

# THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

*Structure de Recherche* : Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCSaI)

*Discipline* : Sciences Physique

*Spécialité* : Matière Condensée et Modélisation des Systèmes

*Présentée et soutenue le* : 02/03/2019

*Par* :

**Mustapha ABDELLAOUI**

*Le titre de la thèse*

***Simulation numérique des propriétés structurales et thermodynamiques d'hydrure ( $MgH_2$ ) et intermétalliques hydrures à base de Magnésium pour le stockage d'hydrogène***

## JURY

Abdallah ELKENZ	PES, Université Mohammed V-Rabat, faculté des Sciences	Président
Abdelilah BENYOUSSEF	PES, Académie Hassan II des sciences et techniques Rabat	Examinateur
Mohammed LOULIDI	PES, Université Mohammed V-Rabat, faculté des Sciences	Examinateur
Bouchaib HARTITI	PES, Université Hassan II Casablanca, FST Mohammedia	Examinateur
Rachid BENCHRIFA	PES, Université Mohammed V-Rabat, faculté des Sciences	Examinateur
Brahim DAOUCHI	PES, Université Ibn Tofail Kénitra, faculté des sciences	Examinateur
Lahoucine BAHMAD	PES, Université Mohammed V-Rabat, faculté des Sciences	Examinateur

Année Universitaire : 2018/2019

# Remerciement

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (Ex LMPHE) de l'université Mohammed V, faculté des sciences de Rabat sous la direction professeur Abdallah El KENZ et sous le co-encadrement Professeur Abdelilah BENYOUSSEF.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Mr. Abdallah El KENZ ; professeur au Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires à la Faculté des Sciences de l'université Mohammed V de Rabat ; pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction scientifique de mes travaux, et qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse de doctorat. Je le remercie vivement pour ses conseils, sa disponibilité et surtout ses qualités personnelles d'humanité, qui ont favorisé les conditions et la qualité du travail.

Je vais particulièrement adresse mes grands remerciements à mon co-encadrant de cette thèse Professeur Abdelilah BENYOUSSEF pour sa disponibilité et ses conseils scientifiques. Je le remercie infiniment pour sa présence quotidienne à mes côtés, et le grand intérêt qu'il a accordé à mes productions. Je le respecte vivement pour son orientation et encouragement pendant mon parcours scientifique. Mr Abdelilah BENYOUSSEF ; Professeur, directeur du Centre Matériaux-Nanomatériaux à la Fondation MAScIR et membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques à Rabat, est un bon exemple de professeur de recherche scientifique qui n'hésite jamais à apporter son aide à n'importe quel étudiant. Je veux le remercier vivement pour sa direction de mes travaux de recherche et qui m'a fait l'honneur d'être examinateur parmi les jury de ma thèse de doctorat.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au professeur Mohammed LOULIDI, professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur et membre de Jury. Je voudrais remercier pour la deuxième fois Mr Mohammed LOULIDI pour avoir sacrifier une partie de son temps pour s'intéresser à mon parcours scientifique et pour ses conseils et ses idées qui m'ont permis de progresser dans mes recherches.

Mes sincères remerciements s'adressent également à Mr. Bouchaib HARTITI ; professeur au Laboratoire de Modélisation, Analyse Numérique, Calcul Scientifique Physique de Matériaux, Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, université Hassan II Casablanca, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et qui m'a fait l'honneur de juger cette thèse de doctorat. Je le remercie pour la qualité des remarques et des orientations données dans le but de l'amélioration et la valorisation de ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr. Rachid BENCHRIFA professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, pour avoir accepté d'être examinateur de cette thèse. Je suis sensible à l'honneur qu'il ma fait en acceptant de participer à ce jury de thèse malgré ses nombreuses occupations.

Plus précisément, j'adresse mes vifs remerciements à Mr. Brahim DAOUCHI professeur d'enseignement supérieur au Laboratoire de physique de la matière condensée, Univer-

sité Ibn Tofail, Faculté des sciences, Kénitra, d'avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineur.

Je remercie aussi Mr. Lahoucine BAHMAD, professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que examinateur.

Ma gratitude va également à Mr. Hamid EZ-ZAHRAOUY, Professeur et directeur du Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires à l'Université Mohammed V, Rabat, Faculté des Sciences, qui m'a encouragé, soutenu et conforté tout au long de mon parcours doctoral.

Je tiens à remercier en particulier Mr. El-Kébir HLIL ; professeur à l'Université Joseph-Fourier et chercheur à l'Institut Néel à Grenoble en France, pour son aide durant mes premiers pas de réalisation de mon travail de recherche. Je le remercie également pour les échanges scientifiques fructueux par rapport au domaine de stockage d'énergie que nous avons mené, et pour sa collaboration au niveau de la modélisation des systèmes par des calculs de la théorie de la densité fonctionnelle DFT.

Je remercie aussi Dr. Badr Eddine KARTAH Professeur à l'Université Mohammed V, RABAT, Faculté des Sciences et président de l'association des jeunes chercheurs dont je suis membre de bureau décisionnel.

J'exprime ma gratitude à Mr. Omar MOUNKACHI ; Professeur à l'Université Mohammed V, RABAT, Faculté des Sciences et ancien chef de projets au sein du Centre des Matériaux-Nanomatériaux de la Fondation MAScIR, pour sa collaboration riche.

A ce stade, je tiens à exprimer mon estime et mon profond respect à Monsieur Hicham LABRIM, pour tout l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail doctoral.

Je voudrais également offrir mes remerciements spéciaux à tous les professeurs Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires pour leur valeur, suggestions et discussions.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le secrétaire général du conseil supérieur des oulémas Docteur Mohamed YESSEF ; membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques à Rabat. Je le remercie chaleureusement pour ses qualités humaines, ses encouragements illimités, ses conseils, sa gentillesse, son aide pour tous les travaux administratifs.

Une attention particulière prêtée à Mr. Marwn Lakhal ; doctorant au Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires, pour sa collaboration efficace.

Je remercie tout particulièrement Dr Said BENLAKHDAR ; chercheur au sein du Laboratoire de Recherche en Informatique et Télécommunications ; pour son aide, ses conseils scientifiques, son collaboration et sa motivation.

Et mes remerciements vont, aussi, à mes collègues de travail du conseil supérieur des oulémas, Dr. Abdelhadi CHKOUH, Dr Ibrahim ALOUAH, Dr Younes BOUALAM.

En fin, Je remercie tous mes amis plus spécialement, M.BHIHI, H.BENZIDI, M.GARARA, A.ESABERI, Z.KARREMI, M.EL KHATABI, A.MARJAOUI, A.BELHAJ, B.KHALIL, H.ZAARI, N.LKOUARI, K.BENTALEB, Ra .MARZOUG, Z.ZAHRI.

Enfin, je tiens ici particulièrement à remercier l'ensemble de ma famille mes deux Frères et mes deux sœurs pour leurs soutiens durant ces années de thèse, et plus généralement durant tout mon cursus scientifique. Je remercie aussi les beaux frères : Dr Mohamed CHOURAK et Mr. Abdelghani HASSOUNI. Je pense à ma mère, qui a su sans cesse m'encourager, pour m'avoir donné de la force, mais aussi et surtout pour avoir su me soutenir dans les moments de découragement pendant la réalisation de ce travail de thèse.

**Mustapha ABDELLAOUI**



# Résumé

L'objectif principale de ce travail de thèse est d'étudier et améliorer les propriétés de stockage de l'hydrogène des systèmes étudiés ( $MgH_2$ , intermétallique à base de Magnésium et ZnO), l'étude a été effectuée par le biais des calculs ab-initio basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en utilisant le code FPLO.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les différentes propriétés de stockage de nos matériaux notamment : les capacités de stockages, les énergies de formation, et les températures de désorption et par la suite améliorer la stabilité des différents systèmes par l'effet du dopage, co-dopage et insertion des atomes.

Comme premier axe, l'hydrure de Magnésium  $MgH_2$  est un bon candidat pour le stockage d'hydrogène vu ses hautes capacités de stockage mais sa haute énergie de formation et sa haute température de désorption limite son utilisation. Alors par des substitutions simples et doubles de Mg par le B ou/et Li on a pu améliorer considérablement les propriétés thermodynamiques et les capacités de stockage du matériau  $Mg_4BLiH_{12}$ . En effet, les résultats obtenus sont très proches des critères fixés par le département de l'énergie Américain (DOE).

Dans le deuxième axe, notre but était de prédire les propriétés de stockage d'hydrogène d'hydrures intermétalliques à base de Magnésium  $MgCoH_3$ . On a déduit que l'insertion d'élément Ni joue un rôle crucial dans la stabilité de l'hydrure intermétallique  $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$  menant à une diminution de l'énergie de formation du système.

Dans le dernier axe, on rassemble les résultats d'un nouveau type de stockage d'hydrogène dans ZnO dopé par l'élément de magnésium. A partir d'une analyse de la structure électronique des systèmes considérés, la liaison entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène est très forte, ce qui nécessite l'ajout d'élément du Magnésium pour affaiblir cette liaison.

**Mots clés :** Ab-initio; Stockage d'hydrogène;  $MgH_2$ ; Intermétalliques hydrures; ZnO; Théorie de DFT; Code FPLO, Méthode KKR.

# Abstract

The main goal of the thesis is to study and improve the hydrogen storage performance of Mg-based systems ( $MgH_2$ , magnesium-based intermetallic and ZnO), this study was carried out based on the first principle density functional theory calculation, as implemented in FPLO code which provides an efficient means to investigate a system from a quantum mechanics description.

Overall, we studied the different storage properties of our materials including storage capacities; formation energies; and desorption temperatures. Subsequently, we evaluated the stability of the studied systems under different constraint (the effect of doping, co-doping and insertion of atoms).

As a first axis, the magnesium hydride  $MgH_2$  is considered as good candidate for hydrogen storage due to its high storage capacities but its high formation energy and high desorption temperature limit its use. To improve its performances, we investigated the influence of doping effect by simple and double substitutions of Mg by B or/and Li atoms. Indeed, the results obtained considerably improve the thermodynamic properties and the storage capacities of the material  $Mg_4BLiH_{12}$ . Which are very close to the criteria set by the US Department of Energy (DOE).

In the second axis, we carried out a study to predict the hydrogen storage properties of  $MgCo_3$  magnesium-based intermetallic hydrides. From our result, we deduced that the element insertion Ni plays a crucial role in the stability of the intermetallic hydride  $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$  leading to a decrease in the formation energy of the system.

In the last axis, we gather the results of a new type of hydrogen storage in ZnO doped with the magnesium element. From an analysis of the electronic structure of the systems considered, the bond between the oxygen and hydrogen atoms is very strong, which requires the addition of magnesium element to weaken this bond.

**Keyword** :Ab-initio ; Hydrogen storage ;  $MgH_2$  ; intermetallic hydrides ; ZnO ; Theory DFT ; FPLO code, Theory KKR.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>GÉNÉRALITÉS ET ÉTAT D'ART SUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE</b>	<b>19</b>
1.1	Hydrogène comme vecteur énergétique de l'avenir . . . . .	21
1.1.1	Introduction . . . . .	21
1.1.2	Propriétés de l'hydrogène et diagramme de phase . . . . .	22
1.1.3	Production et conversion de l'hydrogène en énergie . . . . .	24
1.1.3.1	Reformation du méthane vaporisé (Steam Methane Reforming (SMR)) . . . . .	25
1.1.3.2	Gazéification du carbone et autres carburants . . . . .	25
1.1.3.3	Électrolyse de l'eau . . . . .	26
1.1.3.4	Hydrogène à partir de la biomasse . . . . .	26
1.1.3.5	Autres méthodes de production de l'hydrogène . . . . .	27
1.1.3.6	Transformer l'hydrogène en énergie (La pile à combustible) . . . . .	28
1.2	Méthodes de stockage d'hydrogène . . . . .	30
1.2.1	Les normes DOE (Department of Energy) . . . . .	32
1.2.2	Stockage sous forme gazeuse . . . . .	32
1.2.3	Stockage sous forme liquide . . . . .	33
1.2.4	Stockage sous forme solide . . . . .	34
1.2.4.1	Stockage par adsorption de l'hydrogène . . . . .	34
1.2.4.2	Stockage par absorption de l'hydrogène . . . . .	35
1.2.5	Hydrures métalliques : une solution de stockage de l'hydrogène . . . . .	36
1.2.5.1	Introduction . . . . .	36
1.2.5.2	Réaction d'un métal avec l'hydrogène . . . . .	37
1.2.5.3	Capacités de stockage . . . . .	39
1.2.5.4	Diagrammes pression – composition - température . . . . .	40
1.3	Les différentes familles d'intermétalliques . . . . .	42
1.3.1	Alliage de type $AB_2$ et $A_2B$ . . . . .	43
1.3.2	Les intermétalliques à base de magnésium $Mg_2NiH_4$ et $Mg_2CoH_5$ . . . . .	44
1.3.3	Alliage type $AB_5$ . . . . .	45
1.3.4	Alliage type $AB_3$ et $A_2B_7$ . . . . .	45
1.3.5	Alliage type $AB$ . . . . .	46
1.4	Hydrures complexes . . . . .	46
1.5	Matériaux poreux et leurs propriétés d'hydrogénation . . . . .	48
<b>2</b>	<b>Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</b>	<b>49</b>
2.1	Introduction . . . . .	50
2.2	Equation de Schrödinger . . . . .	50

2.3	L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	51
2.4	Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	52
2.5	Les équations de Kohn et Sham et leur résolution . . . . .	53
2.5.1	L'approximation de la densité locale (LDA) . . . . .	55
2.5.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA) . . . . .	56
2.6	Méthodes de calcul . . . . .	57
2.6.1	La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) . . . . .	58
2.6.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW) . . . . .	59
2.6.2.1	Principe de la méthode LAPW . . . . .	60
2.6.2.2	Le rôle de la linéarisation . . . . .	61
2.6.2.3	Développement en orbitales locales . . . . .	62
2.6.3	La méthode LAPW+LO . . . . .	62
2.6.4	La méthode APW+lo . . . . .	63
2.6.5	Le concept de la méthode FP-LAPW . . . . .	63
2.6.6	La méthode FPLO . . . . .	64
2.6.6.1	Introduction . . . . .	64
2.6.6.2	Principe . . . . .	64
2.6.7	La méthode KKR-CPA . . . . .	66
2.6.7.1	Principe de la méthode . . . . .	66
<b>3</b>	<b>Étude bibliographique et présentation de matériaux étudiés</b>	<b>68</b>
3.1	Introduction . . . . .	69
3.2	Hydruure de Magnésium . . . . .	69
3.2.1	Introduction . . . . .	69
3.2.2	Historique . . . . .	69
3.2.3	Propriétés structurales et thermodynamiques . . . . .	70
3.2.4	Le broyage . . . . .	72
3.2.5	Catalyseurs et additifs . . . . .	73
3.3	Les intermétalliques à base de magnésium MgCo, MgNi et leurs hydruures . . . . .	74
3.3.1	Introduction . . . . .	74
3.3.2	Propriétés structurales de MgCo et MgNi et leurs hydruures . . . . .	75
3.4	Stockage d'hydrogène dans les oxydes . . . . .	76
<b>4</b>	<b>L'hydruure <math>MgH_2</math> - l'effet de simple et double substitution par les éléments légers Li et B (<math>Mg_5MH_{12}</math>, <math>Mg_4LiBH_{12}</math>)</b>	<b>78</b>
4.1	Introduction . . . . .	80
4.2	Méthode de calcul . . . . .	80
4.3	Résultats et discussion . . . . .	82
4.3.1	Structure d'équilibre et capacités de stockage . . . . .	82
4.3.2	Propriétés thermodynamique . . . . .	83
4.3.2.1	Cas de $Mg_6H_{12}$ pur . . . . .	84
4.3.2.2	Cas de $Mg_6H_{12}$ dopé et co-dopé par les éléments légers . . . . .	85
4.3.3	Densité des états . . . . .	88
4.3.4	Les modifications du caractère ionique-covalent . . . . .	90
4.4	Conclusion . . . . .	91

