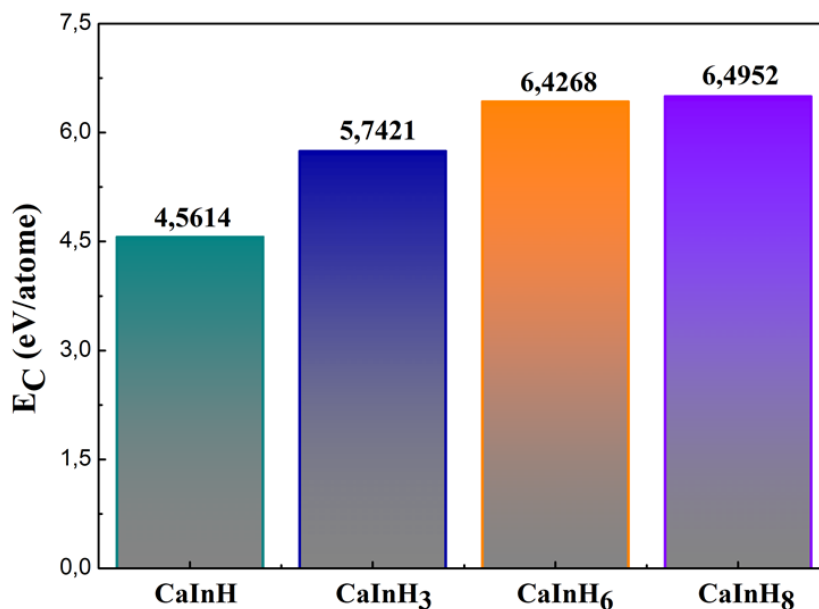


Figure 5.4. La représentation schématique des énergies de cohésion des hydrures métalliques : CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 .

5.5. Propriétés mécaniques

L'investigation des propriétés mécaniques d'un matériau permet de déterminer son comportement sous pression et d'évaluer son potentiel pour des applications pratiques. Par exemple, des propriétés telles que la stabilité mécanique, la ductilité, la fragilité, la fracture, la dureté et l'anisotropie élastique fournissent des informations précieuses sur la manière dont un matériau peut être manipulé dans diverses applications.

Les propriétés mécaniques des composés CaInH_x (où $x = 1, 3, 6, 8$) ont été étudiées en utilisant la méthode contrainte-déformation dans WIEN2K [163, 164]. Les constantes élastiques sont des paramètres clés révélant le comportement mécanique des matériaux. Nous avons d'abord calculé les constantes élastiques de quatre hydrures, sur la base desquelles d'autres paramètres mécaniques importants ont été obtenus.

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de CaInH_x sont présentées dans le Tableau 5.3. Il est évident que les constantes élastiques de CaInH_x satisfont le critère de stabilité de Born [165, 166] (voir chapitre 3), ce qui confirme que ces composés sont mécaniquement stables.

Sur la base des approximations de Reuss, Voigt et Hill [167, 169, 172, 173], le module de compressibilité (B), le module de Young (E), ainsi que d'autres paramètres mécaniques des CaInH_x ont été calculés et sont résumés dans le Tableau 5.3. Ce tableau montre que les différentes quantités d'atomes d'hydrogène (H) dans les composés CaInH_x entraînent des variations dans leurs paramètres mécaniques. Les modules de compressibilité (B) pour CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 sont respectivement de 32.167, 37.354, 47.316 et 42.884 GPa. La valeur élevée de B pour CaInH_6 indique une résistance à la déformation volumique. Il est également notable que le module de compressibilité des hydrures CaInH_x est cohérent avec celui ajusté par l'équation de Murnaghan (voir le tableau 5.1), ce qui renforce la validité de nos résultats.

Les valeurs faibles de module de cisaillement (G) dans les composés CaInH_x indiquent qu'une faible force est suffisante pour induire leur déformation. Parmi ceux étudiés, CaInH se distingue comme étant le matériau le plus dur et le plus résistant à la déformation plastique, comme le montrent sa valeur supérieure par rapport à CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 .

La rigidité d'un composé est décrite par le module de Young (E). Les valeurs de E pour CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 sont respectivement de 61.364, 47.222, 47.449 et 30.184 GPa, ce qui indique que CaInH possède la rigidité la plus élevée parmi ces hydrures. De plus, Un rapport (B/G) supérieur ou inférieur à 1,75, ainsi qu'un coefficient de Poisson supérieur ou inférieur à 0,26 (voir Chapitre 4), montrent respectivement la ductilité ou la fragilité d'un matériau. [182-184]. Selon les données du Tableau 5.3, les coefficients de Poisson (ν) pour CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 sont respectivement de 0.182, 0.289, 0.333 et 0.383, tandis que les valeurs de (B/G) sont de 1.239, 2.039, 2.658 et 3.928. Ces résultats révèlent que CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 présentent une ductilité notable, tandis que CaInH est fragile en raison de ses valeurs de (ν) et (B/G) les plus faibles.

Les facteurs d'anisotropie (A) de CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 s'écartent tous de 1, ce qui indique un comportement anisotrope. Enfin, les températures de fusion élevées obtenues

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

pour ces hydrures, comme illustré dans le Tableau 5.3, suggèrent qu'ils sont particulièrement adaptés aux applications à haute température.

Tableau 5.3. Les constantes élastiques C_{ij} calculées, les modules élastiques (B), (E) et (G), le rapport de Pugh (B/G), le coefficient de Poisson (ν), l'indice d'anisotropie (A) et la température de fusion (T_m) pour les hydrures métalliques CaInH_x (où $x = 1, 3, 6, 8$).

Matériau	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$B(\text{GPa})$	$G(\text{GPa})$	$E(\text{GPa})$	ν	B/G	A	$T_m \pm 300 (\text{K})$
CaInH	87.955	4.274	18.665	32.167	25.957	61.364	0.182	1.239	0.825	1072.812
CaInH₃	58.386	26.839	20.233	37.354	18.313	47.222	0.289	2.039	0.075	898.061
CaInH₆	65.975	37.987	20.908	47.316	17.800	47.449	0.333	2.658	0.196	942.909
CaInH₈	61.993	33.329	9.076	42.884	10.915	30.184	0.383	3.928	0.247	919.381

5.6. Propriétés dynamiques

Le spectre de dispersion des phonons est un outil efficace pour évaluer la stabilité dynamique d'un matériau, car il reflète les modes de vibration du réseau cristallin. Pour un matériau avec n atomes dans la cellule primitive, le spectre de dispersion des phonons comprend $3n$ branches, dont 3 branches acoustiques et $3n-3$ branches optiques [219]. Ainsi, le nombre de modes des phonons est directement lié au nombre d'atomes présents dans la cellule primitive du matériau [220].

Comme le montre la Figure 5.4, certains modes phononiques des composés CaInH_x (où $x = 1, 3, 6, 8$) présentent des fréquences négatives dans la première zone de Brillouin, ce qui indique une probable instabilité dynamique de ces matériaux. Cependant, les calculs des énergies de formation et de cohésion, ainsi que les analyses mécaniques, confirment leur stabilité. Dans ce contexte, les fréquences imaginaires observées peuvent être attribuées à la présence de modes de phonons mous, qui induisent un mouvement collectif des atomes au sein de la maille élémentaire. Cette dynamique peut entraîner une transition de phase, faisant passer les quatre composés d'une structure cristalline de symétrie supérieure à une structure de symétrie inférieure, ce qui montre une instabilité structurelle [222-227].

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

Cependant, il convient de noter que cette observation n'est pas définitive. Pour les matériaux présentant des fréquences imaginaires à 0 K, il est possible que le spectre de dispersion des phonons devienne stable à température ambiante (300 K), grâce à l'interaction phonon-phonon [228, 229].

De plus, L'étude de la densité d'états des phonons pour nos composés, comme le montre les panneaux de droite de la figure 5.3, révèle que les atomes Ca et In contribuent de manière significative à la région des basses fréquences, tandis que les atomes d'H dominent principalement dans la région des hautes fréquences. Cette différence est principalement due au fait que l'atome d'H est beaucoup plus léger que les atomes Ca et In, et que la fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse des atomes [229].

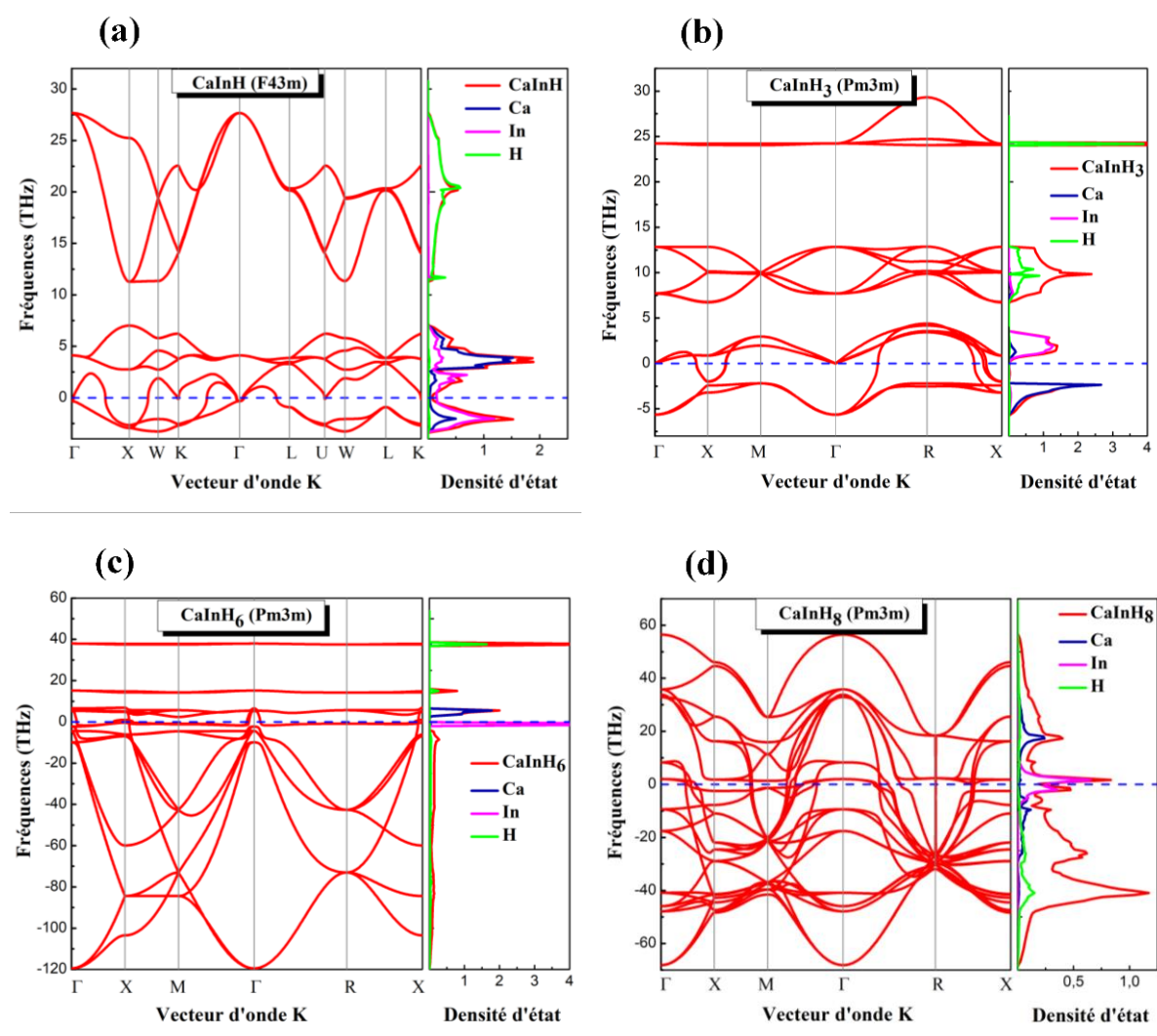


Figure 5.5. Les courbes de dispersion des phonons, ainsi que les densités d'états totales et partielles pour les hydrides métalliques (a) CaInH , (b) CaInH_3 , (c) CaInH_6 et (d) CaInH_8 .

5.7. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau sont fondamentales pour comprendre les comportements quantiques des électrons. Afin d'examiner le mécanisme de liaison des matériaux CaInH_x dans leur structure cubique, nous avons réalisé une analyse de la structure de bande électronique ainsi que des courbes de densité d'états totale et partielle le long de la direction de symétrie principale, en utilisant l'approche (GGA). Les structures de bande et les densités d'états ont été représentées graphiquement sur une plage d'énergie de -12 à 8 eV afin d'illustrer la contribution des différents états électroniques aux bandes de valence et de conduction. Les résultats de cette analyse sont illustrés dans les Figures 5.5 (a-d) et 5.6 (a-d).

5.7.1. La structure de bande

La structure de bande électronique d'un composé est importante pour comprendre ses propriétés de conduction. Elle décrit la distribution des états énergétiques accessibles aux électrons au sein du matériau, définissant ainsi son comportement électrique comme conducteur, semi-conducteur ou isolant. Cette structure est intrinsèquement liée à la configuration atomique et moléculaire du composé, ainsi qu'à sa structure cristalline et à la nature de ses liaisons chimiques [230]. Les bandes d'énergie représentent les différents niveaux d'énergie possibles pour les électrons, et les zones entre les bandes de conduction et de valence sont appelées le gap.

La Figure 5.5 (a-d) illustre la structure de bande électronique calculée pour les composés CaInH_x ($x = 1, 2, 3, \text{ et } 4$), avec le niveau de Fermi positionné à zéro. Les profils de bande révèlent des différences mineures liées au nombre d'atomes d'hydrogène dans chaque matériau. Les résultats montrent un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, qui contribuent toutes deux au niveau de Fermi, entraînant ainsi l'absence de gap pour ces composés. Ce chevauchement favorise la transition des électrons entre les bandes de valence et de conduction, conférant ainsi aux composés CaInH_x leur caractère métallique. Cette configuration accroît significativement la mobilité électronique entre ces bandes, facilitant les transferts de charge.

La nature métallique des composés CaInH_x est particulièrement intéressante pour les applications de stockage d'hydrogène. En effet, la facilité de transfert de charge, induite par cette structure de bande, peut potentiellement améliorer la cinétique des processus de stockage et de libération de l'hydrogène. La forte interaction électronique entre les bandes de valence et de conduction près du niveau de Fermi, est considérée comme favorable pour les mécanismes de stockage d'hydrogène [231].

