



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux

Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

**Bouaziz Meriem**

Le : 26-6-2022

## *Simulation Numérique des propriétés de stockage d'hydrogène dans les hydrures à base de Magnésium ( $MgH_2$ )*

---

### Jury :

Said Lakel	Pr.Dr	Université Med Khider-Biskra	Président
Abdelghani Lakel	Dr	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Okba Belahcen	Pr.Dr	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021-2022

# *DEDICACE*



*Je dédie ce modeste travail  
Aux deux lumières de mon chemina mes très chers parents qui ont  
largement contribué à mon éducation et à mon enseignement.*

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

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

*Je dédie cette humble recherche à mes chers amis :*

*Nusseiba et Khawla*

*A tous mes amis et camarades.*

**Bouaziz meriem**

# ***REMERCIEMENT***

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu puissant pour la volonté, la force, la santé et la patience qu'il nous a donné durant toutes ces années d'études. Tous le respect et les mots de remercies à notre encadreur **Dr A bdel Ghani lakel**, pour son soutien, ses aides, ses conseils pendant notre travail de fin d'étude. Nous remercions vivement les membres de jury le président Monsieur **Said lakel** professeur à l'Université de Biskra, et l'examineur **Mr Okba lahcen**, Maître de Conférences à l'Université de Biskra, qui ont biens accepté de juger notre travail. et toute personne ayant contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce travail pour leurs aides précieuses et leur disponibilité durant tout la période d'élaboration de ce travail.

Nos remerciements vont également à tous les responsables et les enseignants de notre département des Sciences de la Matière, qui ont contribué à notre formation. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous

# Table des matières

Dédicace .....	II
Remercîment .....	III
Table des matières .....	VI
Listes des figures et des tableaux.....	VII
Introduction .....	01

## Chapitre I : Généralités sur l'hydroGène et leur stockaGe dans les hydrures

I-Introduction.....	03
<b>I-1- Généralités sur l'hydrogène .....</b>	<b>04</b>
I- 1-1- Pour quoi l'hydrogène ?.....	04
I-1-2-L'hydrogène .....	05
I-1-2-1 Propriété d'hydrogène.....	05
I- 1-2-2 Production de l'hydrogène .....	06
Production de l'hydrogène à partir des carburants.....	07
Gazéification de la biomasse .....	08
Gazéification du charbon.....	09
Électrolyse de l'eau .....	10
Photosynthèse.....	10
La production de l'hydrogène à partir de l'énergie nucléaire .....	11

Le stockage de l'hydrogène.....	11
Stockage sous pression (État Gazeux) .....	11
Stockage sous forme liquide .....	12
Stockage sous forme Solide.....	13
<b>I-2- Stockage d'hydrogène dans les hydrures .....</b>	<b>14</b>
I-2-1 Pourquoi les hydrures ? .....	14
I-2-2-Historique .....	14
Les hydrures.....	14
I-2-3 -1 Absorption.....	15
I-2-3-2 Adsorption .....	16
Différentes types principales d'hydrogène.....	16
Les applications sur les hydrures métalliques.....	17
Stockage dans les véhicules .....	17
La pile à combustible .....	18
L'histoire des piles à combustible à hydrogène .....	18
Les avantages des piles à combustible .....	18
Application des piles à combustible.....	18
Les Batteries .....	19
Compresseurs chimiques.....	19
Conclusion .....	20
Bibliographie du chapitre I .....	21
Chapitre II :Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
II -1- Introduction .....	25

<b>II-2- Équation de Schrödinger</b> .....	<b>25</b>
<b>Approximation de Born-Oppenheimer</b> .....	<b>27</b>
<b>Approximation de Hartree-Fock</b> .....	<b>27</b>
<b>Approximation de Thomas-Fermi</b> .....	<b>29</b>
<b>La méthode <math>X \alpha</math> de Slater</b> .....	<b>29</b>
<b>II -3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	<b>30</b>
<b>II-4 Equations de Kohn et Sham</b> .....	<b>32</b>
<b>II-5 la fonctionnelle d'échange et corrélation</b> .....	<b>33</b>
<b>a- L'approximation de la densité locale(LDA)</b> .....	<b>33</b>
<b>b-L'approximation du gradient généralisé (GGA)</b> .....	<b>34</b>
<b>II-6 Résolution des équations de Kohn-Sham</b> .....	<b>34</b>
<b>II-7 Les implémentations de la DFT dans le calcul de la structure électronique</b> .....	<b>36</b>
<b>Bibliographie du chapitre II</b> .....	<b>37</b>

### Chapitre III :Hydruure à base de Magnésium ( $MgH_2$ ) pour le stockage chimique d'hydrogène

<b>III- Introduction</b> .....	<b>40</b>
<b>III-1- détail de calcul et la structure cristalline et relaxation de <math>MgH_2</math></b> .....	<b>41</b>
<b>Les Propriétés Structurales</b> .....	<b>42</b>
<b>Calcul de l'énergie de formation</b> .....	<b>43</b>
<b>L'enthalpie de formation</b> .....	<b>44</b>
<b>Analyse de structure électronique</b> .....	<b>45</b>
<b>Conclusion</b> .....	<b>47</b>
<b>Bibliographie du chapitre III</b> .....	<b>48</b>

**Conclusion générale .....50**

## Résumé

Le but de ce travail est de produire différentes sources d'hydrogène, où les combustibles fossiles sont le moyen approprié pour cela, et à partir de là, la production d'hydrogène en tant que vecteur énergétique réside dans le type de source, ce dernier n'est pas seulement un moyen de stocker de l'énergie, car nous avons présenté différentes méthodes de stockage en mentionnant les méthodes et mécanismes utilisés dans le transport de l'hydrogène, car nous avons abordé les théories et approximations les plus importantes développées par les scientifiques pour étudier les systèmes physiques que la mécanique quantique ne pouvait pas étudier et rencontrait des difficultés(DFT). en peu de temps, et parmi les hydrures utilisés pour stocker l'hydrogène se trouve l'hydruure de magnésium, car il est considéré comme optimal pour cela en raison de ses propriétés dynamiques et chimiques

## summary

The purpose of this work is to produce different sources of hydrogen, where fossil fuels are the appropriate way for that, and from it, hydrogen production as an energy vector lies in the type of source, the latter is not just a means of storing energy, as we have presented different storage methods with mentioning the methods and mechanisms used in hydrogen transport, as we touched upon The most important theories and approximations developed by scientists to study physical systems that quantum mechanics could not study and encountered difficulties(DFT). Accurate values in a short time, and among the hydrides used to store hydrogen is magnesium hydride, as it is considered optimal for that because of its dynamic and chemical properties..

## المخلص

الغرض من هذا العمل هو انتاج مصادر مختلفة للهيدروجين حيث يعتبر الوقود الاحفوري الطريقة المناسبة لذلك ومنه فانتاج الهيدروجين كمتجه للطاقة يكمن في نوع المصدر فهذا الاخير ليس مجرد وسيلة لتخزين الطاقة, كما قدمنا طرق تخزين مختلفة مع ذكر الطرق والاليات المستعملة في نقل الهيدروجين, كما تطرقنا الى اهم النظريات والتقريبات التي وضعها العلماء لدراسة الانظمة الفيزيائية والتي لم تستطع ميكانيك الكم دراستها وواجهت صعوبات وايضا تطرقنا بتفصيل الى نظرية الدالة الوظيفية للكثافة(DFT) والتي جاءت اساسا لتبسيط معادلة شرودينغر من خلال استعمال الطاقة كدالة لكثافة الالكترونات الكلية, حيث ان مميزات هذه النظرية اجراء الحسابات واعطاء قيم دقيقة في وقت قصير, ومن بين الهيدريدات المستعملة لتخزين الهيدروجين هيدريد المغنزيوم اذ يعتبر الامثل لذلك لما له خصائص ديناميكية وكيميائية

# Liste des figures et des tableau

# Liste des figures

## Chapitre I : Généralité sur l'hydrogène

<b>Figure I-1</b> : Distribution actuelle des principaux procédés de production d'hydrogène	<b>07</b>
<b>Figure I-2</b> : Représentation schématique d'un électrolyseur de l'eau	<b>10</b>
<b>Figure I-3</b> : Hydrure métallique	<b>16</b>
<b>Figure I-4</b> : Représentation d'un nanotube de carbone.	<b>16</b>
<b>Figure I-5</b> : Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.	<b>17</b>

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

<b>Figure II. 1</b> :Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).	<b>35</b>
<b>Figure II. 2</b> : Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT	<b>36</b>

## Chapitre III: Hydrure à base de Magnésium (MgH<sub>2</sub>) pour le stockage chimique d'hydrogène

<b>Figure III</b> -la structure cristalline de MgH <sub>2</sub> ( atomes de Mg(couleur rose) , atomes de H (couleur bleu).	<b>42</b>
<b>Figure III- 2</b> : Evolution de l'énergie totale de MgH <sub>2</sub> en fonction du volume de la maille	<b>43</b>
<b>Figure III- 3</b> . les densités d'états électroniques totales et partielles. Le niveau de fermi est pris comme zero	<b>46</b>

# Liste des tableaux

## Chapitre I: Généralités sur l'hydrogène

<b>Tableau I.1:</b> Les données de base physico-chimiques sur l'hydrogène (et quelques comparaisons avec le gaz naturel)	<b>06</b>
<b>Tableau I-2:</b> Réactions au sein du gazéifieur	<b>09</b>
<b>Tableau I-4:</b> les propriétés du stockage (hydrure intermétallique-hydrogène liquide-hydrogène gazeux).	<b>15</b>

## Chapitre III: Hydrure à base de Magnésium ( $MgH_2$ ) pour le stockage chimique d'hydrogène

<b>Tableau III.1.</b> les paramètres stercorales de $MgH_2$ .	<b>42</b>
<b>Tableau III- 2.</b> l'enthalpie de formation de $MgH_2$ .	<b>44</b>

## **introduction**

---

L'épuisement progressif des sources d'énergie traditionnelles et l'augmentation néfaste de l'effet de serre, engendré par les combustibles fossiles, ont poussé les scientifiques à avoir recours à de nouvelles énergies (nucléaire et renouvelables), non polluantes. Il s'avère que l'hydrogène, l'élément le plus abondant dans l'univers, est le candidat incontesté pour jouer un rôle déterminant dans le développement d'un nouveau système énergétique à long terme. Mais son utilisation comme carburant est confrontée à plusieurs obstacles technologiques qui nécessitent d'être surmontés.

Le stockage est l'un des plus importants verrous qui ont limité le domaine d'application de l'hydrogène. Les techniques de stockages classiques telles que les réservoirs à gaz sous pression ou les réservoirs cryogéniques liquéfiés ont prouvé leur impuissance à satisfaire la demande de la société en terme de développement durable. Par conséquent, les chercheurs essaient de mettre au point de nouveaux dispositifs en prenant bien sûr en compte les aspects coût, environnement, fiabilité et rendement énergétique.