<b>5</b>	<b>Mélange de deux intermétalliques binaire (<math>MgCoH_3</math>, <math>MgNiH_3</math>) à base de magnésium</b>	<b>93</b>
5.1	Introduction . . . . .	95
5.2	Détail de calcul . . . . .	95
5.3	Propriétés structurales . . . . .	95
5.4	Résultats et discussion . . . . .	99
5.4.1	Formation de l'intermétallique binaire . . . . .	99
5.4.2	Stabilité des hydrures intermétalliques : Énergie de formation . . .	100
5.4.3	Température de désorption . . . . .	102
5.4.4	Structure électronique . . . . .	104
5.4.4.1	Densité d'états des alliages MgCo et MgNi . . . . .	104
5.4.4.2	Densité d'états des systèmes $MgCoH_3$ et $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$	104
5.5	Conclusion . . . . .	107
<b>6</b>	<b>Stockage de l'hydrogène dans l'oxyde de Zinc dopé par l'élément de magnésium</b>	<b>108</b>
6.1	Introduction . . . . .	110
6.2	Détails de calcul . . . . .	110
6.3	Résultats et discussion . . . . .	111
6.3.1	Structure d'équilibre et capacités de stockage . . . . .	111
6.3.2	Propriétés thermodynamique . . . . .	112
6.3.2.1	Cas de ZnO : Hi . . . . .	113
6.3.2.2	Cas de ZnO : Hi dopé avec différentes concentrations de Mg . . . . .	113
6.3.3	Densité des états . . . . .	115
6.4	Conclusion . . . . .	117
<b>A</b>	<b>Conclusion générale et Perspectives</b>	<b>118</b>
<b>B</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>120</b>
<b>C</b>	<b>Conférences et Congrès</b>	<b>133</b>
<b>D</b>	<b>Publications</b>	<b>135</b>
<b>E</b>	<b>Articles</b>	<b>137</b>

# Table des figures

1.1	Stockage de l'hydrogène dans des réservoirs. Volume de 4 Kg d'hydrogène comprimé dans différentes méthodes, avec la taille relative d'une voiture [9]	22
1.2	Diagramme de phase de l'hydrogène; l'hydrogène liquide existe seulement dans la zone bleue limitée par la ligne du solide et la ligne, du point triple au point critique [11]	24
1.3	Production de l'hydrogène à l'échelle de Mégawatts par Electrolyse des alcalins(Source : Teldyne Energy Systems)	26
1.4	Production de l'hydrogène à l'échelle de Mégawatt par Electrolyse (Source : Norsk Hydro)	27
1.5	principe de fonctionnement de pile à combustible	28
1.6	Méthodes de stockage de l'hydrogène	31
1.7	Un réservoir d'hydrogène comprimé pouvant fonctionner à la pression 70 MPa [6]	33
1.8	Droites de Van't Hoff pour une sélection d'éléments	37
1.9	Schéma systématique de comment fonctionne un hydrure métallique rechargeable [36]	38
1.10	courbe montrant les différents plateaux d'absorption et de désorption des systèmes réels pour Mg-H à 300°C [45]	39
1.11	Courbe Pression-Concentration-Température (PCT) de l'hydrure, à gauche la phase alpha et à droite on a la phase bêta; ainsi que la courbe de Van'thoff qui nous donne information sur enthalpie et entropie de formation de l'hydrure [24]	41
1.12	courbe montrant les différents plateaux d'absorption et de désorption des systèmes réels pour Mg-H à 300°C [45]	41
1.13	illustration de la structure $LaNi_5$	45
1.14	Vu schématique de la porosité d'un composé poreux	48
2.1	Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité	55
2.2	Energie totale en fonction de volume pour le Fer La phase bcc est ferromagnétique, et la phase fcc est paramagnétique [85].	57
2.3	Une représentation schématique de diverses méthodes de calcul	57
2.4	Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT»	59
3.1	Structure cristalline de $\beta - MgH_2$ [110]	71
3.2	Domaines d'existence du magnésium et de son hydrure $MgH_2$ et courbes d'équilibres dans le diagramme Pression-Température	72

3.3	Mécanisme de débordement d'hydrogène, la molécule d'hydrogène se dissocie sur une particule de catalyseur. L'hydrogène atomique migre alors à la surface métallique et diffuse dans la masse du matériau . . . . .	74
3.4	Maille cubique d'une structure de la forme MgMT avec ( $MT = Co$ ou Ni)	75
3.5	Maille cubique d'une structure pérovskite de la forme $MgTMH_3$ avec (MT=Co ou Ni) . . . . .	76
4.1	Structures cristallines de (a) $MgH_{12}$ pure, (b) $Mg_5MH_{12}$ dopée avec B ou Li; (c) $Mg_4BLiH_{12}$ co-dopée. Les sphères rouge, bleu, vert et jaunes représentent les atomes de Mg, H, Li et B respectivement . . . . .	81
4.2	Structure cristalline montrant l'insertion de $M_{ins}Mg_6H_{12}$ soit d'un atome de B ou de Li dans les arrêts. Les sphères rouge, bleu, et jaunes représentent les atomes de Mg, H, Li ou B respectivement . . . . .	81
4.3	Capacités massique de nos systèmes étudiés . . . . .	83
4.4	Capacités de stockage en fonction de l'énergie de formation de différents systèmes avec la meilleur norme de DOE [206]. . . . .	88
4.5	DOS total et partiel de $MgH_2$ pur . . . . .	89
4.6	DOS total et partiel de $Mg_4BLiH_2$ . . . . .	89
4.7	La différence de charge d'hydrogène (voisins) entre le cas pur et co/dopé en fonction de l'énergie de formation . . . . .	91
5.1	Structure de MgCo cubique de type $B_2 - CsCl$ (groupe espace $PM3M$ N° 221), les atomes de magnésium sont en couleur rouge et l'atome de cobalt en vert . . . . .	96
5.2	Structure de MgCo tétragonale de type CuTi (groupe espace $P_4/mmm$ , N° 123), les atomes de magnésium sont en couleur rouge et l'atome de nickel en jaune . . . . .	96
5.3	Structure de $MgTM_3$ cubique de type pérovskite (groupe espace $PM3M$ , N° 221), Les atomes de magnésium sont en rouge, l'atome TM de cobalt ou de nickel en vert et les atomes d'hydrogène en bleu. . . . .	97
5.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés : (a) MgNi, (b) MgCo, (c) $MgNiH_3$ et (d) $MgCoH_3$ . . . . .	97
5.5	Un supercell de la structure $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$ , les atomes de magnésium sont en couleur rouge, l'atome de nickel en bleu foncé, l'atome de cobalt en vert et l'atome de l'hydrogène en bleu . . . . .	99
5.6	Energies de formation des intermétalliques et leurs hydrures . . . . .	101
5.7	Températures de désorption et les pourcentages $\Delta V/V(\%)$ de la variation de volume de maille pour $MgCoH_3$ , $MgNiH_3$ et $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$ . . . . .	103
5.8	Les densités d'états total (DOS) et partielle (PDOS) de MgCo. . . . .	105
5.9	Les densités d'états total (DOS) et partielle (PDOS) de MgNi. . . . .	105
5.10	DOS total et partiel de $MgCoH_3$ . . . . .	106
5.11	DOS total et partiel de $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$ . . . . .	107
6.1	La structure wurtzite de ZnO (Volume) Zinc atomes : gros, bleu foncé; Atomes d'oxygène : petit, rouge . . . . .	111
6.2	La structure wurtzite de ZnO (Buk), avec les sites interstitiels $V_{c1}$ , $V_{c2}$ , $V_{c3}$ avec H placé dans le site $V_{c4}$ . . . . .	111

6.3	La charge d'hydrogène transférée entre l'atome d'oxygène dans $Zn_{1-x}Mg_xO$ : <i>Hi</i> en fonction de la température de désorption . . . . .	114
6.4	Total DOS de la structure ZnO sans hydrogène et avec hydrogène ZnO :Hi pur (a), partial DOS de (s)H (b) et de p(O) (c) . . . . .	116
6.5	Total et partial DOS de la structure $Zn_{10.90}Mg_{0.10}O$ : <i>Hi</i> (a) Total DOS, (b) partial DOS de (s)H, (c) partial DOS (p)O, (d) partial DOS de (s,p) Mg	117



# Liste des tableaux

1.1	Propriétés physico-chimique de l'hydrogène [10] . . . . .	23
1.2	Comparatif des technologies de stockage [9] . . . . .	31
1.3	Objectifs fixés par les cahiers des charges du DOE, pour le développement de système de stockage de l'hydrogène [21]. . . . .	32
1.4	Comparaison paramétrique de quelques hydrures métalliques . . . . .	42
1.5	les intermétalliques les plus importants, leurs structures, leurs hydrures et leurs propriétés de stockage . . . . .	43
1.6	Paramètres de maille et groupe d'espace des phases du système binaire Mg-Ni [53]. . . . .	44
3.1	Quelques valeurs de l'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydrure de magnésium. . . . .	71
4.1	Les paramètres de maille relaxés, les volumes d'équilibre (V) et les capacités gravimétriques et volumétriques (*) <sup>a</sup> théorique. . . . .	82
4.2	paramètres structurales des éléments simples [190] . . . . .	84
4.3	Les énergies de formation et température de désorption des systèmes, $Mg_5MH_{12}$ , $Mg_4BLiH_{12}$ et $B_{ins}Mg_6H_{12}$ , $Li_{ins}Mg_6H_{12}$ (M=Li ou B). . . . .	86
4.4	Sommaire des résultats de nos travaux antérieurs. . . . .	87
4.5	Énergie de formation et quantité de charge pour chaque constituant des systèmes, $Mg_6H_{12}$ , $Mg_5MH_{12}$ , $Mg_4BLiH_{12}$ et (M=Li ou B). . . . .	90
5.1	Les paramètres de maille relaxés, les volumes d'équilibre (V), les capacités de stockages et les pourcentages $\Delta V/V(\%)$ de la variation du volume de l'intermétalliques à son hydrure. . . . .	98
5.2	Énergies totales, énergies de formation et structure cristalline des intermétalliques binaires. . . . .	100
5.3	Énergie totale et Énergie de formation pour $MgCoH_3$ , $MgNiH_3$ et $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$	101
5.4	Températures de désorption et la capacité massique pour $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$ , $MgCoH_3$ et $MgNiH_3$ . . . . .	102
6.1	Les paramètres de maille relaxés, les volumes d'équilibre (V) et les capacités gravimétriques et volumétriques . . . . .	112
6.2	Les énergies de formation et température de désorption des systèmes $Zn_{1-x}Mg_x$ : $Hi(x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20)$ . . . . .	114

# Nomenclature

$\Delta H$  : Enthalpie de formation.  
 $\Delta S$  : Entropie standard de la réaction.  
 $\Delta G$  : Enthalpie libre (ou énergie de Gibbs standard).  
 $P_d$  : pression d'équilibre de désorption.  
 $P_a$  : pression d'équilibre d'absorption.  
DFT : Théorie de la Fonctionnelle de Densité.  
LDA : approximation de la densité locale.  
GGA : approximation du gradient généralisé.  
ab-initio : Calcul du premier principe.  
 $\Psi$  : fonction d'onde.  
 $T_e$  : L'énergie cinétique des électrons.  
 $T_n$  : L'énergie cinétique des noyaux .  
 $T_{n-n}$  : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.  
 $T_{e-n}$  : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.  
 $T_{e-e}$  : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons .  
 $H_{total}$  : Hamiltonien total du système.  
 $E_{total}$  : Énergie totale du système.  
 $\rho(r)$  : Densité électronique au point r.  
 $V_{ext}(\rho)$  : potentiel externe.  
 $V_{Hartree}(\vec{r})$  : Potentiel de Hartree.  
 $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$  : Potentiel d'échange et corrélation.  
 $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$  : Potentiel extérieur effectif.  
 $F_{HK}[\rho_{fond}]$  : Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.  
 $F_{fond}[\rho]$  : L'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham.  
APW : Augmented Plane Wave.  
FP LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.  
FPLO : full potential local orbital approximation.  
LCAO : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques.  
LSDA : Approximation de la densité de spin locale.  
CPA : Coherent Potential Approximation.  
KKR : Kohn-Korringa-Rostoker.  
 $T_{dec}$  : Température de désorption.  
DOS : Density Of State.  
P-DOS : Partial Density Of State.  
TM : Transition Metal.  
VB : band de Valence.  
CB : band de Conduction.  
PAC : pile à combustible.  
DOE : Department of Energy American.  
 $C_{wt}$  : Capacité de stockage massique.  
 $\rho_{vol}$  : Capacité de stockage volumique.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Excellences, Altesses,

Le Royaume du Maroc n'a épargné aucun effort pour relever ses contributions, dans le cadre de la dynamique mondiale visant à réduire le réchauffement climatique et à en atténuer les effets. De fait, le Maroc, qui a été parmi les premiers pays à avoir annoncé leur contribution prévue déterminée au niveau national, s'est engagé récemment à baisser le taux des émissions. De même, il a pris des initiatives concrètes pour assurer, à l'horizon 2030, 52% de sa capacité électrique nationale à partir de sources d'énergie propre. Le roi Mohammed VI (extrait de discours royale adressé à 22<sup>eme</sup> session de la Conférence des Parties à la Convention - Cadre des Nations Unies sur le Changement Climatique (COP22)- Marrakech 15 Novembre 2016).

Le Maroc, est parmi les pays du monde qui souffrent de problème de pollution, de manque des ressources combustibles et de réchauffement climatique, en parallèle avec l'augmentation de la population. Vu ces problèmes, la politique marocaine a déjà tracé sa stratégie, vers la recherche de nouvelles ressources énergétiques propres et renouvelables.

La nouvelle politique énergétique du Maroc amène vers une stratégie de production d'énergie de façon alternative, dans laquelle un grand projet a été construit et qui a pour objectifs, d'une part la production de cette énergie à partir de l'énergie renouvelable et d'autre part la diminution des effets de changement climatique. Suite à cette stratégie, le Maroc a organisé en Novembre 2016 la 22<sup>eme</sup> session de la Conférence des Parties à la Convention - Cadre des Nations Unies sur le Changement Climatique (COP22) qui s'est déroulé à Marrakech. L'importance de ce COP s'exprime dans la lettre adressée par sa Majesté Le roi Mohammed VI, prononcée devant une Séance solennelle de haut niveau et dont un extrait de cette lettre est cité au début de l'introduction.

Comme un nouveau vecteur énergétique, l'hydrogène est un carburant alternatif attrayant qui peut être produit à partir de l'électrolyse de l'eau et est considéré comme énergie propre et renouvelable puisqu'il ne libère pas de gaz à effet de serre. De Plus, l'hydrogène est considéré comme un bon support énergétique, grâce à sa combustibilité qui génère environ 3 fois plus d'énergie que les autres combustibles fossiles. Toutes ces qualités font de l'hydrogène la clé de la révolution énergétique mondiale [1]

En ce qui concerne la transition énergétique au Maroc, la question qui se pose, l'hydrogène a-t-il une place dans cette transition ? La réponse est : oui ;

L'hydrogène peut être utilisé au sud du Maroc pour remédier au problème du stockage des énergies alternatives produites à grande échelle (La centrale solaire *Noor*)<sup>-1</sup>.

Cependant, le problème de stockage et de transport d'hydrogène sans risque et d'une façon efficace empêche sa large utilisation et commercialisation. Parmi les techniques disponibles pour le stockage d'hydrogène, deux formes sont les plus connues : stockage gazeux sous haute pression et stockage d'hydrogène sous sa forme liquide à basse température. Chacune de ces méthodes présente des inconvénients qui freinent leur utilisation à grande échelle tels que le problème de sécurité qui s'interpose en utilisant de hautes pressions

(stockage gazeux) et le coût énergétique nécessaire pour refroidir l'hydrogène (stockage cryogénique).