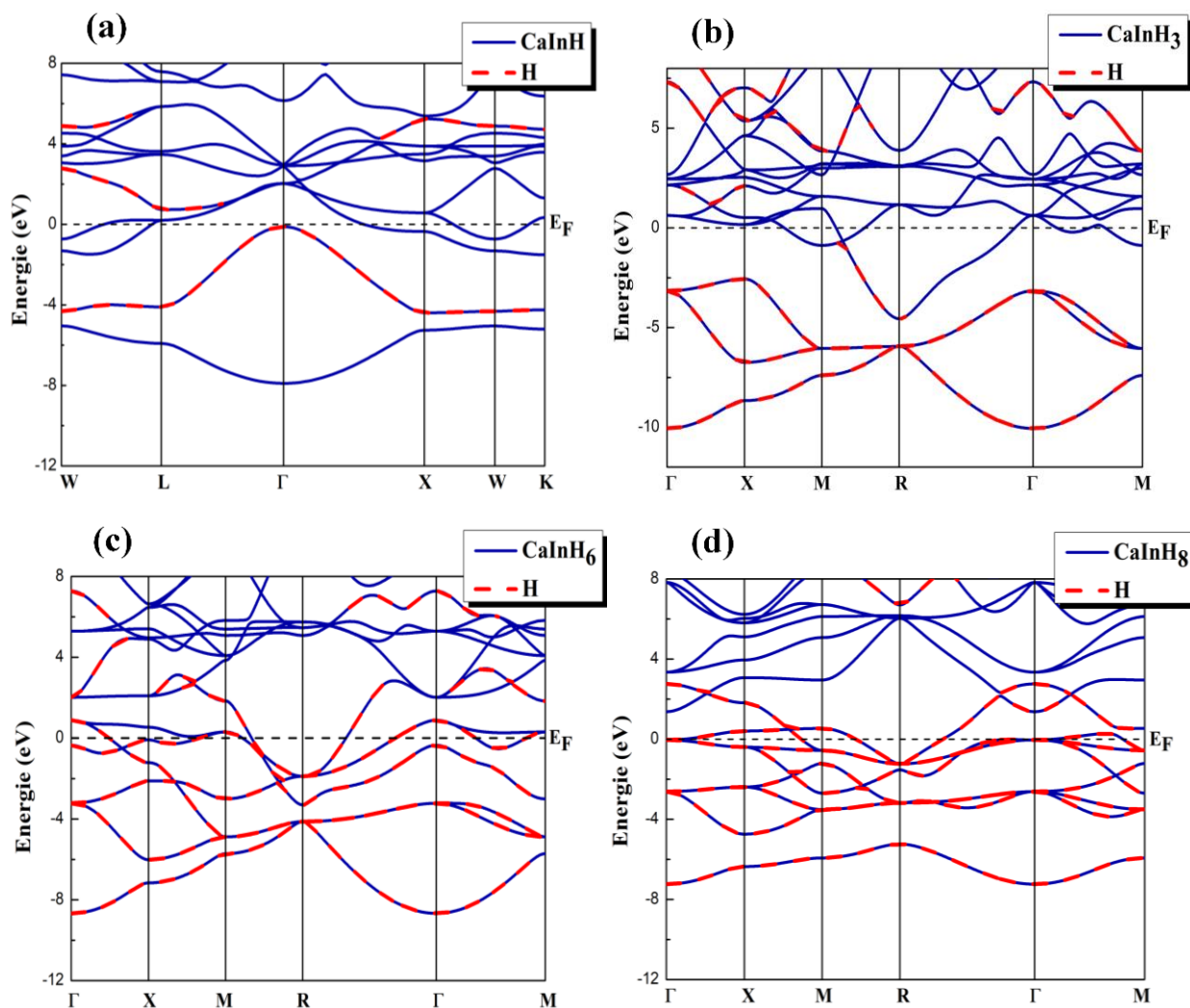


Figure 5.6. Structures de bande électronique des hydrures métalliques (a) CaInH , (b) CaInH_3 , (c) CaInH_6 et (d) CaInH_8 .

5.7.2. La densité d'état électronique

L'étude approfondit notre compréhension des propriétés électroniques des hydrures métalliques CaInH_x ($x = 1, 3, 6$, et 8) et des contributions spécifiques de chaque atome à la structure de bande à travers l'analyse de la densité totale d'états (TDOS) et de la densité partielle

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

d'états (PDOS) en utilisant l'approximation (GGA). Les résultats, présentés dans la figure 5.6 (a-d), montrent que les spectres de densité d'états (DOS) indiquent une ligne pointillée à 0 eV, correspondant au niveau de Fermi. Les régions au-dessus de ce niveau représentent la bande de conduction, tandis que celles en dessous constituent la bande de valence.

Pour CaInH et CaInH_3 (figure 5.6 (a, b)), la bande de valence est principalement influencée par les contributions des atomes de H et d'In, avec une participation mineure des atomes de Ca. L'analyse des PDOS révèle que les orbitales H-s et In-s jouent un rôle prédominant dans la bande de valence, avec une contribution supplémentaire des orbitales In-p dans CaInH_3 , tandis que les orbitales Ca-s et Ca-p contribuent de manière moins significative. La bande de conduction est dominée par les contributions des orbitales Ca-s, Ca-p, In-s, et In-p, avec une légère participation des orbitales In-d dans CaInH_3 , ainsi qu'une contribution mineure des atomes de H. Le comportement métallique de CaInH et CaInH_3 est principalement attribué aux orbitales In-p, avec une participation partielle des orbitales Ca-s près du niveau de Fermi.

En ce qui concerne CaInH_6 et CaInH_8 (figure 5.6 (c, d)), la bande de valence est dominée par les contributions des atomes de H et d'In, bien que l'atome de Ca y joue également un rôle mineur. Les PDOS montrent que les orbitales H-s et In-s dominent la bande de valence, avec une contribution limitée des orbitales Ca-s et Ca-p. La bande de conduction est influencée par les orbitales In-p, In-s, Ca-s, et Ca-p, tandis que les orbitales H-s et In-d apportent une contribution secondaire. Le comportement métallique de CaInH_6 et CaInH_8 est principalement lié à la contribution des orbitales H-s, avec une participation partielle des orbitales Ca-p dans le cas de CaInH_8 près du niveau de Fermi.

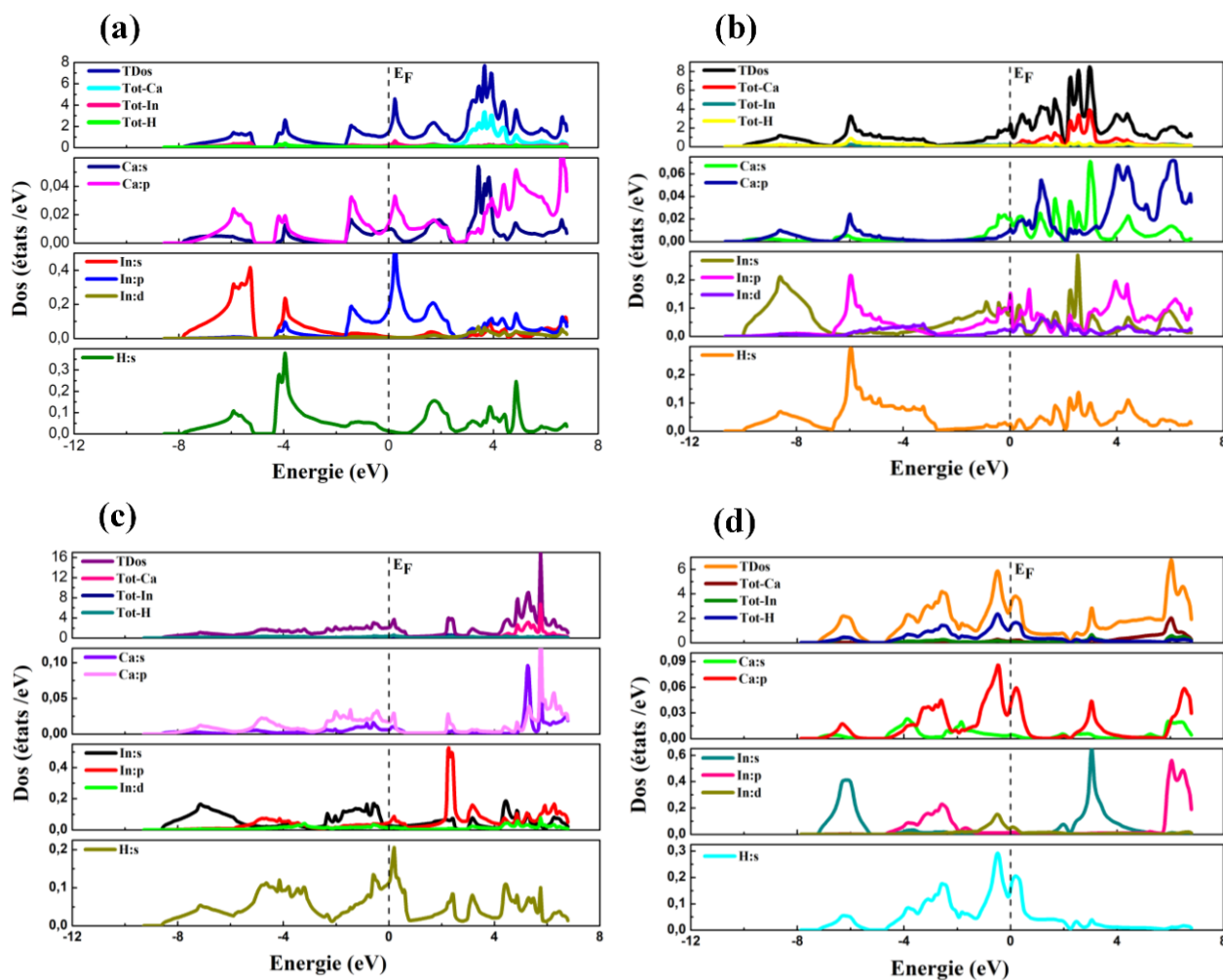


Figure 5.7. Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des hydrides métalliques (a) CaInH , (b) CaInH_3 , (c) CaInH_6 et (d) CaInH_8 .

5.8. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques sont essentielles pour calculer la chaleur nécessaire pour changer la température des substances et le travail requis pour leur contraction ou expansion [184]. Diverses propriétés thermodynamiques des hydrides métallique CaInH_x ($x = 1, 3, 6, \text{ et } 8$) ont été étudiées sous différentes pressions allant de 0 GPa à 20 GPa et des températures comprises entre 0 K et 1000 K. L'approximation quasi-harmonique, mise en œuvre dans le programme Gibbs2 [174], a été utilisée pour analyser ces propriétés, telles que la variation du volume d'équilibre (V), le module de compressibilité (B), le coefficient de dilatation thermique (α), la capacité calorifique à volume constant (C_v), la température de Debye (θ_D), et l'entropie (S), et les graphiques correspondants sont présentés dans les figures 5.7- 5.12 (a-d).

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

La figure 5.7 (a-d) présente la variation de volume (V) des hydrures métalliques CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 sous cinq pressions et températures distinctes. Il a été observé que les volumes cristallins de ces composés évoluent de manière similaire en fonction de la température, indépendamment des pressions appliquées. À mesure que la température augmente, les atomes gagnent plus d'énergie, ce qui les amène à se déplacer rapidement dans toutes les directions. Ce mouvement atomique provoque l'expansion des matériaux et l'augmentation de leur volume [233, 234]. En revanche, une augmentation de la pression comprime les atomes les uns contre les autres [234], ce qui entraîne une réduction du volume du système. Par conséquent, l'effet de la pression sur la variation de volume est plus significatif que celui de la température.

À température et pression nulles (0 K et 0 GPa), les volumes primitifs des cristaux de CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 ont été calculés à 21,784, 14,723, 10,229 et 11,252 $\text{\AA}^3/\text{atome}$, respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec les données structurales rapportées dans le Tableau 5.1.

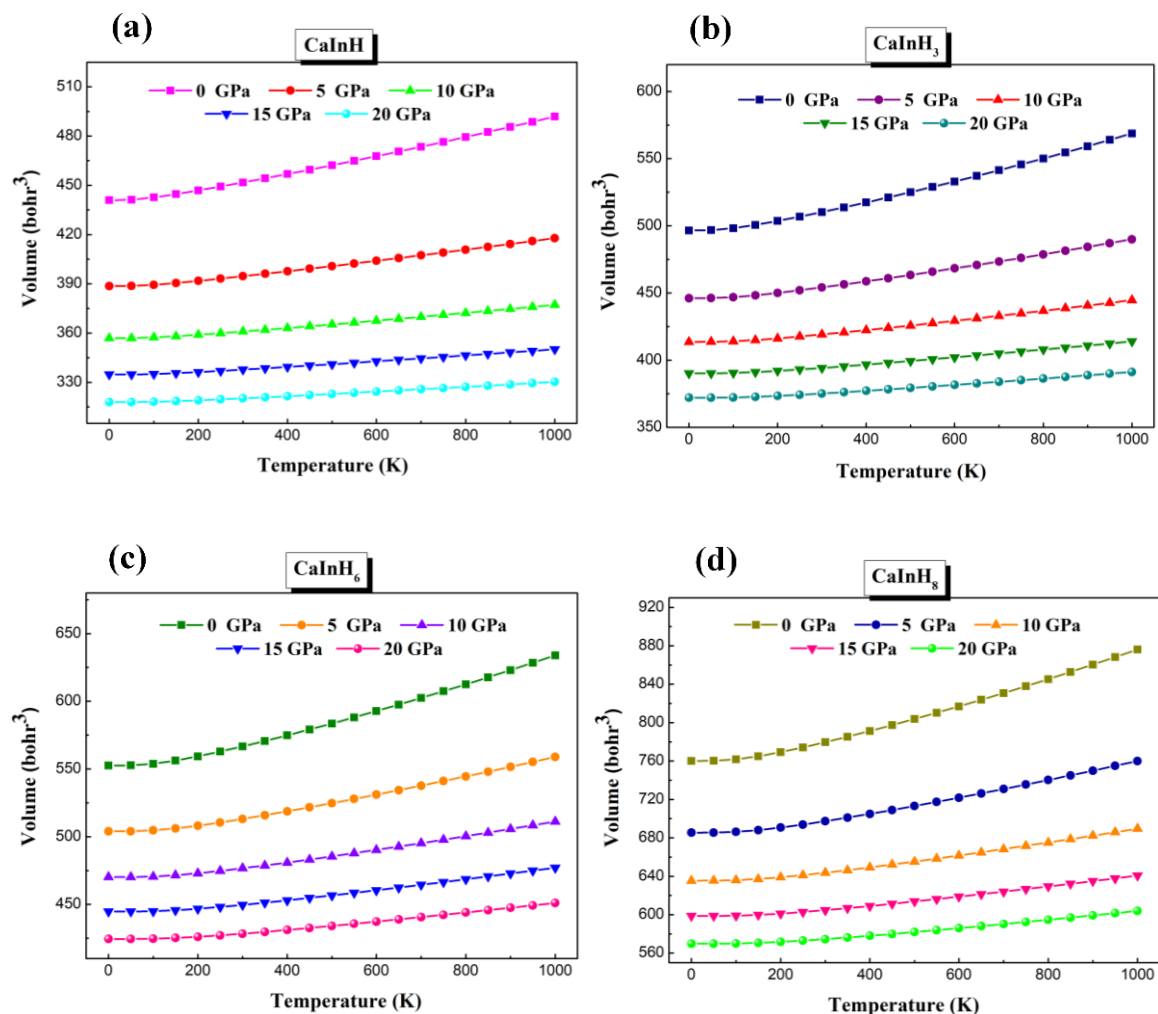


Figure 5.8. Variation du volume (V) en fonction de la température sous cinq différentes pressions pour les hydrures métalliques (a) CaInH , (b) CaInH_3 , (c) CaInH_6 et (d) CaInH_8 .