Parmi les méthodes novatrices qui ont le potentiel de devenir les plus favorables au stockage de l'hydrogène en cite les hydrures métalliques.

Les hydrures métalliques ou éponges à hydrogène sont des alliages ayant la capacité d'absorber spontanément l'hydrogène qui est ensuite restitué en chauffant le composé. La plupart des éléments métalliques forment des hydrures, mais les métaux les plus favorables au stockage de l'hydrogène doivent satisfaire aux critères suivants :

- 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 est peu élevée.
- Une vitesse de la réaction rapide, car le cas contraire conduit à un chargement incomplet en hydrogène, donc diminution de la capacité de stockage.
- Une bonne résistance au vieillissement
- Coût du métal ou de l'alliage utilisé modéré.

Depuis des années plusieurs hydrures intermétalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches.

L'intérêt des hydrures métalliques est dû essentiellement à leur capacité volumique d'absorption élevée qui est deux fois supérieure à celle de l'hydrogène liquide ou de l'hydrogène gazeux sous pression de 100 atm. Mais d'après les faibles valeurs des capacités massiques obtenues, les hydrures métalliques sont plus favorables aux applications stationnaires que mobiles.

Nous avons essayé dans ce travail, de montrer l'utilité de la modélisation dans le choix des hydrures pour le stockage d'hydrogène. Nous avons prédire la structure électronique qui est en bon accord avec l'expérience. L'enthalpie de formation peut être déterminé théoriquement. Cette étude pourra être poussée plus loin afin de maîtriser et raffiner les différentes méthodes et approximations théoriques.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur l'hydrogène**

**Introduction**

De nos jours, les différentes sources d'énergie disponibles pour répondre à notre quotidien sont révélées sûres, mais à moyen terme. Différentes préoccupations sur les chercheurs et organismes motivés à l'échelle locale et dans le monde, afin de proposer d'autres alternatives aux énergies éphémères (pétrole, charbon...).

L'hydrogène, comme vecteur d'énergie, à occupé l'esprit de la nouvelle génération du génie énergétique, ainsi que des néo-environnementalistes. L'idée de l'hydrogène comme source d'énergie va encore plus loin : face à un souci mondial de rupture des gisements fossiles à moyen terme, face au souci de la quasi-dépendance de l'industrie et des foyers à l'électricité du fossile, l'hydrogène s'impose comme la source propre et inépuisable et c'est ce qui nous motive à la recherche sur les centres de recherches des énergies renouvelables. L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers 75 % en masse et 92 % en nombre d'atomes. Il est présent en grande quantité.

Pour cette raison, de nombreuses études en cours se concentrent sur des méthodes de production plus propres et moins coûteuses, le reformage à la vapeur, la production biologique de biomasse (par algues et bactéries), la production d'eau par électrolyse, par réduction chimique. Le stockage et le transport de l'hydrogène représentent un défi pour son utilisation finale. Plusieurs avantages seront associés à l'utilisation de l'hydrogène comme carburant dans les véhicules. Parmi ces avantages, il est possible de réduire les émissions de gaz provenant de l'utilisation de combustibles fossiles. Ainsi, l'effet de serre et les autres problèmes causés par la combustion du dioxyde de carbone producteur de pétrole seront négligeables.

Les chercheurs ont noté des problèmes de production et de transport d'hydrogène. Deux méthodes sont principalement utilisées. Le stockage s'effectue à l'état gazeux, à haute pression (700 bars) dans des bouteilles encore lourdes et volumineuses. Le stockage de liquide nécessite une température de 20 K et donc des dispositifs de refroidissement coûteux. La troisième solution est le stockage solide, qui offre des avantages significatifs en termes de sécurité et de capacité de stockage. Mais pour qu'une économie de l'hydrogène soit un jour possible, un ensemble de conditions doivent d'abord être remplies à partir d'une production

d'hydrogène compétitive et des coûts des piles à combustible. L'hydrogène est donc une bonne alternative pour remplacer les vecteurs énergétiques actuels, notamment les hydrocarbures.

L'hydrogène s'est imposé comme une solution énergétique prometteuse, comme carburant pour les voitures. Il est nécessaire de trouver une technologie de stockage adaptée.

L'étude de cette technique est le stockage efficace de l'hydrogène avec une capacité telle que l'essence liquide. Cette technique est basée sur le piégeage de l'hydrogène dans des structures métalliques par synthèse chimique pour former des hydrures métalliques. L'avantage du stockage solide de l'hydrogène sous des températures et des pressions modérées, un gain énergétique élevé et un coût moindre, les hydrures sont de bons matériaux sûrs. De plus, l'adsorption d'hydrogène est endothermique et nécessite une source de chaleur externe pour poursuivre l'adsorption. De nombreux métaux et composés intermétalliques possèdent des propriétés de stockage d'hydrogène avec de bonnes propriétés en termes de sécurité et de densité de l'hydrogène. Les chercheurs ont tenté de développer de nouveaux appareils qui prennent clairement en compte les coûts, l'environnement, la fiabilité et l'efficacité énergétique.

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

## ***1- Généralités sur l'hydrogène***

### **Pour quoi l'hydrogène ?**

L'hydrogène est considéré comme l'une des solutions les plus appropriées de notre époque, notamment aux défis de la rareté de l'énergie et de la réduction de la pollution. L'hydrogène est un vecteur d'énergie (comme l'électricité) et non une source d'énergie essentielle.

L'utilisation d'un vecteur énergétique propre tel que l'hydrogène (s'il est produit à partir de sources non fossiles) offre de nombreux avantages à plusieurs niveaux. L'hydrogène a le potentiel de remplacer les combustibles fossiles dans différentes utilisations (mobiles, fixes ou portables, et il a prouvé son importance dans la production d'énergie en tant que combustible renouvelable [1-2], pour ces raisons, Nous sommes intéressés par ce type.

Carburant et comment le développer au moindre coût, économique et sûr. L'azote (NOX) et le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), ainsi que le bruit, ils sont également responsables de stress et de problèmes de santé (ozone et pluies acides), d'autre part D'autre part, l'hydrogène peut être

produit à partir de sources renouvelables locales telles que l'éolien ou le charbon L'énergie solaire ou géothermique sont des sources primaires abondantes. Ce procédé est compétitif par rapport aux méthodes de production d'hydrogène fossile [3],. Sur le plan économique et de l'emploi, ce secteur peut avoir de multiples impacts sur l'économie en même temps que se créent des opportunités d'emplois.

## **L'hydrogène**

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

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple. Son isotope le plus courant est constitué d'un proton et d'un électron. L'hydrogène est donc l'atome le plus léger qui existe. Puisqu'il n'a qu'un seul électron, il ne peut former qu'une liaison covalente : c'est un atome monovalent. Les propriétés physiques et chimiques de l'hydrogène sont données dans le tableau (I.1).L'hydrogène est abondant sur terre, dans les eaux des lacs, des rivières et des océans, et dans les combustibles fossiles. C'est le composant de base de notre univers, mais il n'existe pas à l'état libre. Le dihydrogène est la forme moléculaire de l'élément hydrogène, qui existe à l'état gazeux dans des conditions normales de température et de pression. Les molécules contiennent deux atomes d'hydrogène dont la formule chimique est H<sub>2</sub>. Il a l'avantage d'être très actif, le tableau suivant présente des données physiques et chimiques de base sur l'hydrogène et quelques comparaisons avec le gaz naturel.

## Chapitre I

## Généralités sur l'hydrogène

**Tableau I.1:** Les données de base physico-chimiques sur l'hydrogène (et quelques comparaisons avec le gaz naturel) [4-5-6-7],

Propriété	Valeur numérique
<b>PCI (Pouvoir calorifique inférieur)</b>	10 800 kJ/Nm <sup>3</sup> 119 930 kJ/kg (gaz naturel 50020 kJ/kg) 3.00 kWh/Nm <sup>3</sup> 33.33 kWh/kg
<b>PCS (Pouvoir calorifique supérieur : inclut l'énergie de la vapeur d'eau)</b>	12 770 kJ/Nm <sup>3</sup> 141 860 kJ/kg 3.55 kWh/Nm <sup>3</sup> 39.41 kWh/kg
<b>Densité gazeuse à 20,3K</b>	1.34 kg/m <sup>3</sup>
<b>Densité gazeuse à 273K</b>	0.08988 kg/Nm <sup>3</sup> (gaz naturel 0.6512kg/Nm <sup>3</sup> )
<b>Densité liquide à 20.3K</b>	70.79 kg/m <sup>3</sup>
<b>Chaleur spécifique (Cp)</b>	14 266 J/kg.K (293K)
<b>Chaleur spécifique (Cv)</b>	10 300 J/kg.K
<b>Conductivité thermique du gaz</b>	0.1897 W/(m.K)
<b>Chaleur d'évaporation</b>	445.4 kJ/kg
<b>Energie théorique de liquéfaction</b>	14 112 J/g (3.92 kWh/kg)

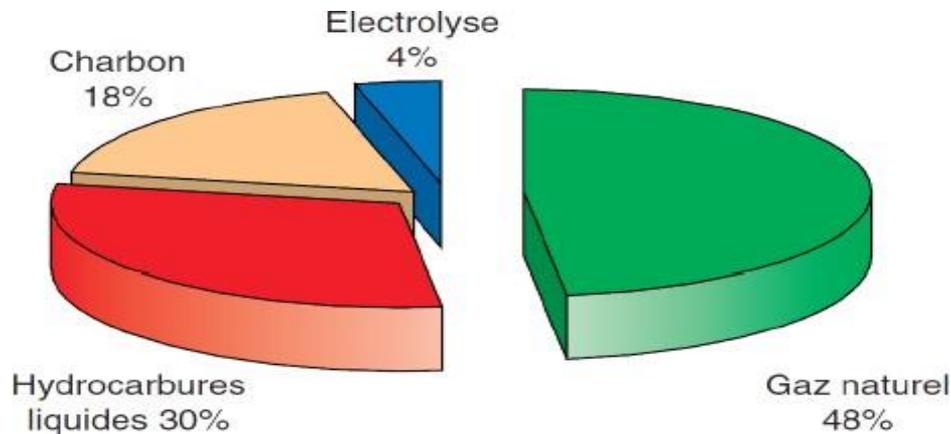
<b>Masse atomique</b>	1.0079
<b>Constante du gaz</b>	4 124.5 J/kg.K
<b>Température de solidification</b>	14.01K
<b>Température d'ébullition (à 1013 mbar abs.)</b>	20.268K
<b>Température critique</b>	33.30K
<b>Température d'auto inflammation dans l'air</b>	858K (gaz naturel 813K)
<b>Température de flamme dans l'air à 300K</b>	2 318K (gaz naturel 2 148K)
<b>Limites d'inflammabilité dans l'air (vol %)</b>	4-75 (gaz naturel 5.3-15)
<b>Energie minimale d'inflammation (μJ)</b>	20 (gaz naturel 290)
<b>Structure cristalline</b>	Hexagonale
<b>Série chimique</b>	Non métaux
<b>Masse volumique</b>	0.08988 g/l (gaz, pression atmosphérique et 25 °C) 0.0708 g/ml (liquide, -253 °C) 0.0706 g/ml (solide, -262 °C)

