



Influence de quelques métaux de transition sur la stabilité structurale et la structure électronique de MgH_2

S. DJELLAB*, Y. BOUHADDA

Unité de recherche appliquée en Energies renouvelables, URAER,
centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER, 47133, Ghardaïa, Algeria

* djellab_sihem@yahoo.fr, djellab_sihem@uraer.dz

bouhadada@yahoo.com

Résumé : Dû aux avantages de l'hydrure de magnésium, il est considéré comme l'un des candidats les plus importants dans le domaine de stockage de l'hydrogène. Mais il est caractérisé par une forte stabilité structurale et une cinétique lente d'absorption/désorption de l'hydrogène. L'enthalpie de formation de α - MgH_2 et β - MgH_2 sont -72.05 et -62.92 KJ/mol H_2 respectivement, ce qui signifie que la phase α - MgH_2 est plus stable que la phase β - MgH_2 . Nous étudions dans ce travail, l'effet de l'introduction de l'atome de métal de transition dans des sites substitutionnel de la maille de l'hydrure de magnésium pour provoquer la déstabilisation de la structure de l'hydrure. Cette déstabilisation augmente avec l'augmentation du nombre atomique de l'élément de métal de transition et la concentration de métal de transition dans la structure α - MgH_2 .

Mots clés - Stockage de l'hydrogène, MgH_2 , Métaux de transition, enthalpie de formation.

I. INTRODUCTION

L'hydrure de magnésium constitue un remarquable candidat pour le stockage réversible de l'hydrogène sous forme atomique. En effet, grâce à son grande capacité de stockage réversible (7.6%), son abondance, biocompatibilité et son prix de revient moins élevé comparativement aux autres hydrures métalliques. Les principaux inconvénients de cet hydrure sont la température de dissociation élevée et la lenteur de la cinétique d'absorption [1,2]

À la pression ambiante α - MgH_2 a une structure de type rutile- TiO_2 , mais à 0,39 GPa elle subit une transformation de phase à γ - MgH_2 (structure orthorhombique de type α - PbO_2 $PbCn$), cette phase est métastable [1]. Ensuite à 3.8GPa une deuxième transition de phase se produite, de γ - MgH_2 à la phase β - MgH_2 . La phase β - MgH_2 a une structure cubique modifiée CaF_2 (Pa-3 N=° 205) [1].

II. MÉTHODE DE CALCUL

Dans cette étude, nous avons utilisé le code de calcul ABINIT [3]. Ce code est basé sur des pseudopotentiels et les ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [4]. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée dans l'approximation GGA de Perdew Burke Ernzerhof (PBE) [5] et des pseudopotentiels GGA de Fritze Harber Institut [6] sont utilisés pour représenter les noyaux atomiques. La convergence des calculs effectués avec une énergie de coupure Ecut-off de 60 Hartree et un maillage de K-point de $4 \times 4 \times 4$.

L'auto-cohérence a été réalisée avec une tolérance de l'énergie totale de 0,02 meV.

Les paramètres de la maille et la forme de la cellule ainsi que les positions atomiques des structures $1 \times 1 \times 1$ et $1 \times 1 \times 5$ ont été relaxés. Les relaxations de la géométrie de la cellule et des positions atomiques ont été effectuées en utilisant un algorithme de gradient conjugué jusqu'à ce que les forces Hellman-Feynman sur tous les atomes étaient inférieures à 0,5 meV / Å.

III. RÉSULTAT ET DISCUSSION

L'hydrure de magnésium α - MgH_2 (figure 1.a), aux conditions ambiantes, cristallise sous forme d'une structure tétragonal de type rutile avec un groupe d'espace $P4_2/mnm$ (n°136). La maille primitive contient 2 atomes Mg, un atome à l'origine (0,0,0) et l'autre aux centre de la maille à $(1/2, 1/2, 1/2)$ et quatre atomes d'hydrogène à les position $(\pm x, \pm x, 0)$ et $(1/2 \pm x, 1/2 \pm x, 1/2)$. La valeur exacte de x utilisée dans nos calculs, est de 0.304 [7]. Cependant, à haute pression β - MgH_2 (figure 1.b) a une structure cubique modifier de groupe d'espace Pa-3 (n° 205) avec un atome Mg à l'origine (0, 0, 0) et un atome H à la position (0.3417, 0.3417, 0.3417) [1].