Le module de compressibilité (B) est une mesure de la capacité d'un matériau à résister à une compression uniforme. Il peut être défini comme le rapport entre la diminution de volume et l'augmentation de pression (voir chapitre 4). La figure 5.8 (a-d) montre le graphe du module de compressibilité (B) calculé pour les CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 à différentes températures et cinq pressions spécifiques. Lorsque la température augmente, le module de compressibilité (B) diminue car les atomes vibrent plus intensément, ce qui implique une réduction des forces atomiques et de la dureté des matériaux. En revanche, (B) augmente de manière significative avec la pression. Par conséquent, des températures plus élevées rendent les matériaux plus compressibles en raison de la diminution du module de compressibilité (B).

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

Les valeurs calculées de B à 0 K et 0 GPa sont respectivement de 30,585 GPa pour CaInH , 37,501 GPa pour CaInH_3 , 45,991 GPa pour CaInH_6 , et 40,152 GPa pour CaInH_8 . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus à partir de l'équation de Murnaghan (voir tableau 5.1) ainsi qu'avec les calculs des propriétés mécaniques (voir tableau 5.3).

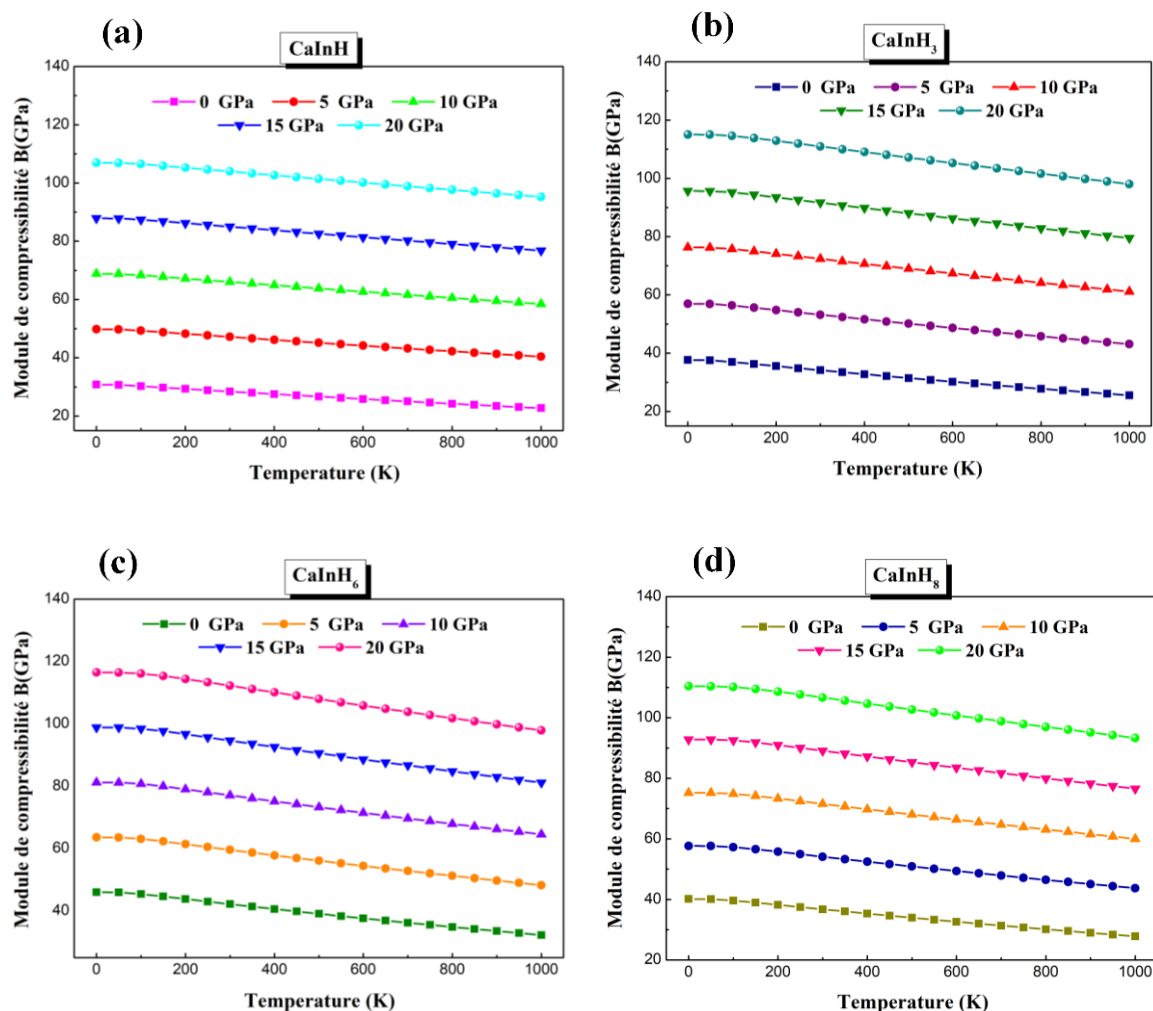


Figure 5.9. Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la température sous cinq différentes pressions pour les hydrures métalliques (a) CaInH , (b) CaInH_3 , (c) CaInH_6 et (d) CaInH_8 .

Le coefficient de dilatation thermique (α) est une propriété thermodynamique qui décrit comment un matériau se dilate ou se contracte en réponse à une variation de température sous une pression constante [235]. La figure 5.9 (a-d) présente les spectres calculés de (α) pour les hydrures métalliques CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 en fonction de la température sous cinq pressions distinctes. Comme le montre la figure 5.9 (a-d), les valeurs de (α) affichent une

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

croissance exponentielle à basse température, ce qui suggère que la majeure partie de la chaleur est absorbée par ces hydrures dans cette plage de température. En revanche, à des températures plus élevées, (α) reste presque constant, indiquant une absorption de chaleur régulière dans cette région. Cette stabilité reflète la relation entre la température, la pression et l'expansion, car le coefficient de dilatation thermique diminue à mesure que la pression augmente.

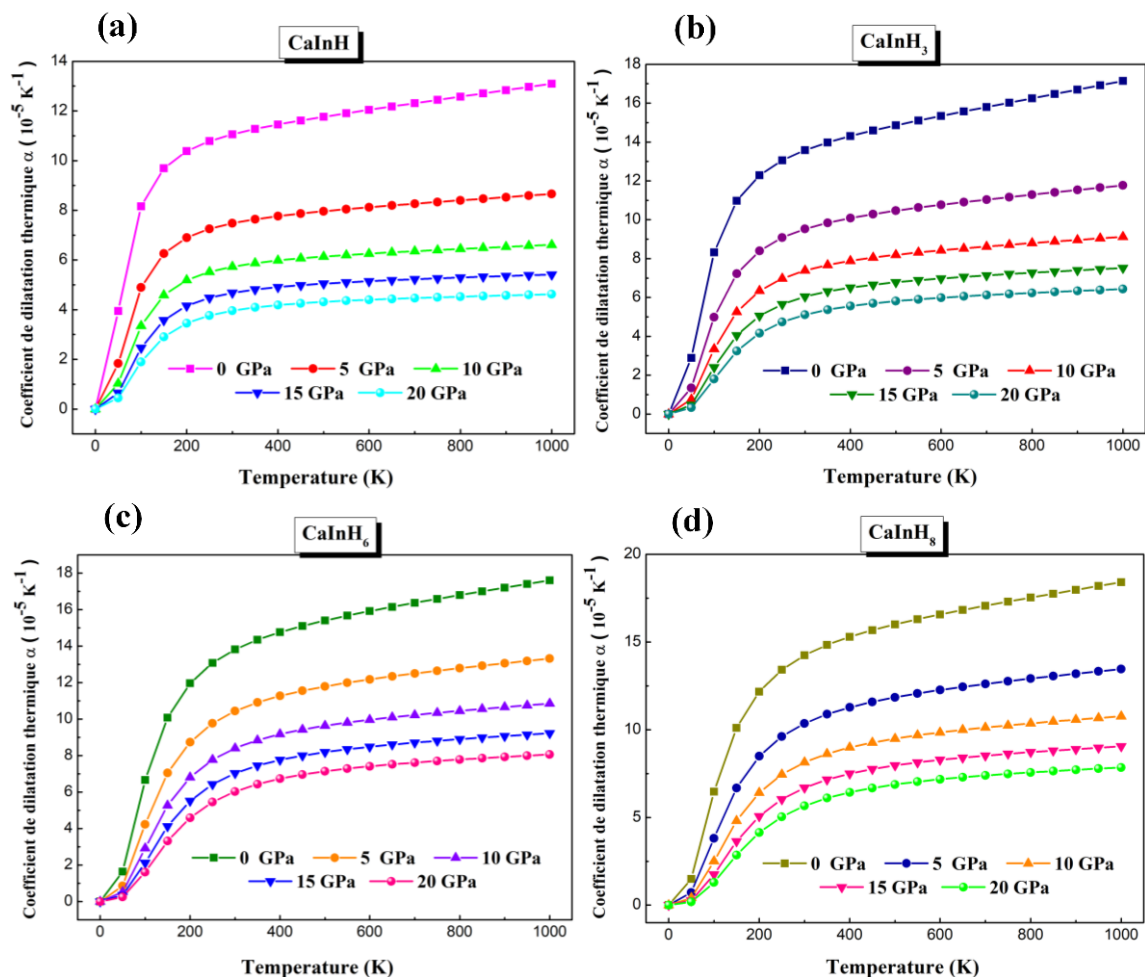


Figure 5.10. Variation du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température à cinq différentes pressions pour les hydrures métalliques (a) CaInH , (b) CaInH_3 , (c) CaInH_6 et (d) CaInH_8 .

La capacité calorifique à volume constant (C_V) d'un matériau est définie comme la quantité de chaleur absorbée par unité de masse avant que la température n'augmente. Pour les composés CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 , les spectres calculés de (C_V) à différentes températures sont présentés avec cinq valeurs de pression spécifiques dans la figure 5.10 (a-d). Les résultats montrent que (C_V) augmente de manière exponentielle et rapide de 0 K à 300 K, ce qui indique

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

que ces composés absorbent principalement la majorité de la chaleur dans cette plage de température. Au-delà de 300 K, (C_V) atteint un niveau constant, ce qui est en accord avec la loi de Dulong-Petit à haute température et la loi en T^3 à basse température [235]. De plus, la capacité calorifique à volume constant des hydrures métalliques CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 diminue à des pressions élevées.

Dans notre étude, la capacité thermique volumique atteint des valeurs maximales de 74.668, 124.296, 198,374 et 247,837 (J/mol.K) pour CaInH , CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 , respectivement, ce qui est conforme à la limite de Dulong-Petit. Ces valeurs élevées de (C_V) suggèrent que ces composés pourraient être potentiellement adaptés pour le stockage de chaleur [187] (voir le chapitre 4).