### **I-1-2.2 Production de l'hydrogène**

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

En 2002, la production d'hydrogène était d'environ 500 milliards de mètres cubes, dans des

conditions normales de pression et de température [1]. Nous présenterons au dessous la distribution actuelle des principaux procédés de production d'hydrogène. (Figure 1)



**Figure I-1** Distribution actuelle des principaux procédés de production d'hydrogène [4]

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

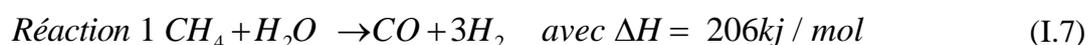
### I-1-2.3 Production de l'hydrogène à partir des carburants fossiles

Il existe trois techniques principales utilisées pour produire de l'hydrogène à partir des hydrocarbures

#### a- Vaporéformage

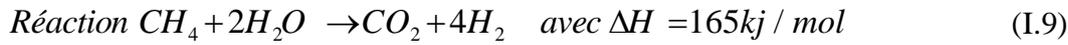
Le vaporéformage (reformage à la vapeur) consiste à faire réagir le méthane avec la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de Nickel, selon une réaction endothermique, cette réaction produit du gaz hydrogène et de monoxyde de carbone (réaction I.7). La chaleur est souvent assurée à partir de la combustion d'une partie de gaz du méthane. Le processus se fait typiquement aux températures de 700 à 850 °C et pressions de 3 à 25 bars. Le gaz produit contient approximativement 12 % de CO, qui peut être encore converti en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> par la réaction de décalage d'eau-gaz (I.8). [9]

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



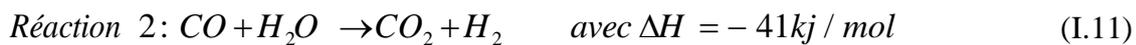
$$\begin{aligned} \text{Réaction} & \quad \text{avec } \Delta H = - & (I.8) \\ & \quad / \text{mol} \\ & \quad 41 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Le bilan des deux réactions d'oxydation partielle est donné par la réaction suivante [10-11]:

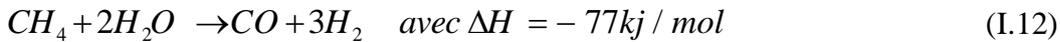


**b- L'oxydation partielle**

On peut synthétiser l'hydrogène par l'oxydation des hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur, cette procédure appelée l'oxydation partielle. Cette réaction se produit à haute température (1200 à 1500°C) et pression élevée (20 à 90 bar) et ne nécessite pas la présence d'un catalyseur [12-13]. Dans le cas du méthane, l'oxydation partielle peut être décrite par les Deux réactions ont été données pour l'oxydation partielle du gaz naturel avec l'enthalpie de la réaction à 298 K.:



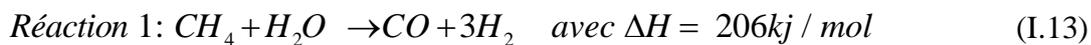
Le bilan des deux réactions est exothermique et donnée par la réaction suivante:



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

**c- Le reformage autotherme**

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



Il s'effectue à une pression plus faible que celle de l'oxydation partielle et présente une faible émission de méthane [14-15]. Ce procédé permet d'atteindre une très bonne efficacité et peut être utilisé pour plusieurs carburants : le gaz naturel, le méthanol.

**I-1-2.4 Gazéification de la biomasse**

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

être constituée principalement d'hydrogène et de monoxyde de carbone, cette méthode est appelée gazéification thermique.

Le résultat de la gazéification thermique est un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, qui est ensuite purifié. Cette voie est très attractive car la quantité de dioxyde de carbone libérée lors de la conversion de la biomasse en hydrogène est approximativement la même que la quantité produite par photosynthèse, et il n'y a donc pas d'équilibre écologique (le dioxyde de carbone produit est directement consommé). [16]

**I-1-2.5 Gazéification du charbon**

Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, La gazéification du charbon c'est un processus de conversion le charbon en gaz combustible riche en hydrogène et en monoxyde de carbone. Le principe général de la gazéification consiste à mélanger de charbon avec l'eau et l'air à très haute température (entre 1200 et 1500 °C) et sous haute pression, il est ensuite envoyé sur catalyseur de nickel, pour obtenir une synthèse de gaz (CO, H<sub>2</sub>) selon la réaction endothermique à 298 K suivante :



Le rendement électrique peut atteindre 45%.

Généralement le but de cette transformation est de convertir le solide en un mélange gazeux combustible.

La gazéification, est principalement utilisée pour produire du gaz à partir du charbon par plusieurs réactions, qui sont résumés dans Tableau I.2

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

**Tableau I-2:** Réactions au sein du gazéifieur [17-18-19]

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

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

### I-1-2.6 Électrolyse de l'eau

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

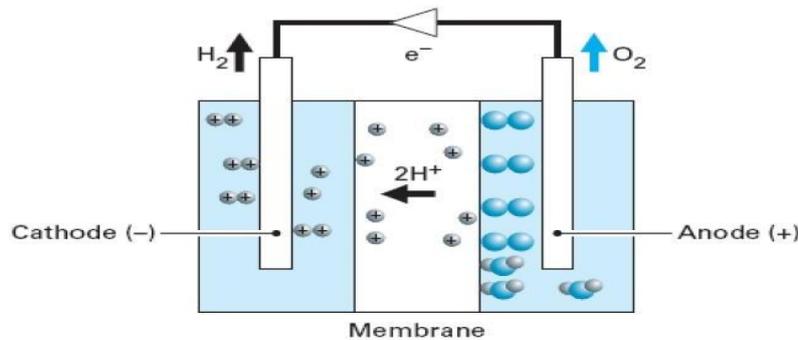
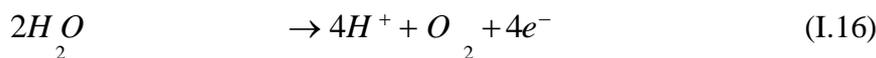


Figure I-2 Représentation schématique d'un électrolyseur de l'eau

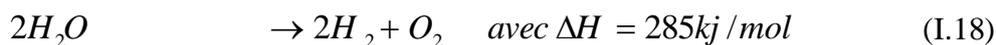
Dans les électrolyseurs de l'eau est introduite du côté de l'anode (Figure 2). La réaction d'oxydation à l'anode permet la séparation de l'eau en cations H<sup>+</sup> et O<sub>2</sub> (I.16).



Les ions H<sup>+</sup> passent alors à travers la membrane vers la cathode où ils sont recombinaison pour former du dihydrogène (I.17)



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



Ces électrolyseurs ont une faible résistance ce qui permet de maintenir des rendements assez importants (55-70%) pour des courants assez importants (>1600 mA/cm<sup>2</sup>) [20].

### I-1-2.7 Photosynthèse

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

Plusieurs sources diverses telles que les plantes, les algues, et certaines bactéries utilisent la photosynthèse pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique, ces processus peuvent générer de l'hydrogène en utilisant l'eau comme donneur d'électrons et de protons sans le dégagement parallèle de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>). [21]

### **I-1-2.8 La production de l'hydrogène à partir de l'énergie nucléaire**

Les procédés de production d'hydrogène à partir de l'énergie nucléaire se divisent en deux familles, l'électrolyse et les procédés thermochimiques, et le développement de la production d'hydrogène peut se concentrer sur les deux points suivants :

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

### **I-1-2.9 Le stockage de l'hydrogène**

Une fois l'hydrogène produit, il est nécessaire de le stocker. Le stockage de l'hydrogène est certainement un obstacle technique et scientifique au développement de la technologie de l'hydrogène. L'hydrogène est un gaz léger qui occupe un volume important dans des conditions de pression et de température ambiantes. Pour son stockage et son transport efficaces, il est nécessaire de réduire ce volume avec une grande capacité. Différentes méthodes de stockage doivent être envisagées selon l'usage industriel, domestique ou mobile qui sera utilisé. L'hydrogène peut être stocké sous forme liquide à basse température, sous forme de gaz sous pression ou sous forme solide. Mais ces trois types de stockage présentent de nombreux avantages et inconvénients de par leur masse et leur volume d'hydrogène découverts. [22]

#### **I-1-2.9.1 Stockage sous pression (État Gazeux)**

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

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

A température ambiante, la capacité volumique est de l'ordre de 14 g/dm<sup>3</sup> sous 200 bars. En raison des problèmes de fragilisation de l'acier induit par l'hydrogène, les parois doivent être

suffisamment épaisses et résistantes aux hautes pressions et aux chocs. [23] La solution innovante pour le stockage sous pression vient aujourd'hui des structures en fibres bobinées qui permettent d'atteindre des pressions de stockage beaucoup plus élevées tout en réduisant la masse de l'enveloppe. Actuellement, des pressions de service de 350 bars sont couramment proposées et les recherches s'orientent vers des pressions encore plus importantes de l'ordre de 700 à 800 bars. Dans ces conditions, des capacités volumiques de l'ordre de  $40 \text{ g/dm}^3$  sont obtenues et des capacités massique de plus de 10 % [24]. Pour le gaz comprimé, on évalue cette quantité entre 5% et 17% du PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) de l'hydrogène pour une pression de 700 bars selon que le processus est isotherme, ce qui est difficilement réalisable [25-26]. Le stockage sous pression présente malgré tout un certain nombre d'avantages. La technologie est aujourd'hui bien maîtrisée et le remplissage d'un réservoir est très rapide.

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

### **I-1-2.9.2 Stockage sous forme liquide**

Le stockage de l'hydrogène sous forme liquide est une option prometteuse. C'est le moins coûteux et le plus efficace que d'autres méthodes de stockage qui peut stocker une grande quantité d'hydrogène. Pour les Applications de transport d'automobile, plusieurs mode de réservoirs ont été développés permettre le stockage de 12 kg de  $\text{H}_2$  pour les petits réservoirs des voitures (l'hydrogène liquide possède une masse volumique de  $70,973 \text{ kg/m}^3$ ), Cette technologie n'est pas adaptée aux applications d'automobiles, en raison du poids des bouteilles et de la forme du réservoir. Pour stocker l'hydrogène à l'état liquide, on le refroidit jusqu'à 20 K ( $-253^\circ\text{C}$ ) à pression atmosphérique. Dans ces conditions, le liquide est 800 fois plus dense que le gaz à température ambiante et selon le type de réservoir cryogénique utilisé, une capacité massique est obtenue de l'ordre de 6.5 %, la capacité volumique est certes importante, mais la très faible température reste le problème majeur de cette technologie. Le principal inconvénient de ce procédé est l'impossibilité d'éviter les fuites, même très bien

isolés, les réservoirs absorbent de la chaleur qui vaporise lentement le liquide (le réchauffement du réservoir conduit à l'évaporation d'une partie de l'hydrogène qui peut atteindre 1% par jour «phénomène de boil-off»). Il est donc nécessaire de permettre l'échappement du gaz obtenu pour éviter que la pression n'augmente fortement, et les réservoirs sont conçus avec une architecture « ouverte » permettant de contrôler la pression du système dans le cas d'une évaporation de gaz d'hydrogène. Pour des raisons de sécurité [23-25-26].