Les valeurs de paramètres de maille calculées après la relaxation des structures sont regroupées dans le tableau 1. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur de celle trouver dans la littérature.

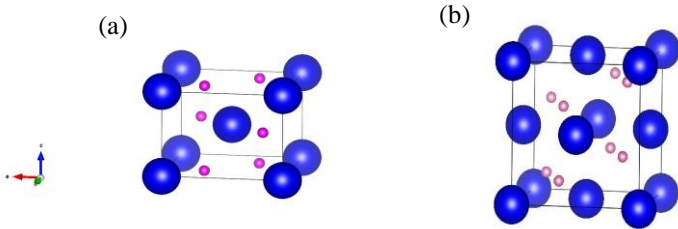
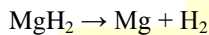


Fig. 1 Structure cristalline de la phase (a) α -MgH₂, (b) β -MgH₂

Pour étudier l'influence de métaux de transition sur la stabilité de l'hydrure de magnésium, des super-cellules 1x1x5 et 2x2x2 de MgH₂ ont été utilisées. Pour la super-cellule 1x1x5, deux atomes Mg au milieu de la super-cellule sont remplacés par des atomes de métal de transition (MT= Y, Zr, Nb) qui correspond à une concentration de 20 at %. Dans le cas de la maille primitive MgH₂ et la super-cellule 2x2x2, un atome au milieu est remplacé qui donne lieu à des concentrations de 50 et 6.25% respectivement. La désorption de l'hydrogène à partir de MgH₂ se produit en une seule étape:



L'enthalpie de formation est calculée suivant la relation :

$$\Delta H_{\text{MgH}_2} = E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2) - [E_{\text{tot}}(\text{Mg}) + E_{\text{tot}}(\text{H}_2)]$$

L'enthalpie de formation de α -MgH₂ calculé est -72.05 KJ/mol H₂, cette valeur est proche de la valeur théorique de Y. Son *et al* (71.1 KJ/mol H₂) [9] et la valeur expérimentale (-76.15 KJ/mol H₂) [11]. La valeur de l'enthalpie de formation de la structure β -MgH₂ est -62.92 KJ/mol H₂, elle est plus grande que celle calculer par M.G. Shelyapina *et al* (-54.4 KJ/mol H₂) [10]. Remarquant que l'enthalpie de formation de α -MgH₂ est plus grande que l'enthalpie de formation de β -MgH₂, ce qui signifie que la phase α -MgH₂ est plus stable que la phase β -MgH₂

L'enthalpie de formation $\Delta H'$ de MgH₂: MT (MT= Y, Zr, Nb) est définie comme étant la différence de l'énergie totale du système et le total des énergies totales de métaux purs et de la molécule d'hydrogène. $\Delta H'$ du système sera

TABLEAU 1. Les paramètres de maille des différents systèmes α -MgH₂, β -MgH₂ et α -MgH₂:MT (MT= Y, Zr, Nb).

Alliage	a (Å°)	c (Å°)	V (Å ³)
α -MgH ₂	4.496	3.006	60.763

β -MgH ₂	4.501 [8] 4.798 4.6655 [1]	3.010 [8] /	110.453
MgYH ₄	4.797	3.208	73.820
MgZrH ₄	4.581	3.064	64.300
MgNbH ₄	4.442	2.971	58.622
Mg ₈ Y ₂ H ₂₀	4.554	3.1548	65.427
Mg ₈ Zr ₂ H ₂₀	4.438	3.1286	61.620
Mg ₈ Nb ₂ H ₂₀	4.458	3.0418	60.452
Mg ₁₆ H ₃₂	4.501	3.002	60.818

calculée en fonction de la concentration de métal de transition (MT) dans la super-cellule.