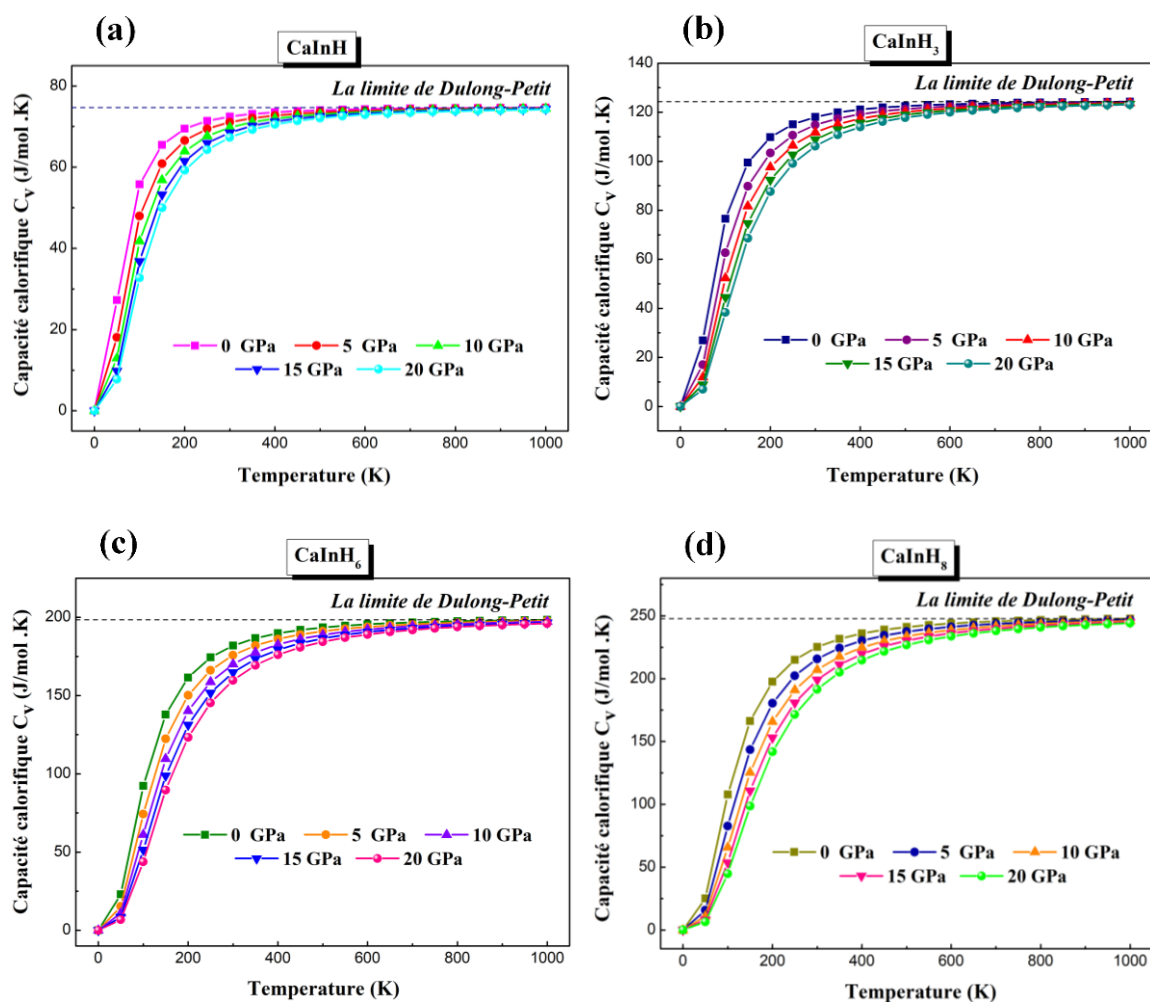


Figure 5.11. Variation de la capacité calorifique volumique (C_V) en fonction de la température à cinq différentes pressions pour les hydrures métalliques (a) CaInH , (b) CaInH_3 , (c) CaInH_6 et (d) CaInH_8 .

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

La température de Debye (θ_D) est un paramètre clé en physique de l'état solide, définissant les propriétés vibratoires des matériaux cristallins. Elle correspond à la température à laquelle la fréquence vibratoire la plus élevée dans un cristal est thermiquement activée [197, 198]. La figure 5.11 (a-d) présente la variation de (θ_D) en fonction de différentes températures et de cinq niveaux de pression. On observe que (θ_D) reste relativement constante à une pression donnée dans la plage de température de 0 à 100 K, ce qui indique des effets anharmoniques minimaux dans cet intervalle. Cette stabilité reflète une augmentation uniforme des distances interatomiques avec l'élévation de la température. À des températures plus élevées, (θ_D) diminue progressivement avec l'augmentation de la température. De plus, pour une température donnée, (θ_D) augmente significativement avec la pression au-delà de 100 K, tandis qu'il diminue légèrement sous toutes les pressions lorsque (θ_D) est inférieur à 100 K. Par conséquent, la pression exerce une influence plus marquée sur (θ_D) que la température.

Les valeurs obtenues de (θ_D) à 0 K et 0 GPa sont respectivement de 251,811 K pour CaInH , 331,533 K pour CaInH_3 , 428,467 K pour CaInH_6 , et 450,051 K pour CaInH_8 . Ces résultats suggèrent une plus grande dureté des composés CaInH_3 , CaInH_6 et CaInH_8 par rapport à CaInH , en raison de leurs températures de Debye plus élevées (voir chapitre 4).

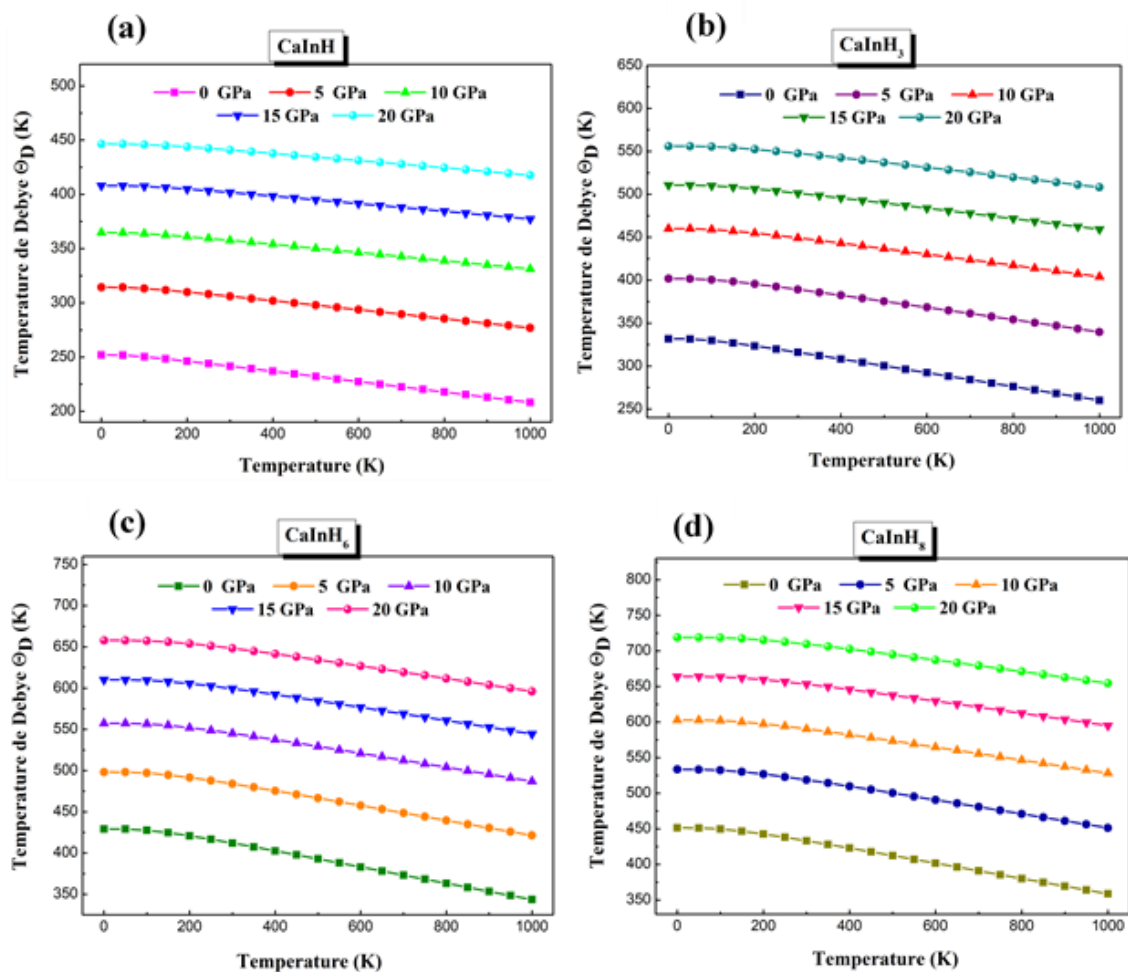


Figure 5.12. Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à cinq différentes pressions pour les hydrures métalliques (a) CaInH , (b) CaInH_3 , (c) CaInH_6 et (d) CaInH_8 .

L'entropie (S) est une propriété fondamentale qui mesure le degré de désordre ou de désorganisation moléculaire dans un système. La Figure 5.12 (a-d) illustre la relation entre l'entropie et la température à cinq pressions différentes. Comme indiqué par la figure, l'entropie (S) croît de manière exponentielle avec la température, allant de 0 K à 300 K. Cette augmentation est due à l'accroissement des vibrations thermiques dans les matériaux, ce qui reflète une augmentation du désordre thermique au sein du système. À des températures élevées, les courbes de (S) deviennent presque parallèles à l'axe des températures, ce qui suggère une absorption de chaleur uniforme dans cette plage thermique. En revanche, les résultats montrent que les valeurs de (S) augmentent lorsque la pression diminue, indiquant ainsi une relation inverse entre (S) et la pression.

À température ambiante (300 K) et à pression nulle (0 GPa), les entropies calculées sont de 116.933 J/mol · K pour CaInH , 163.198 J/mol · K pour CaInH_3 , 252.808 J/mol · K pour CaInH_6 , et 211.219 J/mol · K pour CaInH_8 .

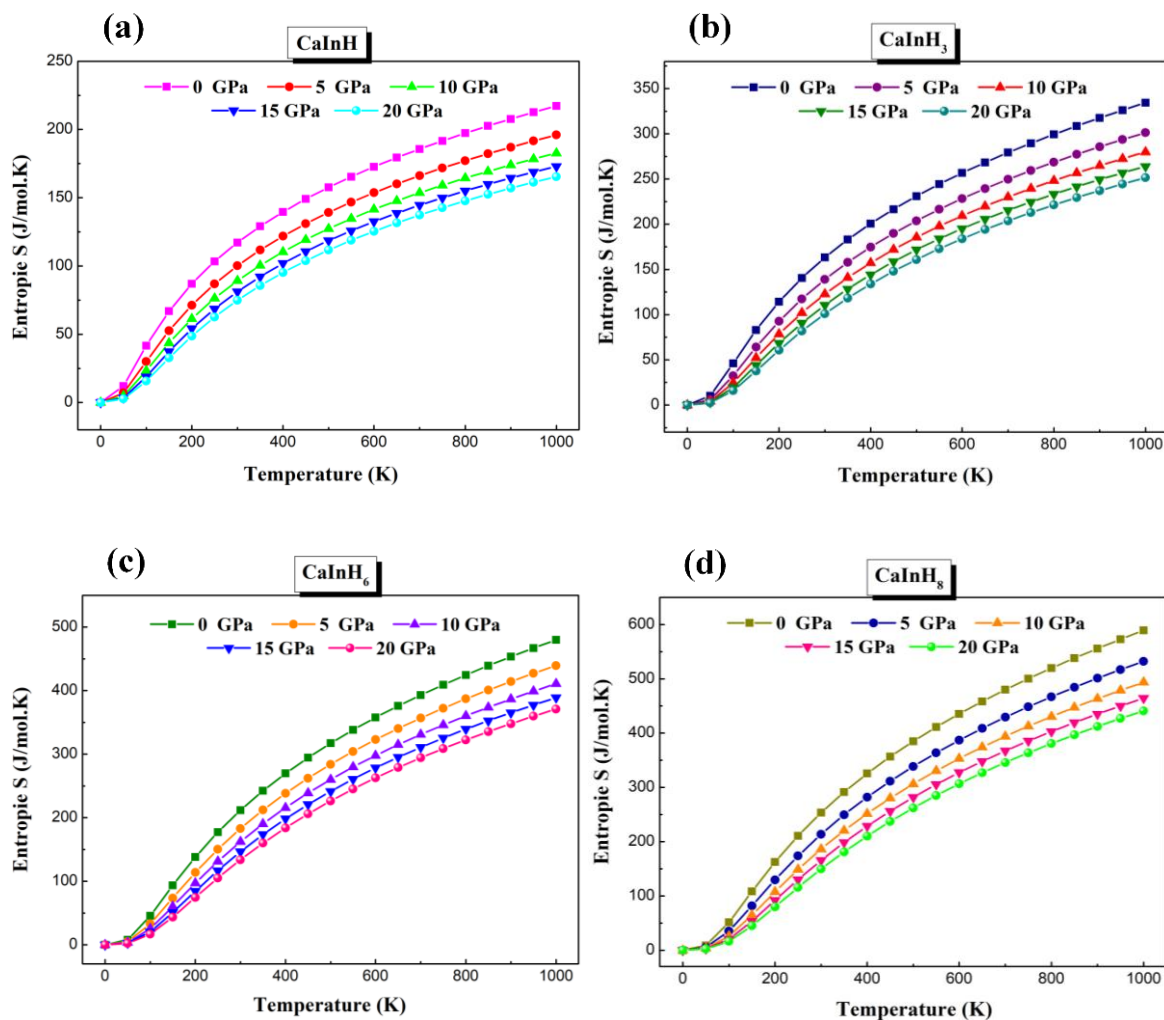


Figure 5.13. Variation de l'entropie (S) en fonction de la température à cinq différentes pressions pour les hydrures métalliques (a) CaInH , (b) CaInH_3 , (c) CaInH_6 et (d) CaInH_8 .

5.9. Conclusion

Les progrès dans le développement de nouveaux matériaux avancés pour le stockage d'hydrogène à l'état solide reposent principalement sur la conception théorique et l'investigation des matériaux. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue un outil essentiel pour atteindre cet objectif. Cette étude se concentre sur l'analyse des propriétés structurales, de

Chapitre 5 : Exploration des propriétés structurales, physiques et de stockage d'hydrogène des composés CaInH_x ($x = 1, 3, 6, 8$)

stockage d'hydrogène, mécaniques, thermodynamiques et électroniques des hydrures métalliques CaInH_x où ($x = 1, 3, 6, \text{ et } 8$).

L'analyse des propriétés de stockage d'hydrogène a révélé que CaInH_8 possède la plus grande capacité de stockage gravimétrique d'hydrogène, atteignant 4,948 % en masse, avec une température de désorption de 4139,342 K. Les énergies de formation et de cohésion de ces hydrures indiquent une grande stabilité thermodynamique, les rendant appropriés pour le stockage de l'hydrogène basé sur les hydrures. Ces composés respectent la règle de stabilité de Born et présentent une stabilité mécanique, confirmée par l'évaluation de leurs constantes élastiques. Selon la règle de Pugh et le coefficient de Poisson, ces hydrures sont ductiles, à l'exception de CaInH , et tous les matériaux montrent une certaine anisotropie.

Avec l'augmentation de la température, on observe une tendance à la croissance de la capacité calorifique, de l'entropie et du coefficient de dilatation thermique. En revanche, la température de Debye diminue avec l'élévation de la température. Le comportement métallique observé pour ces quatre hydrures sont attribuables au chevauchement des bandes de valence et de conduction proches du niveau de Fermi. Les résultats des densités d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) fournissent une base essentielle pour démontrer le comportement métalliques de ces matériaux.

