

Propriétés électroniques d'hydrure de phase zintl pour le stockage de l'hydrogène

(^{a,b})KHODJA Khadidja, (^a)BOUHADDA Youcef, (^b)BELASRI Ahmed

(^a) Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables, URAER, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER, 47133, Ghardaïa, Algeria

(^b) Laboratoire de Physique des Plasmas, Matériaux Conducteurs et leurs Applications. Département de Physique Energétique. Faculté de Physique. USTOMB El M'NAOUER B.P. 1505 Oran (ALGERIE)

Email : khodja_kh@yahoo.fr

Résumé :

Dans ce travail nous reportons une étude sur les propriétés électroniques du composé $SrAl_2$ et $SrAl_2H_2$ qui sont tous deux des hydrures de phase zintl dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes et du pseudopotentiel. Grace à la densité d'état totale et partielle nous avons pu discuter la nature des liaisons chimiques. Aussi nous avons calculé l'enthalpie de formation pour les deux composés pour une application dans le domaine du stockage de l'hydrogène.

Abstract : In this paper we report the $SrAl_2$ and $SrAl_2H_2$ electronic structure which are zintl phase hydrides in frame of the density functional theory (DFT) using the plane wave and pseudopotential method. We discuss the chemical bond nature using total and partial density of states (DOS); also we calculated the heat formation of both hydride compounds for an application in hydrogen storage domain.

Mots clés: Stockage d'Hydrogène/ Phase Zintl/ Hydrure de Métal/ Propriétés électroniques/ Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

Keywords: Hydrogen Storage/ Zintl Phase/ Metal Hydride/ Electronic Properties/ Density Functional Theory.

1. Introduction

Les applications de l'hydrogène dans le domaine de l'énergie sont nombreuses et sont d'un intérêt évident pour répondre à la demande de la société en termes de développement durable. Cela nécessite cependant que plusieurs verrous technologiques soient levés et le stockage est l'un d'entre eux.

Le Département de l'Energie américain (DOE) a déterminé que 6wt% du poids total du système énergétique doit être en hydrogène afin d'obtenir une autonomie comparable à celle des véhicules standard à essence. En réalisant que cette masse correspond à 50 m³ aux conditions standard (état gazeux), on peut facilement imaginer le déficit technologique que représente le stockage de l'hydrogène pour des applications mobiles.

Deux modes de stockage basés sur l'hydrogène liquéfié (à 20,3 K) ou sur le gaz pur sous très haute pression (200 bars à 700 bars) sont les plus connus et les plus simples à concevoir. Cependant, des problèmes majeurs subsistent, liés au comportement et à l'endommagement des matériaux et des structures, et à leur fiabilité en terme de sécurité sans oublier le problème de coût tout particulièrement quand il s'agit d'un stockage mobile. Malheureusement ces derniers modes de stockage ne permettent pas de satisfaire les normes du DOE [1-3].

Le stockage solide de l'hydrogène (qu'est basé sur l'utilisation de matériaux solides dont certains peuvent absorber l'hydrogène de façon réversible sous certaines conditions de température et de pression, pour former des hydrures) présente des potentialités d'applications intéressantes dans d'autres domaines d'utilisation. Ce mode est prometteur car les densités volumiques de l'hydrogène stocké sous cette forme peuvent atteindre des valeurs supérieures à celle de l'hydrogène liquide.

Ces composés possèdent la possibilité de convertir l'énergie chimique en chaleur en offrant un large champ d'applications dans le domaine des pompes à chaleur chimiques. En plus, le stockage sous forme ne présentent pas de problèmes de sécurité.

Les hydrures les plus favorables au stockage de l'hydrogène doivent satisfaire à des critères bien précis comme :

- Une grande capacité d'absorption de l'alliage,
- Une faible pression d'équilibre pour une température voisine de la température ambiante,
- Une enthalpie de formation exothermique peu élevée,
- Une vitesse de réaction rapide,
- Une bonne résistance au vieillissement.

Dans notre travail nous nous focalisons sur le stockage de l'hydrogène dans les matériaux solides [1-3] et plus particulièrement aux composés hydrures appartenant à la famille des phases zintl.