pour la super-cellule 1x1x5 :

$$\Delta H' = 1/10[E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2 : \text{MT}) - [8 E_{\text{tot}}(\text{Mg}) + 2 E_{\text{tot}}(\text{MT}) + 10 E_{\text{tot}}(\text{H}_2)]]$$

pour la super-cellule 2x2x2 :

$$\Delta H' = 1/16[E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2 : \text{MT}) - [15 E_{\text{tot}}(\text{Mg}) + E_{\text{tot}}(\text{MT}) + 16 E_{\text{tot}}(\text{H}_2)]]$$

Les enthalpies de formation sont calculées selon les équations suivantes:

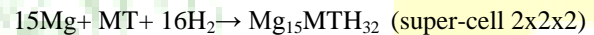


TABLEAU 2. Enthalpie de formation calculée pour les différents systèmes étudiés.

Alliage	ΔH (KJ/mol H ₂)	Alliage	ΔH (KJ/mol H ₂)
α -MgH ₂	-72.05 -76.15±9.2 [11]	Mg ₈ Zr ₂ H ₂₀	-52.67
β -MgH ₂	-62.92 -54.4 [10]	Mg ₈ Nb ₂ H ₂₀	-46.84 -40.44 [2]
MgYH ₄	-151.99		
MgZrH ₄	-115.85	Mg ₁₅ YH ₃₂	-69.56
MgNbH ₄	-58.57	Mg ₁₅ ZrH ₃₂	-62.76
Mg ₈ Y ₂ H ₂₀	-71.51	Mg ₁₅ NbH ₃₂	-62.20

Les valeurs calculées de l'enthalpie de formation de MgH₂: MT (MT : Y, Zr, Nb) sont regroupés dans le tableau 2. Il est clair que l'introduction de l'atome de métal de transition dans des sites substitutionnel de la maille de l'hydrure de magnésium provoque la déstabilisation de la structure de l'hydrure. Cette déstabilisation augmente avec l'augmentation du nombre atomique de l'élément de métal de transition et la

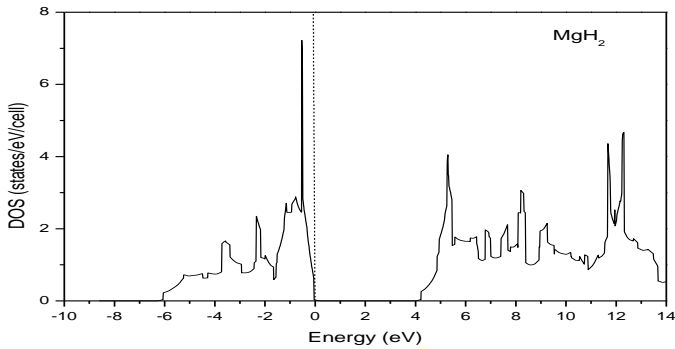


Fig. 2 DOS de MgH_2 pur (la ligne en pointillés est le niveau de Fermi).

calcul, par ce que, dans ce cas on a relaxés que la structure de la super-cellule $2 \times 2 \times 2$ de α - MgH_2 pur et non pas dopé. La structure électronique de MgH_2 pur (fig. 2) montre un comportement d'un isolant avec un gap énergétique de 4.22 eV. Cette valeur est en accord avec le résultat théorique de Ravindran et al (4.2eV) [12] et proche de la valeur calculée par Bouhadda et al (3.60eV) [13]. L'écart entre les résultats expérimentaux 5,16 eV [14], ou 5,6 eV [15] et les résultats théoriques devrais être due à la méthode de calcul.