De plus, nos résultats offriront des orientations précieuses pour la conception et l'optimisation de nouveaux matériaux de stockage d'hydrogène. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale ou théorique n'existe sur ces composés. Par conséquent, nos calculs pourraient encourager les chercheurs et les scientifiques à explorer ces matériaux, tant sur le plan expérimental que théorique, afin d'en approfondir la compréhension sous divers aspects.

Conclusion générale

Cette thèse a pour objectif d'explorer en profondeur les propriétés structurales, élastiques, dynamiques, mécaniques et thermodynamiques de plusieurs composés intermétalliques binaires et hydrures métalliques, dans le cadre de leur potentiel pour le stockage de l'hydrogène. L'étude repose sur des calculs théoriques avancés, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW, implémentée via le code Wien2k. En complément, des approches thermodynamiques sophistiquées, telles que le modèle quasi-harmonique de Debye, ont été appliquées pour évaluer la stabilité et les performances de ces matériaux sous diverses conditions de température et de pression. Les résultats obtenus révèlent des perspectives prometteuses pour l'utilisation de ces composés dans des nouvelles technologies énergétiques, notamment pour le stockage de l'hydrogène, offrant un potentiel significatif pour le développement de solutions durables et efficaces.

L'analyse des composés intermétalliques CaIn, CaIn₂, Ti₂Ga, MgZr₃ et LiPd₅, examinés dans des structures cristallines cubique, tétragonale, hexagonale et orthorhombique, visait à identifier les structures les plus stables pour chaque matériau. Les énergies de formation négatives (E_f) et les énergies de cohésion positives (E_c) confirment leur stabilité thermodynamique, suggérant leur formation dans des conditions d'équilibre. L'étude des propriétés élastiques et des branches de dispersion des phonons a permis de confirmer leur stabilité mécanique et dynamique. Les résultats indiquent que CaIn est le plus stable dans une structure orthorhombique (Pmma), CaIn₂ dans une structure cubique (F43m), Ti₂Ga dans une structure tétragonale centrée (I4/mcm), MgZr₃ dans une structure cubique primitive (Pm3m), et LiPd₅ dans une structure hexagonale (P6/mmm).

L'analyse des propriétés mécaniques a révélé des comportements diversifiés parmi ces composés. Ti₂Ga et MgZr₃ se distinguent par leur ductilité, les rendant adaptés à des applications nécessitant à la fois rigidité et flexibilité. En revanche, CaIn, CaIn₂ et LiPd₅ présentent une tendance à la fragilité, comme le confirment les rapports de Pugh (B/G). L'utilisation de la méthode de moyenne Voigt-Reuss-Hill (VRH) a permis d'approfondir la compréhension de l'anisotropie et de la rigidité de ces matériaux, fournissant des informations précieuses sur leurs comportements mécaniques.

Conclusion générale

Sur le plan thermodynamique, l'étude a permis de prédire le comportement des composés intermétalliques sous l'effet de la température et de la pression, en mettant en évidence des propriétés telles que la capacité calorifique, la dilatation thermique et l'entropie. Le modèle quasi-harmonique de Debye a révélé que leurs capacités calorifiques convergent vers la limite de Dulong-Petit à haute température, confirmant ainsi leur stabilité thermique. Cette caractéristique les rend particulièrement intéressants pour des applications à haute température, telles que le stockage d'énergie. Les prédictions thermodynamiques ont également montré l'impact de la température et de la pression sur des paramètres clés, comme le volume, la capacité calorifique, la température de Debye et l'entropie, renforçant ainsi leur potentiel dans des applications énergétiques avancées.

Les hydrures métalliques CaInH_x ($x = 1, 3, 6$ et 8) ont été étudiés pour évaluer leur capacité à stocker de l'hydrogène à l'état solide, une solution prometteuse face aux défis de la transition énergétique. Parmi ces hydrures, le composé CaInH_8 se distingue avec une capacité gravimétrique d'hydrogène atteignant 4,948 % en masse, un résultat compétitif par rapport à d'autres matériaux de stockage d'hydrogène, le positionnant comme un candidat sérieux pour des applications industrielles, notamment dans le domaine de la mobilité propre et des systèmes de stockage d'énergie.

L'analyse des énergies de formation et de cohésion a confirmé que ces hydrures sont thermodynamiquement stables, notamment à basse température et sous faible pression, ce qui en fait des matériaux attractifs pour des systèmes de stockage d'hydrogène nécessitant une stabilité à long terme. Leurs propriétés mécaniques, évaluées par les modules de compressibilité, de cisaillement et de Young, ont montré une bonne résistance mécanique, ce qui permet d'envisager leur utilisation dans des dispositifs à longue durée de vie.

Les propriétés électroniques des hydrures CaInH_x ont été explorées à travers l'étude de la structure de bande et des densités d'états. Cette analyse a révélé un comportement métallique pour tous les hydrures, caractérisé par le chevauchement des bandes de valence et de conduction, un aspect clé pour comprendre les interactions entre l'hydrogène et le réseau cristallin. Ce comportement pourrait également améliorer la cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène et faciliter le transfert d'électrons, renforçant ainsi l'intérêt de ces matériaux pour des applications dans les piles à combustible et d'autres dispositifs de conversion d'énergie.

Conclusion générale

Cette thèse a considérablement approfondi la compréhension des composés intermétalliques et des hydrures métalliques, avec un accent particulier sur leur potentiel pour le stockage de l'hydrogène. Tout au long de cette recherche, des comparaisons précises, des évaluations approfondies et des vérifications détaillées ont été essentielles pour garantir la solidité et la fiabilité des résultats. En l'absence de données théoriques et expérimentales disponibles pour ces matériaux, notre travail s'inscrit dans une démarche prédictive. Nous espérons que les conclusions présentées serviront de références précieuses pour de futures études et encourageront des recherches innovantes. Bien que cette étude couvre de nombreux aspects, plusieurs axes méritent encore d'être explorés pour approfondir et prolonger ces travaux. Les résultats obtenus ouvrent des perspectives prometteuses pour des applications industrielles, tout en offrant des bases théoriques solides pour le développement de nouveaux matériaux. Parmi ceux-ci, on peut notamment citer :

Les calculs théoriques peuvent également être utilisés pour analyser le comportement de ces matériaux sous l'effet de pressions uniaxiales et hydrostatiques, ce qui pourrait mener à la découverte de nouvelles phases stables aux propriétés intéressantes.

L'introduction de défauts ou de dopants peut affecter les propriétés des matériaux. Grâce aux simulations théoriques, on peut étudier comment ces modifications influencent leur stabilité mécanique, électronique et thermodynamique.

Les hydrures métalliques CaInH_x ont montré un bon potentiel pour le stockage de l'hydrogène. Cependant, des améliorations sont encore nécessaires pour augmenter la vitesse d'absorption et de désorption de l'hydrogène, et réduire la température à laquelle l'hydrogène est libéré.

L'étude des hydrures de CaIn pourrait être élargie à d'autres composés similaires ou à des systèmes plus complexes. Par exemple, une exploration approfondie des propriétés physiques des matériaux déjà étudiés dans notre thèse, tels que CaIn_2 , Ti_2Ga , MgZr_3 et LiPd_5 pourrait conduire à la découverte de nouveaux hydrures métalliques plus efficaces pour le stockage de l'hydrogène.

La recherche de nouveaux composés, notamment à base d'éléments légers ou de terres rares, pourrait permettre de développer des matériaux à la fois solides et légers, adaptés à des applications industrielles innovantes.

Conclusion générale

Bien que cette étude repose principalement sur des calculs théoriques, il est important de valider ces résultats expérimentalement. La synthèse des matériaux étudiés, suivie de leur caractérisation par des techniques comme la diffraction des rayons X (XRD) ou la microscopie électronique, ainsi que la mesure de leur capacité à stocker l'hydrogène dans des conditions réelles, permettraient de confirmer leur efficacité.

Références bibliographiques

- [1] Z. Huang, P. Luo, S. Jia, H. Zheng, et Z. Lyu, « A sulfur-doped carbon-enhanced Na₃V₂(PO₄)₃ nanocomposite for sodium-ion storage », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 167, p. 110746, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110746>.
- [2] W. Khan, « Computational screening of BeXH₃ (X: Al, Ga, and In) for optoelectronics and hydrogen storage applications », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 174, p. 108221, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110746>.
- [3] W. Shi *et al.*, « Modulating Mxene-Derived Ni-Mo_m-Mo_{2-m}TiC₂T_x Structure for Intensified Low-Temperature Ethanol Reforming », *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, p. 2301920, oct. 2023, <https://doi.org/10.1002/aenm.202301920>.
- [4] M. Schneider et A. Froggatt, « The World Nuclear Industry Status Report 2019 », 2021, p. 203-209. https://doi.org/10.1142/9789811213953_0021.
- [5] O. O. Yolcan, « World energy outlook and state of renewable energy: 10-Year evaluation », *Innov. Green Dev.*, vol. 2, p. 100070, 2023.
- [6] W. Dong *et al.*, « Engineering the Defects and Microstructures in Ferroelectrics for Enhanced/Novel Properties: An Emerging Way to Cope with Energy Crisis and Environmental Pollution », *Adv. Sci.*, vol. 9, p. 2105368, mai 2022, <https://doi.org/10.1002/advs.202105368>.
- [7] T. J. Sturgeon et J. Van Biesebeek, « Crisis and protection in the automotive industry: a global value chain perspective », *Eff. Crisis Response Openness Implic. Trading Syst.*, p. 285-305, 2009.
- [8] M. E. Assessment, *Ecosystems and human well-being: wetlands and water*. World Resources Institute, 2005.
- [9] G. Follingstad, « Tipping Points for a Seminal New Era of Climate Resilience and Climate Justice », *Journal of Climate Resilience and Climate Justice*, vol. 1. MIT Press One Broadway, Cambridge, p. 3-7, 2023, https://doi.org/10.1162/crcj_e_00011/117378.
- [10] E. S. Hrayshat, « Analysis of renewable energy situation in Jordan », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, p. 1873-1887, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.01.003>.
- [11] R. Fuller *et al.*, « Pollution and health: a progress update », *Lancet Planet. Health*, vol. 6, p. e535-e547, 2022.

Références bibliographiques

- [12] F. Dawood, M. Anda, et G. M. Shafiullah, « Hydrogen production for energy: An overview », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, p. 3847-3869, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
- [13] S. Dutta, « A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, p. 1148-1156, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.037>.
- [14] I. Sreedhar, K. M. Kamani, B. M. Kamani, B. M. Reddy, et A. Venugopal, « A Bird's Eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 91, p. 838-860, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.028>.
- [15] F. Zhang, P. Zhao, M. Niu, et J. Maddy, « The survey of key technologies in hydrogen energy storage », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, p. 14535-14552, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.29>.
- [16] S. Wang *et al.*, « A comprehensive survey of the application of swarm intelligent optimization algorithm in photovoltaic energy storage systems », *Sci. Rep.*, vol. 14, p. 17958, 2024.
- [17] W. Azeem, M. K. Shahzad, Y. H. Wong, et M. B. Tahir, « Ab-initio calculations for the study of the hydrogen storage properties of CsXH₃ (X= Co, Zn) perovskite-type hydrides », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 50, p. 305-313, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.072>.
- [18] S. M. Jokar *et al.*, « The recent areas of applicability of palladium based membrane technologies for hydrogen production from methane and natural gas: A review », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 48, p. 6451-6476, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.296>.
- [19] J. S. Cantrell, R. C. Bowman Jr, L. A. Wade, S. Luo, J. D. Clewley, et T. B. Flanagan, « Thermodynamic properties and the degradation of ZrNiH_x at elevated temperatures », *J. Alloys Compd.*, vol. 231, p. 518-523, 1995, [http://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01861-1](http://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01861-1).
- [20] M. Devillers, M. Sirch, S. Bredendiek-Kaemper, et R. D. Penzhorn, « Characterization of the zirconium-cobalt (ZrCo)-hydrogen system in view of its use for tritium storage », *Chem. Mater.*, vol. 2, p. 255-262, mai 1990, <http://doi.org/10.1021/cm00009a014>.
- [21] I. J. Mbonu, H. Louis, U. G. Chukwu, E. C. Agwamba, S. Ghotekar, et A. S. Adeyinka, « Effects of metals (X= Be, Mg, Ca) encapsulation on the structural, electronic, phonon, and hydrogen storage properties of KXCl₃ halide perovskites: Perspective from density functional theory », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 50, p. 337-351, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.099>.

Références bibliographiques

- [22] P. Millet et P. Dantzer, « Hydriding kinetics analysis by the frequency response method.: Application to the ZrNi–H₂ (g) system », *J. Alloys Compd.*, vol. 330, p. 476-482, 2002, [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01652-8](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01652-8).
- [23] M. Tahir, M. Usman, J. U. Rehman, et M. B. Tahir, « A first-principles study to investigate the physical properties of Sn-based hydride perovskites XSnH₃ (X= K, Li) for hydrogen storage application », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 50, p. 845-853, 2024, <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.145>.
- [24] F. Wang *et al.*, « Recent progress on the hydrogen storage properties of ZrCo-based alloys applied in International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) », *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 27, p. 58-65, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.018>.
- [25] Q. Hassan *et al.*, « Hydrogen role in energy transition: A comparative review », *Process Saf. Environ. Prot.*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.02.030>.
- [26] H. H. Raza, G. Murtaza, et R. M. A. Khalil, « Optoelectronic and thermal properties of LiXH₃ (X= Ba, Sr and Cs) for hydrogen storage materials: a first principle study », *Solid State Commun.*, vol. 299, p. 113659, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.113659>.
- [27] M. Al-Zareer, I. Dincer, et M. A. Rosen, « Analysis and assessment of a hydrogen production plant consisting of coal gasification, thermochemical water decomposition and hydrogen compression systems », *Energy Convers. Manag.*, vol. 157, p. 600-618, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.11.047>.
- [28] Y. Bouhadda, Y. Boudouma, N. Fennineche, et A. Bentabet, « Ab initio calculations study of the electronic, optical and thermodynamic properties of NaMgH₃, for hydrogen storage », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, p. 1264-1268, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.05.007>.
- [29] S. Benlamari, S. Amara Korba, S. Lakel, H. Meradji, S. Ghemid, et F. El Haj Hassan, « Ab initio study of structural, mechanical, thermal and electronic properties of perovskites Sr(Li,Pd)H₃ », *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 30, p. 1650003, févr. 2016, <https://doi.org/10.1142/S021797921650003X>.
- [30] D. P. Broom, *Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties*. in Green Energy and Technology. London: Springer London, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-0-85729-221-6>.
- [31] Y. Liu, D. Chabane, et O. Elkedim, « Intermetallic Compounds Synthesized by Mechanical Alloying for Solid-State Hydrogen Storage: A Review », *Energies*, vol. 14, p. 5758, sept. 2021, <https://doi.org/10.3390/en14185758>.