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

### **I-1-2.9.3 Stockage sous forme Solide**

De nombreux métaux, alliages et composés intermétalliques ont la propriété de stocker l'hydrogène avec de bonnes propriétés en termes de sécurité, de rendement énergétique et de stockage à long terme. Cependant, pour pouvoir répondre aux applications, ils doivent présenter une grande capacité, une bonne réversibilité et une grande réactivité. De nombreux métaux, alliages offrent une piste de solution intéressante car ils ont démontré une capacité de stockage, pressions et des températures ambiantes suffisantes. [27-28]. Parmi les avantages qui favorisent ce mode de stockage, c'est la capacité massique d'absorption élevée, la cinétique «d'absorption/ désorption » rapide, le coût de l'alliage, peuvent eux aussi être profondément modifiés par la substitution [29]. En plus de la faible capacité massique, un des problèmes associés à l'utilisation des hydrures reste la chaleur liée aux réactions d'absorption et de désorption. Celle-ci représente environ 25% de PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) de l'hydrogène stocké.

## ***2-Stockage d'hydrogène dans les hydrures***

### **Pour quoi les hydrures ?**

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

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

### **Historique**

Les hydrures métalliques sont étudiés depuis de nombreuses années, le premier hydrure a été découvert en 1866 par Thomas Graham, qui a montré l'absorption de l'hydrogène palladium (hydrure de palladium) à température ambiante, il a remarqué que la pression de gaz diminue lorsqu'il était chauffé. Depuis ce temps, de nombreux métaux et composés d'alliage ont été sélectionnés qui peuvent absorber l'hydrogène. [33]

### **Les hydrures**

Les hydrures sont constitués par des combinaisons entre l'hydrogène et un ou plusieurs autres éléments, Alors que les liaisons peuvent être de nature très différente (ionique, covalente, métallique ou mixte), et avec de large mesure de la stabilité de ces composés.

les hydrures plus stables sont les hydrures ioniques (ou salins) tels que LiH et CaH, alors que les hydrures plus instables se rencontrent parmi les hydrures covalentes comme B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et AlH<sub>3</sub>. Pour le stockage de l'hydrogène, nous nous intéressons aux hydrures métalliques qui résultent en général de combinaison de l'hydrogène avec des éléments de transition ou certains de leurs alliages (TiH<sub>2</sub>, LaNi, FeTiH<sub>2</sub>,...) de la réaction réversible. Dans ce contexte on distingue deux processus pour fabriquer l'hydrure décrits selon les étapes suivantes :

- ① L'absorption ou chimisorption (fixer en l'hydrogène profond) ce processus se base sur la rupture de la liaison d'hydrogène H-H

- (ii) L'adsorption ou physisorption (fixation des molécules d'hydrogène de façon réversible sur la surface, sans dissociation de la liaison H–H).

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

**Tableau I-4:** les propriétés du stockage (hydrure intermétallique-hydrogène liquide-hydrogène gazeux). [31-32]

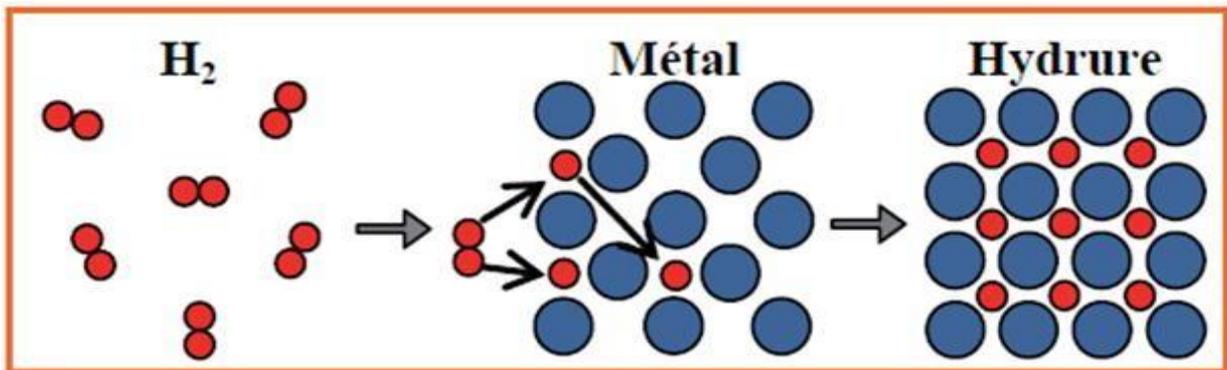
Hydrure	Densité en hydrogène		Densité en énergie	
	% massique	g.dm <sup>-3</sup>	MJ.kg <sup>-1</sup>	MJ.kg.dm <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> gazeux (20K)	100.00	7.00	14.00	1.00
H <sub>2</sub> liquide (20K)	100.00	70.00	141.00	10.00
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6.5</sub> (2bars, 298)	1.37	89.00	2.00	12.70
FeTiH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

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

### I-2-3.1 Absorption

L'absorption est basée sur la formation d'hydrures métalliques solides. L'hydrogène moléculaire est absorbé dans une large gamme de métaux et d'alliages métalliques.

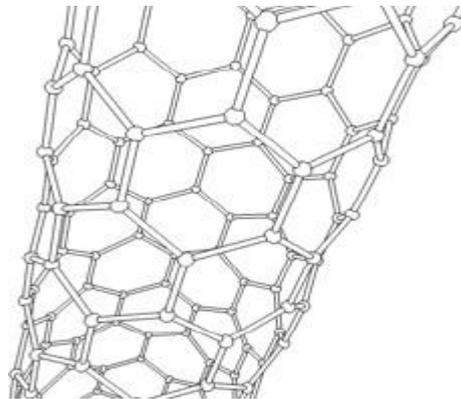
L'absorption c'est la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes composant ces matériaux, par une liaison dite métallique. Les composés formés sont appelés hydrures métalliques (Figure I.3). [33]



**Figure I-3:**Hydruire métallique [33]

### I-2-3.2. Adsorption

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



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

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

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

- Les hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille.

- Les hydrures métalliques pour les éléments des groupes de trois à dix, ainsi que pour les lanthanides et les actinides.
- Les hydrures covalents pour les éléments des groupes de onze à quatorze pour lesquels la différence d'électronégativité est faible.

Ioniques		Métalliques								Covalents			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
H 2,1													
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55
Na 0,93	(BeH <sub>2</sub> ) 0,97											Al 1,61	Si 1,9
K 0,82	Mg 1,31											(AlH <sub>3</sub> ) 1,61	Ge 2,01
Ca 1		Se 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Sn 1,96
KH	CaH <sub>2</sub>	SeH <sub>2</sub>	TiH <sub>2</sub>	VH VH <sub>2</sub>	CrH CrH <sub>2</sub>	-	-	-	NiH	CuH	(ZnH <sub>2</sub> ) 1,65	(GaH <sub>3</sub> ) 1,81	GeH <sub>4</sub>
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sb 1,96
RbH	SrH <sub>2</sub>	YH <sub>3</sub>	ZrH <sub>2</sub>	NbH NbH <sub>2</sub>	-	-	-	-	PdH	-	(CdH <sub>2</sub> ) 1,69	(InH <sub>3</sub> ) 1,78	SnH <sub>4</sub> SnH <sub>2</sub>
Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2	Tl 2,04	Pb 2,33
CsH	BaH <sub>2</sub>	LaH <sub>3</sub>	HfH <sub>2</sub>	TaH	-	-	-	-	-	-	(HgH <sub>2</sub> ) 2	(TlH <sub>3</sub> ) 2,04	PbH <sub>4</sub>
		Ae 1,1											
		Act <sub>3</sub>											
Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,15	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1	Lu 1,27
CeH <sub>3</sub>	PrH <sub>3</sub>	NdH <sub>3</sub>		SmH <sub>3</sub>	EuH <sub>2</sub>	GdH <sub>3</sub>	TbH <sub>3</sub>	DyH <sub>3</sub>	HoH <sub>3</sub>	ErH <sub>3</sub>	TmH <sub>3</sub>	YbH <sub>3</sub>	LuH <sub>3</sub>
Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,3								
ThH <sub>3</sub> ThH <sub>4</sub>	PaH <sub>3</sub>	UH <sub>3</sub>	NpH <sub>3</sub>	PuH <sub>3</sub>	AmH <sub>3</sub>								

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

### Les applications sur les hydrures métalliques

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

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

L'utilisation de l'hydrogène comme carburant pour les voitures permet l'intégration de nouvelles technologies (automobile à pile à combustible par exemple) plus rentables et plus efficaces. L'efficacité d'un véhicule à pile à combustible est doublée par rapport à la combustion interne d'un véhicule. [34] les réservoirs d'hydrures métalliques dans les véhicules doivent fournir une certaine performance avant qu'ils ne soient complètement intégrés dans le

transport (véhicule à moteur). En raison du volume du réservoir dans les voitures est encore insuffisant.

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

Une pile à combustible est un générateur d'énergie électrique. Elle transforme directement l'énergie chimique du combustible en énergie électrique. Les piles à combustible sont considérées comme une alternative future possible au pétrole, c'est pourquoi elles reçoivent une grande attention pour les développer et les exploiter à l'avenir pour faire fonctionner les voitures et fournir de l'électricité aux maisons.

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

Au milieu du dix-neuvième siècle, la technologie des piles à hydrogène a été mise au point en Angleterre par Mr William Robert, cette invention a été verrouillée pendant plus de 135 ans. Mais les piles à hydrogène sont revenues à la vie dans les années 1967 quand, General Electric a développé des cellules qui génèrent de l'électricité pour son utilisation en aérospatial, en plus de fournir de l'eau potable aux astronautes, les piles à combustible pouvaient fournir de l'énergie électrique ainsi qu'une source d'eau propre à boire dans les véhicules spatiaux.

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

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

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

Les piles à combustible ont été initialement utilisées dans des applications spatiales, puis ont commencé à se développer et à se répandre davantage dans les milieux militaires.