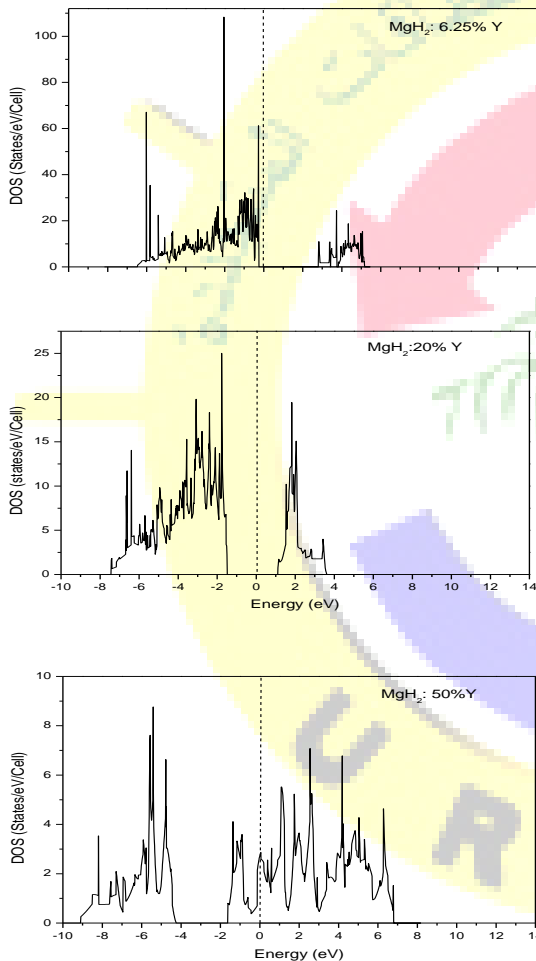


Fig. 3.a TDOS de MgH_2 : Y à différentes concentrations.

concentration de métal de transition dans la structure. Les valeurs un peu grande de l'enthalpie de formation dans le cas de la concentration 6.25 % est peut être due à la procédure de

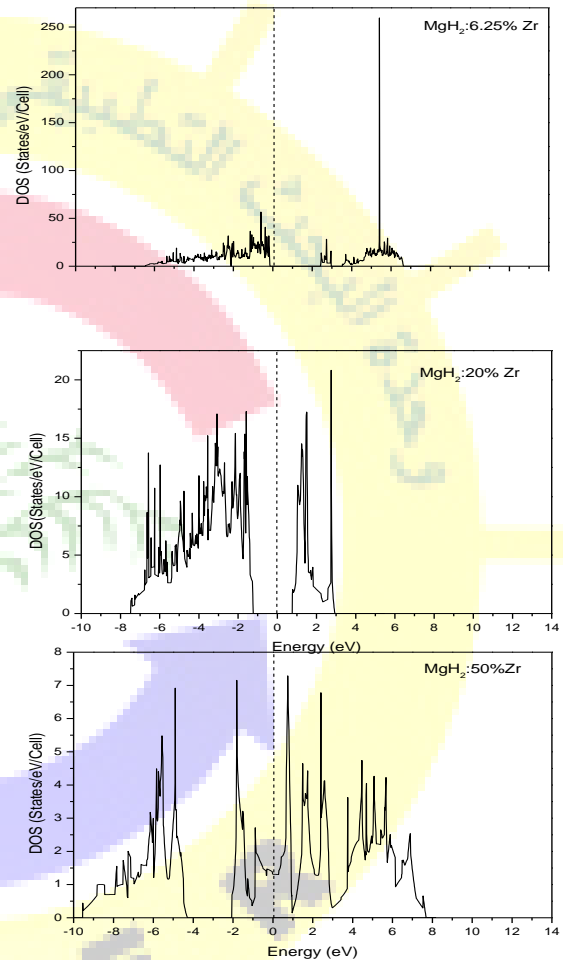


Fig. 3.b TDOS de MgH_2 : Zr à différentes concentrations.

La bande interdite de MgH_2 pur est relativement large cela conduit à une énergie de formation relativement élevée [16]. Une des méthodes efficace pour améliorer les performances des matériaux de stockage de l'hydrogène à base de magnésium est le broyage mécanique de magnésium avec l'élément de métal de transition. La structure électronique, le gap énergétique et la stabilité structurale de nouveau alliage sont modifiés (fig.3a, 3b, 3c).



La présence de métal de transition dans le composé MgH_2 , avec une forte concentration (50 %), conduit à une nature métallique de l'alliage. La nature isolante du MgH_2 est préservée qu'à faible concentration avec la présence des pics relative à l'orbitale d de métal de transition.

concentration de 50, 20 et 6.25 % est calculé. L'effet de catalyseur sur la déstabilisation du MgH_2 augmente avec l'augmentation du nombre atomique des éléments Y, Zr et Nb.