Références bibliographiques

- [32] L. Schlapbach et A. Züttel, « Hydrogen-storage materials for mobile applications », *nature*, vol. 414, p. 353-358, 2001, <http://doi.org/10.1038/35104634>.
- [33] G. Walker, *Solid-state hydrogen storage: materials and chemistry*. Elsevier, 2008.
- [34] Y. Bouhadda, A. Rabehi, Y. Boudouma, N. Fenineche, S. Drablia, et H. Meradji, « Hydrogen solid storage: first-principles study of ZrNiH₃ », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, p. 4997-5002, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.082>.
- [35] D. Chattaraj, S. Dash, et C. Majumder, « Structural, electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of ZrNi and ZrNiH₃: a comprehensive study through first principles approach », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, p. 20250-20260, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.046>.
- [36] W. L. Korst, « THE CRYSTAL STRUCTURE OF NiZrH₃ », *J. Phys. Chem.*, vol. 66, p. 370-372, févr. 1962, <https://doi.org/10.1021/j100808a515>.
- [37] B. R. Simonovic, S. Mentus, R. Dimitrijevic, et M. V. Šusic, « Multiple hydriding/dehydriding of Zr_{1.02}Ni_{0.98} alloy », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 24, p. 449-454, 1999, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00090-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00090-1).
- [38] D. G. Westlake, « Stoichiometries and interstitial site occupation in the hydrides of ZrNi and other isostructural intermetallic compounds », *J. Common Met.*, vol. 75, p. 177-185, 1980, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90115-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90115-0).
- [39] D. G. Westlake *et al.*, « Interstitial site occupation in ZrNiH », *J. Common Met.*, vol. 88, p. 17-23, 1982, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90005-4).
- [40] A. Gasiorowski, W. Iwasieczko, D. Skoryna, H. Drulis, et M. Jurczyk, « Hydriding properties of nanocrystalline Mg₂-xMxNi alloys synthesized by mechanical alloying (M= Mn, Al) », *J. Alloys Compd.*, vol. 364, p. 283-288, 2004, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00544-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00544-9).
- [41] T. Palewski, N. V. Tristan, H. Drulis, et J. Ćwik, « Hydrogenation process of the Gd₃M (M= Ni or Co) intermetallics compound », *J. Alloys Compd.*, vol. 404, p. 584-587, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.095>.
- [42] A. Chibani, C. Bougriou, et S. Merouani, « Simulation of hydrogen absorption/desorption on metal hydride LaNi₅-H₂: mass and heat transfer », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 142, p. 110-117, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.06.078>.
- [43] R. Song, Y. Chen, S. Chen, N. Xu, et W. Zhang, « First-principles to explore the hydrogen storage properties of XPtH₃ (X=Li, Na, K, Rb) perovskite type hydrides », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 57, p. 949-957, févr. 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.116>.

Références bibliographiques

- [44] P. Hohenberg et W. Kohn, « Density functional theory (DFT) », *Phys Rev*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [45] D. D. Koelling et B. N. Harmon, « A technique for relativistic spin-polarised calculations », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 10, p. 3107, 1977, <https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/16/019>.
- [46] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. Madsen, et L. D. Marks, « WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids », *J. Chem. Phys.*, vol. 152, 2020, <https://doi.org/10.1063/1.5143061>.
- [47] Y. Bouhadda, Thèse de doctorat « Etude des hydrures en vue d'une application pour le stockage de l'hydrogène. Modélisation des propriétés électroniques et thermodynamiques par calcul Ab initio », Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène, Alger, Algérie, 2011.
- [48] N. Xu, Y. Chen, S. Chen, S. Li, et W. Zhang, « First-principles investigation for the hydrogen storage properties of XTiH₃ (X= K, Rb, Cs) perovskite type hydrides », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 50, p. 114-122, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.254>.
- [49] W. T. Shmayda, A. G. Heics, et N. P. Kherani, « Comparison of uranium and zirconium cobalt for tritium storage », *J. Common Met.*, vol. 162, p. 117-127, 1990, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90464-U](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90464-U).
- [50] T. Hayashi, T. Suzuki, S. Konishi, T. Yamanishi, M. Nishi, et K. Kurita, « Development of ZrCo Beds for ITER Tritium Storage and Delivery », *Fusion Sci. Technol.*, vol. 41, p. 801-804, mai 2002, <https://doi.org/10.13182/FST02-A22695>.
- [51] A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, et O. Friedrichs, « Hydrogen: the future energy carrier », *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, p. 3329-3342, juill. 2010, <http://doi.org/10.1098/rsta.2010.0113>.
- [52] N. A. A. Rusman et M. Dahari, « A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, p. 12108-12126, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.244>.
- [53] J. B. Von Colbe *et al.*, « Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, p. 7780-7808, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.104>.
- [54] H. E. Murdock *et al.*, « Renewables 2020-Global status report », 2020,
- [55] M. Ball et M. Wietschel, « The future of hydrogen—opportunities and challenges », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, p. 615-627, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.014>.

Références bibliographiques

- [56] T. Newsome *et al.*, « World Scientists' Warning to Humanity: A Second Notice », 2017, <https://doi.org/10.1093/biosci/bix125>.
- [57] J. Chow, R. J. Kopp, et P. R. Portney, « Energy Resources and Global Development », *Science*, vol. 302, p. 1528-1531, 2003, <https://doi.org/10.1126/science.1091939>.
- [58] K. Alanne et S. Cao, « An overview of the concept and technology of ubiquitous energy », *Appl. Energy*, vol. 238, p. 284-302, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.100>.
- [59] E. Bujdoso, « Analysis by nuclear reactions and activations. A current bibliography », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 243, p. 587-598, 2000.
- [60] M. Boudellal, *Power-to-gas: Renewable hydrogen economy for the energy transition*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2023.
- [61] S. Bruce *et al.*, « National hydrogen roadmap », *Aust. CSIRO*, vol. 92, 2018.
- [62] C. Bailleux, « Advanced water alkaline electrolysis: a two-year running of a test plant », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 6, p. 461-471, 1981, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(81\)90078-1](https://doi.org/10.1016/0360-3199(81)90078-1).
- [63] S. Noor et M. W. Siddiqi, « Energy consumption and economic growth in South Asian countries: a co-integrated panel analysis », *Int. J. Energy Power Eng.*, vol. 4, p. 1731-1736, 2010.
- [64] J. O. M. Bockris, « The hydrogen economy: Its history », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, p. 2579-2588, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.026>.
- [65] M. Becherif, H. S. Ramadan, K. Cabaret, F. Picard, N. Simoncini, et O. Bethoux, « Hydrogen energy storage: new techno-economic emergence solution analysis », *Energy Procedia*, vol. 74, p. 371-380, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.629>.
- [66] C. E. Grégoire Padró et F. Lau, Éd., *Advances in Hydrogen Energy*. Boston, MA: Springer US, 2002. <https://doi.org/10.1007/b118796>.
- [67] M. A. DeLuchi, « Hydrogen vehicles: an evaluation of fuel storage, performance, safety, environmental impacts, and cost », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 14, p. 81-130, 1989, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(89\)90001-3](https://doi.org/10.1016/0360-3199(89)90001-3).
- [68] A. X. Y. Mah *et al.*, « Review of hydrogen economy in Malaysia and its way forward », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, p. 5661-5675, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.077>.
- [69] S. A. Chattanathan, S. Adhikari, et N. Abdoulmoumine, « A review on current status of hydrogen production from bio-oil », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, p. 2366-2372, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.051>.

Références bibliographiques

- [70] R. Lin, J. Cheng, et J. D. Murphy, « Unexpectedly low biohydrogen yields in co-fermentation of acid pretreated cassava residue and swine manure », *Energy Convers. Manag.*, vol. 151, p. 553-561, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.006>.
- [71] A. G. Bayrakçı et G. Koçar, « Utilization of renewable energies in Turkey's agriculture », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, p. 618-633, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.08.027>.
- [72] H. Balat et E. Kırtay, « Hydrogen from biomass—present scenario and future prospects », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, p. 7416-7426, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.137>.
- [73] D. R. Palo, R. A. Dagle, et J. D. Holladay, « Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production », *Chem. Rev.*, vol. 107, p. 3992-4021, oct. 2007, <https://doi.org/10.1021/cr050198b>.
- [74] P. J. De Wild et M. Verhaak, « Catalytic production of hydrogen from methanol », *Catal. Today*, vol. 60, p. 3-10, 2000, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00311-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00311-4).
- [75] H. F. Abbas et W. W. Daud, « Hydrogen production by methane decomposition: A review », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, p. 1160-1190, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.036>.
- [76] N. Shah, D. Panjala, et G. P. Huffman, « Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane », *Energy Fuels*, vol. 15, p. 1528-1534, nov. 2001, <https://doi.org/10.1021/ef0101964>.
- [77] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. Klinghoffer, et D. W. Goodman, « Hydrogen production via catalytic decomposition of methane », *J. Catal.*, vol. 199, p. 9-18, 2001, <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3142>.
- [78] A. Velazquez Abad et P. E. Dodds, « Production of hydrogen », 2017, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10117-4>.
- [79] A. Hornung, *Transformation of biomass: theory to practice*. John Wiley & Sons, 2014.
- [80] A. M. Abdalla, S. Hossain, O. B. Nisfindy, A. T. Azad, M. Dawood, et A. K. Azad, « Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review », *Energy Convers. Manag.*, vol. 165, p. 602-627, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>.
- [81] P. Zakkour et G. Cook, « CCS Roadmap for Industry: High-purity CO₂ sources », *Carbon Counts Co. Ltd UK*, 2010.
- [82] I. Dincer, « Green methods for hydrogen production », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, p. 1954-1971, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>.

Références bibliographiques

- [83] J. Turner *et al.*, « Renewable hydrogen production », *Int. J. Energy Res.*, vol. 32, p. 379-407, avr. 2008, <https://doi.org/10.1002/er.1372>.
- [84] J. A. Turner, « Sustainable Hydrogen Production », *Science*, vol. 305, p. 972-974, août 2004, <https://doi.org/10.1126/science.1103197>.
- [85] G. Gondor, Thèse de doctorat « Pour le stockage de l'hydrogène : Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir. », Université de Franche-Comté, France, 2008.
- [86] S. Chebab, Thèse de doctorat « Elaboration et caractérisation de composés hydrurables types AB₃ (A: terre rares, B: métal 3d) pour le stockage et la conversion d'hydrogène », Université Paris-Est, France, 2017.
- [87] S. Chatterjee, R. K. Parsapur, et K.-W. Huang, « Limitations of Ammonia as a Hydrogen Energy Carrier for the Transportation Sector », *ACS Energy Lett.*, vol. 6, n° 12, p. 4390-4394, déc. 2021, <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02189>.
- [88] D. G. Caglayan *et al.*, « Technical potential of salt caverns for hydrogen storage in Europe », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, p. 6793-6805, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.161>.
- [89] H. P. Veluswamy, R. Kumar, et P. Linga, « Hydrogen storage in clathrate hydrates: Current state of the art and future directions », *Appl. Energy*, vol. 122, p. 112-132, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.063>.
- [90] C. Rivkin, R. Burgess, et W. Buttner, « Hydrogen technologies safety guide », National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2015.
- [91] A. Pennetier, Thèse de doctorat « Stockage d'hydrogène dans des matériaux hybrides innovants », Université de Pau et des Pays de l'Adour, France, 2023.
- [92] J.-C. Crivello, Thèse de doctorat « Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques et électroniques d'hydrures de composés de Haucke substitués », Université Paris Sud-Paris XI, France, 2005.
- [93] A. Züttel, « Materials for hydrogen storage », *Mater. Today*, vol. 6, p. 24-33, 2003, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00922-2).
- [94] T. Tayeh, Thèse de doctorat « Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène », Université de Bordeaux, France, 2014.
- [95] M. Bhihi, Thèse de doctorat « Simulation Numérique des propriétés de stockage d'hydrogène dans les hydrures à base de Mg (MgH₂) », Université MOHAMMED V Faculté des sciences, Rabat, Maroc, 2014

Références bibliographiques

- [96] B. Ourane, Thèse de doctorat « Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium: application au stockage d'hydrogène », Université de Bordeaux (France); Université de Sfax (Tunisie), 2014
- [97] S. Shi et J.-Y. Hwang, « Research frontier on new materials and concepts for hydrogen storage », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, p. 224-228, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.05.015>.
- [98] T. O. Saetre, *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions: Proceedings of the Hypothesis II Symposium Held in Grimstad, Norway, 18-22 August 1997*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [99] B. Charlas, Thèse de doctorat « Etude du comportement mécanique d'un hydrure intermétallique utilisé pour le stockage d'hydrogène », Université de Grenoble, France, 2013.
- [100] S. Couillaud, Thèse de doctorat « Synthèse, structure, propriétés physiques et réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de nouveaux composés ternaires à base de magnésium », Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, France, 2011.
- [101] Y. Bouhadda et A. Rabehi, « Recherche et Développement ».
- [102] L. Schlapbach et A. Züttel, « Hydrogen-storage materials for mobile applications », *nature*, vol. 414, p. 353-358, 2001, <https://doi.org/10.1038/35104634>.
- [103] E. Salomons, R. Griessen, D. G. De Groot, et A. Magerl, « Surface tension and subsurface sites of metallic nanocrystals determined from H-absorption », *Europhys. Lett.*, vol. 5, p. 449, 1988, <https://doi.org/10.1209/0295-5075/5/5/012>
- [104] M. B. Knickelbein, « REACTIONS OF TRANSITION METAL CLUSTERS WITH SMALL MOLECULES », *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 50, p. 79-115, oct. 1999, <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.50.1.79>.
- [105] F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, et M. Felderhoff, « Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage », *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, p. 5191-5227, 2021.
- [106] E. Heifets, E. Kotomin, Y. Mastrikov, S. Piskunov, J. Maier, et J. C. Moreno-Pirajan, « Thermodynamics–Interaction Studies–Solids, liquids and gases », *InTech Open Access Publ.*, p. 491, 2011, <https://doi.org/10.5772/823>.
- [107] J. Huot *et al.*, « Mechanochemistry of metal hydrides: recent advances », *Materials*, vol. 12, p. 2778, 2019, <https://doi.org/10.3390/ma12172778>.
- [108] C. Weidenthaler, « Crystal structure evolution of complex metal aluminum hydrides upon hydrogen release », *J. Energy Chem.*, vol. 42, p. 133-143, 2020.