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

**I-2-5.2 Les Batteries**

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



Ces types de batteries sont généralement de haute durée à environ 500 cycles de charge / décharge. [35]

**I-2-5.3 Compresseurs chimiques**

Le principe de fonctionnement : l'hydrogène est absorbé à basse température dans un hydrure métallique, et ensuite résorbé à haute température. L'avantage principal des compresseurs à hydrogène est qu'ils sont silencieux, plus fiables, plus sécuritaires et ils nécessitent moins d'opérations de maintenance. [36]

## **Conclusion**

La principale méthode actuelle de production d'hydrogène est le reformage, qui est basé sur des hydrocarbures à partir desquels cette technologie émet du dioxyde de carbone.

Aujourd'hui, il existe de nombreuses technologies qui conviennent le mieux à la production de masse d'hydrogène, pour surmonter le problème des ressources énergétiques, et ces méthodes ont été développées, et elles dépendent de ressources renouvelables telles que l'eau, la biomasse et l'électrolyse, mais elles ne sont pas promoteurs encore suffisants. Les systèmes énergétiques à base d'hydrogène fascinent par leurs avantages, l'hydrogène doit être produit, puis distribué et stocké.

La capacité à stocker l'hydrogène rend ce gaz particulièrement attractif par rapport à l'électricité, difficilement stockable.

En l'état actuel de la recherche, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients selon les critères d'économie énergétique, de puissance, de capacité spécifique, de sécurité et de cinétique de stockage/récupération. Développer un mode de distribution, de stockage et de transport efficient et efficace reste un enjeu majeur à développer. Trois méthodes de stockage d'hydrogène ont été introduites, le stockage d'hydrogène sous forme liquide, le stockage d'hydrogène sous forme gazeuse et le stockage d'hydrogène sous forme solide.

Les hydrures métalliques réversibles sont des systèmes prometteurs, qui se sont avérés efficaces pour le stockage de l'hydrogène. Son utilisation était limitée aux applications stationnaires. En raison de la faible densité d'adsorption massique. Les composés conventionnels semblent avoir atteint la limite de leur potentiel d'hydrogène et de leurs propriétés thermodynamiques. Il est nécessaire d'explorer de nouvelles formes de matériaux, qui offrent un bon potentiel de stockage solide de l'hydrogène (matériaux légers et à forte densité massique d'hydrogène), comme les hydrures complexes qui sont des matériaux prometteurs.

L'utilisation dans des applications mobiles, par exemple dans le secteur automobile, nécessite la conception d'armoires compactes et légères. Jusqu'à présent, la recherche continue de réservoirs de travail est toujours un processus difficile.

## Bibliographie du chapitre I

- [1] W.McDowall, M.Eames, *International Journal of Hydrogen Energy* 32(2007)4611-4626
- [2] Carl-Jochen Winter, *International of Hydrogen Energy* 34S1-S52(2009)
- [3] Commission Européenne Direction Générale de Recherche « Third Status Report on the Européenne(2007)
- [4] CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), « L'hydrogène », ISSN 1637-5408,( 2004).
- [5] Bent Sorensen, « Hydrogen and Fuel cells: Emerging technologies and applications », Elsevier – Academic Press, ISBN: 0-12-655281-9,( 2005).
- [6] Cristina Luliana, « Phases et nouveaux composés à base de Magnésium pour le stockage de l'hydrogène », thèse doctorat université de Bordeaux,( 2008)
- [7] AFH2, Les données de bases physico-chimiques sur l'hydrogène, Mémento de l'Hydrogène, FICHE 1.2, mars (2001)
- [8] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Volume 12, February p .553–563(2008),.
- [9] A.P.Simpson,A.E.Lutz:Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, Vol.32, P.4811-4820 (2007),.
- [10] Bent Sorensen, « Hydrogen and Fuel cells: Emerging technologies and applications », Elsevier -Academic Press, ISBN: 0-12-655281-9,( 2005).
- [11] R. M. Navarro, M. A. Peña et J. L. G. Fierro, « Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass », *Chem. Rev.*, vol. 107, no 10, p. 3952-3991, oct.( 2007).
- [12] K.Shashi,K.Surendra, K.P.Jitendra: Hydrogen production by partial oxidation of methane, Modeling and simulation, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, , Vol.34, P.6655-6668.4(2009)
- [13] D.Ballerini, N.Alazard-Toux «les biocarburants :état des lieux,perspectives et enjeuxdu développement » ISBN 978-2710808695,Edition Techniq(2006).
- [14] D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp et R. L. Dickenson, « Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook », *Fuel Process. Technol.*, vol. 71, no 1-3, p. 139-148, juin (2001).

- [15] B. Christian Enger, R. Lødeng et A. Holmen, «A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 346, no 1-2, p. 1-27, août( 2008).
- [16] E. Biagini, L. Masoni, L. Tognotti, “Comparative study of thermochemical processes for hydrogen production from biomass fuels”, *Bioresource Tech.*, **101** 6381-6388 (2010).
- [17] IFP (Innovation Energie Environnement), P. Marion, S. Vinot, Juin( 2009).
- [18] A.P.Simpson,A.E.Lutz:Exergy analysis of hydrogen production via stream methane reforming, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, , Vol.32, P.4811-4820(2007)
- [19] Y.S.Seo, A.Shirly, S.T.Kolaczowski: Evaluation of thermodynamically favourable operating condition for production of hydrogen in three different reforming technologies, *Journal of Power Sources*, , Vol.108, P.213-225(2002).
- [20] A. Damien, « Hydrogène par électrolyse de l'eau », J6366 ; Techniques de l'Ingénieur, (1992)
- [21] S.Chader, H.Hacene, S.N. Agathos, *Int. J. Hydrogen. Energy* 34(11) (4941-4946) (2009)
- [22] L.Zhou, “Progress and problems in hydrogen storage methods”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9, 395–408 (2005).
- [23] C. Johnson, Association Française de l'Hydrogène, [www.afh2.org](http://www.afh2.org), Fiches 4.1-4.4 (2003) .
- [24] A. P. Niedzwiecki and A. R. Abele 14<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference Montréal, Canada (2002).
- [25] U. Bossel, B. Eliasson and G. Taylor, [www.evworld.com/library/h2economyFinalReport.pdf](http://www.evworld.com/library/h2economyFinalReport.pdf) (2003).
- [26] U. Bossel, *Renewable Energy World*, March-April, 155-159 (2004)
- [27] G. Sandrock, *J. Alloys Compounds*, 293-295, 877-888 (1999).
- [28] R. C. Bowman, Jr. and B. Fultz, *MRS Bulletin*, 27, 9, 688-693 (2002).
- [29] R. C. Bowman, Jr., C. H. Luo, C. C. Ahn, C. K. Witham and B. Fultz, *J. Alloys Compounds*, 217, 185 -192 (1995).
- [30] Graham, *Philosophy Transaction of the Royal Society*, 156 399(1866)
- [31] Dantzer, *Materials Science and Engineering* A329-331 313-320(2002)
- [32] V.Paul-Boncour, *Journal of Advanced Science*, 19[1-2] 16-21(2007)
- [33] U. Eberle, G. Arnold, R. von Helmolt, Hydrogen storage in metal–hydrogen systems and their derivatives, *Journal of power sources* 154 456-460(2006)

- [34] Y. Filinchuk, D. Chernyshov, A. Nevidomskyy and V. Dmitriev, High-pressure polymorphism as a step towards destabilization of  $\text{LiBH}_4$ , *Angewandte Chemie International Edition*, , 47,529-532(2008).
- [35] Nickel metal hydride handbook, page 9. August( 2005).  
Metal hydride compressor and its application in cryogenic technology. Zhan Feng

# **Chapitre II**

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

## Introduction

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

La mécanique quantique régit la structure électronique responsable des propriétés telles que la stabilité relative, le comportement chimique de la liaison, la relaxation des atomes, les transitions de phase, le comportement électrique, mécanique, optique ou magnétique, etc. Plusieurs méthodes théoriques dans les méthodes ab-initio sont proposées pour interpréter les mesures expérimentales, prédire de nouveaux effets et concevoir de nouveaux matériaux. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

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

## Équation de Schrödinger

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

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

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

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

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

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

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

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

Où  $m$  est la masse de l'électron

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

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

Où  $M_\alpha$  étant la masse du noyau

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$H = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} + V$$

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{II.9})$$

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

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

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

### II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

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

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

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

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

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

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

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

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [3]. Cela permet de remplacer le potentiel du

type  $\frac{1}{r_{ij}}$  qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant

l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire :

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

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

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

champ de toutes les positions fixes noyaux (k).

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

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

L'équation (II.13) s'écrit :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec la méthode  $X_{\alpha}$ , Slater [9] a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance  $\frac{1}{3}$  de la densité électronique  $\rho(r)$ . Le potentiel (dit de Kohn-Sham- Gáspár [11]) est donné par :

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

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

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

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donné pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Beaucoup de livres sont consacré à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité [13, 14,15]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn [16].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dans ce but, En 1965, Kohn et Sham (KS) [17] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une prescription pour déterminer l'énergie de l'état fondamental.

Ils ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit:

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

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

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

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

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

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

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

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

Kohn et Sham[16] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils montrent que la densité exacte est donnée par la solution self-consistent des équations de Schrödinger d'une seule particule. Ces équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit :

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

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

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

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

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

et

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations autocohérent illustré par l'organigramme de la

**Figure II.1.** Nous commençons par injecter la densité de charge initiale  $\rho_n$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0$$

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

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

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

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

$\alpha$ : Un paramètre de mixage.