Ces composés sont produits par réactions entre les métaux alcalins (groupe 1), les métaux alcalino-terreux (groupe 2) et les métaux de transition ou métalloïdes (groupe 13, 14, 15 et 16), leur nom vient du chimiste allemand « Eduard Zintl » qui les a étudiés dans les années 1930. Dans le domaine des hydrures de phase zintl plusieurs composés ont été étudiés pour l'optimisation du stockage d'hydrogène, ils ont été synthétisés à partir d'éléments seuls ou à partir d'un autre composé prédécesseur [4, 5] et aussi étudiés par simulation en utilisant différents codes de calculs comme le Wien2k, le VASP ou encore le QUANTUM ESPRESSO basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [6-8].

Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude du SrAl_2H_2 et de son prédécesseur SrAl_2 , ils sont tous deux des composés zintl. Nous avons pu calculer leurs enthalpies de formation et étudier leurs propriétés électroniques en analysant les densités d'état total et partiel et en utilisant le code ABINIT basé sur la DFT et l'approximation de la densité locale (LDA).

2. Méthodologie

Dans cette étude, tous les calculs ont été effectués en utilisant le code ABINIT [9] basé sur le pseudopotentiel et sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [10]. Nous avons aussi utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) de Troullier et Martins [11] pour avoir une approximation de l'énergie d'échange-corrélation.

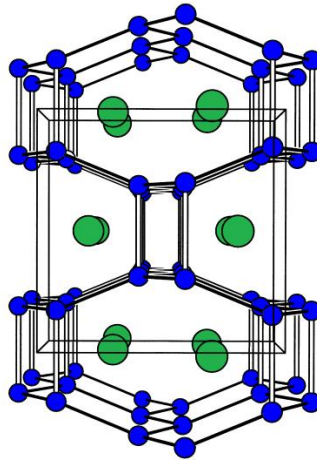
3. Résultats et discussion

3.1. Structure du cristal

SrAl_2 cristallise sous la forme orthorhombique dans le groupe d'espace Imma (74). Il consiste en un hexagonal compact avec des atomes de Al en liaison covalente. Ils sont liés à trois atomes voisins dans le réseau et quatre autres au-dessous. L'atome Sr est localisé juste au milieu et légèrement décalé du centre de la structure hexagonale (voir figure 1.a).

La figure 1.b représente la structure du SrAl_2H_2 après hydrogénation de son prédécesseur le SrAl_2 . Le composé SrAl_2H_2 se cristallise sous forme trigonale dans le groupe d'espace $P\bar{3}m1$ (164). Le tableau 1 représente les paramètres structuraux calculés. Ils sont en bonne concordance avec ceux déterminés expérimentalement.

(a)



(b)

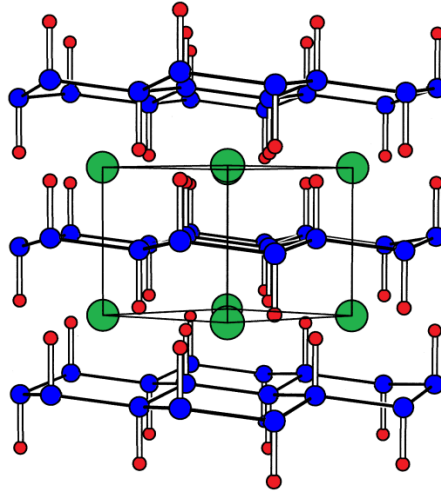


Figure 1. Structures Cristalline du SrAl_2 (a) et du SrAl_2H_2 (b), vert, bleu et rouge sont les atomes du Sr, Al, et H, respectivement [5]

Tableau 1: Paramètres calculés pour le SrAl_2H_2 et son prédécesseur le SrAl_2

SrAl_2H_2	Notre travail	Exptl [5]
$a(\text{Å})$	4,6868	4,5283
$c(\text{Å})$	4,8867	4,7215
Al (1/3,2/3,z)	0,4642	0,4589
H (1/3,2/3,z)	0,0952	0,0976
SrAl_2	Notre travail	Exptl [12]
$a(\text{Å})$	4,9150	4,7954
$b(\text{Å})$	8,0925	7,8956
$c(\text{Å})$	8,1514	7,9530
Sr (0,1/4,z)	0,0643	0,0504
Al (0,y,z)	0,9292 - 0,3382	0,9325 - 0,3388

3.2. Enthalpie de formation

Parmi les critères de choix des hydrures en vue d'une application dans le secteur du transport, l'enthalpie de formation (hydrogénisation) est primordiale. Ainsi, une enthalpie de formation élevée peut pénaliser l'application d'un tel hydrure dans l'engineering.