Références bibliographiques

- [109] M. Dornheim, « Thermodynamics of metal hydrides: tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials », in *Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases*, IntechOpen, 2011. <https://doi.org/10.5772/21662>.
- [110] K. T. Butler, D. W. Davies, H. Cartwright, O. Isayev, et A. Walsh, « Machine learning for molecular and materials science », *Nature*, vol. 559, p. 547-555, 2018, <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0337-2>.
- [111] N. I. Medvedeva, O. N. Mryasov, Yu. N. Gornostyrev, D. L. Novikov, et A. J. Freeman, « First-principles total-energy calculations for planar shear and cleavage decohesion processes in *B* 2-ordered NiAl and FeAl », *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 13506-13514, nov. 1996, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.13506>.
- [112] G. Schoeck, « The core structure of dissociated dislocations in NiAl », *Acta Mater.*, vol. 49, p. 1179-1187, 2001, [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00030-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00030-1).
- [113] L. Wang, K. C. Lai, L. Huang, J. W. Evans, et Y. Han, « Low-index surface energies, cleavage energies, and surface relaxations for crystalline NiAl from first-principles calculations », *Surf. Sci.*, vol. 695, p. 121532, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2019.121532>.
- [114] X. Gao, H. Wang, C. Ma, M. Lv, et H. Ren, « Segregation of alloying elements at the bcc-Fe/B2–NiAl interface and the corresponding effects on the interfacial energy », *Intermetallics*, vol. 131, p. 107096, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107096>.
- [115] Y. Zhao *et al.*, « Mechanical properties and electronic structures of diverse PtAl intermetallics: First-principles calculations », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 124, p. 273-281, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.08.003>.
- [116] J. F. Fernandez *et al.*, « A new pseudo-binary Mg₆Ni_{0.5}Pd_{0.5} intermetallic compound stabilised by Pd for hydrogen storage », *J. Alloys Compd.*, vol. 495, p. 663-666, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.090>.
- [117] W. Liu, « Experimental and Theoretical Investigation of AB₃ and A₃B Alloys for Hydrogen Storage », oct. 2017, <https://doi.org/10.25904/1912/2708>.
- [118] A. Lys *et al.*, « Enhancing the hydrogen storage properties of AxBy intermetallic compounds by partial substitution: a short review », *Hydrogen*, vol. 1, p. 38-63, 2020, <https://doi.org/10.3390/hydrogen1010004>.
- [119] Z. Chen, Z. Ma, J. Zheng, X. Li, E. Akiba, et H.-W. Li, « Perspectives and challenges of hydrogen storage in solid-state hydrides », *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 29, p. 1-12, janv. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.024>.

Références bibliographiques

- [120] B. Łosiewicz, M. Popczyk, I. Napłoszek, et A. Budniok, « Intermetallic compounds as catalysts in the reaction of electroevolution/absorption of hydrogen », *Solid State Phenom.*, vol. 228, p. 16-22, 2015, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.228.16>.
- [121] A. Bläsius et U. Gonster, « Mössbauer surface studies on Tife hydrogen storage material », *Appl. Phys.*, vol. 22, p. 331-332, juill. 1980, <https://doi.org/10.1007/BF00899887>.
- [122] G. G. Libowitz, H. F. Hayes, et T. R. P. Gibb, « The System Zirconium–Nickel and Hydrogen », *J. Phys. Chem.*, vol. 62, p. 76-79, janv. 1958, <https://doi.org/10.1021/j150559a019>.
- [123] E. W. Justi, H. H. Ewe, A. W. Kalberlah, N. M. Saridakis, et M. H. Schaefer, « Electrocatalysis in the nickel titanium system », *Energy Convers.*, vol. 10, p. 183-187, 1970, [https://doi.org/10.1016/0013-7480\(70\)90031-8](https://doi.org/10.1016/0013-7480(70)90031-8).
- [124] Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, K. Oguro, et M. Nakane, « Development of mischmetal-nickel and titanium-cobalt hydrides for hydrogen storage », *J. Common Met.*, vol. 74, p. 271-277, 1980, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90162-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90162-9).
- [125] J. J. Reilly et R. H. Wiswall, « Formation and properties of iron titanium hydride », *Inorg. Chem.*, vol. 13, p. 218-222, janv. 1974, <https://doi.org/10.1021/ic50131a042>.
- [126] V. Paul-Boncour, « Crystal structure of AB₂ laves phase intermetallic compounds », in *Hydrogen Storage Materials*, E. Burzo, Éd., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, p. 75-86. https://doi.org/10.1007/978-3-662-54261-3_16.
- [127] F. Laves et K. Löhberg, « The crystal structure of intermetallic compounds with the formula AB₂ », *Nachr Ges Wiss Goettingen*, vol. 1, p. 59-66, 1934.
- [128] W. B. Pearson, « Laves structures, MgCu₂, MgZn₂, MgNi₂ », *Acta Crystallogr. B*, vol. 24, p. 7-9, 1968, <https://doi.org/10.1107/S0567740868001627>.
- [129] G. Principi, F. Agresti, A. Maddalena, et S. L. Russo, « The problem of solid state hydrogen storage », *Energy*, vol. 34, p. 2087-2091, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.08.027>.
- [130] M. Bououdina, D. Grant, et G. Walker, « Review on hydrogen absorbing materials—structure, microstructure, and thermodynamic properties », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 31, p. 177-182, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.049>.
- [131] J.-G. Park, H.-Y. Jang, S.-C. Han, P. S. Lee, et J.-Y. Lee, « The thermodynamic properties of Ti–Zr–Cr–Mn laves phase alloys », *J. Alloys Compd.*, vol. 325, p. 293-298, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01409-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01409-8).

Références bibliographiques

- [132] B.-H. Liu, D.-M. Kim, K.-Y. Lee, et J.-Y. Lee, « Hydrogen storage properties of TiMn₂-based alloys », *J. Alloys Compd.*, vol. 240, p. 214-218, 1996, [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02245-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02245-1).
- [133] H. Buchner, M. A. Gutjahr, K. D. Beccu, et H. Saeufferer, « Hydrogen in intermetallic phases: The system titanium–nickel–hydrogen. Wasserstoff in intermetallischen phasen am beispiel des systems titan-nickel-wasserstoff », 1972.
- [134] M. H. Mintz, Z. Hadari, et M. P. Dariel, « Hydrogenation characteristics of Ti₂NiO_x compounds ($0 \leq x < 0.5$) », *J. Common Met.*, vol. 63, p. 181-191, 1979, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90242-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90242-X).
- [135] H. Itoh, O. Yoshinari, et K. Tanaka, « Study of hydrogen storage in Mg₂Ni by thermal desorption spectrometry », *J. Alloys Compd.*, vol. 231, p. 483-487, 1995, [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01868-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01868-9).
- [136] A. Reiser, B. Bogdanović, et K. Schlichte, « The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 25, p. 425-430, 2000, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00057-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00057-9).
- [137] H. Shen, Thèse de doctorat « Structural and thermodynamic studies of Y based AB₂ hydride forming alloys Étude structurale et thermodynamique des alliages hydrurables de type AB₂ à base de Y », UPEC FST - Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne - Faculté des sciences et technologie, France, 2022.
- [138] V. V. Berezovets', R. V. Denys, O. B. Ryabov, et I. Yu. Zavalii, « Hydrides of substituted derivatives based on the YNi₃ compound », *Mater. Sci.*, vol. 43, p. 499-507, juill. 2007, <https://doi.org/10.1007/s11003-007-0058-4>.
- [139] S. Srivastava et O. N. Srivastava, « Synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of composite hydrogen storage alloys, LaNi₅/La₂Ni₇, LaNi₃ », *J. Alloys Compd.*, vol. 282, p. 197-205, 1999, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00741-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00741-5).
- [140] W. Liu, C. J. Webb, et E. M. Gray, « Review of hydrogen storage in AB₃ alloys targeting stationary fuel cell applications », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, p. 3485-3507, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.054>.
- [141] L. Ouyang, J. Huang, H. Wang, J. Liu, et M. Zhu, « Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 200, p. 164-178, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.002>.
- [142] Y. Liu, H. Pan, M. Gao, et Q. Wang, « Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, p. 4743-4755, 2011, <https://doi.org/10.1039/C0JM01921F>.

Références bibliographiques

- [143] H.-W. Li *et al.*, « Size distribution of precipitated Ni clusters on the surface of an alkaline-treated LaNi₅-based alloy », *Acta Mater.*, vol. 55, p. 481-485, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.08.035>.
- [144] K. H. Buschow et H. H. Van Mal, « Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system », *J. Common Met.*, vol. 29, p. 203-210, 1972, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(72\)90191-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90191-9).
- [145] J. Cebulski et D. Pasek, « FeAl intermetallic alloy: Its heat-resistant and practical application », *Intermet. Compd.-Form. Appl.*, p. 1-19, 2018, <https://doi.org/10.5772/intechopen.73184>.
- [146] M. El Khatabi, S. Naji, M. Bhihi, A. Benyoussef, A. El Kenz, et M. Loulidi, « Effects of double substitution on MgH₂ hydrogen storage properties: An Ab initio study », *J. Alloys Compd.*, vol. 743, p. 666-671, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.083>.
- [147] A. V. Babu, D. K. Dheer, Y. R. Tagore, T. S. Kumar, S. Shaik, et G. S. Rao, « A review on the progress of intermetallic solid-state hydrogen storage material for fuel cell vehicles », *Eur. Chem. Bull.*, vol. 11, p. 17-29, 2022, <https://doi.org/10.31838/ecb/2022.11.01.005>.
- [148] M. Okada, T. Kuriwa, A. Kamegawa, et H. Takamura, « Role of intermetallics in hydrogen storage materials », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 329, p. 305-312, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01580-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01580-5).
- [149] Y. Shang, C. Pistidda, G. Gizer, T. Klassen, et M. Dornheim, « Mg-based materials for hydrogen storage », *J. Magnes. Alloys*, vol. 9, p. 1837-1860, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.007>.
- [150] P. Hájková, J. Horník, E. Čižmárová, et F. Kalianko, « Metallic Materials for Hydrogen Storage—A Brief Overview », *Coatings*, vol. 12, p. 1813, 2022, <https://doi.org/10.3390/coatings12121813>.
- [151] H. Che, Y. Wu, X. Wang, H. Liu, et M. Yan, « Improved hydrogen storage properties of Li-Mg-NH system by lithium vanadium oxides », *J. Alloys Compd.*, vol. 931, p. 167603, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167603>.
- [152] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133-A1138, nov. 1965, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [153] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865-3868, oct. 1996, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

Références bibliographiques

- [154] P. Pulay, « *Ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules: I. Theory », *Mol. Phys.*, vol. 17, p. 197-204, janv. 1969, <https://doi.org/10.1080/00268976900100941>.
- [155] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, et S. Jalali-Asadabadi, « IRelast package », *J. Alloys Compd.*, vol. 735, p. 569-579, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.139>.
- [156] X. Gonze, « Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order », *Phys. Rev. A*, vol. 52, p. 1086-1095, août 1995, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.52.1086>.
- [157] A. Togo et I. Tanaka, « First principles phonon calculations in materials science », *Scr. Mater.*, vol. 108, p. 1-5, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>.
- [158] F. D. Murnaghan, « The Compressibility of Media under Extreme Pressures », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 30, p. 244-247, sept. 1944, <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>.
- [159] S. Rameshkumar, G. Jaiganesh, et V. Jayalakshmi, « Structural, phonon, elastic, thermodynamic and electronic properties of Mg–X (X= La, Nd, Sm) intermetallics: the first principles study », *J. Magnes. Alloys*, vol. 7, p. 166-185, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.12.003>.
- [160] H. Li *et al.*, « First-principles study of mechanical and thermodynamic properties of Ti–Ga intermetallic compounds », *J. Alloys Compd.*, vol. 700, p. 208-214, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.052>.
- [161] O. Mezilet, A. Assali, S. Meskine, A. Boukortt, et M. S. Halati, « New insights into the piezoelectric, thermodynamic and thermoelectric properties of lead-free ferroelectric perovskite Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ from *Ab initio* calculations », *Mater. Today Commun.*, vol. 31, p. 103371, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103371>.
- [162] J. Li, K. Yamanaka, et A. Chiba, « Influence of interatomic interactions on the mechanical properties of face-centered cubic multicomponent Co–Ni–Cr–Mo alloys », *Materialia*, vol. 12, p. 100742, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100742>.
- [163] Y. Pan, « The structural, mechanical and thermodynamic properties of the orthorhombic TMAI (TM= Ti, Y, Zr and Hf) aluminides from first-principles calculations », *Vacuum*, vol. 181, p. 109742, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109742>.
- [164] F. Mouhat et F.-X. Coudert, « Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems », *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 224104, déc. 2014, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>.
- [165] M. Born et K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford university press, 1996, <https://doi.org/10.1093/oso/9780192670083.001.0001>.