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

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

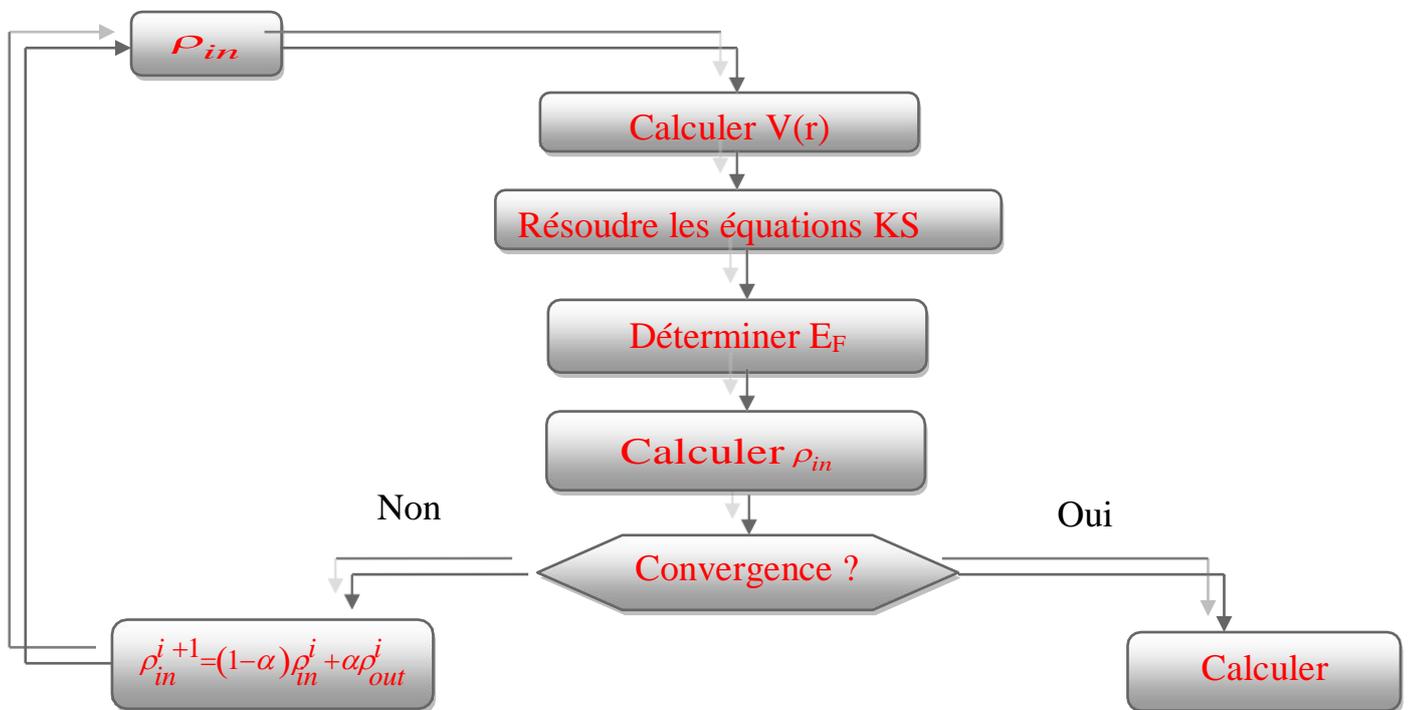


Figure II. 1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

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

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

On peut ainsi présenter le schéma (figure III.2) comme un arbre sur les possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. Dans cette thèse, les calculs ont été principalement effectués selon une approche, la méthode d'orbitale Muffin Tin linéaire avec un potentiel total FP-LMTO. Il existe d'autres méthodes plus rapides et plus simples comme l'onde sphérique augmentée (ASW) ou la méthode d'onde plane linéairement augmentée (LAPW), qui ont été également employées pour l'étude des matériaux. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement fiables quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et forte compacité. Leur point commun est la résolution des équations Kohn et Sham de façon autocohérente.

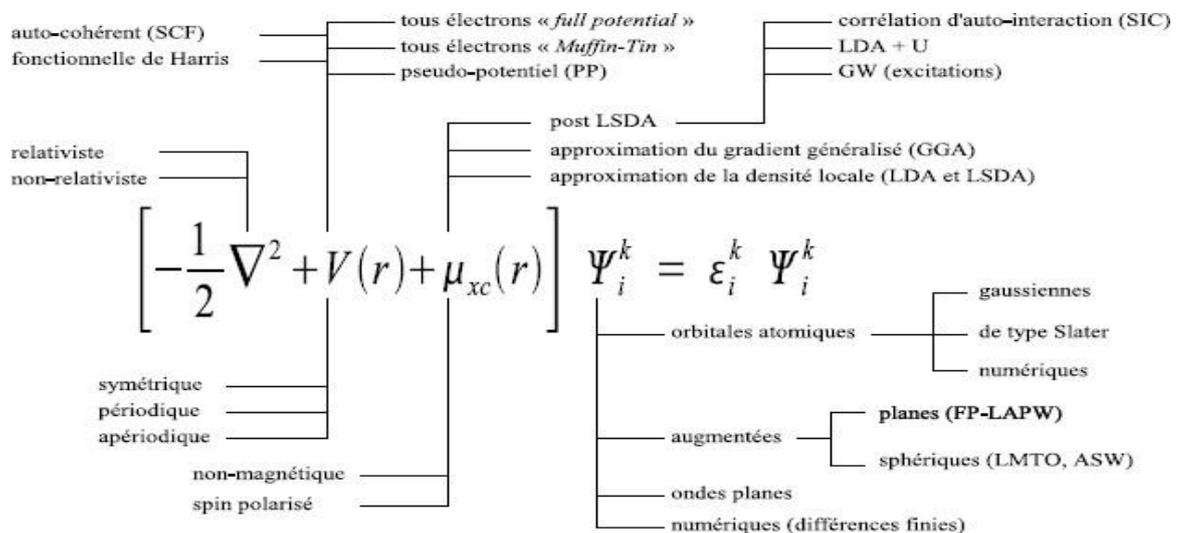


Figure II. 2 : Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT [27].

## Bibliographie du chapitre II

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree. Proc. Cambridge Philos. Soc., 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [6] E. FERMI. Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [7] P.A.M. DIRAC. Proc. Cambridge Philos. Soc., 26, 376 (1930).
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev., 81, 385 (1951).
- [9] K. Schwarz Phys. Rev. B, 5, 2466-2468 (1972).
- [10] W. Kohn et P. Vashista, Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, p. 79-147, (Ed. S. Lundqvist et N.H. March, New York) (1983).
- [11] R. Gáspár, Acta Phys. Hung., 3 263-85 (1954).
- [12] V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein et A.V. Postnikov, Magnetism and electronic structure of Crystals, édité par Springer-Verlag (1992).
- [13] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many- Body Problem. Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [14] Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-Functional Theory of atoms and molecules, university of North Carolina, Oxford university press, New York 1989.
- [15] J. Callaway, N. H. March. Density Functional Methods: Theory and Applications. University of Oxford, England.
- [16] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136. 864 (1964).
- [17] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [18] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23, 5048. (1980)
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048. (1981)
- [20] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 1 40. (1965)
- [21] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 42064. , (1971)
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, (1992) 13244.
- [23] D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, (1992) 6671.
- [24] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 773865. , (1996)
- [25] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 338800. , (1986)
- [26] J. P. Perdew in „Electronic Structure of Solids“, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [27] E. Betranhandy, thèse doctorat N° d'ordre : 3028 « Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural : Modélisation des propriétés physico-chimiques », (2005).
- [28] R.M.Martin, électronique structure : Basic theory and practical methods, Cambridge university press, 2004
- [29] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [30] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [31] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [32] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [33] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [34] D. Singh. L. Nordstrom Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method. Kluwer Academic Publishing ISBN0-7923-9421-7(1994).
- [35] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21, 2222 (1980).

- [36] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1045 (1992).
- [37] Warren E. Pikett, *Computer Physics Repport* 9, 115 (1989).

# **Chapitre III**

**Hydrure à base de Magnésium ( $\text{MgH}_2$ )  
pour le stockage chimique d'hydrogène**

### Introduction

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'étude de l'hydruure de magnésium dans le stockage de l'hydrogène, l'hydruure de magnésium est un bon candidat pour le stockage de l'hydrogène.

Le magnésium a un grand intérêt pour le stockage de l'hydrogène [1, 2] en raison de :

- Sa grande capacité massique de stockage (7,67%) avec la plus grande densité énergétique (9 MJ / kg Mg) parmi tous les hydruures.
- Sa capacité volumique (108 kg/m<sup>3</sup>) qui est supérieure à celle de l'hydrogène liquide (71 kg/m<sup>3</sup>).
- Sa bonne réversibilité.
- Son abondance : C'est le 7<sup>ème</sup> élément le plus abondant sur terre notamment sous forme de carbonates ou de chlorures ( $MgCO_3$ ,  $CaMg(CO_3)_2$ ,  $KMgCl_3$ ,...).
- Son coût très faible (2,1€/Kg [3]).
- Une grande stabilité thermodynamique ( $\Delta H = -75$  KJ/mol)
- Une température de désorption très élevée (300°C) et d'une cinétique très lente [6].

Par ailleurs, les hydruures à base de Mg possèdent de très bonnes propriétés fonctionnelles, telles que la résistance à la chaleur, l'absorption des vibrations, la réversibilité et la recyclabilité. Ceci permet d'envisager son utilisation à grande échelle.

Ce qui lui permet d'être un matériau de stockage d'hydrogène beaucoup plus avantageux mais à condition d'améliorer ces propriétés cinétique et thermodynamique. Dans ce sens, beaucoup de travaux ont été réalisés, expérimentaux ou théoriques, pour prédire de nouveaux matériaux qui ont des propriétés adaptées au marché commerciale.

Le magnésium est un matériau intéressant, non seulement du point de vue du stockage de l'hydrogène mais aussi parce les couches minces de magnésium ont des propriétés très intéressantes, elles sont de couleur neutre à l'état complètement hydrogène qui les rendent très attractives pour des applications comme « fenêtre intelligentes »

La conception de nouveaux matériaux exige la connaissance fondamentale de leur structure, stabilité, et diverses propriétés structurales, électroniques et mécaniques, etc.....

La théorie et les calculs *ab-initio* jouent un rôle très important pour la conception des matériaux et pour la compréhension de leurs propriétés. Les diverses techniques de calcul des propriétés des matériaux à l'état solides, mises au point au cours de ces dernières années, sont nombreuses, et en particulier les méthodes *ab initio* qui sont devenues un outil indispensable

pour la prédiction des propriétés de ces matériaux. Leur développement a permis l'étude d'une grande gamme de matériaux. Dans le présent travail, nous nous sommes basés sur quelques codes **ab initio** pour étudier les hydrures à base de Mg (MgH<sub>2</sub>). Ces derniers forment une classe de matériaux favorable pour le stockage de l'hydrogène.

Dans ce qui suit, nous étudions par un calcul basé sur la DFT les propriétés fondamentales de MgH<sub>2</sub>.

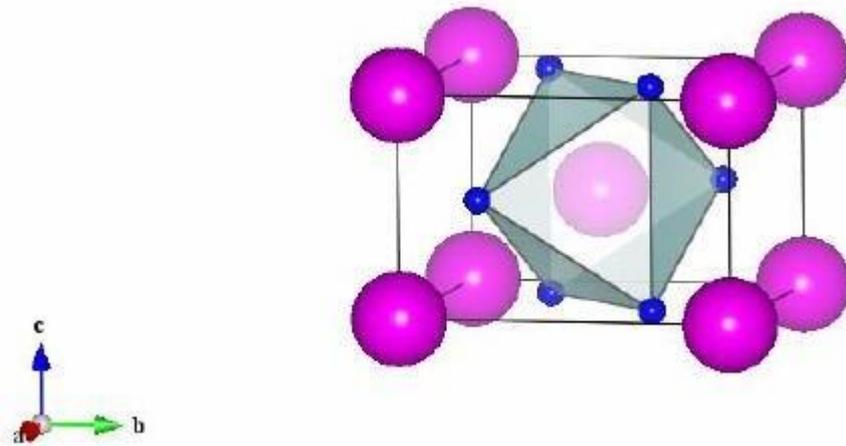
### **III-01-Le détail de calcul et la structure cristalline et relaxation de MgH<sub>2</sub>**

Les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) combinée avec la méthode du pseudopotentiel implanté dans le code ABINIT [7]. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA), paramétrés par Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) [4], ont été choisis. Pour le potentiel atomique électronique, les pseudopotentiels GGA de Fritz-Haber-Institute [8].