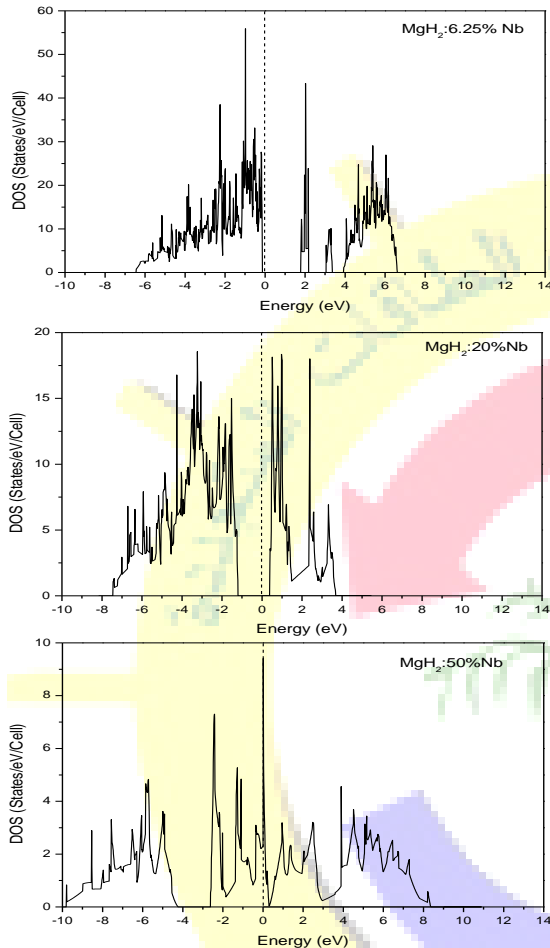


Fig. 3.c TDOS de MgH_2 : Nb à différentes concentrations.

REFERENCES

- [1] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 175506
- [2] C X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z X. Guo, Int J Hydrogen Energy, 29 (2004) 73
- [3] Gonze X, Beuken JM, Caracas R, Deatraux F, Fuchs M, Rignanese GM, et al. First principles computation of material properties: the ABINIT software project. Comput Mater Sci 25(2002)478
- [4] Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys RevA 140(1965)1133
- [5] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. Phys Rev Lett 77(1996)38659.
- [6] Fuchs M, Scheffler M. Comput. Phys. Commun. 119(1999)67
- [7] M. Pozzo and D. Alfè, Phys. Rev. B 77 (2008)104103
- [8] Bortz M, Bertheville B, Byottger G, Yvon K. J Alloys Compounds 287(1999)L4
- [9] Son Y, Son ZX, Yang R. Phys. Rev. B, 69 (2004) 094205.
- [10] Shelyapina M.G, Fruchart D, Wolfers P, Int. J. Hydrogen Energy, 35(2010)2025.
- [11] Yamaguchi M, Akiba E. In: Cahn RW, Hassen P, Kramer EJ (editors). Materials science and technology, New York: VCH, 3B(1994) 333.
- [12] P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, Phys. Rev. Lett 89 (2002) 106403.
- [13] Y. Bouhadda, A. Rabehi, S. Bezzari-Tahar-Chaouche, Revue des Energies Renouvelables 10(2007)545
- [14] Yu R, Lam PK, Phys Rev B;37; 15 (1988)8730.
- [15] Westerwaal RJ, Broedersz CP, Gremaud R, Slaman M, Borgschulte A, Lohstroh W, et al. Thin Solid Films 516 (2008)4351.
- [16] X. Q. Zeng, L. F. Cheng, J. X. Zou, W. J. Ding, H. Y. Tian, C. Buckley. J APPL PHYS 111 (2012)093720.

IV. CONCLUSIONS

Une étude de premier principe basé sur la théorie DFT de la structure α - MgH_2 —métal de transition a été effectuée. La méthode utilisée dans ce travail est PP-PW implantée dans le code de calcul ABINIT. La présence de l'atome du métal de transition engendre une expansion de volume de la cellule, le volume de la super-cellule augmente avec l'augmentation du rayon atomique de l'atome de l'élément 4d dans l'ordre suivant Nb, Zr, Mg, Y. L'enthalpie de formation de MgH_2 avant et après l'ajout des éléments 4d, avec une