Récemment dans les dernières décennies, une nouvelle méthode de stockage d'hydrogène dans des matériaux solides a vu le jour, permettant ainsi d'absorber et de stocker les atomes d'hydrogène dans des matrices métalliques tels que les hydrures métalliques, hydrures complexes, les inter métalliques, les composés organiques et matériaux poreux (les charbons actifs, les nanotubes et nanofibres de carbone et les zéolites).

Les hydrures complexes sont des capacités plus élevées parmi le stockage solide, mais nécessitent des pressions de l'ordre de 10 MPa pour être rechargés en hydrogène. Cependant, cette réaction n'est pas réversible et nécessite de créer une chaîne de recyclage parfois très consommatrice d'énergie pour régénérer le composé [2].

Quant aux composés organiques, ayant une température de fusion entre 200°C et 400°C, ils sont relativement peu nombreux. D'une manière générale, ces produits sont des corps inflammables, avec des pressions de vapeur importantes, des points d'éclair relativement bas, des conductivités thermiques faibles et ils sont chimiquement instables. Malgré leurs chaleurs latentes élevées, tous les inconvénients énumérés précédemment en font de mauvais candidats pour le stockage d'énergie à haute température.

L'autre type est les matériaux poreux qui ont des conceptions simples du système de stockage, une faible pression de fonctionnement et un coût relativement faible des matériaux impliqués, néanmoins, d'un point de vue pratique, ces matériaux présentent un inconvénient majeur qui est la faible interaction entre l'hydrogène et la surface des pores [2].

Finalement, le stockage d'hydrogène dans les hydrures métalliques et inter métalliques (sous forme solide) est considéré comme une technique sûre, efficace et a de larges applications industrielles qui ont récemment été développées, telle que le stockage mobile à petite échelle surtout dans le secteur de transport (exemple : véhicule électrique).

Par conséquent, plusieurs investigations théoriques et expérimentales sur les aspects différents des méthodes de stockage dans les hydrures ont été effectuées ces dernières années.

Ces études ont montré que ces méthodes de stockage offrent une haute densité volumétrique ainsi que gravimétrique comparée à celles offertes par son prédécesseur (sous forme liquide), mais malheureusement, elle a une capacité d'absorption limitée ainsi que des propriétés thermodynamiques qui ne satisferont pas les normes données par le Département Américain de l'énergie (DOE), qui a fixé plusieurs critères d'évaluation pour les technologies de stockage appliquées au domaine de transport automobile tels que : 7.5 wt.% en capacité massique, 70 gH<sub>2</sub>/l comme capacité volumique et une durée de vie de 1500 nombre cycles.

Vu l'importante position que le stockage d'hydrogène commence à occuper dans le monde de l'énergie, dans cette thèse, nous avons focalisé nos efforts sur les hydrures métalliques à base de magnésium pour lesquels, l'hydrogène interagit avec le réseau récepteur via des

liaisons chimiques fortes et d'autres faibles, qui sont le facteur déterminant de la stabilité et par conséquent la température d'absorption/désorption de nos hydrures.

Pour cette raison, nous avons opté pour une approche théorique, basée sur des calculs de simulations numériques, pour étudier des composés de stockage d'hydrogène à base d'hydrures de métal (hydrure de Magnésium, des intermétalliques à base de Magnésium et de l'oxyde de Zinc dopé par le Magnésium).

Ces calculs ont été établis en utilisant des méthodes du premier principe dites ab-initio qui ont pu se développer et arriver à un stade très élaboré grâce à l'avènement de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT). Le calcul des paramètres structuraux, d'énergie totale, de la structure électronique et de toutes les propriétés qui en découlent est devenu possible avec une précision très satisfaisante.

Dans le présent travail, nous nous sommes basés sur quelques codes ab-initio pour étudier les propriétés de stockage de l'hydrogène dans l'hydrure  $MgH_2$ , des inter métalliques à base de Mg et dans l'oxyde de zinc.

Le premier matériau forme une classe de matériaux favorable pour le stockage de l'hydrogène, due d'une part à la haute capacité massique et volumétrique de stockage de  $MgH_2$  (7.6 wt.% en poids et 110gH<sub>2</sub>/l respectivement) et d'autre part à son poids léger et son faible coût. Mais, sur le plan pratique, le Magnésium présente des cinétiques d'absorption/désorption très lentes et une stabilité thermodynamique trop importante ( $\Delta H = -75kJ/mol$  [3] impliquant des températures de désorption de l'ordre de 350°C et une réaction d'absorption très exothermique. Quant aux inter métalliques à base de Magnésium disponibles actuellement et les oxydes, ils ne permettent pas d'obtenir des capacités élevés (3 – 4 wt.%) [4] et présentent des stabilités restant toujours hors les normes de DOE. Ainsi les inter métalliques présentent, au contraire, une stabilité réduite, et donc offrent une réversibilité de l'hydruration à des températures plus basses.

L'objectif de cette thèse est de présenter une étude des propriétés, avantages et inconvénients, de ces matériaux et de trouver et proposer des solutions pour faire de ces matériaux de bons candidats pour le stockage d'hydrogène tout en respectant les normes proposées par la DOE.

Cette étude sera répartie de la manière suivante :

-Le premier chapitre est consacré à la présentation détaillée des généralités sur les propriétés de l'hydrogène à partir de la production jusqu'au mode d'utilisation passant par les types de stockage d'hydrogène surtout dans les hydrures métalliques.

-Le deuxième chapitre présente les méthodes de calcul utilisées ; en général la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) et plus précisément la méthode KKR CPA et la méthode FPLO.

-Le troisième chapitre est consacré à la présentation des travaux réalisés dans la littérature, expérimentaux et théoriques, axés sur les propriétés de stockage d'hydrogène dans les matériaux suivants :  $MgH_2$ ,  $MgCoH_3$ ,  $MgNiH_3$ ,  $ZnO : H_i$ .

- Le quatrième chapitre traite nos résultats obtenus sur l'étude des propriétés du stockage de l'hydrogène dans l'hydrure  $MgH_2$  accompagné par une étude de l'effet du simple et double substitution du magnésium par les éléments légers Li et B( $Mg_5MH_{12}$ ,  $Mg_4LiBH_{12}$ ).

- Le cinquième chapitre illustre les propriétés thermodynamiques acquises par le biais du mélange de deux inter métalliques binaires ( $MgCoH_3$ ,  $MgNiH_3$ ) à base de magnésium.
- Le dernier chapitre rassemble les résultats d'un nouveau type de stockage d'hydrogène dans l'oxyde de Zinc dopé par l'élément de magnésium.

Finalement, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus en donnant quelques perspectives recommandées pour les futures études.

# Chapitre 1

## GÉNÉRALITÉS ET ÉTAT D'ART SUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE

### Contents

---

<b>1.1</b>	<b>Hydrogène comme vecteur énergétique de l'avenir . . . . .</b>	<b>21</b>
1.1.1	Introduction . . . . .	21
1.1.2	Propriétés de l'hydrogène et diagramme de phase . . . . .	22
1.1.3	Production et conversion de l'hydrogène en énergie . . . . .	24
1.1.3.1	Reformation du méthane vaporisé (Steam Methane Reforming (SMR)) . . . . .	25
1.1.3.2	Gazéification du carbone et autres carburants . . . . .	25
1.1.3.3	Électrolyse de l'eau . . . . .	26
1.1.3.4	Hydrogène à partir de la biomasse . . . . .	26
1.1.3.5	Autres méthodes de production de l'hydrogène . . . . .	27
1.1.3.6	Transformer l'hydrogène en énergie (La pile à combustible) . . . . .	28
<b>1.2</b>	<b>Méthodes de stockage d'hydrogène . . . . .</b>	<b>30</b>
1.2.1	Les normes DOE (Department of Energy) . . . . .	32
1.2.2	Stockage sous forme gazeuse . . . . .	32
1.2.3	Stockage sous forme liquide . . . . .	33
1.2.4	Stockage sous forme solide . . . . .	34
1.2.4.1	Stockage par adsorption de l'hydrogène . . . . .	34
1.2.4.2	Stockage par absorption de l'hydrogène . . . . .	35
1.2.5	Hydrures métalliques : une solution de stockage de l'hydrogène	36
1.2.5.1	Introduction . . . . .	36
1.2.5.2	Réaction d'un métal avec l'hydrogène . . . . .	37
1.2.5.3	Capacités de stockage . . . . .	39
1.2.5.4	Diagrammes pression – composition - température . . . . .	40
<b>1.3</b>	<b>Les différentes familles d'intermétalliques . . . . .</b>	<b>42</b>
1.3.1	Alliage de type $AB_2$ et $A_2B$ . . . . .	43
1.3.2	Les intermétalliques à base de magnésium $Mg_2NiH_4$ et $Mg_2CoH_5$	44

1.3.3	Alliage type $AB_5$ . . . . .	45
1.3.4	Alliage type $AB_3$ et $A_2B_7$ . . . . .	45
1.3.5	Alliage type $AB$ . . . . .	46
<b>1.4</b>	<b>Hydrures complexes</b> . . . . .	<b>46</b>
<b>1.5</b>	<b>Matériaux poreux et leurs propriétés d'hydrogénation</b> . . . .	<b>48</b>

---



# 1.1 Hydrogène comme vecteur énergétique de l'avenir

## 1.1.1 Introduction

La réduction de l'émission de  $CO_2$  à partir des fossiles brûlants a été clairement reconnue comme étant une action primordiale pour la modération du réchauffement climatique. De plus, les ressources du pétrole, charbon et du gaz naturel sont limités et exigent l'invention de nouvelles alternatives avant que la demande envers ces ressources ne devienne pas insoutenable. Dans ce scénario, l'hydrogène est considéré comme le candidat idéal en tant que porteur d'énergie pour les applications mobiles et stationnaires. Il offre une alternative attractive par rapport aux fossiles combustibles grâce à son abondance, facilitée de synthèse, l'absence de l'émission de carbone en outre de sa grande efficacité. L'énergie chimique est basée sur l'énergie des électrons de valence désireux de se stabiliser avec les électrons des autres atomes. L'atome d'hydrogène est plus attractif parce que son électron (vis-à-vis de la neutralité de la charge) est accompagné par un seul proton. Ainsi, l'hydrogène possède le meilleur rapport électrons de valence – protons (et neutrons) du tableau périodique et son énergie de gain par électron est très élevée. L'énergie chimique par masse d'hydrogène ( $142 MJ.kg^{-1}$ ) est trois fois plus grande que celle des autres carburants chimiques (par exemple, la valeur équivalente de l'hydrocarbure est  $47 MJ.kg^{-1}$ ).

En conséquence, l'usage de l'hydrogène avantageux dans plusieurs aspects : (a) l'hydrogène a la plus grande énergie par unité de poids en comparaison par n'importe quel autre produit chimique, (b) l'hydrogène est non polluant, (c) il est abondant dans la nature puisqu'il peut être produit à partir de l'eau et (d) la combinaison de l'hydrogène avec les combustibles conduit à des systèmes efficaces [4]. L'hydrogène peut être considéré comme une forme d'énergie propre à une échelle globale dépend de l'énergie primaire utilisée pour fissionner l'eau. Bien que l'hydrogène soit avantageux, il existe deux raisons importantes pour lesquelles il n'est pas le carburant majeur dans la consommation énergétique d'aujourd'hui : l'hydrogène n'est qu'un porteur d'énergie. Bien qu'il soit l'élément le plus abondant dans l'univers, il doit être produit. Ceci implique qu'il y aura un coût pour la production de cette énergie. D'un autre côté, l'obstacle principal de l'hydrogène reste le problème de stockage.

En particulier, dans le secteur de transport, l'usage de l'hydrogène comme un carburant peut réduire significativement l'effet de l'émission des gaz à effet de serre [5-7]. En effet, en 1948 l'hydrogène a été reconnu pour pouvoir remplacer l'essence conventionnelle dans les moteurs à combustion [8]. Mais l'aspect crucial pour les applications mobiles et stationnaires est la densité volumétrique et gravimétrique de l'hydrogène dans un système de stockage.

Donc l'hydrogène est un élément idéal pour la nouvelle génération d'énergie. Les applications de l'hydrogène dans le domaine de l'énergie sont nombreuses et sont d'un intérêt évident pour répondre à la demande des sociétés en termes de développement durable. Cependant, il n'est pas encore possible de le stocker de manière économique.

L'hydrogène peut être stocké par plusieurs méthodes et techniques : (1) haute pression des bouteilles de gaz (jusqu'à 800 bars), (2) hydrogène liquide dans les réservoirs cryogénique

(à 21 K), (3) hydrogène adsorbé dans des matériaux avec une large surface spécifique (à  $T < 100K$ ), (4) absorbé dans les sites interstitiels dans un matériau hôte (à pression et température ambiantes), (5) chimiquement liés dans des composés covalent et ioniques (à pression ambiante) [9]. Donc la solution la plus sûre et plus efficace consiste à stocker l'hydrogène à l'état solide en profitant de la propriété qu'ont certains composés d'absorber l'hydrogène de manière réversible lorsqu'ils sont exposés à une pression d'hydrogène. Le stockage solide apporte donc plus de sécurité et un encombrement réduit.

La figure 1.1 montre l'importance de la méthode de stockage de l'hydrogène qui influence comment le volume du réservoir d'hydrogène peut être plus petit. C'est évident que le stockage de l'hydrogène dans la forme de métaux hybrides peut nous donner une bonne possibilité pour réduire le volume du réservoir dans une voiture.

Avant de parler de stockage de l'hydrogène, on va d'abord traiter le mode de production,



FIGURE 1.1 – Stockage de l'hydrogène dans des réservoirs. Volume de 4 Kg d'hydrogène comprimé dans différentes méthodes, avec la taille relative d'une voiture [9]

malgré l'abondance de l'élément sur terre (l'hydrogène à l'état pur est rare). La production de l'hydrogène est le deuxième problème après leur stockage, il doit être produit à partir de sources comme l'eau ou le gaz naturel, ces deux sources sont considérées comme l'axe principale de la production de l'hydrogène ; soit par l'électrolyse de l'eau ou par la gazéification des hydrocarbures. L'électricité de cette électrolyse de l'eau préfère devenir à partir de l'énergie intermittente (Solaire, éolienne, géothermique), c'est le point fort de cette technique. Pour la dernière, les hydrocarbures peuvent être complètement brûlés par oxydation du carbone dans  $CO_2$  cela ayant un important coût environnemental.

### 1.1.2 Propriétés de l'hydrogène et diagramme de phase

Une fois produit, l'hydrogène doit être stocké et transporté jusqu'à son lieu d'utilisation.

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple ; son isotope le plus commun est constitué seulement d'un proton et d'un électron. L'hydrogène étant un gaz dans les conditions

Désignation	Caractéristiques
Nom, symbole, numéro	Hydrogène, H, 1
Série chimique	Non-métaux
Groupe, période, bloc	1,1, s
Masse volumique	0,08988 g/l (gaz, pression atmosphérique et 25°) 0,0708 g/ml (liquide, -253°C) 0,0706g/ml (solide, -262°C)
Masse atomique	1,0079+-0,00007 u
Rayon atomique	0,259 Å
Configuration électronique	1s1
Structure cristalline	Hexagonale

TABLE 1.1 – Propriétés physico-chimique de l’hydrogène [10]

ambiantes de température et de pression, il possède une densité volumique d’énergie très faible comparée à celle des carburants liquides par exemple. Il convient donc de le rendre plus dense pour pouvoir le stocker et le transporter dans des volumes raisonnables. L’élément hydrogène est extrêmement abondant sur terre, dans l’eau des lacs, des rivières et des océans ainsi que dans les combustibles fossiles ; c’est le constituant essentiel de notre univers mais il n’existe pas à l’état libre. Le di-hydrogène est la forme moléculaire de l’élément hydrogène, qui existe à l’état gazeux aux conditions normales de température et de pression. Les molécules comportent deux atomes d’hydrogène, sa formule chimique est  $H_2$ . Il est également appelé « molécule d’hydrogène » ou « gaz hydrogène » et, dans le langage courant, lorsqu’il n’y a pas d’ambiguïté avec l’élément chimique du même nom [9]. Le di-hydrogène est un gaz incolore, inodore et non corrosif, et présente l’avantage d’être très énergétique, plus des propriétés et caractéristiques de l’hydrogène présentant dans le tableau 1.1.