Une grille de points K de taille 8×8×13 a été utilisée pour échantillonner la zone de Brillouin dans la maille de MgH<sub>2</sub>, suivant la méthode de Monkhorst et Pack ; les valeurs du rayon de la sphère MT sont 1 Å et 0.6 Å pour les éléments Mg et H respectivement.

L'hydrogène MgH<sub>2</sub> cristallise dans la structure tétragonale (le groupe d'espace P4<sub>2</sub>/mnmNo136). Les atomes de Mg et H ont les positions de Wyckoff suivantes : 2a(0,0,0) et 4f(0.304, 0.304, 0) respectivement.

Les paramètres de maille utilisés dans notre calcul sont les paramètres expérimentaux a=4.501 Å et c=3.01 Å [9], nous avons besoin dans cette étude de la structure cristallographique de Mg, pour déterminer l'enthalpie de formation, les paramètres de maille de Mg (structure hexagonale compacte) [10].



**FigIII-01 : la structure cristalline de  $MgH_2$  ( atomes de Mg(couleur rose) , atomes de H (couleur bleu).**

### III-02-Les propriétés structurales

Nous avons optimisé les paramètres structuraux de  $MgH_2$ . En fixant les positions atomiques et en variant le volume de la maille élémentaire  $V$  avec un pourcentage  $\pm \Delta V \%$  autour de la valeur expérimentale, En fin nous avons calculé l'énergie totale en fonction de „ $V$ “, les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous.

Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan . Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (III-01)

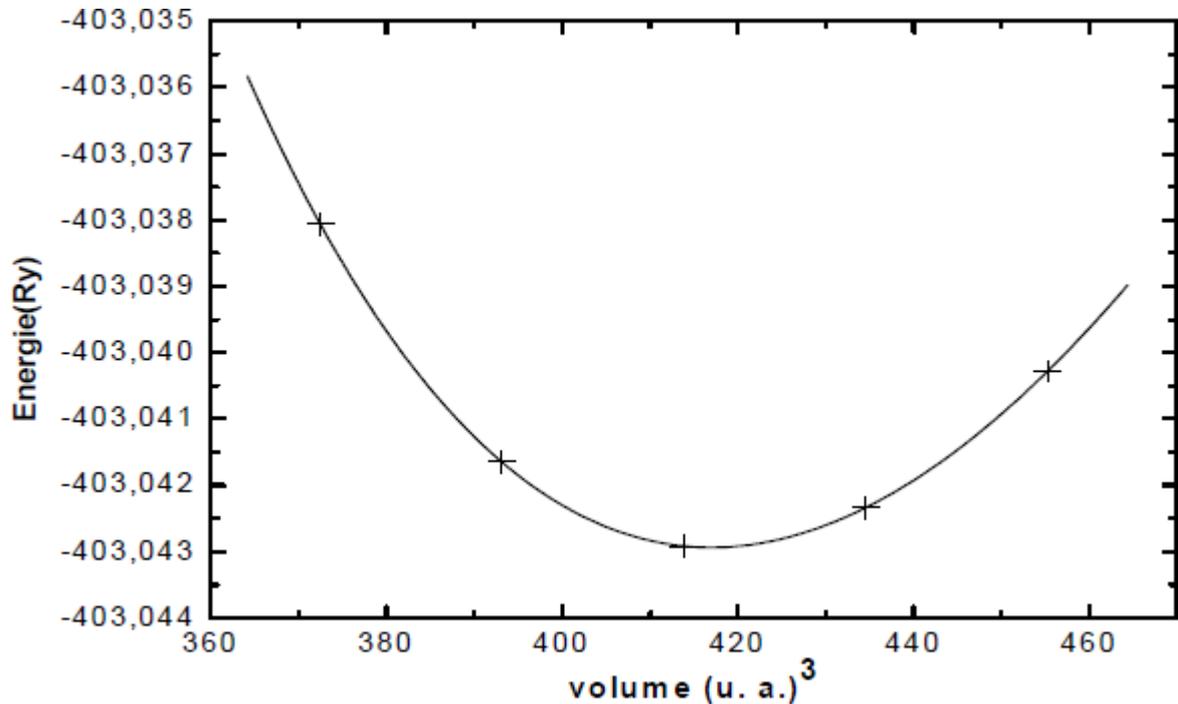
(les paramètres de mailles à l'équilibre ( $a, c$ ) , le module de compression  $B_0$  et sa dérivé )

Nous remarquons que nos résultats sont très proches des résultats expérimentaux (avec les différence de 0.4% pour les paramètres de mailles et 0.09-7.2% pour  $B_0$ ) comparés à d'autre travaux théorique [11-12-13].

$a(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	$B_0(Gpa)$	$B_0$
4.519	3.022	5.0459	3.5343
(4.501 <sup>a</sup> )	(3.01 <sup>a</sup> )	(55 <sup>b</sup> , 450 <sup>c</sup> , 51 <sup>d</sup> )	(3.45 <sup>d</sup> )

(10<sup>a</sup>) ;(11<sup>b</sup>) ; (12<sup>c</sup>) ; (13<sup>d</sup>)

**Tableau III-01: les paramètres structurales de  $MgH_2$ .**



FigIII-02- Evolution de l'énergie totale de  $MgH_2$  en fonction du volume de la maille

### III-03-Calcul de l'énergie de formation

L'énergie de formation (ou L'enthalpie de formation) est la grandeur thermodynamique, la plus importante, utilisée pour identifier et classer les matériaux de stockage de l'hydrogène, car elle permet de déterminer la chaleur de la réaction d'hydruration globale, qui permet, à son tour, de prédire la température de désorption d'un système donné. L'enthalpie de formation ( $\Delta H$ ) est donnée par (lois de Hess) :

$$\Delta H = \sum E_{total}(prod) - \sum E_{total}(réa) \quad (III-1)$$

Le calcul de cette grandeur nous permet d'évaluer la stabilité de nos systèmes en comparant leurs énergies de formation. Le système qui possède une énergie de formation plus faible sera considéré plus stable, car il exige beaucoup plus d'énergie pour se former (absorption d'hydrogène) et aussi pour casser la liaison avec l'hydrogène (désorption d'hydrogène).

**III-04- L'enthalpie de formation**

Après la relaxation des paramètres de maille et l'obtention des Energies totales des systèmes étudiés ainsi que les énergies des éléments qui interviennent dans la réaction, nous avons calculé les énergies de formation des systèmes proposés suivant l'équation de la réaction considérée pour la création du système.



Donc pour cette réaction, l'énergie de formation sera donnée par l'équation suivante :

$$\Delta H(MgH_2) = E(MgH_2) - E(Mg) - E(H_2) \quad (III-2)$$

Dans le tableau (III-01) , nous donnons les énergies totales des réactions et des produits ainsi que l'enthalpie de formation calculée , pour le MgH<sub>2</sub> et Mg, nous avons utilisé l'énergie totale obtenue à partir des structure optimisées, nous avons considéré que l'énergie totale de la molécule d'hydrogène est égale à -2.32Ry [14-16].

Les composés	Les énergies totales(Ry)	L'enthalpie de formation (kj/mol H <sub>2</sub> )
Mg	-400.2566007	
H <sub>2</sub>	-2.32	
MgH <sub>2</sub>	-403.052937	78.956

**Tableau III-2 : l'enthalpie de formation de MgH<sub>2</sub>**

L'enthalpie de formation calculée est 78.956(kj/mol H<sub>2</sub>). Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimental 76.15 (kj/mol H<sub>2</sub>) [16].

Nous pouvons conclure que les résultats du calcul sont en bon accord avec les mesures expérimentales pour ce qui concerne l'énergie de formation. Ces valeurs montrent que ce système présente une stabilité très grande ce qui nous pousse à chercher des méthodes pour le rendre moins stable et donc plus facile à desorber l'hydrogène. Pour cela nous avons essayé, dans ce travail, d'effectuer des calculs sur MgH<sub>2</sub>

**III-05-Analyse de la Structure électronique:**

L'analyse de la structure électronique sous forme des densités d'état en fonction des énergies (DOS), pour les matériaux, nous permet de prédire les types des hybridations et la nature des liaisons. Il nous permet, aussi, de suivre la distribution des électrons dans les différents niveaux d'énergie comme la position par rapport au niveau de Fermi, la largeur des bandes de valence, de conduction et la bande interdite. Tout ça dans le but de trouver une explication pour le changement de la stabilité des hydruures.

Durant ce travail, nous avons tracé les graphes de la structure électronique, obtenues à partir le calcul effectué sur notre matériau que nous avons étudiés. Pour cela, nous avons étudié les propriétés électroniques de cet hydruure, en utilisant les paramètres de maille d'équilibre calculés. Pour cette raison, les densités totale (DOS) et partielle (P-DOS), des états électroniques des systèmes, ont été calculés en utilisant, toujours, l'approximation du gradient généralisé GGA pour l'énergie d'échange et corrélation.

La Figure III.03, présent la densité totale d'états (total DOS) de  $MgH_2$  ainsi que les densités partielles des éléments qui constituent l'hydruure Mg-s, Mg-p et H-s. D'une part, il est claire qu'il ya deux parties dans la bande de valence (VB). Dans la première partie, le groupe avec l'intervalle d'énergie entre -0,062 et -0,31 eV, que nous allons appeler " VB supérieure ", composée principalement d'une forte hybridation entre les orbitales „s“ de l'hydrogène « Hs » et les orbitales 3p de Magnésium « Mg-3p ». La deuxième partie présente la bande avec les valeurs d'énergie à partir de -0.31 eV jusqu'à -0.57 eV que nous allons nommer "VB inférieure ", cette partie est le résultat d'une hybridation entre les orbitales „s“ de Mg (Mg-s) et les orbitales „s“ de l'hydrogène « H-s ». De plus, la contribution de la bande de conduction (CB) vient, entièrement, à partir des orbitales p et s de (Mg- et ceux de H provoque un déplacement de la partie "VB inferieure" vers les énergies les plus faible, ce qui augmente la largeur de VB et par conséquent, diminue la band interdite « gap » 2.745 eV, la valeur qui reste très loin de celle obtenue expérimentalement 5,16 eV [17] et 5,6 eV [18]. Mais malgré la grande différence, notre résultat reste en accord avec ceux obtenues en utilisant l'approximation GGA qui surestime les énergies d'interaction entre les états de Mg et H, ce qui génère une bande de valence (VB) très large et une band interdite très réduite. Ces erreurs de calcul,

surtout l'estimation du « gap », sont connues dans les calculs ab-initio et ils restent acceptables.

