



Stockage de l'hydrogène dans les hydrides de la famille des phases zintl

KHODJA Khadidja,
Attachée de Recherche

Division Application des Energies Renouvelables dans
les Milieux Arides et Semi Arides - URAER
E-mail : khodja_kh@uraer.dz

Introduction

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

Le Département de l'Energie américain (DOE) a déterminé que la densité d'hydrogène stocké devrait ultimement atteindre 81 kg/m^3 afin qu'une voiture à pile à combustible ait une autonomie comparable à celle d'une voiture à essence, et pour des raisons de volume que peut occuper un système énergétique alimentant un moteur à hydrogène, on peut facilement imaginer le défi technologique que représente le stockage de l'hydrogène pour des applications mobiles.

Malheureusement, les différentes technologies qui existent aujourd'hui ne permettent pas de satisfaire les normes du DOE. Cependant, certaines de ces technologies présentent des potentialités d'applications intéressantes dans d'autres domaines d'utilisation.

Dans notre travail, nous nous focalisons sur le stockage de l'hydrogène dans les matériaux solides (1). La figure 1 présente la méthode schématique du stockage de l'hydrogène. C'est un processus réactionnel, qui fait intervenir la dissociation des molécules d'hydrogène, puis la diffusion des atomes de ce dernier dans le métal pour former l'hydruure métallique.

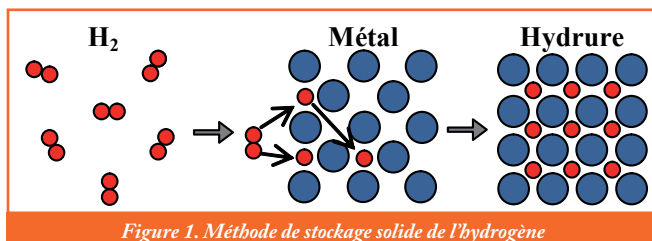


Figure 1. Méthode de stockage solide de l'hydrogène

Mais en particulier nous nous sommes intéressés aux composés d'hydruure métallique appartenant à la famille des phases zintl. Ces composés sont produits par réactions entre les métaux alcalins (groupe 1), les métaux alcalino-terreux (groupe 2) et les métaux de transition ou métalloïdes (groupe 13, 14, 15 et 16). Leur nom vient du chimiste allemand « Eduard Zintl » qui les a étudiés dans les années 30.

Dans le domaine des hydrides de phase zintl, plusieurs composés ont été étudiés pour l'optimisation du stockage d'hydrogène. Ils sont synthétisés à partir d'éléments purs ($\text{Sr} + 2\text{Al} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SrAl}_2\text{H}_2$) ou à partir d'un composé prédécesseur comme le SrAl_2 ($\text{SrAl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SrAl}_2\text{H}_2$) (2,3). Ils sont aussi étudiés par simulation (4-6) en utilisant différents codes de calculs comme le Wien2k, le VASP ou encore le QUANTUM ESPRESSO basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (7).

Nous nous sommes intéressés à l'étude du SrAl_2 le prédécesseur du SrAl_2H_2 et sont tous deux des composés zintl. Nous avons pu calculer son enthalpie de formation et étudier ses propriétés électroniques en analysant les densités d'état total et partiel.

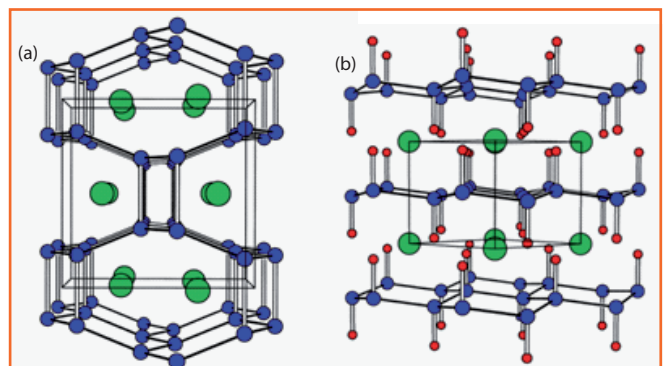


Figure 2. Structures Cristallines du SrAl_2 (a) et du SrAl_2H_2 (b), vert, bleutrougesont respectivement les atomes du Sr, Al, et H (3).

SrAl_2 cristallise sous la forme orthorhombique dans le groupe d'espace $\text{Imma } 74$. Il consiste en un hexagonal compact avec des atomes de Al en liaison covalente. Ils sont liés à trois atomes voisins dans le réseau et quatre autres au-dessous. L'atome Sr est localisé juste au milieu et légèrement décalé du centre de la structure hexagonale (voir figure 2.a). La figure 2.b représente la structure du SrAl_2H_2 après hydrogénation de son prédécesseur, le SrAl_2 .

Enthalpie de formation

Dans le tableau suivant nous avons reporté les résultats du calcul de l'enthalpie de formation du SrAl_2 qui représente l'énergie nécessaire pour la formation du composé, pour cela nous avons utilisé la réaction suivante : $\text{Sr} + 2\text{Al} \rightarrow \text{SrAl}_2$



Nous avons effectué la soustraction des énergies totales des éléments purs Sr et Al de l'énergie totale du composé SrAl_2 .