Avant d’aborder chacune des méthodes de stockage d’hydrogène, il est impératif de citer quelques propriétés de l’hydrogène dans ce paragraphe :

Le comportement de l’hydrogène est ambivalent [9] envers d’autres éléments, il se produit comme un anion  $H^-$  ou un cation  $H^+$  dans les composés ioniques, former des liaisons covalentes, ou même se comporter comme un métal pour former des alliages ou des intermétalliques à température ambiante.

L’hydrogène forme des molécules covalentes de  $H_2$ , en raison de l’électron dans l’atome. Afin de comprendre les problèmes liés au stockage, le diagramme de phases de l’hydrogène est présenté en figure 1.2. D’après ce diagramme de phase, à basse température, l’hydrogène est un solide avec une densité de  $70.6 Kg.m^{-3}$  à  $-262^\circ C$  et un gaz à haute température avec une densité de  $0.089886 Kg.m^{-3}$  à  $0^\circ C$  et une pression de 1 bar. L’hydrogène est un liquide dans une petite zone avec une densité de  $70.8 Kg.m^{-3}$  à  $-253^\circ C$ . A la température ambiante (298.15 K), l’hydrogène gazeux est décrit par l’équation de Van Der Waals [11] :

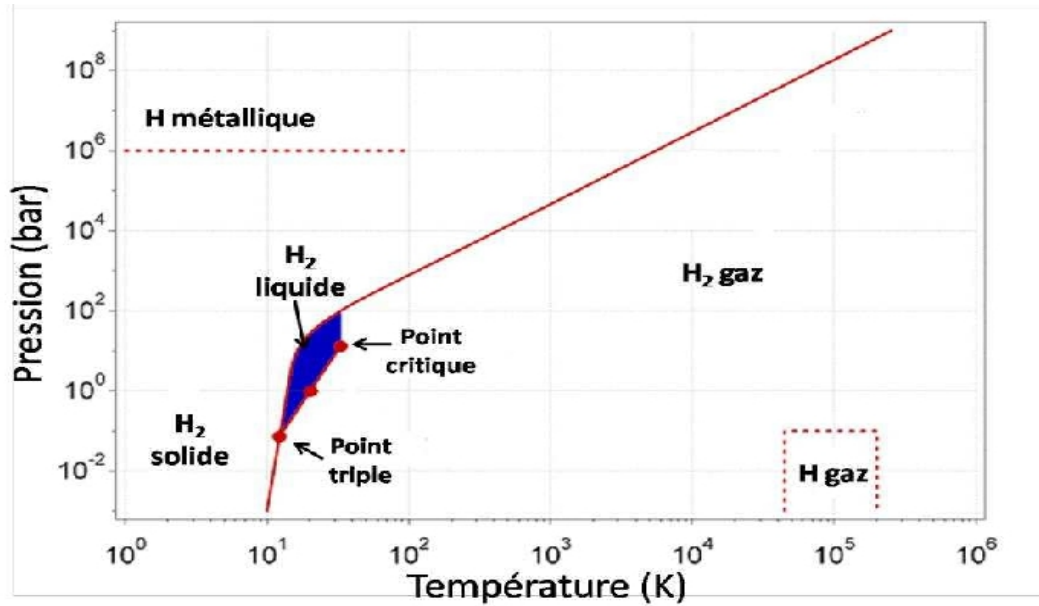


FIGURE 1.2 – Diagramme de phase de l'hydrogène ; l'hydrogène liquide existe seulement dans la zone bleue limitée par la ligne du solide et la ligne, du point triple au point critique [11]

$$P(V) = \frac{n.R.T}{V - n.b} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (1.1)$$

P : la pression du gaz,

V : le volume,

T : la température,

n : le nombre de moles,

R : la constante du gaz ( $R = 8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}$ ), a : l'interaction dipôle ( $a = 2.476 * 10^{-2} m^6.Pa.mol^{-2}$ )

Où la constante de répulsion et b : le volume occupé par la molécule d'hydrogène ( $b = 2.661 * 10^{-5} m^3.mol^{-1}$ ) [3]. La forte interaction répulsive entre l'hydrogène est responsable de la faible température critique  $T_c = 33$  K [1] du gaz.

### 1.1.3 Production et conversion de l'hydrogène en énergie

Comme cité précédemment, l'hydrogène n'existe pas dans la nature dans son état élémentaire, mais il doit être produit à partir de sources comme l'eau ou le gaz naturel, ainsi que la forme d'hydrogène en molécules peut être produit par plusieurs sources et manières différentes. Dans le cadre des systèmes d'énergie, l'hydrogène est le mieux connu comme porteur d'énergie, plus proche d'électricité que les combustibles fossiles que nous extractions de la croute de la terre. L'hydrogène peut être produit par n'importe quel combustible hydrocarboné car ces combustibles contiennent d'hydrogène. L'hydrogène peut être aussi produit à partir de l'eau et différents matériaux biologiques. La méthode 'water splitting' est appelé électrolyse, est la méthode électrochimique la plus connue.

Actuellement l'hydrogène est plus typiquement produit à travers la reformation vaporisée des gaz naturels, mais aussi il est produit à travers des électrolyses et par d'autres méthodes industrielles telles que la production chlor-alkali [12]. Dans la suite, nous allons détailler quelques techniques de production de l'hydrogène : le reformage, la gazéification des carburants, l'électrolyse et la production de l'hydrogène à partir de la biomasse.

### 1.1.3.1 Reformation du méthane vaporisé (Steam Methane Reforming (SMR))

De nos jour-là, environ 95% de l'hydrogène est produit à partir de combustibles fossiles par reformage de gaz (i.e. chauffage des hydrocarbures). Il est à noter qu'il existe plusieurs types de reformage et le procédé le plus utilisé est le vaporeformage du gaz naturel qui est le procédé le moins cher (i.e. exposition du gaz naturel sous une vapeur d'eau très chaude) [13]. De façon plus précise les coûts de l'hydrogène à partir de SMR varient selon le coût des matières premières, l'échelle de production et d'autres variables et ils sont actuellement d'environ 2 – 5\$ par kilogramme (délivrés et stockés à haute pression) [14]. La réaction (cf I.2) met en jeu le gaz naturel et la vapeur d'eau à haute température (750 à 850°C) et sous pression jusqu'à 40 bars, avec un catalyseur en général à base de nickel [15].

L'inconvénient majeur de cette technique est la quantité de gaz carbonique rejetée dans l'atmosphère. La réaction de vaporeformage est la suivante (réaction 1.2) :



Cette réaction, très endothermique, nécessite un apport continu d'énergie. Le monoxyde de carbone (CO) produit est ensuite transformé (à  $T = 800 - 900^\circ\text{C}$  et  $P = 3, 3\text{MPa}$ ), par conversion, en  $CO_2$  avec production complémentaire de  $H_2$  (réaction 1.3).



### 1.1.3.2 Gazéification du carbone et autres carburants

Dans le processus de l'oxydation partielle (POX), connu généralement par " la gazéification ", l'hydrogène peut être produit à partir de plusieurs carburants d'hydrocarbures, y compris le charbon, huile résiduelle lourde et d'autres produits de raffinerie à basse valeur. Le carburant d'hydrocarbure réagit avec l'oxygène, résultant dans un mélange de monoxyde de carbone et hydrogène de 1200°C jusqu'à 1350°C. L'hydrogène peut être produit à partir de la gazéification du charbon à présent à des prix entre 2.00 – 2.50\$ par kilogramme à grand échelle, avec de bas prix d'environ 1.50\$ par kilogramme estimés d'être possible dans le futur [14]. L'hydrogène peut être aussi produit à travers le processus de gazéification d'hydrocarbure à base de pyrolyse dans l'absence de l'oxygène, avec des coûts estimés similaires livrés à grande échelle [14,16]. Quelle que soit la méthode de production de l'hydrogène à partir des hydrocarbures, il y a toujours dégagement de dioxyde de carbone, dont le relâchement en masse modifie le climat planétaire. Il convient donc d'utiliser d'autres méthodes de production pour une utilisation à grande échelle de l'hydrogène comme vecteur énergétique.

### 1.1.3.3 Électrolyse de l'eau

L'électrolyse est le processus par lequel les molécules d'eau sont directement divisées en molécules d'hydrogènes et d'oxygènes en utilisant de l'électricité et un dispositif électrolyseur. L'électrolyse de l'eau peut conduire à un hydrogène propre si l'on utilise de l'électricité verte, un courant électrique provenant d'énergie renouvelable (solaire, éolien, hydraulique, biomasse, etc) elle consiste, à l'aide d'un courant électrique, à décomposer l'eau ( $H_2O$ ), en dioxygène ( $O_2$ ), d'un côté, et en dihydrogène ( $H_2$ ) de l'autre. La décomposition de l'eau par électrolyse s'écrit de manière globale (eq1.4), à températures entre 80 °C à 100 °C et pression 100 bars :



Les deux types d'électrolyseurs les plus communs sont les alcalins (utilisent l'électrolyte de potassium d'hydroxyde) et le PEM (utilise un électrolyte à membrane de polymère solide). Un schéma d'un système électrolyte à alcalin est présenté dans la figure 1.3. La réaction électrolyte produit de l'oxygène pur comme un sous-produit en accompagnant l'hydrogène. L'oxygène peut être ainsi utilisé pour des utilités productives comme l'enrichissement de l'oxygène dans les serres de production de nourriture. L'hydrogène peut être produit à

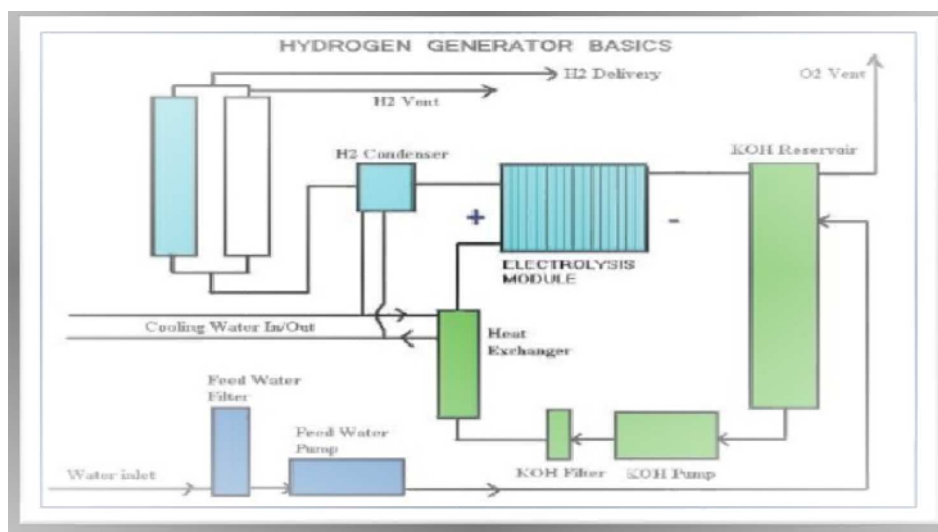


FIGURE 1.3 – Production de l'hydrogène à l'échelle de Mégawatts par Electrolyse des alcalins(Source : Teldyne Energy Systems)

travers l'électrolyse de l'eau à partir de n'importe quelle source d'électricité, y compris les réseaux électriques, photovoltaïque (PV), énergie éolienne, énergie hydraulique ou nucléaire. L'électrolyse est actuellement faite à de larges gammes d'échelles, partant de quelques kW jusqu'à 2000 kW par électrolyseur (Figure 1.4).

### 1.1.3.4 Hydrogène à partir de la biomasse

Les technologies de conversion des biomasses peuvent être divisées en : procédé thermo-chimique et biochimique. Les procédés thermo-chimiques tendent à être moins chers



FIGURE 1.4 – Production de l’hydrogène à l’échelle de Mégawatt par Electrolyse (Source : Norsk Hydro)

puisqu’ils peuvent fonctionner à hautes températures et par conséquent obtenir des taux de réactions plus élevés. Ils nécessitent soit une gazéification ou une pyrolyse (chauffage de la biomasse dans l’absence de l’oxygène) pour produire un flux de gaz riche d’hydrogène connu par « Gaz de synthèse » (un mélange d’hydrogène et monoxyde de carbone). Ils peuvent être utilisés dans une large gamme des types de biomasses.

En revanche, les procédés de type biochimiques enzymatiques « digesteur » sont à présent limités en humidité, des matières premières à base de sucre mais peuvent inclure des matières premières de cellulosique dans le future avec des avancements continus dans les techniques et systèmes de procédures. A échelle moyenne de production et distribution liquide par camions citernes, le coût de livraison actuel de l’hydrogène à partir de la biomasse est environ 5 – 7\$ par kilogramme. Pyrolyse de la biomasse, une autre option de production, peut offrir aussi des coûts de livraison basses; environ 1\$ par kilogramme [14]. Une autre option réalisable à court terme est focalisée sur l’accomplissement d’une plant-gate avec un coût de 2.90\$ par kilogramme en 2010 avec des coûts compétitifs avec ceux de carburants en 2015.

### 1.1.3.5 Autres méthodes de production de l’hydrogène

L’hydrogène peut être aussi produit par d’autres méthodes, y compris à partir des algues, par procédé électrochimique solaire direct et à partir de diverses voies assistées par l’énergie nucléaire. Toutefois, des avancements importants dans ces domaines ont été effectués dans les années précédentes et apparaissent être des opportunités promoteurs pour la production de l’hydrogène à partir de ressources renouvelables avec moins de perte d’énergie, des coûts plus bas et moins d’émission de gaz à effet de serre [17]. Jusqu’ici, l’hydrogène s’avère très instable et difficilement utilisable, pour comprendre comment l’hydrogène est pénétré dans le cycle énergétique de l’industrie notamment le secteur des transports.



### 1.1.3.6 Transformer l'hydrogène en énergie (La pile à combustible)

L'énergie contenue dans l'hydrogène peut être transformée en différents types d'énergie en fonction de l'utilisation souhaitée. La forme d'énergie la plus facile à obtenir est la chaleur, par simple combustion dans une chaudière. Lors de sa combustion l'hydrogène libère de l'énergie mais pas de dioxyde de carbone. Sa combustion n'a donc aucun impact sur l'effet de serre. Pour les applications mobiles, deux voies se présentent principalement pour l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie : moteur à combustion interne et pile à combustible.