Références bibliographiques

- [166] A. Yildirim, H. Koc, et E. Deligoz, « First-principles study of the structural, elastic, electronic, optical, and vibrational properties of intermetallic Pd₂Ga », *Chin. Phys. B*, vol. 21, p. 037101, 2012, <https://doi.org/10.1088/1674-1056/21/3/037101>.
- [167] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, et P. Giannozzi, « Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, p. 515-562, juill. 2001, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>.
- [168] V. Jayalakshmi, G. Jaiganesh, et S. Rameshkumar, « Probing into the global structural prediction, physical and electronic properties of AX (A= Ca, Sr, Ba; X= La, Nd, Sm) binary intermetallic alloys », *J. Alloys Compd.*, vol. 848, p. 156364, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156364>.
- [169] N. Arıkan, H. Y. Ocak, G. Dikici Yıldız, Y. G. Yıldız, et R. Ünal, « Investigation of the Mechanical, Electronic and Phonon Properties of X₂ScAl (X = Ir, Os, and Pt) Heusler Compounds », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 76, p. 916-922, mai 2020, <https://doi.org/10.3938/jkps.76.916>.
- [170] R. M. Hornreich, M. Kugler, S. Shtrikman, et C. Sommers, « Phonon band gaps », *J. Phys. I*, vol. 7, p. 509-519, 1997, <https://doi.org/10.1051/jp1:1997172>.
- [171] J. F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press, 1985.
- [172] R. Hill, « The elastic behaviour of a crystalline aggregate », *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, vol. 65, p. 349, 1952, <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>.
- [173] F. Peng, H. Fu, et X. Yang, « Ab initio study of phase transition and thermodynamic properties of PtN », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 403, p. 2851-2855, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.02.022>.
- [174] M. A. Blanco, E. Francisco, et V. Luana, « GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 158, p. 57-72, 2004, <https://doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001>.
- [175] M. A. Blanco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, et R. Franco, « Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃ », *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 368, p. 245-255, 1996, [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(96\)90571-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(96)90571-0).
- [176] H. Zhai, X. Li, et J. Du, « First-principles calculations on elasticity and anisotropy of tetragonal tungsten dinitride under pressure », *Mater. Trans.*, vol. 53, p. 1247-1251, 2012, <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011373>.

Références bibliographiques

- [177] J. P. Watt et L. Peselnick, « Clarification of the Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with hexagonal, trigonal, and tetragonal symmetries », *J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 1525-1531, 1980, <https://doi.org/10.1063/1.327804>.
- [178] M. M. Hossain, M. A. Ali, M. M. Uddin, A. Islam, et S. H. Naqib, « Origin of high hardness and optoelectronic and thermo-physical properties of boron-rich compounds B₆X (X= S, Se): a comprehensive study via DFT approach », *J. Appl. Phys.*, vol. 129, 2021, <https://doi.org/10.1063/5.0047139>.
- [179] M. H. Sahafi et M. Mahdavi, « First principles study on phonon dispersion, mechanical and thermodynamic properties of ThP », *Mater. Today Commun.*, vol. 26, p. 101951, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101951>.
- [180] M. A. Ullah, K. N. Riaz, et M. Rizwan, « Computational evaluation of KMgO₃-xHx as an efficient hydrogen storage material », *J. Energy Storage*, vol. 70, p. 108030, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108030>.
- [181] N. Arıkan, O. Örnek, Z. Charifi, H. Baaziz, Ş. Uğur, et G. Uğur, « A first-principle study of Os-based compounds: Electronic structure and vibrational properties », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 96, p. 121-127, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.05.009>.
- [182] S. Al, « Investigations of Physical Properties of XTiH₃ and Implications for Solid State Hydrogen Storage », *Z. Für Naturforschung A*, vol. 74, p. 1023-1030, nov. 2019, <https://doi.org/10.1515/zna-2019-0184>.
- [183] I. N. Frantsevich, « Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators », *Ref. Book*, 1982, <https://doi.org/10.4131/jshpreview.7.989>.
- [184] H. H. Raza, G. Murtaza, et R. M. A. Khalil, « Optoelectronic and thermal properties of LiXH₃ (X= Ba, Sr and Cs) for hydrogen storage materials: a first principle study », *Solid State Commun.*, vol. 299, p. 113659, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.113659>.
- [185] P. Debye, « Zur Theorie der spezifischen Wärmen », *Ann. Phys.*, vol. 344, p. 789-839, janv. 1912, <https://doi.org/10.1002/andp.19123441404>.
- [186] A. SEKKAL, Thèse de doctorat « ETUDE AB INITIO DES PROPRIETES PHYSIQUES ET LES EFFETS DE DEFECT DANS LES COMPOSES INTERMETALLIQUES A BASE DE TERRE RARE. », Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen UABT , Algérie, 2014.
- [187] Y. BOULDIAB, Thèse de doctorat « Etude des propriétés thermodynamiques, thermoélectriques, électroniques, magnétiques et structurales des alliages demi-Heusler

Références bibliographiques

- XYZ », Université Abdelhamid Ibn Badis - Faculté des Sciences et Technologies Mostaganem, Algérie, 2023.
- [188] P. L. Dulong et A.-T. Petit, *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur*. 1819.
- [189] C. Kittel et P. McEuen, *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [190] J. B. Ott et J. Boerio-Goates, *Chemical Thermodynamics: Advanced Applications: Advanced Applications*. Elsevier, 2000.
- [191] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, et A. M. Pendás, « First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides », *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 144112, oct. 2002, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.144112>.
- [192] R. Terki, Thèse de doctorat « Simulation du comportement des barrières thermiques déposées par projection thermique », Besançon, France, 2005.
- [193] E. Francisco, M. A. Blanco, et G. Sanjurjo, « Atomistic simulation of Sr F 2 polymorphs », *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 094107, janv. 2001, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.094107>.
- [194] F. Peng, H.-Z. Fu, et X.-L. Cheng, « First-principles calculations of thermodynamic properties of TiB₂ at high pressure », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 400, p. 83-87, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.06.020>.
- [195] P. L. Dulong et A.-T. Petit, *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur*. 1819.
- [196] Y. Liu *et al.*, « Effect of novel La-based alloy modification on hydrogen storage performance of magnesium hydride: First-principles calculation and experimental investigation », *J. Power Sources*, vol. 551, p. 232187, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232187>.
- [197] Y. Pan, « First-principles investigation of structural stability, electronic and optical properties of suboxide (Zr₃O) », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 281, p. 115746, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115746>.
- [198] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, « Solid state », *Phys. N. Y. Holt Rinehart Winst. Append. C*, 1976.
- [199] E. Grüneisen, « Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente », *Ann. Phys.*, vol. 344, p. 257-306, janv. 1912, <https://doi.org/10.1002/andp.19123441202>.
- [200] S. Al, « Theoretical investigations of elastic and thermodynamic properties of LiXH₄ compounds for hydrogen storage », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, p. 1727-1734, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.156>.

Références bibliographiques

- [201] P. Jena, « Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, p. 206-211, févr. 2011, <https://doi.org/10.1021/jz1015372>.
- [202] G. Surucu, A. Candan, A. Gencer, et M. Isik, « First-principle investigation for the hydrogen storage properties of NaXH₃ (X= Mn, Fe, Co) perovskite type hydrides », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, p. 30218-30225, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.201>.
- [203] N. Kaya, Ö. Turan, T. H. Karakoç, et A. Midilli, « Parametric study of exergetic sustainability performances of a high altitude long endurance unmanned air vehicle using hydrogen fuel », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, p. 8323-8336, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.007>.
- [204] X. Tang, S. M. Opalka, B. L. Laube, F.-J. Wu, J. R. Strickler, et D. L. Anton, « Hydrogen storage properties of Na–Li–Mg–Al–H complex hydrides », *J. Alloys Compd.*, vol. 446, p. 228-231, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.089>.
- [205] N. Z. A. K. Khafidz, Z. Yaakob, K. L. Lim, et S. N. Timmiati, « The kinetics of lightweight solid-state hydrogen storage materials: A review », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, p. 13131-13151, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.169>.
- [206] T. He, H. Cao, et P. Chen, « Complex Hydrides for Energy Storage, Conversion, and Utilization », *Adv. Mater.*, vol. 31, p. 1902757, déc. 2019, <https://doi.org/10.1002/adma.201902757>.
- [207] M. B. Baysal, G. Surucu, E. Deligoz, et H. Ozıslık, « The effect of hydrogen on the electronic, mechanical and phonon properties of LaMgNi₄ and its hydrides for hydrogen storage applications », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, p. 23397-23408, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.183>.
- [208] V. A. Yartys *et al.*, « Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, p. 7809-7859, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>.
- [209] L. Yao *et al.*, « Remarkable synergistic effects of Mg₂NiH₄ and transition metal carbides (TiC, ZrC, WC) on enhancing the hydrogen storage properties of MgH₂ », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, p. 6765-6779, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.139>.
- [210] P. Álvarez-Zapatero, A. Herrero, A. Lebon, L. J. Gallego, et A. Vega, « Ab initio study of lithium decoration of popgraphene and hydrogen storage capacity of the hybrid nanostructure », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 46, p. 15724-15737, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.058>.

Références bibliographiques

- [211] M. Abdellaoui *et al.*, « The hydrogen storage properties of Mg-intermetallic-hydrides by ab initio calculations and kinetic Monte Carlo simulations », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, p. 11158-11166, 2020, <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.225>.
- [212] A. Alaoui-Belghiti *et al.*, « Conception and numerical simulation of heat and mass transfer in a solid state hydrogen storage reactor », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 87, p. 20902, 2019, <http://doi.org/10.1051/epjap/2019190087>.
- [213] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, « Special points for Brillouin-zone integrations », *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188-5192, juin 1976, <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [214] S. Al, M. Yortanlı, et E. Mete, « Lithium metal hydrides (Li₂CaH₄ and Li₂SrH₄) for hydrogen storage; mechanical, electronic and optical properties », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, p. 18782-18788, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.037>.
- [215] S. Al, C. Kurkcu, et C. Yamcicier, « Structural evolution, mechanical, electronic and vibrational properties of high capacity hydrogen storage TiH₄ », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, p. 30783-30791, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.108>.
- [216] A. Gencer, G. Surucu, et S. Al, « MgTiO₃H_x and CaTiO₃H_x perovskite compounds for hydrogen storage applications », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, p. 11930-11938, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.116>.
- [217] H. Li *et al.*, « Efficient esterification over hierarchical Zr-Beta zeolite synthesized via liquid-state ion-exchange strategy », *Fuel*, vol. 342, p. 127786, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127786>.
- [218] Q. Zeng, K. Su, L. Zhang, Y. Xu, L. Cheng, et X. Yan, « Evaluation of the thermodynamic data of CH₃SiCl₃ based on quantum chemistry calculations », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 35, p. 1385-1390, 2006, <https://doi.org/10.1063/1.2201867>.
- [219] T. Tang et Y. Tang, « Lithium doping in Na-based double perovskite for hydrogen storage and improving their optoelectronic properties: First-principles investigation », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 316, p. 129099, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129099>.
- [220] K. Missoum, S. Meskine, A. Boukortt, A. Benaouad, et N. Mehtougui, « Structural, mechanical and thermodynamic stability of the CaIn intermetallic compound for promising hydrogen storage: ab-initio calculations », *Phys. Scr.*, vol. 98, p. 115976, 2023, <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad03c6>.
- [221] R. M. A. Khalil, M. I. Hussain, B. Karim, H. Albalawi, K. I. Hussein, et F. Hussain, « DFT -based systematic study on the structural, optoelectronic, thermodynamic, vibrational, and mechanical behavior of Ruddlesden Popper perovskites SR₂XO₄ (X =

Références bibliographiques

- Zr, Hf) for optoelectronic applications », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 123, p. e27216, nov. 2023, <https://doi.org/10.1002/qua.27216>.
- [222] R. Vali, « Phonons and heat capacity of LaAlO₃ », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 44, p. 779-782, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.05.029>.
- [223] R. Vali, « Lattice dynamics of cubic SrZrO₃ », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, p. 876-879, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.09.022>.
- [224] R. Vali, « Structural phases of SrHfO₃ », *Solid State Commun.*, vol. 148, p. 29-31, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.07.018>.
- [225] D. V. Suetin et I. R. Shein, « Electronic Structure, Mechanical and Dynamical Stability of Hexagonal Subcarbides M₂C (M = Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, and Pt): Ab Initio Calculations », *Phys. Solid State*, vol. 60, p. 213-224, févr. 2018, <https://doi.org/10.1134/S1063783418020282>.
- [226] A. Gherriche, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, S. Bin-Omran, R. Khenata, et M. A. Hadi, « Ab initio exploration of the structural, elastic, electronic and optical properties of a new layered perovskite-type oxyfluoride: CsSrNb₂O₆F », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 131, p. 105890, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105890>.
- [227] Y. Cui *et al.*, « Theoretical investigation on thermodynamics and stability of anti-perovskite MgCNi₃ superconductor », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 780, p. 138961, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138961>.
- [228] M. Faizan *et al.*, « Understanding the Electronic Structure and Optical Properties of Vacancy-Ordered Double Perovskite A₂BX₆ for Optoelectronic Applications », *Energy Fuels*, vol. 36, p. 7065-7074, juill. 2022, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00341>.
- [229] R. Song, Y. Chen, S. Chen, N. Xu, et W. Zhang, « First-principles to explore the hydrogen storage properties of XPtH₃ (X= Li, Na, K, Rb) perovskite type hydrides », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 57, p. 949-957, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.116>.
- [230] Z. ur Rehman *et al.*, « A DFT study of structural, electronic, mechanical, phonon, thermodynamic, and H₂ storage properties of lead-free perovskite hydride MgXH₃ (X= Cr, Fe, Mn) », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 186, p. 111801, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111801>.
- [231] Y. Pan, « Exploring the structural, physical properties and hydrogen storage properties of LiBH_x (x= 1 and 4) lithium borohydrides », *Ceram. Int.*, vol. 50, p. 3837-3842, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.140>.

Références bibliographiques

- [232] Y. Pan, X. Chen, et X. Zhang, « Tailoring the hydrogenated mechanism of Pt₃Al from first-principles investigation », *Vacuum*, vol. 212, p. 112033, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112033>.
- [233] Y. Pan, « Theoretical prediction of the structure and hardness of TiB₄ tetraborides from first-principles calculations », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 25, p. 24417-24427, 2023, <https://doi.org/10.1039/D3CP03091A>.
- [234] S. A. Dar, V. Srivastava, U. K. Sakalle, A. Rashid, et G. Pagare, « First-principles investigation on electronic structure, magnetic, mechanical and thermodynamic properties of SrPuO₃ perovskite oxide », *Mater. Res. Express*, vol. 5, p. 026106, 2018, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaabcd>.
- [235] A. T. Petit et P. L. Dulong, « Study on the measurement of specific heat of solids », *Ann Chim Phys*, vol. 10, p. 395, 1819.