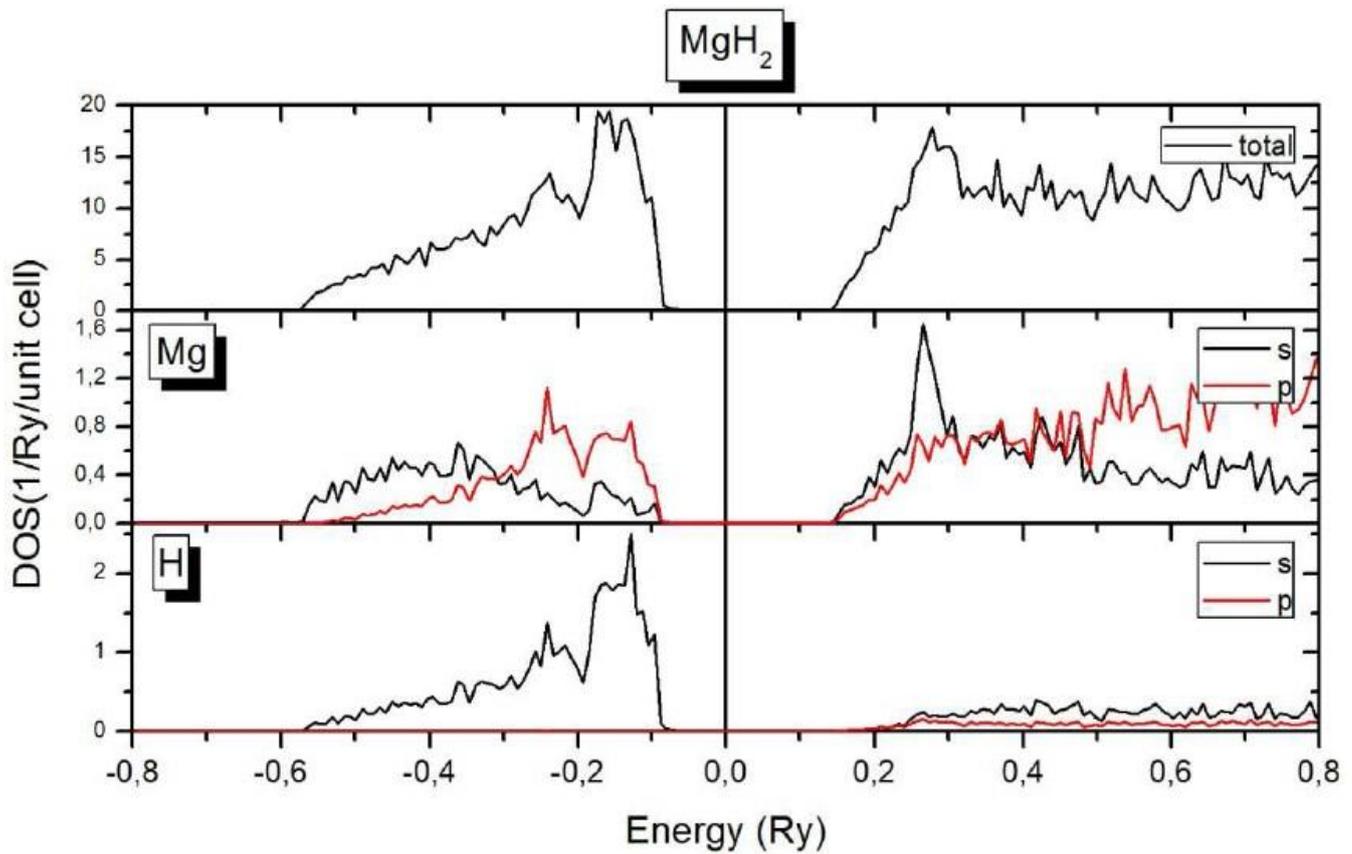


Figure III-03- les densités d'états électroniques totales et partielles. Le niveau de fermi est pris comme zero

## Conclusion

L'étude des hydruures à base de magnésium ne peut être complète sans l'examen des propriétés de l'hydruure de magnésium (MgH<sub>2</sub>). A cette fin nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et le potentiel « tous électrons » pour étudier les propriétés électroniques, structurales et thermodynamique de (MgH<sub>2</sub>).

La forte hybridation entre les états H-s, Mg-s et Mg-p conduit à une énergie de formation relativement élevée. Cet aspect peut être modifié dans les systèmes (MgH<sub>2</sub>) dopés par des métaux de transition 3d. Après une analyse de la densité électronique nous avons pu conclure que la nature de la liaison (MgH<sub>2</sub>) est un mélange de faible liaison covalente (hybridation des états de Mg et de H) et une forte liaison ionique (la dominance de H dans la bande de valence et de Mg dans la bande de conduction). Nous avons trouvé que le MgH<sub>2</sub> est non-métallique avec une énergie de gap de 2.74 eV cette valeur est en bon accord avec les études théoriques. La discussion nous a permis d'affirmer que l'insertion des métaux alcalins déstabilise le système, tout en préservant son caractère isolant, grâce aux orbitales p, qui décalent les orbitales s de Mg vers le bas et localisent les orbitales s de H au voisinage du niveau de Fermi. Ceci génère un affaiblissement de la liaison entre H et Mg.

## **Bibliographie du chapitre III**

- [1] W. Grochala, P.P. Edwards, Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen, *Chem. Rev.*, 104 1283–315. (2004)
- [2] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O Ström-Olsen, Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage, *Appl. Phys. A*, 72 157–165(2001).
- [3] <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/magnesium/> consulté le 24-09-(2013).
- [4].M.E.Kost,L,N.Padurets,A.A.Chertkov,V,I,Milkheeva,russ,j,onro,chem.25
- [5].X.Huang.G,j,Ackland,K.M.Rabe,Nat Mater3072(2003)
- [6].D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566, (1980).
- [7].M. Fuchs, M. Scheffler, “Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory”, *Comput. Phys. Commun.*, vol. 119, pp. 67-98, (1999).
- [8].Yong Shen Chua, Qijun Pei, Xiaohua Ju, Wei Zhou, Terrence J. Udovic, Guotao Wu, Zhitao Xiong, Ping Chen, Hui Wu: Alkali Metal Hydride Modification on Hydrazine Borane for Improved Dehydrogenation, *J. Phys. Chem. C* 118, 11244–11251, (2014)
- [9].Q. Zeng, K. Su, L. Zhang, Y. Xu, L. Cheng, X. Yan, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 35 (2006), p. (1385).
- [10].P. Vajeeston, P. Ravindran, B. C. Hauback, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, S. Furuseth, and M. Hanfland, *Phys. Rev. B* , 73 p. 224102. (2006),
- [11].M.Borte,B, Bertheville, G, Bottger and K,Yvon,journal of Alloys and Compounds,287L4-L6(1999)
- [12].B.Pfrommer, C,Elasaisser and M.Fahnle ;Phy,Rev,B50(1994)509
- [13].P , Vajeeston ,P,Ravindran ,A,Kjekshus,H ,Fjellvag,Phy,Rev,Lett,89(2002)175506
- [14].H.Nakamura, D,Nguyen-Manh,DG,Pettifor,j Alloyscompounds,281(1998)81
- [15].C.X.Shang,M,Bououdia,Y ,song and Z,X, Guo ,International of Hydrogen Energiy,2980- (2004)
- [16].M, Yamaguchi, E,Akiba,In cahn RW Hassen,PKkramer Ej(editors) Materials science and technology, vol 3B,New york, VCHp333,(1994)

[17]. Yu R, Lam P.K., Phys Rev B, 37, p. 8730. (1988)

[18]. Westerwaal, R.; Broedersz, C.; Gremaud, R.; Slaman, M.; Borgschulte, A.; Lohstroh, W.; Tschersich, K.; Fleischhauer, H.; Dam, B.; Griessen, R., Thin Solid Films, 516, p. 4351. (2008)

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Le but de ce travail était de présenter une étude théorique basée sur la théorie de la densité fonctionnelle de différentes classes d'hydrures pour une application possible dans le domaine du stockage de l'hydrogène.

Il existe deux principaux facteurs de développement de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie, la dépendance au pétrole et à l'environnement. Le pétrole est un combustible fossile, de sorte que les réserves sont limitées. En outre, ces réserves sont concentrées sur une petite partie de la surface de la planète, ce qui augmente les tensions géopolitiques. Du côté de l'environnement, l'hydrogène se présente comme un candidat intéressant, car sa combustion ne génère que de l'eau.

Dans le premier chapitre, nous avons vu qu'il existe différentes façons de produire de l'hydrogène, dont certaines proviennent des énergies renouvelables. Ainsi, l'hydrogène peut devenir une source d'énergie propre depuis sa création jusqu'à sa combustion.

Pour passer à une «économie de l'hydrogène», de nombreux problèmes doivent être résolus, notamment le problème du stockage. Différents modes de stockage sont développés en utilisant des méthodes gazeuses, liquides (froides) et solides pour une utilisation simple ou hybride.

Alors que la voie liquide a des problèmes avec la technologie cryogénique (le réchauffement inévitable du réservoir qui conduit à l'évaporation de l'hydrogène), la voie de gaz est techniquement la plus avancée. Ce mode de stockage permet de commencer l'utilisation globale de l'hydrogène. Cependant, la faible densité de stockage dans 350 bars (actuellement utilisées) pousse la recherche vers des pressions plus élevées (700 bars). Des problèmes de sécurité surviennent en cas de fuite. Pour éviter les fuites, une idée est d'insérer une couche de composé entre les métaux capables d'absorber l'hydrogène des fuites.

Le stockage de l'hydrogène sous une forme solide, c'est aussi une piste de recherche prometteuse. Les méthodes de stockage de l'hydrogène sous forme solide sont des techniques mettant en jeu des mécanismes d'absorption ou d'adsorption de l'hydrogène par un matériau.

Les travaux s'orientent désormais vers la recherche de nouveaux hydrures métalliques dont la plus faible stabilité thermodynamique permettrait de résorber l'hydrogène au voisinage de la température ambiante, en vue d'applications mobiles.

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été de présenter une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'hydruure de notre travail pour une éventuelle application dans le domaine de stockage de l'hydrogène.

Nous avons commencé notre étude avec la DFT, nous avons étudiés les propriétés électronique, structurales et thermodynamique à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées combinées au potentiel « tous électrons ». Le paramètre de maille à l'équilibre  $a_0$  le module de compression  $B_0$  calculés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature.

Après une analyse de la densité électronique nous avons pu conclure que la nature de la liaison  $MgH_2$  est un mélange de faible liaison covalente et une forte liaison ionique, nous avons trouvé que le  $MgH_2$  est non métallique avec une énergie de gap 2.74 eV.

Cette valeur de gap est restée en bon accord, l'écart entre les valeurs expérimentales et les résultats théoriques doit être attribué à la méthode de calcul.