**-La pile à combustible :** Une pile à combustible permet de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique. Il utilise l'hydrogène et l'oxygène comme couple électrochimique d'oxydo-réduction. La réaction se produit au sein d'une structure composée de l'anode (qui reçoit l'hydrogène), et de la cathode (recevant l'oxygène de l'air) qui sont séparées par un électrolyte (matériau qui permet le passage des ions) voir figure 1.5. Dans le cas d'une pile hydrogène-oxygène, on a une oxydation de l'hydrogène à l'anode et une réduction cathodique de l'oxygène à la cathode par la réaction suivante :

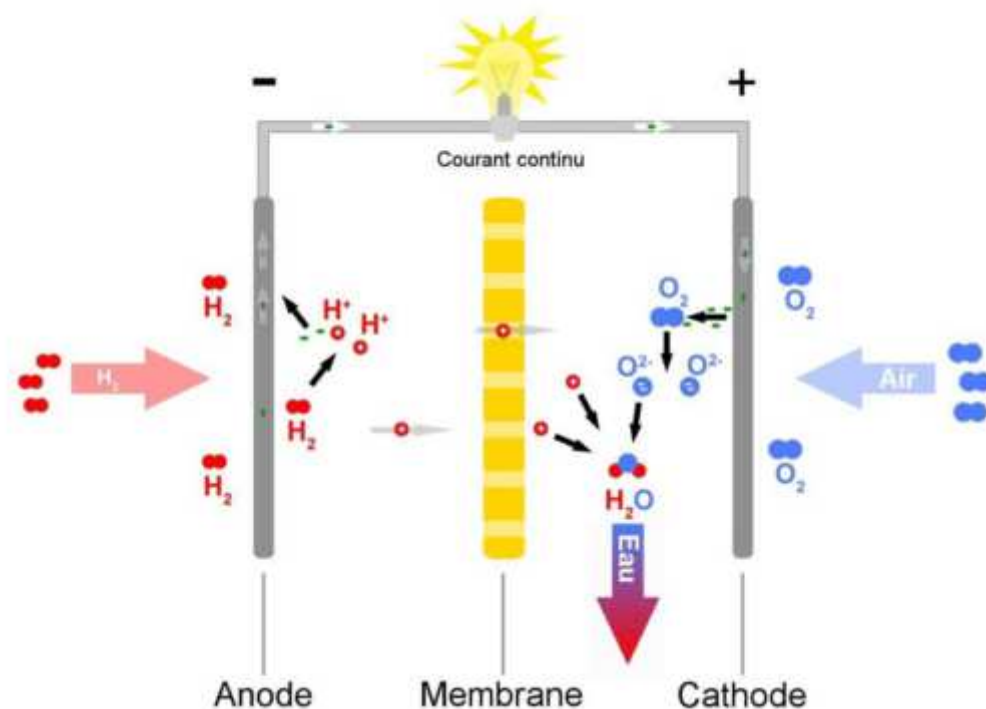


FIGURE 1.5 – principe de fonctionnement de pile à combustible

Il s'agit d'une réaction catalysée. La molécule de dihydrogène réagit en libérant deux électrons, qui circulent dans le circuit électrique qui relie l'anode à la cathode. A la cathode la réaction globale est :





Comme l'indique la figure 1.5, l'anode est chargée en hydrogène  $H_2$  provenant d'un réservoir. La cathode est chargée en oxygène ( $O_2$ ) provenant de l'air. Dans l'anode, les molécules d'hydrogène se dissocient. Tandis que les ions  $H^+$  diffusent dans l'électrolyte, les électrons sont contraints (l'électrolyte est un isolant) de circuler dans un circuit externe : un courant électrique continu est donc créé lié au déplacement de ces électrons. Dans la cathode, électrons, ions  $H^+$  et oxygène se combinent pour former de l'eau. Les électrons vont de l'anode (l'électrode où se produit l'oxydation) jusqu'à la cathode (l'électrode où se produit la réduction). Le pôle négatif est donc l'anode et le pôle positif la cathode. Le courant qui circule, par convention, du pôle positif vers le pôle négatif circule donc dans le sens de la cathode vers l'anode.

Cette réaction produit également de la chaleur qui peut être récupérée. La pile à combustible continue de fonctionner tant qu'elle est approvisionnée en réactifs. Pour éviter que la pile ne chauffe trop, de l'eau de refroidissement circule de façon continue dans la pile.

**Avantage :**

- Rejet exclusif de vapeur d'eau et de chaleur : la pile à combustible est donc une technologie propre du moment que l'on utilise du dihydrogène pur
- La réaction chimique se fait à une température plus basse que la combustion dans les moteurs classique.
- Le rendement de conversion est très élevé ( le rendement électrique brut peut atteindre 50% et le rendement global peut aller jusqu'à 80% en cogénération) car il n'est pas soumis aux limitations du cycle de Carnot.
- Elles sont plus silencieuses car il n'y a que les pompes pour objets mobiles qui peuvent être la source de bruit.
- Elles peuvent utiliser différents types de combustibles
- Elles réalisent en une seule étape la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique, tandis que les centrales thermiques la réalise en au moins trois étapes.

**Moteur combustion interne :**

Le moteur à hydrogène à combustion interne convertit l'énergie chimique de la réaction eq (1.7) entre l'hydrogène et le dioxygène en énergie mécanique :



Le Moteur à hydrogène est en fait un ensemble pile à combustible plus moteur électrique, la pile à combustible produit de l'électricité et non pas un mouvement mécanique par la réaction 1.7 aboutissant à la production d'eau et une libération d'énergie. Cette énergie est utilisée pour bouger le véhicule par le moteur électrique. les matériaux constituant le moteur doivent être choisis résistants à l'hydrogène pour éviter les risques de fuite.

Il s'agit d'une technologie bénéfique à l'environnement car elle élimine pratiquement toutes les émissions de dioxyde de carbone, d'hydrocarbures non brûlés ,et d'autres polluants pour l'environnement.

## 1.2 Méthodes de stockage d'hydrogène

L'hydrogène est un élément idéal pour la génération d'énergie nouvelle. Les applications de l'hydrogène dans le domaine de l'énergie sont nombreuses et sont d'un intérêt évident pour répondre à la demande des sociétés en termes de développement durable. Cependant, il n'est pas encore possible de le stocker de manière économique. L'objectif du stockage de l'hydrogène est d'atteindre la plus haute densité volumétrique et gravimétrique en utilisant le moins de matériel supplémentaire que possible, car l'hydrogène n'est pas une source naturelle libre, mais un combustible synthétique, par conséquent, l'hydrogène a un coût de fabrication, ce qui fait que toute méthode de stockage ne doit pas augmenter considérablement ce coût.

A la température ambiante et pression atmosphérique, 1 Kg de gaz a un volume de  $11m^3$  [9], donc le stockage implique la réduction d'un énorme volume d'hydrogène gazeux et ainsi augmenter sa densité.

Une fois produit, l'hydrogène doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué. Le principal obstacle lié au stockage de l'hydrogène est lié au fait qu'il soit le plus léger élément du tableau périodique. L'hydrogène est l'élément qui contient le plus d'énergie d'un point de vue massique, mais le moins d'un point de vue volumique ( $89 \text{ g d}'H_2/m^3$  à 273 K). Il peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts [18].

Les différents grands modes de stockage de l'hydrogène sont donc classés sous forme de trois méthodes suivantes : - Sous pression : est un stockage physique de l'hydrogène gazeux comprimé dans les réservoirs à haute pression (de 350 à 700 bars) ; - Liquéfié est aussi un stockage physique de l'hydrogène cryogénique, (refroidi  $T = 20.4K$ , et a pression 6-350 bar) dans des réservoirs isolés ; - Solide : (i) dans des hydrures métalliques dans lesquels l'hydrogène est absorbé (chimisorption) ou (ii) dans des composés carbonés (i.e. charbon actif, nanofibres et nanotubes de carbone) dans lesquels l'hydrogène est adsorbé (physisorption) [9].

Le stockage dans les matériaux est encore à l'état de recherche et semble être la voie la plus prometteuse pour l'avenir, il est évident de se base sur les données de (Tableau 1.2). Les méthodes de stockage intéressantes et développées ci-après sont la compression, la liquéfaction et les matériaux de stockage à l'état solide. Le stockage solide sur des matériaux spécifiques est détaillé dans le paragraphe suivant (1.2.4 Stockage sous forme solide) puisqu'elle constitue l'objet principal de cette thèse.

Un tableau comparatif des grands modes de stockage est dressé (Tableau 1.2). Plus précisément, les méthodes de stockage de l'hydrogène peut être stocké dans des formes différentes selon la nature de liaison de l'atome d'hydrogène ; soit par des méthodes physiques qui se basent sur la molécule de hydrogène  $H_2$  (voir paragraphe ci-dessus), ou bien par des méthodes chimiques dans des matériaux solides ou il y'a l'atome de l'hydrogène qui est insérée dans ces derniers (voir figure 1.6) [19]. D'après la figure 1.6 : en adsorption (a), l'hydrogène fixé sur la surface d'un matériau, soit sous forme de molécules d'hydrogène ( $H_2$ ) ou des atomes d'hydrogène (H). Dans l'absorption (b), les molécules d'hydrogène

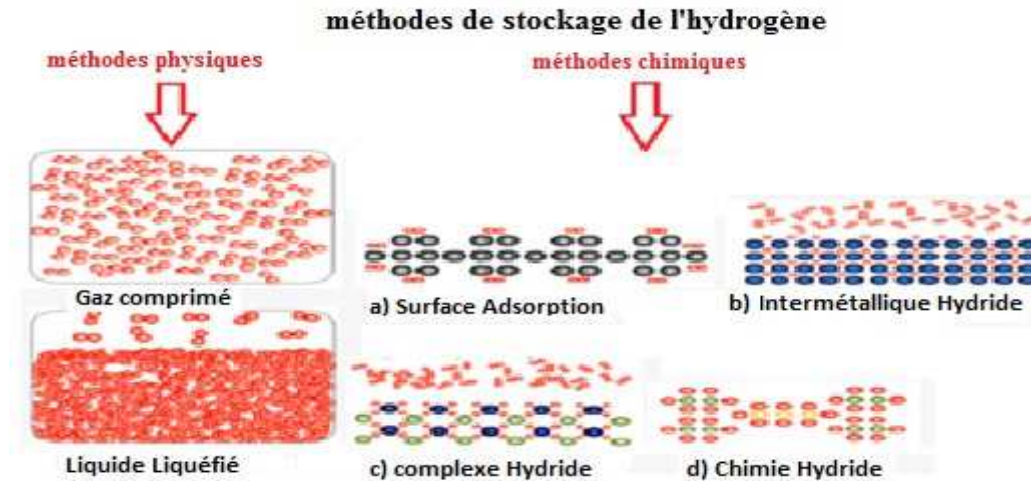


FIGURE 1.6 – Méthodes de stockage de l'hydrogène

Technologie de stockage d'hydrogène	Avantages	Limites
Hydrogène gazeux Comprimé	Technologie maîtrisée jusqu'à 350 bar Possibilité de faible coût	densités faibles (même comprimé à 700 bar) les densités de stockage sont inférieures à celle du stockage l'hydrogène liquide Coût de compression élevé.
Hydrogène cryogénique	Technologie maîtrisée Bonnes densités de stockage	Évaporation Difficulté d'isolation Grande consommation d'énergie pour la liquéfaction
Hydrures métalliques	Quelques technologies disponibles Température et pression de fonctionnement proches de l'état standard Possibilité de formes complexes	Lourds Cyclage Coût actuel Gestion des flux de chaleurs
Structures de carbone	Bon marché Légers	Grandes capacités de stockage à démontrer.

TABLE 1.2 – Comparatif des technologies de stockage [9]

se dissocient en atomes d'hydrogène qui sont incorporés dans le cadre du réseau solide - cette méthode peut permettre de stocker de grandes quantités d'hydrogène dans de plus petits volumes à basse pression et à des températures proches de la température ambiante. Enfin, l'hydrogène peut être fortement lié à l'intérieur des structures moléculaires, en tant que composés chimiques contenant des atomes d'hydrogène (c, d). La densité augmente de (a) à (d) [20].

### 1.2.1 Les normes DOE (Department of Energy)

Il est nécessaire de pouvoir comparer chacune des technologies de stockage solide sur une base objective. Pour ce faire le Département Américain de l'Énergie (DOE) a fixé plusieurs critères d'évaluation pour les technologies de stockage appliquées au domaine du transport automobile voir (Tableau 1.3). On cite ici deux critères importants, le premier (densité gravimétrique) limite la masse du réservoir en exigeant que le rapport entre la masse d'hydrogène stocké et la masse totale du réservoir ce rapport noté par *Cwt.%*. Le second critère ayant une expression mathématique analogue au premier qui'est imposé une taille maximale pour le réservoir quand s'appelle la densité volumique du système. Ces deux critères seront étudiés en détails dans le paragraphe (4.5.3. Capacités de stockage).

D'ici quelques années, les méthodes de stockage auront atteint la capacité de 7.5% en poids avec 0.07 kg / l à un coût total de 0.4\$ par g d'hydrogène stocké [21]. Cet objectif a toutefois été révisé à plusieurs reprises depuis sa première publication il y a douze ans. Il a été initialement espéré que dans le proche avenir, une capacité de 9.0% en poids avec 0.081 kg / l à un coût total de 0.067\$ par g d'hydrogène stocké mais ces valeurs ne sont pas réalisées [22]. Bien que ces objectifs sont destinés au marché de l'ensemble du transport (pas seulement les véhicules légers), la révision à la baisse massive est claire. Ceci est venu à la suite de beaucoup plus lent que les progrès attendus dans les matériaux et les difficultés avec des techniques prometteuses.

Valeurs idéal optimize	2010	2015	2018
Capacité massique (% massique)	6 wt%	9 wt%	7.5 wt%
Capacité volumique g/ l	45/l	81/l	70
Coût du système de stockage (\$/KgH <sub>2</sub> )	133	67	40
Temps de charge (min 5/KgH <sub>2</sub> )	3	2.5	3.3
Temps de décharge (g/s/KW)	0.2	0.02	0.03
Température de fonctionnement (°C)	-30/ + 60	-40/ + 60	-40/ + 85
Nombre de cycle de vie	1000 cycles	1500 cycles	1500 cycles

TABLE 1.3 – Objectifs fixés par les cahiers des charges du DOE, pour le développement de système de stockage de l'hydrogène [21].

### 1.2.2 Stockage sous forme gazeuse

Le gaz comprimé est actuellement la forme la plus courante de stockage de l'hydrogène [23]. En règle générale, les cylindres sont réalisés en acier et sont utilisés à une pression de service de 200 bars. Elles sont limitées à environ de 350 bar. Cependant, les bouteilles composites légères ont des pressions de service jusqu'à 800 bar, où l'hydrogène a une densité volumétrique de  $36kg.m^{-3}$ , environ la moitié de celle de l'hydrogène liquide (à son point d'ébullition) [24]. Les citernes de stockage doivent avoir une résistance à la traction très élevée, une faible densité et ne doivent pas réagir avec de l'hydrogène ou de permettre l'hydrogène à diffuser dans ce matériaux, en effet la taille de la molécule d'hydrogène lui permet de fuir et de traverser facilement de nombreux matériaux en les fragilisant ou

même en les cassant, les principaux inconvénients de la compression.

La compression représente un coût énergétique élevé, elle demande une énergie d'environ 7% de la capacité énergétique de l'hydrogène, mais vu sa faible densité volumique et densité massique, la dépense énergétique nécessaire pour la compression est très élevée [25]. Pour stocker 10 Kg d'hydrogène à 200 bar cela nécessite, avec la technologie actuelle, un réservoir pesant environ 900 Kg [26]. Enfin pour conclure cette méthode de stockage

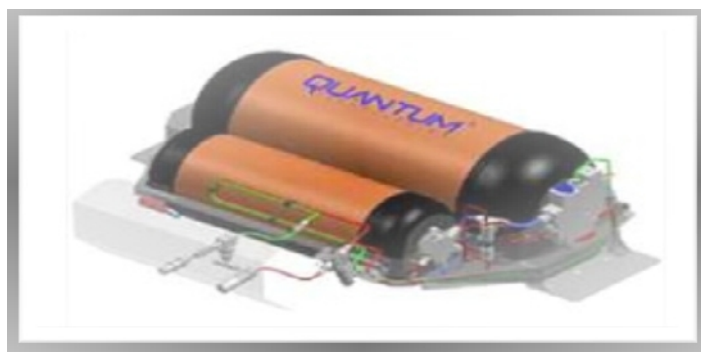


FIGURE 1.7 – Un réservoir d'hydrogène comprimé pouvant fonctionner à la pression 70 MPa [6]

nous allons présenter quelques perspectives sur l'étude du stockage à haute pression qui consistent donc à améliorer la résistance des matériaux en présence de l'hydrogène sous pression, et il faudra donc développer des réservoirs qui puissent résister à telles pressions.

### 1.2.3 Stockage sous forme liquide

L'hydrogène liquide à basse température est dit hydrogène liquide cryogénique. La liquéfaction ou la cryogénie de l'hydrogène doit être stockée en dessous de sa faible température critique entre 10 K et 30K et sous une pression entre 0.1MPa et 10MPa [27].