Dans le tableau suivant nous avons calculé l'enthalpie de formation des deux composés SrAl_2 et SrAl_2H_2 qui représente l'énergie nécessaire pour leur formation, pour cela nous avons utilisé les réactions suivantes :

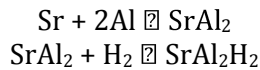


Tableau 2. Enthalpie de formation du SrAl_2 et du SrAl_2H_2

Eléments	Energie totale (eV)	Enthalpie de Formation (kJ/mol)
Sr	-576,4821	-
Al	-64,0722	-
H2	-30,8229	-
SrAl_2	-712,3666	746,8059
SrAl_2H_2	-743,7879	57,7368

3.3. Structure électronique

La structure électronique est utile dans la compréhension des liaisons chimiques dans l'hydrure ce qui peut conduire à la conception et à la prédiction des comportements d'autres hydrures similaires ainsi d'examiner des voies susceptibles d'améliorer les propriétés des hydrures (tel le dopage ou la substitution d'éléments).

Les densités d'état totale et partielle du SrAl_2 sont tracées dans les figures 2 et 3 et celle du SrAl_2H_2 sur les figures 4 et 5 respectivement. La structure électronique des deux composés est métallique sans gap d'énergie ceci est montré sur la figure 2 et 4. La valeur de la densité totale d'état (DOS) n'atteint pas le zéro au niveau de fermi qui est égal à -0,4820 eV pour le SrAl_2 et -0,5797 eV pour le SrAl_2H_2 mais une valeur de 1,0706 et 0,0354 (états/eV/cellule) respectivement.

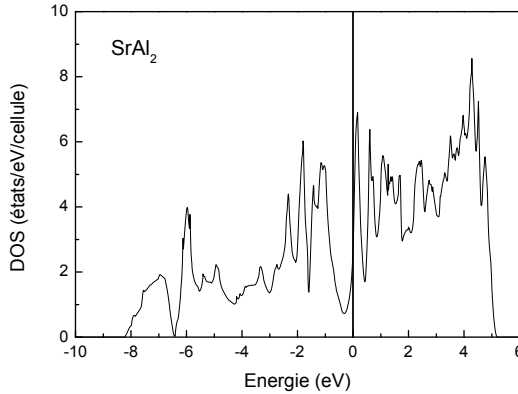


Figure 2. Densité totale d'état du SrAl₂

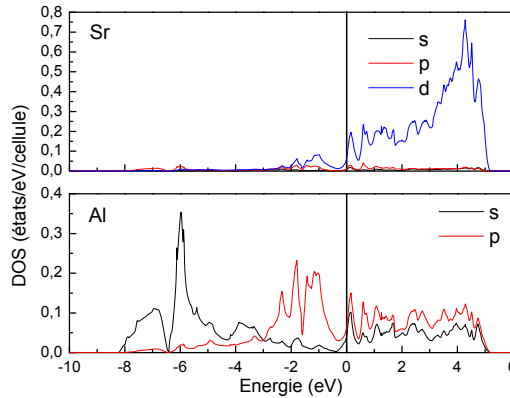


Figure 3. Densité partielle d'état du SrAl₂

Dans la partie basse énergie sur les figures 2 et 4. Les deux premiers pics sont produits par les interactions de liaisons du Al-s et du H-s/Al-s pour le SrAl₂ et le SrAl₂H₂ respectivement (voir figure 3 et 5), c'est-à-dire une contribution orbitale est présente. La densité partielle du Sr possède une petite contribution dans la bande de valence (de -10eV à 0) dans les deux cas.