Tableau 1. Enthalpie de formation du SrAl_2

Éléments	Energie totale (eV)	Enthalpie de Formation (kJ/mol)
Sr	-576.4821	-
Al	-64.0722	-
SrAl_2	-712.3666	746.8059

Structure électronique

Dans cette étude, les paramètres de maille ont été pris du travail expérimental de Gingl et al. (3). Tous les calculs ont été effectués en utilisant le code ABINIT basé sur la méthode du pseudo potentiel et sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

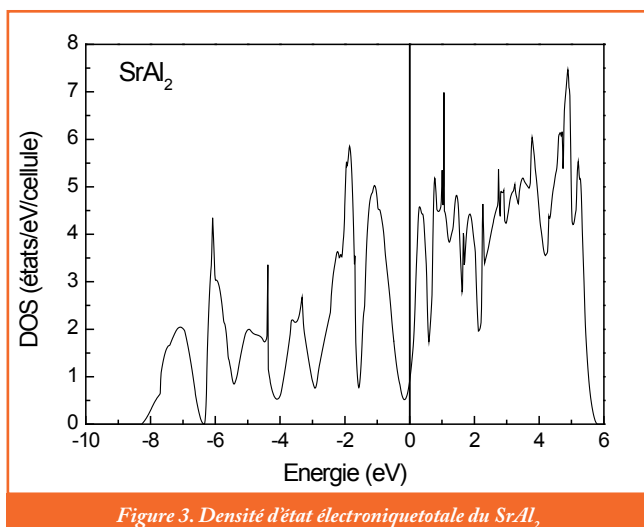


Figure 3. Densité d'état électronique totale du SrAl_2

Les densités d'état totale et partielle du SrAl_2 sont reportées dans les figures 3 et 4 respectivement. La structure électronique du composé est métallique sans gap d'énergie. Ceci est montré en figure 3. La valeur de la densité totale d'état (DOS) n'atteint pas le zéro au niveau de Fermi qui est égal à -0.3183 eV, mais une valeur de 0.881 (états/eV/cellule).

En ce qui concerne la densité d'états électroniques partielle qui est reporté en figure 4. Elle représente le nombre partiel d'états électroniques d'énergie. Autrement dit mettre en évidence la contribution de chaque atome (Sr, Al) à travers les états électroniques s, p pour avoir une idée sur les liaisons chimiques. La connaissance de ces liaisons nous permet de choisir exactement le type des catalyseurs afin d'améliorer les propriétés des matériaux du stockage de l'hydrogène ainsi que les réactions d'hydrogénation.

Conclusion et perspectives

Dans cette étude nous avons calculé la structure électronique et l'enthalpie de formation du composé intermétallique SrAl_2 en utilisant le code ABINIT et à partir de l'approximation de la densité locale. Nous avons remarqué à partir de la densité d'état totale que le composé SrAl_2 ne possède pas de gap ce

qui veut dire que c'est un métal et que la bande de valence est dominée par les atomes de l'aluminium.

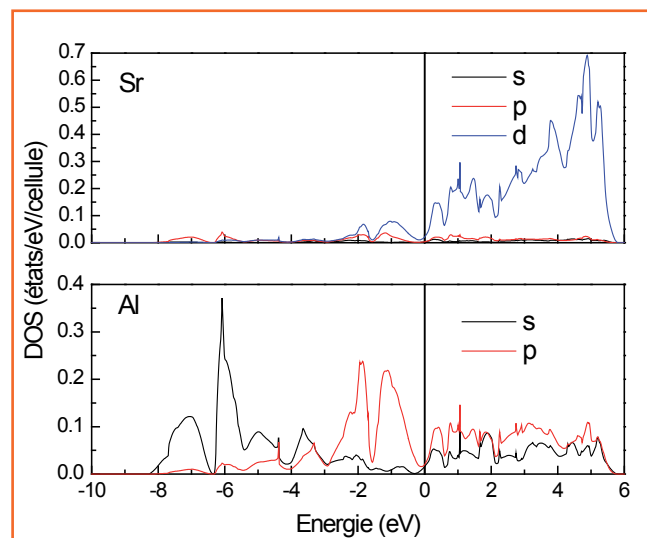


Figure 4. Densité électronique d'état partielle du SrAl_2

Nous allons par la suite étudier les propriétés électroniques et structurales du SrAl_2H_2 qui est un composé synthétisé par hydrogénation du SrAl_2 pour l'optimisation du stockage d'hydrogène.

Références

- (1) Y. Bouhaddaa, N. Kheloufi, A. Bentabet, Y. Boudoumac, N. Fenineched, K. Benyalloula, "Thermodynamic functions from lattice dynamic of KMgH_3 for hydrogen storage Applications", J. Alloys. Compd, Vol. 509, pp. 8994- 8998, 2011.
- (2) T. Björling, « Synthesis and characterisation of Zintl hydrides », thèse de Doctorat de l'Université de Stockholm, 2008.
- (3) F. Gingl, T. Vogt, E. Akiba, «Trigonal SrAl_2H_2 : the first Zintl phase hydride», J. Alloys. Compd, Vol. 306, pp. 127-132, 2000.
- (4) E. Orgaz and A. Aburto, «Bonding Properties of the New Zintl-Phase Hydrides», Int. J. Quantum. Chem, Vol. 101, pp. 783-792, 2005.
- (5) M. H. Lee, O. F. Sankey, T. Björling, D. Moser, D. Noreus, S. F. Parker, and U. Halussemann, «Vibrational Properties of Polyanionic Hydrides SrAl_2H_2 and SrAlSiH : New Insights into Al-H Bonding Interactions», Inorg. Chem, Vol. 46, pp. 6987-6991, 2007.
- (6) A. Subedi and D. J. Singh, «Bonding in Zintl phase hydrides: Density functional calculations for SrAlSiH , SrAl_2H_2 , SrGa_2H_2 and BaGa_2H_2 », Phys. Rev. B, Vol.78, pp. 1-7 (045106), 2008.
- (7) W. Kohn, L.J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects», Phys. Rev, Vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.