Sous sa forme liquide, l'hydrogène a une densité de  $70.8\text{kgm}^{-3}$ , et il est également relativement sur ce qui rend le stockage liquide intéressant par rapport au stockage gazeux, qui est presque deux fois celle du gaz d'hydrogène comprimé à  $36\text{kgm}^{-3}$  [27 – 29].

L'hydrogène liquéfié ne peut être stocké que dans des réservoirs spéciaux, dont le but est de limiter les rapports inévitables de chaleur de l'extérieur.

Pour atteindre une forme liquide, l'hydrogène doit être porté à une pression de 10 bar et une température d'environ  $-253^\circ\text{C}$ . Ceci implique des réservoirs à isolation thermique très poussée, pour maintenir l'hydrogène à cette température et éviter les pertes par évaporation cela n'empêche pas une évaporation parasite, de l'ordre de 3% par jour.

De plus, la liquéfaction de l'hydrogène est une opération très chère et gourmande en énergie : au moins 30% du pouvoir calorifique de l'hydrogène. Cependant il faut reconnaître qu'elle semble différemment réalisable en raison de ses coûts élevés.

## 1.2.4 Stockage sous forme solide

L'hydrogène a une densité d'énergie massique très élevée mais aussi un gaz très léger avec pouvoir énergétique massique près de 3 fois supérieur aux énergies fossiles (gaz, essence etc). Son stockage et son transport constitueront ainsi de véritables défis [30]. Le but des technologies de stockage de l'hydrogène sous forme solide est donc de réduire le volume naturellement occupé par l'hydrogène dans son état thermo-dynamiquement stable dans des conditions ambiantes. Le stockage solide est la technique la plus prometteuse qui consiste à stocker l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques, Ces derniers ont fait l'objet d'études intensives depuis de nombreuses années, offrant un stockage de l'hydrogène sécurisé, réversible avec un excellent rendement énergétique (pas de compression). En effet, pour les applications stationnaires, la démonstration a été récemment réalisée par la société McPhy-Energy en se basant sur des travaux du groupe Grenoblois de l'institut NEEL [31]. Elle a montré ainsi que le stockage via l'hydrure de magnésium ( $MgH_2$ ) était la solution la mieux adaptée aux grandes échelles de stationnaire. Ce mode de stockage solide permettra aux utilisateurs d'hydrogène industriel de :

- Réduire les risques industriels grâce à un stockage plus sécurisé ;
- Réduire la consommation d'énergie sachant que le stockage de l'hydrogène consomme traditionnellement jusqu'à 33% de l'énergie contenue dans le gaz ;
- Réduire les émissions de  $CO_2$  et l'empreinte écologique (10 t de  $CO_2/t H_2$ ).

Autres avantages, outre l'aspect sécuritaire (danger reconnu de la haute pression et du liquide cryogénique), ici l'hydrure de magnésium (les disques composites combinant  $MgH_2$  à divers additifs) est parfaitement stable à température et pression ambiante. En outre le magnésium (Mg) est un métal abondant bien réparti sur le globe, de procédés métallurgiques établis, recyclable, biocompatible etc. Cette technologie de stockage solide permet une capacité volumique de stockage 2,5 fois supérieure au stockage gazeux sous pression (typiquement 200 bars). Un réservoir de 100 kg d'hydrogène a un contenu énergétique de 4 MWh.

### 1.2.4.1 Stockage par adsorption de l'hydrogène

Une autre des solutions possibles pour le stockage de l'hydrogène est l'adsorption de ce dernier dans des matériaux poreux à grande surface spécifique. Dans ces composés, la molécule de l'hydrogène est fixé en surface.

Dans ce processus, les molécules de gaz interagissent avec les atomes à la surface du solide, en combinant des interactions attractives faibles de types Van der Waals [32] et des interactions répulsives à courte distance qui existent entre l'absorbant et la molécule absorbée. Par conséquent, l'énergie potentielle présente un minimum à une distance du solide d'environ un rayon moléculaire et en raison de l'interaction faible entre gaz et absorbant, la physisorption n'est significative qu'à basse température,  $T < 273K$  [33].

La physisorption du gaz suit deux règles de base [33] :

- Le mécanisme d'adsorption monocouche : une seule monocouche est adsorbée à une température supérieure ou égale à la température d'ébullition du gaz à une pression donnée, à cause de l'énergie de liaison de la deuxième couche qui coïncide avec la chaleur latente

de vaporisation du gaz absorbé.

- La décroissance exponentielle de l'adsorption avec l'augmentation de la température. Il s'ensuit que la capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du matériau et que l'élévation de la température diminue cette capacité.

Toutefois, aussi longtemps que l'interaction entre les molécules d'hydrogène et les atomes de surface du matériau demeure la force de Van der Waals, la surface spécifique des matériaux sera toujours le facteur décisif de la capacité de stockage. Parmi les matériaux existants, les plus adaptés pour le stockage de l'hydrogène sont : les charbons actifs, les nanotubes et nanofibres de carbone et les zéolites.

Parmi les importants avantages de cette méthode de stockage sont la conception simple du système de stockage, la faible pression de fonctionnement et le coût relativement faible des matériaux impliqués, mais les capacités de stockage à température ambiante restent modestes (de l'ordre de 1% en poids) et imposent un recours à la cryogénie.

#### **1.2.4.2 Stockage par absorption de l'hydrogène**

A la différence des composés poreux, des matériaux dits hydrures absorbent l'hydrogène. L'interaction initiale entre une molécule d'hydrogène et la surface d'un solide adsorbant est de type Van der Waals, mais si l'énergie cinétique est suffisante, les deux atomes d'hydrogène peuvent être séparés. Une fois dissociés les atomes d'hydrogène peuvent interagir avec les autres atomes présents sur la surface en formant une couche, ensuite ces atomes peuvent diffuser à l'intérieur du réseau cristallin et se placer dans des interstices en générant une expansion du volume.

La réaction d'absorption de l'hydrogène dans les hydrures est exothermique (dégagement de chaleur), quant à la réaction de désorption est endothermique (apport de chaleur nécessaire). En général pour absorber de l'hydrogène à une température donnée, on injecte du gaz di-hydrogène à une pression supérieure à la pression d'équilibre de formation de l'hydrure tout en évacuant la chaleur produite, au contraire, pour libérer de l'hydrogène, on se place en dépression par rapport à la pression d'équilibre de la réaction tout en apportant de la chaleur.

Ce principe de fonctionnement constitue un facteur de sécurité important, puisque l'hydrogène n'est libéré que s'il y a apport de chaleur. Un second facteur de sécurité est lié au fait que pour certains hydrures, les pressions de palier ne sont pas trop élevées pour des températures raisonnables [9].

En conclusion, la solution la plus sûre et plus efficace consiste à stocker l'hydrogène à l'état solide en profitant de la propriété qu'ont certains composés d'absorber l'hydrogène de manière réversible lorsqu'ils sont exposés à une pression d'hydrogène. Le stockage solide apporte donc plus de sécurité et un encombrement réduit c'est pour cela nous avons constaté qu'une étude du stockage à l'état solide est majeure.

Donc nous allons étudier dans la deuxième partie du chapitre 1 de manière plus précise les différents types de métaux utilisés pour ce stockage, ainsi que les différentes liaisons que font ces matériaux avec l'hydrogène, les capacités volumiques et massiques pour chaque type et leurs propriétés. Par conséquent une explication plus profonde génère : les pro-

propriétés du métal hydrures telles que les thermodynamiques, la cinétique et la composition pression-isothermique.

## 1.2.5 Hydrures métalliques : une solution de stockage de l'hydrogène

### 1.2.5.1 Introduction

Les hydrures métalliques sont obtenus à partir de la réaction de l'hydrogène avec un grand nombre de métaux dans le tableau périodique et leurs alliages, soit spontanément ou non selon les conditions thermodynamiques. On peut diviser ces hydrures en quatre groupes selon la nature de la liaison métal hydrogène :

ionique, covalente, métallique, iono-covalente [34].

-Les alcalins et les alcalino-terreux forment des hydrures ioniques.

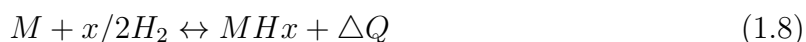
-Les métaux du groupe 11 à 14 forment des hydrures covalents.

-Les éléments des groupes 3 à 10 forment des hydrures métalliques.

-Les éléments du group 13 associés à un alcalin forment des hydrures complexes.

Les hydrures métalliques ont gagné en popularité dans la communauté de recherche de stockage d'hydrogène au cours des dernières années, en raison de leur impact intéressant dans la technologie de stockage d'hydrogène.

En général, la méthode la plus simple et la plus efficace consiste à stocker l'hydrogène comme un hydrure métallique qui a réagi par la réaction de l'hydrogène avec un métal (M) ou d'un alliage métallique pour former un hydrure métallique ( $MH_x$ ), la formation de ce hydrure est un processus exothermique dont la réaction globale est la suivante :



Où  $\Delta Q$  représente la chaleur dégagée lors de l'absorption d'hydrogène.

Les hydrures métalliques permettent d'obtenir l'hydrogène très pur en retenant les impuretés présentes dans l'hydrogène et susceptibles de dégrader la membrane des piles à combustible. De plus, ils offrent une solution sûre pour le stockage, puisque d'une part ils absorbent et libèrent l'hydrogène à des pressions modérées de l'ordre de 1MPa, et d'autre part la réaction endothermique de libération d'hydrogène est auto limitante : en cas de fuite d'hydrogène sur un réservoir d'hydrogène métallique, la température du matériau en désorption va s'abaisser rapidement jusqu'à rejoindre les conditions d'équilibre réactionnel, à l'équilibre, la réaction s'arrête et l'hydrogène n'est plus libéré par le matériau.

Un bon hydrure candidat pour le stockage doit avoir les propriétés suivantes [35 – 37] :

- Une grande capacité de stockage d'hydrogène par unité de volume et par unité de masse, qui déterminera la quantité d'énergie disponible.

- Une faible température de dissociation.

- Une pression de dissociation modérée.

- Une température de formation de l'hydrure suffisamment basse afin de minimiser l'énergie nécessaire pour la libération de l'hydrogène.

- Une dissipation de chaleur lors de la formation exothermique de l'hydrure.



- Une bonne réversibilité.
- Une perte d'énergie limitée au cours de charge et de décharge de l'hydrogène.
- Une cinétique de réaction rapide.
- Une grande stabilité vis-à-vis de l' $O_2$  et de l'humidité.
- Des matières premières recyclables.
- Un faible coût des matières premières et des processus de recyclage.
- Une sécurité élevée.

Afin de répondre à un maximum des critères précédents, il est généralement plus simple de combiner plusieurs éléments pour former des intermétalliques. En ce qui suit, une description détaillée des hydrures s'impose ainsi que leurs processus de formation et leurs propriétés thermodynamiques.

### 1.2.5.2 Réaction d'un métal avec l'hydrogène

Selon l'infinité des éléments de tableau périodique, la plupart des éléments peuvent former des hydrures avec l'hydrogène dans des conditions de pression et de température propre à chaque élément [9]. Il est rare de trouver des éléments réagissant avec d'hydrogène de manière spontanée dans des conditions ambiantes comme le montre la figure 1.8, sauf le cas du vanadium dont son hydrure  $VH_2$  qui se forme dans des domaines pression/température comprise entre (1-10 atm et  $0^\circ C$  à  $100^\circ C$ ) proche de l'ambiante, mais son utilisation est limitée par sa faible densité gravimétrique. Un réservoir d'hydrogène

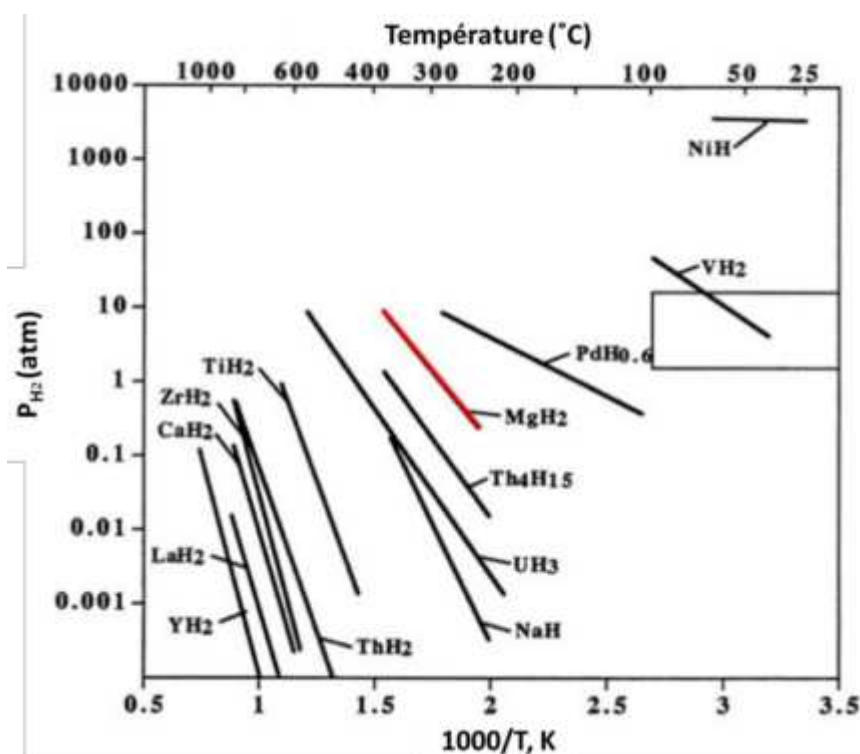


FIGURE 1.8 – Droites de Van't Hoff pour une sélection d'éléments

comprimé pouvant fonctionner à la pression 70 MPa [6]. Sous des conditions telles que la température et le pression, l'absorption de l'hydrogène dans un métal peut être décomposée en six étapes :

1. adsorption de l'hydrogène moléculaire à la surface du métal :  $H_2(g) \leftrightarrow H_2(ads)$
2. dissociation de la molécule :  $H_2(ads) \leftrightarrow 2H_{ads}$
3. insertion dans la structure cristalline :  $2H(ads) \leftrightarrow 2H(abs)$
4. diffusion de l'hydrogène atomique d'un site sous-surface vers un site profond,
5. formation du premier cristal de phase riche en hydrogène,
6. avancée du front de la phase riche en hydrogène.

La figure 1.9 représente un schéma de fonctionnement d'un hydrure métallique rechargeable.

Comme cela a été souligné précédemment, les atomes d'hydrogène sont logés dans les sites

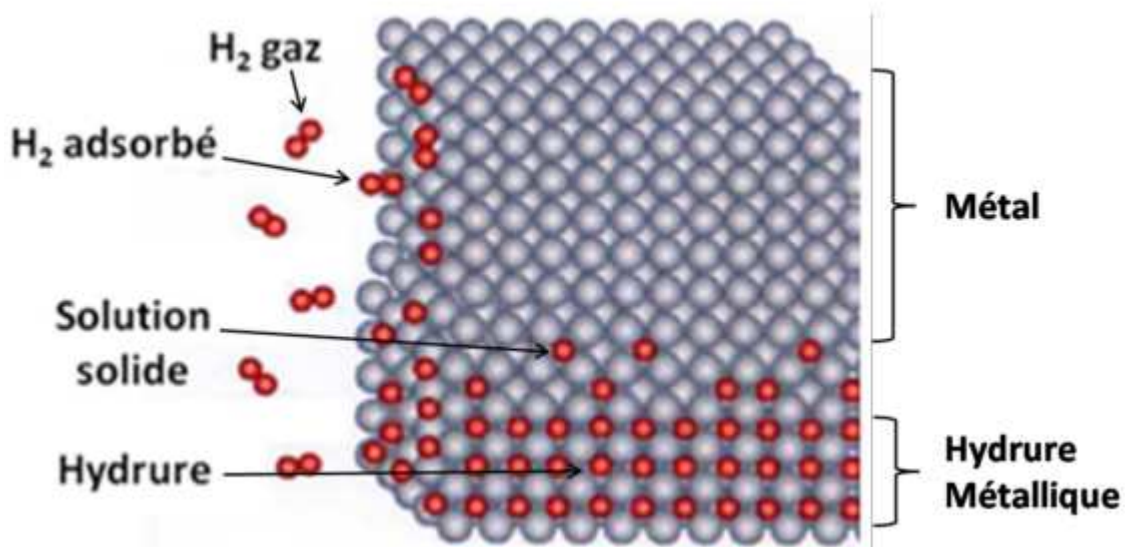


FIGURE 1.9 – Schéma systématique de comment fonctionne un hydrure métallique rechargeable [36]

interstitiels du réseau métallique. Ces sites interstitiels sont tétraédriques ou octaédriques dans les trois principales structures cristallines des hydrures (cubique centré, cubique à faces centrées et hexagonale).