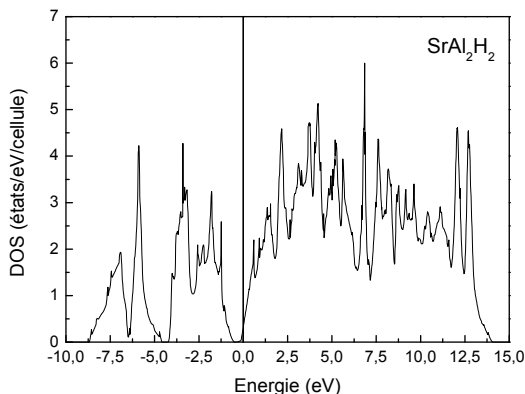


Figure 4. Densité totale d'état du SrAl_2H_2

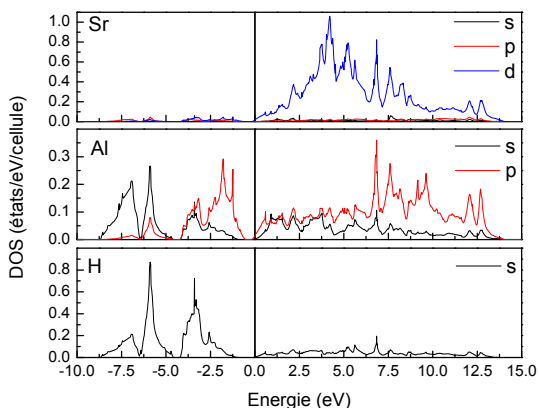


Figure 5. Densité partielle d'état du SrAl_2H_2

Les densités d'états électroniques partielles reportées dans le présent travail représentent le nombre partiel d'états électroniques d'énergie. Donc dans notre calcul nous mettons en évidence la contribution de chaque atome (Sr, Al) à travers les états électroniques s et p pour avoir une idée sur les liaisons chimiques. La connaissance de ces liaisons nous permet de choisir exactement le type des catalyseurs afin d'améliorer les

propriétés des matériaux du stockage de l'hydrogène ainsi que les réactions d'hydrogénation.

4. Conclusion et perspectives

Dans cette étude nous avons calculé la structure électronique et l'enthalpie de formation du composé intermétallique SrAl_2H_2 et de son prédécesseur SrAl_2 en utilisant le code ABINIT et à partir de l'approximation de la densité locale pour l'optimisation du stockage d'hydrogène. Nous avons remarqué à partir de la densité d'état totale que les deux composés ne possèdent pas de gap ce qui veut dire que ce sont des métaux et que la bande de valence est dominée par les atomes de l'aluminium et de l'hydrogène. Nous avons aussi remarqué que l'enthalpie de formation du SrAl_2H_2 est inférieure à celle de son prédécesseur.

Références

- [1] Y. Bouhadda, N. Kheloufi, A. Bentabet, Y. Boudoumac, N. Fenineched, K. Benyalloula, *J. Alloys. Compd.* **509** (2011) 8994–8998.
- [2] Y. Bouhadda, Y. Boudouma, N. Fenineche, A. Bentabet, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* **71** (2010) 1264–1268.
- [3] Y. Bouhadda, N. Fenineche, Y. Boudouma, *Physica B.* **406** (2011) 1000–1003.
- [4] T. Björling, « Synthesis and characterisation of Zintl hydrides », thèse de Doctorat de l'Université de Stockholm, 2008.
- [5] F. Gingl, T. Vogt, E. Akiba, *J. Alloys. Compd.* **306** (2000) 127-132.
- [6] E. Orgaz and A. Aburto, *Int. J. Quantum. Chem.* **101** (2005) 783–792.
- [7] M. H. Lee, O. F. Sankey, T. Björling, D. Moser, D. Noreus, S. F. Parker, and U. Ha1ussermann, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 6987-6991.
- [8] A. Subedi and D. J. Singh, *Phy. Rev. B.* **78** (2008) 1-7 (045106).
- [9] X. Gonze, J.M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Gohsez, J.Y. Raty, D.C. Allan, *Comput. Mater. Sci.* **25** (2002) 478-492.
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133-A1138.
- [11] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B.* **43** (1991) 1993-2006.
- [12] A. Iandelli, *J. Less-Common Met.* **135** (1987) 195-198.