Ces logements se font sous certains critères. L'hydrogène ne peut pas s'insérer dans tous les sites cristallographiques disponibles. Ces sites pouvant accueillir l'hydrogène doivent respecter des critères (mentionnée ci-dessous) électroniques et géométriques qui limitent leur occupation par deux paramètres [38,39] :

- D'après Westlake [40], la sphère de coordination d'un atome d'hydrogène doit être du site supérieure (rayon de la sphère) à 0.4 Å ;

- D'après Switendick ou il y a le critère électronique [41], la distance séparant deux atomes d'hydrogène doit être supérieure à 2.1 Å entre deux atomes d'hydrogène, due aux répulsions entre les atomes ( $H^- - H^-$ ).

Ces critères sont respectés dans la plupart des cas même si celui de Switendick a pu être outre dépassé, notamment par l'utilisation des hautes pressions, ou dans un réseau hôte présentant la particularité d'avoir deux sites tétraédriques à face commune (bipyramide à base triangulaire) occupés [42].

Toutefois, ce ne sont pas seulement les critères géométriques des sites interstitiels qui déterminent la concentration en hydrogène maximale dans les hydrures métalliques, mais également l'environnement électronique de ces sites.

On se basant sur ces critères on peut classer et sélectionner les hydrures selon leur stabilities. Les éléments chimiques peuvent être classés en deux catégories : ceux formant un hydrure stable (A) et ceux formant un hydrure instable (B). La Figure 1.10 met en avant cette classification thermodynamique des éléments [6]. Les éléments de type A, en rouge, possèdent une enthalpie de formation d'hydrure très négative, à température et pression standard, ce qui implique une plus grande stabilité de l'hydrure formé dans ces conditions. La désorption nécessite une pression très faible et/ou une température élevée.

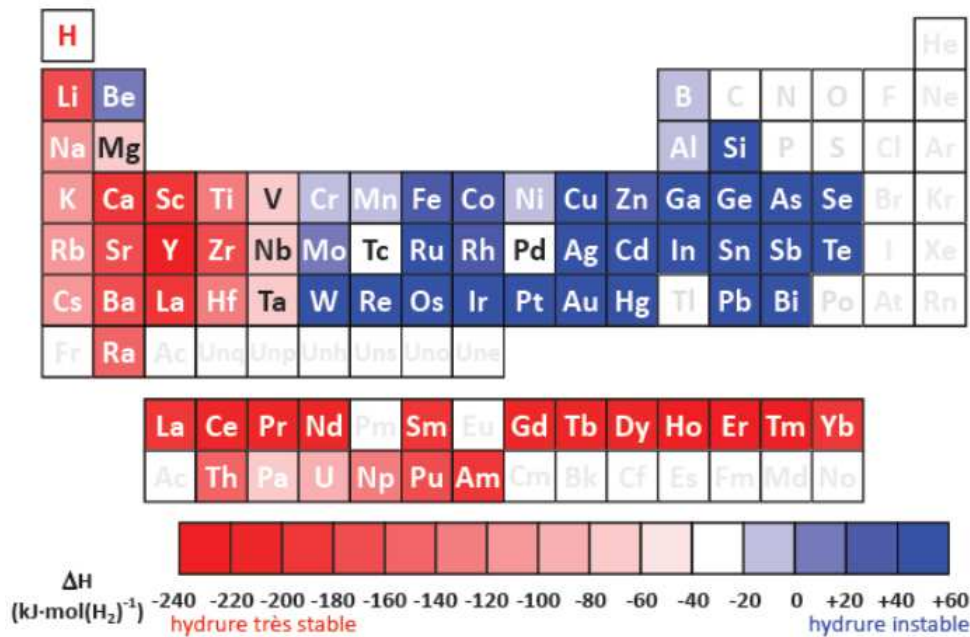


FIGURE 1.10 – courbe montrant les différents plateaux d'absorption et de désorption des systèmes réels pour Mg-H à 300°C [45]

### 1.2.5.3 Capacités de stockage

Il existe deux capacités couramment utilisées dans la discussion de stockage de l'hydrogène. L'une est la capacité gravimétrique et l'autre est la capacité volumétrique. La capacité de stockage gravimétrique d'un matériau absorbant l'hydrogène, dans lequel l'hydrogène est stocké dans la masse de la matière, est typiquement calculée à partir du rapport atomique H/M, où : ( $N_H$  – Nombre d'atomes d'hydrogène,  $N_M$  – nombre d'atomes du métal) ou par le pourcentage gravimétrique (wt%) avec  $m_H$  : la masse de l'hydrogène et  $m_M$  : la masse du métal.

$$C_{wt} = \frac{N_H m_H}{m_{Hydrure}} \text{ [wt\%]} \quad (1.9)$$

Où :  $m_{Hydrure}$  – mass de l'hydrure =  $m_M + m_H$

La présentation de la capacité de stockage en ( $wt\%$ ) est très utilisée du point de vue technologique, car elle donne des informations sur la quantité de l'hydrogène qui peut être stockée dans un matériau. Hormis les unités, il y a plusieurs façons d'exprimer la capacité d'hydruration.

La capacité volumétrique est définie comme la quantité d'hydrogène qui est absorbée dans la masse ou du volume divisé par le volume total occupé par les absorbants et de l'hydrogène, ça exprimer par  $kg/m^3$  ou bien  $H atm/m^3$ , et que  $H atm /$  unité de formule, qui indique le nombre atomes d'hydrogène absorbées par unité de métal ou d'une formule d'alliage [43].

Pour calculer la densité volumétrique d'hydrogène,  $\rho_{vol}$ , nous utilisons la formule ci-dessous  $V$  représente le volume de l'absorbant et  $N_A$  la constante d'Avogadro. La densité  $\rho_{vol}$  s'exprime en  $kg m^{-3}$ .

$$\rho_{vol} = \frac{N_H m_H}{N_A V} \quad (1.10)$$

#### 1.2.5.4 Diagrammes pression – composition - température

Lors de l'absorption de l'hydrogène dans un métal ou dans des alliages, ce dernier subit une modification structurale. Les premiers atomes qui pénètrent la phase métallique (ou alliage) occupent de préférence des positions interstitielles. Cette phase, dans laquelle les atomes H se trouvent dans une solution diluée est appelée phase  $\alpha$ . Une fois que les atomes d'hydrogène pénètrent dans le métal (ou alliage), ils obtiennent, dans le cas le plus général, une densité électronique en excès ( $H - \gamma$ ) et leur rayon de Van der Waals croît. La phase alpha, où les atomes H peuvent diffuser avec une relative facilité à travers le réseau métallique (ou alliage), est plus étendue pour les métaux qui possèdent des sites interstitiels très larges comme dans le cas du Pd. Lorsque la quantité d'atomes d'hydrogène dissous dans le métal (ou alliage) croît, une transition de phase apparaît. Cette transformation génère un hydrure (phase  $\beta$  voir Figure 1.11) qui peut entraîner un changement de symétrie par rapport au métal (ou alliage) correspondant. Puisque la phase  $\beta$  a un volume plus grand par rapport à celui du métal (ou alliage), la formation de la phase hydrure génère des contraintes dans le réseau cristallin. Ce phénomène est défini comme décrépitation et entraîne la fragilité, la rupture et la diminution de la taille des grains, qui constituent le métal en fonction de nombre de cycles d'absorption/désorption. La présence de différentes phases peut être utilisée pour définir les caractéristiques thermodynamiques d'un composé qui absorbe l'hydrogène. En augmentant graduellement la pression externe, on peut charger le métal avec de l'hydrogène. Dans la phase alpha, une grande augmentation de la pression est nécessaire pour obtenir une quantité d'hydrogène dissous peu élevée. Lorsque la pression d'équilibre est atteinte, deux phases co-existent et la phase  $\beta$  va croître aux dépens de la phase alpha. Une fois que la phase hydrure est complètement formée, il faut de nouveau augmenter la pression pour faire croître la concentration d'hydrogène. La pression à laquelle la transition a lieu à une certaine température est définie comme la pression de plateau et elle représente l'équilibre entre les deux phases [44].

Pour les systèmes réels par exemple  $MgH_2$ , la figure 1.12 montre un plateau de cycle

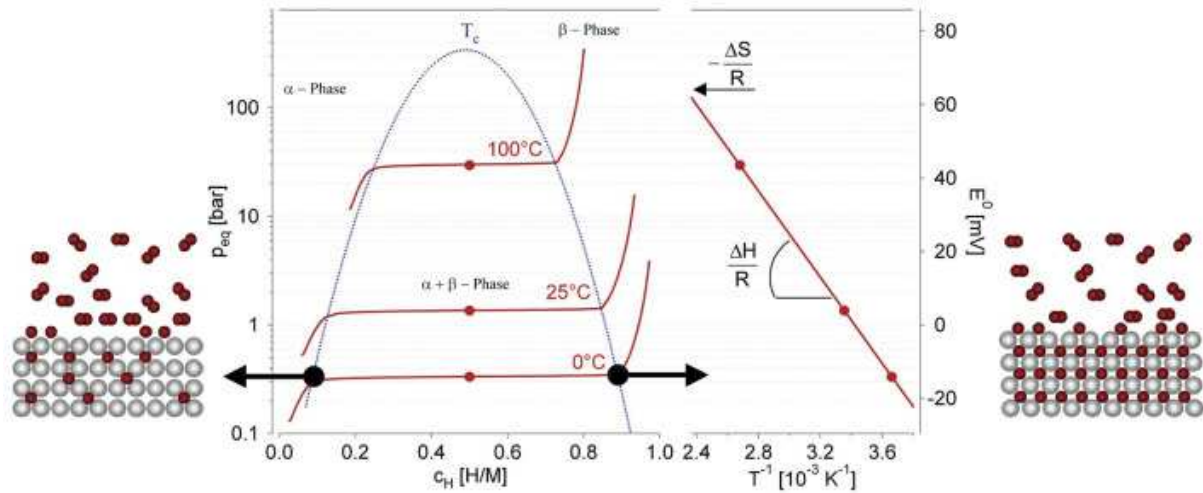


FIGURE 1.11 – Courbe Pression-Concentration-Température (PCT) de l'hydrure, à gauche la phase alpha et à droite on a la phase bêta; ainsi que la courbe de Van'thoff qui nous donne information sur enthalpie et entropie de formation de l'hydrure [24]

d'hystérésis. Cette hystérésis est la conséquence des variations de contrainte mécanique à l'intérieur du grain. Pour une température donnée, la pression d'équilibre d'hydrogène pendant l'absorption est plus élevée que celle de la désorption. Dans le cas des systèmes énergétiquement inhomogènes comme les matériaux amorphes, quelques alliages ainsi que pour des clusters; les phases sont moins bien définies et le plateau disparaît (partiellement) [45]. Les pressions de plateau à différentes températures sont obtenues par la loi de

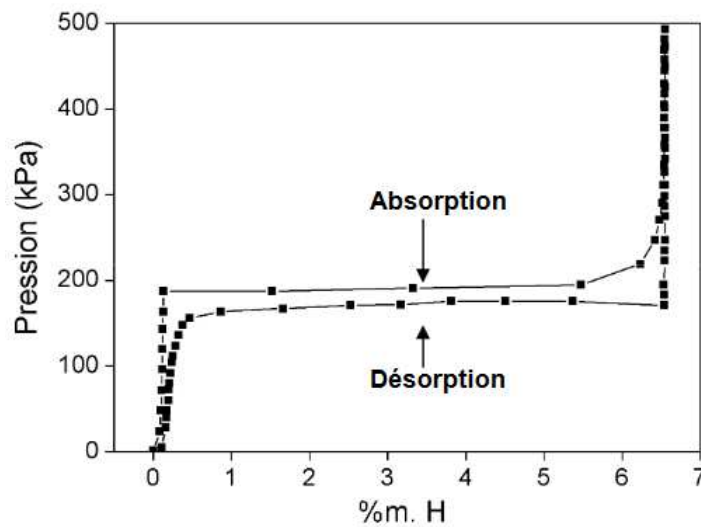


FIGURE 1.12 – courbe montrant les différents plateaux d'absorption et de désorption des systèmes réels pour Mg-H à 300°C [45]

Van'tHoff [46] selon l'équation :

$$\Delta G^0 = -R.T.\ln(K_{eq}) = R.T.\ln\left[\frac{P_{abs}}{P_{des}}\right] = \Delta H^0 - T. \Delta S^0 \quad (1.11)$$

Où  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont respectivement les changements d'enthalpie et d'entropie lors de la transformation alpha-bêta, et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R = 8.314 J.K^{-1}mol^{-1}$ ). En supposant que  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont constants dans le domaine de température étudié, il est alors possible de déterminer leurs valeurs par mesures des isothermes à différentes températures. L'intercepte à l'origine de la courbe  $\ln[P_{abs}/P_{des}] = f(1/T)$  (courbe de Van'tHoff figure 1.11 avec l'axe  $\ln[p/p_0]$ ) correspond, en effet, à l'entropie d'absorption qui pour un hydrure métallique ( $\Delta S_0 = 130 JK^{-1}mol^{-1}H_2$ ) [24] est proche de l'entropie de l'hydrogène gazeux. La pente de la courbe de Van'tHoff donne l'enthalpie de formation de la phase hydrure ( $\Delta H = 39.2 kJK^{-1}mol^{-1}H_2$ , pour atteindre une pression d'équilibre de 1 atm à 300 K) qui est directement reliée à la pression d'équilibre à une température donnée.

L'entropie de formation pour les hydrures métalliques (ou alliage) conduit à une évolution importante de chaleur  $\Delta Q = T \Delta S$  [19] (réaction exothermique) lors de l'absorption d'hydrogène. La même chaleur doit être fournie à l'hydrure métallique pour désorber l'hydrogène (réaction endothermique). Si l'hydrogène désorbe en-dessous  $RT$ , cette chaleur peut être fournie par le milieu. Toutefois, si la désorption est effectuée en-dessus  $RT$ , la chaleur nécessaire doit être livrée à partir d'une source externe, comme la combustion de l'hydrogène. Pour un hydrure stable comme  $MgH_2$ , la chaleur nécessaire à la désorption de l'hydrogène à 300 °C et 1bar est environ  $\approx 25\%$  [9] du pouvoir calorifique de l'hydrogène.

Hydrure Métallique	Capacité volumique (kg de $H_2/m^3$ )	Capacité Massique (%wt. de $H_2$ )	Température d'utilisation (°C)
$MgH_2$	111	7.6	300
$Mg_2NiH_4$	97	3.2	250
$TiVCrH_6$	200	2	30 – 80
$FeTiH_2$	115	1.6	50
$LaNi_5H_7$	117	1.5	50

TABLE 1.4 – Comparaison paramétrique de quelques hydrures métalliques

### 1.3 Les différentes familles d'intermétalliques

Aujourd'hui, les recherches scientifiques s'orientent vers l'exploration de nouveaux intermétalliques hydrurables. Les principales motivations sont l'élargissement des gammes de température et des champs de pression d'utilisation des composés disponibles. Plusieurs objectifs sont visés : (i) augmentation des capacités massiques de stockage, (ii) meilleure réversibilité, (iii) tenue en cyclage, (iv) amélioration des cinétiques de réaction, ... Les principales familles d'hydrures intermétalliques sont du type  $AB_n$ . Dans le paragraphe suivant on présente ces hydrures intermétalliques de façon rigoureuse.

Les composés intermétalliques présentent des propriétés plus attractives. D'une manière générale, la formule de l'hydrure est  $A_nB_mH_p$ . Il est possible de modifier les propriétés d'absorption/désorption de ces matériaux de stockage de l'hydrogène, en suivant les concepts décrits en détaillés dans la section suivante.

L'élément marqué A est typiquement un métal alcalinoterreux ou de terres rares, ce qui tend à former un hydrure stable, tandis que l'élément B est un métal de transition, qui forme des hydrures instables aux conditions ambiantes. Il a été constaté que, dans plusieurs composés intermétalliques dont le rapport de la quantité molaire du composant B et le composant A prend les valeurs  $m/n = 0.5, 1, 2, 5$ , le rapport  $c_H = N_H/N_M$  peut être supérieure à 2 ou  $N_H$  nombre de l'hydrogène et  $N_M$  nombre métal [46]. Un résumé des composés intermétalliques les plus importants ainsi que leur structure, leurs hydrures et les propriétés de stockage a été répertorié dans le tableau 1.5 [27]. Certains travaux sur les hydrures intermétalliques ont montré des propriétés de sorption prometteuses en termes de cinétique et de la thermodynamique [47-49]. Afin d'améliorer les propriétés des

Famille	Composé type	Capacité massique wt(%)	T(°C) réversible	Cinétique (P=1bar)	$\Delta H$ (KJ)/mol
$AB$	$FeTi$	1.8	25	Rapide	-28.1
$AB_5$	$LaNi_5$	1.49	12	Très rapide	-30.8
$AB_2$	$MgZn_2$	1.9	-28	Très rapide	-27.4
$A_2B$	$Mg_2Ni$	3.6	255	Moyenne	-64.5

TABLE 1.5 – les intermétalliques les plus importants, leurs structures, leurs hydrures et leurs propriétés de stockage

intermétalliques  $A_nB_mH_p$ , des substitutions des éléments A et B par d'autres éléments  $A'$  et  $B'$  peuvent être considérées. Ces remplacements vont modifier les propriétés des intermétalliques, car les rayons métalliques des différents éléments changent. Par ce moyen, la substitution formera une modification des paramètres de maille du composé et donc de la taille des sites interstitiels qui accueillent l'hydrogène. Ceci donnera à une variation de la pression d'équilibre. Particulièrement, la substitution peut entraîner des variations de la masse volumique du composé et donc une variation de la capacité massique. Après tout, l'existence des plusieurs atomes différents peut simplifier la dissociation de la molécule de l'hydrogène et ainsi ceci améliorer les cinétiques d'hydruration.

En ce qui suit, on abordera une description détaillée des principales familles des composés intermétalliques.

### 1.3.1 Alliage de type $AB_2$ et $A_2B$

Les composés intermétalliques de type  $AB_2$  sont des phases de Laves qui cristallisent dans une structure cubique ( $MgCu_2$ ) ou hexagonale ( $MgZn_2$  ou  $MgNi_2$ ) selon le rapport des rayons atomiques et des concentrations en électrons d. Les phases de Laves forment une très grande famille structurale et de nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont possibles. Le site A est occupé en général par un élément du groupe IV (Ti, Zr ou une terre rare) et le site B est occupé par un élément de

transition de la première rangée (du vanadium au cuivre, Mn et Fe) [50]. On s'intéresse ici aux intermétalliques à base de magnésium de type  $A_2B$  ( $Mg_2Co, Mg_2Ni$ ) et leurs hydrures . . . . . :

### 1.3.2 Les intermétalliques à base de magnésium $Mg_2NiH_4$ et $Mg_2CoH_5$

Le composé  $Mg_2Ni$  permet de stocker 3,6% massique d'hydrogène avec de bonnes cinétiques et une meilleure réversibilité que le magnésium pur. Cette dernière s'explique par une diminution de la valeur absolue de l'enthalpie de formation de l'hydrure. Elle est d'environ 65 kJ/mol  $H_2$  pour  $Mg_2NiH_4$  contre 74 kJ/mol  $H_2$  pour le magnésium pur [51,52].

Les propriétés structurales des composés binaire Mg-Ni sont regroupées dans le tableau 1.6. Les deux composés formés  $Mg_2Ni$  et  $MgNi_2$  cristallisent sous la forme hexagonale mais dans des groupes d'espace différents : P6222 et P63/mmc respectivement.

Grâce aux études faites par Reilly et al. [54] qui se basent sur les propriétés d'hydrogé-

Phase	Mg	$Mg_2Ni$	$MgNi_2$	Ni
Groupe d'espace	P63/mmc hexagonal	P6222 hexagonal	P63/mmc hexagonal	Fm-3m cubique
Paramètres de maille (Å)	$a = 3.209$ $c = 5.210$	$a = 5.208$ $c = 13.243$	$a = 4.815$ $c = 15.800$	$a = 3.523$ $a = 3.5238$

TABLE 1.6 – Paramètres de maille et groupe d'espace des phases du système binaire Mg-Ni [53].

nation, ils ont montré que le composé intermétallique  $Mg_2Ni$  pouvait former un hydrure  $Mg_2NiH_4$ . La réversibilité de la réaction se fait à une température d'environ 280 °C que pour l'hydrure  $MgH_2$  ( $T > 350$ ) °C. Pour cette raison, ce composé est plus attrayant pour le stockage de l'hydrogène. La structure de l'hydrure  $Mg_2NiH_4$  a été étudiée en détail dans [55]. Des deux composés intermétalliques du système Mg-Ni; le composé  $Mg_2Ni$  réagit rapidement avec l'hydrogène mais à température 325 °C. Par contre le composé  $MgNi_2$  ne réagit pas avec l'hydrogène sous les mêmes condition que le composé  $Mg_2Ni$  [53]. De nombreuses tentatives de stabilisation de l'hydrure ont été réalisées par substitution du nickel ou du magnésium sans améliorations notables [56-59].

Pour améliorer les propriétés de stockage de l'intermétallique  $Mg_2Ni$ , il existe plusieurs méthodes : (i) addition de catalyseurs appropriés [60,61]; (ii) augmentation de la surface spécifique [62]; (iii) substitution partielle des éléments [63-65] et (iv) utilisation de nouvelles méthodes d'élaboration pour atteindre des échelles manométriques tel que la mécano-synthèse.

Des travaux [66] ont trouvé que la substitution partiel du nickel par du cobalt dans l'alliage  $Mg_2Ni$  est capable d'améliorer les propriétés de stockage.

D'un point de vue théorique, les premiers calculs utilisant le premier principe de la DFT révèlent que la substitution partielle du magnésium par de cobalt aboutit à une déstabilisation de l'hydrure  $Mg_2NiH_4$  ayant pour conséquence une amélioration des propriétés de stockage d'hydrogène de l'alliage  $Mg_2Ni$  [66].



Mg et Co peuvent réagir avec  $H_2$  sous certaines conditions pour former  $Mg_2CoH_5$ . Sa densité gravimétrique est 4,5% en poids et la densité volumétrique est de  $100H_2kg/m^3$ . Cependant, sa chaleur de dissociation est  $86kJ.H_2/mol$  qui correspond à une température entre (620-770K), de plus  $Mg_2CoH_5$  n'est pas facile à synthétiser [67,68].  $Mg_2CoH_5$  a une structure de type  $CaF_2$  sous la forme tétragonale déformé, sa cellule unitaire est du groupe d'espace  $P_4/nmm$  (No.129) avec des paramètres de maille ( $a = 4.480\text{\AA}$  et  $c = 6,619\text{\AA}$ ) [68]. La formation de  $Mg_2CoH_5$  peut se réaliser selon plusieurs méthodes. On peut par exemple, synthétiser cet hydrure ternaire par frittage des hydrures binaires sous une pression d'hydrogène appropriée [69,70]. Et aussi par la mécanosynthèse qui consiste à former les alliages métalliques à partir d'éléments purs sous forme de poudre et qui minimise la taille des particules grâce à l'apport d'une énergie mécanique [71].

### 1.3.3 Alliage type $AB_5$

Les composés de type  $AB_5$  cristallisent dans la structure hexagonale de type  $CaCu_5$  dont le groupe d'espace est  $P6/mmm$  [50]. Le composé  $LaNi_5$  (figure 1.13) est l'exemple type des intermétalliques de type  $CaCu_5$ . La maille est constituée d'une alternance de deux types de plan. Le plan basal ( $z = 0$ ) est composé d'atomes de lanthane situés au centre d'hexagones d'atomes de nickel en position  $2c$ . Le plan ( $z = 1/2$ ) est constitué uniquement d'hexagone d'atomes de nickel en position  $3g$ . Pour améliorer les propriétés

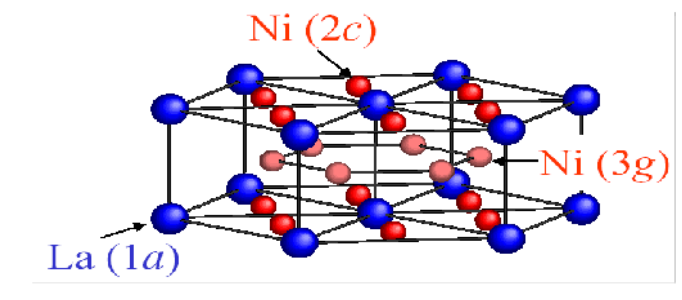


FIGURE 1.13 – illustration de la structure  $LaNi_5$

physique de  $LaNi_5$ , on peut substituer Ni par d'autres métaux (Mg, Co, Al, ...).

### 1.3.4 Alliage type $AB_3$ et $A_2B_7$

$AB_3$  et alliages  $A_2B_7$ -type ont été étudiés depuis des décennies. Ivey et al. ont examiné les alliages binaires corrélés à  $AB_3$  et  $A_2B_7$  et ont indiqué que les structures de  $AB_3$  et  $A_2B_7$  peuvent être liées à celles de  $AB_5$  et  $AB_2$  [72]. Sur la base de l'hypothèse qu'il n'y a pas des interactions H-H de longue portée, ces relations peuvent être exprimées comme suit :

$$n(AB_3) = \frac{1}{3}n(AB_5) + \frac{2}{3}(AB_2) \quad (1.12)$$

Et

$$n(A_2B_7) = n(AB_5) + n(AB_2) \quad (1.13)$$

Où  $n(A_kB_m)$  représente la concentration en hydrogène pour chacune des unités de formule respective. Exemple de formation d'amorphe  $LaNi_2H_x$  et  $LaNi_5H_y$  [72] après l'absorption d'hydrogène par  $LaNi_3$  à 298 K. L'amorphe  $LaNi_2H_x$  se décompose en  $LaH_2$  et  $LaNi_5H_z$  à 473K.

### 1.3.5 Alliage type AB

En comparaison avec le nombre des composés  $AB_2$ ,  $A_2B$  et  $AB_5$  rapportés dans la littérature, le nombre de composés AB d'intérêt pour le stockage de l'hydrogène est assez limité [49].

Les premiers travaux sur les alliages de type AB pour le stockage de l'hydrogène a été limitée à TiFe [72]. Il y a deux composés intermétalliques stables formés par le système Ti-Fe, TiFe et  $TiFe_2$ . Il est ordonné selon une structure cubique centrée, et montre deux plateaux distincts dans son isotherme d'absorption d'hydrogène. La substitution partielle peut également être utilisée pour modifier le comportement d'absorption d'hydrogène. Les exemples incluent la substitution partielle de Fe par Mn et Ni, qui abaissent la pression du premier plateau isotherme à température ambiante, et donc de stabiliser l'hydrure à l'égard de TiFe pure.

Ces dernières années, plus l'alliage de type AB de stockage d'hydrogène composé de Ti, Zr ou Hf sur le côté 'A' et Fe, Ni, Al, Co, Mn, Sn ou sur le côté 'B' ont été étudiés. Les hydrures métalliques connus à ce jour et présentant déjà des propriétés adaptées aux applications stationnaires ont des capacités volumiques élevées mais des capacités massiques insuffisantes pour des applications mobiles ainsi qu'une cinétique très lente. La solution est de réduire la teneur en élément B en les remplaçant par des éléments de transition tel que le Nickel et Cobalt, pour atteindre une capacité plus de 3.5%.

Dans notre étude le compose à base de magnésium est un type des alliages AB avec B est le Co ou Ni. D'après le littérature [71] ces composés ne sont pas adaptés au stockage soit en terme des capacité, stabilité ou bien les propriétés cinétique (propriétés thermodynamiques). Pour améliorer ces propriétés on propose de mélanger ces deux alliages MgCo et MgNi pour produire un seul composé  $MgCo - Ni$ .

## 1.4 Hydrures complexes

Les hydrures complexes sont considérés la deuxième catégorie d'hydrures). Ils ont des capacités massiques de stockage élevé (9, 5% pour  $NaBH_4$ , et 13, 6% pour  $LiBH_4$ ), mais nécessitent des pressions de l'ordre de 10 MPa pour être rechargés en hydrogène. Une autre alternative consiste à faire réagir ces composés avec l'eau pour libérer l'hydrogène. Cependant, cette réaction n'est pas réversible et nécessite de créer une chaîne de recyclage parfois très consommatrice d'énergie pour régénérer le composé [73].

Des éléments légers comme Li, B, Na, Al etc., absorbent l'hydrogène sous forme ionique et peuvent réagir entre eux en formant des composés nommés hydrures complexes (alانات, borohydrures, amides et imides). Parmi eux, l'alánate de sodium  $NaAlH_4$  qui peut réversiblement absorber l'hydrogène à des températures modérées grâce à des réactions chimiques et non pas par une occupation des vides de la structure comme le cas des hydrures métalliques.

Ce type d'hydrures peut atteindre une plus forte densité volumétrique de l'ordre de  $150\text{Kg}/\text{m}^3$  [74] dans  $Mg_2FeH_6$  et  $Al(BH_4)_3$ , et la plus forte densité gravimétrique à la température ambiante connue aujourd'hui est dans  $LiBH_4$  de 18.4% en poids [1].

La principale différence entre les hydrures métalliques et les hydrures complexes c'est la transition à un composé ionique ou covalent lors de l'absorption d'hydrogène. Ces matériaux sont généralement formés à partir de métaux alcalins ou alcalino-terreux et  $[AlH_4]^-$ ,  $[NH_2]^-$  et  $[BH_4]^-$  [50] sous la forme de tétrahydro-borates  $M(BH_4)$ , de tétrahydro-aluminates  $M(AlH_4)$  .... Les atomes d'hydrogène dans ces composés sont souvent situés dans les coins d'un tétraèdre avec B ou Al dans le centre. La charge négative de l'anion,  $[BH_4]^-$ ,  $[AlH_4]^-$  est compensée par un cation, par exemple Li ou Na.

Contrairement aux hydrures métalliques, l'hydrogène est libéré par la décomposition en cascade des hydrures complexes, la décomposition thermique de ces hydrures se déroule normalement de manière progressive. Par exemple,  $Mg(BH_4)_2$  se décompose d'abord à  $MgH_2$  et B (ou  $(BH)_x$ ) dans la première étape, puis à  $MgB_2$  dans la deuxième étape. De toute évidence, chaque étape possède ses propres paramètres thermodynamiques et cinétiques.

La contribution de l'entropie de réactifs solides et des produits dans la variation globale d'entropie a été négligée dans la plupart des systèmes classiques de l'hydrure de métal, où  $H_2$  gazeux est la principale source de la variation d'entropie. Toutefois, dans les hydrures complexes contenant des éléments légers tels que B, N, etc., les entropies de réactifs solides et les produits peuvent contribuer de manière significative à la variation globale d'entropie. A titre d'exemple, la décomposition de  $Mg(BH_4)_2$  à  $MgH_2$ , B et  $H_2$  implique une variation d'entropie de  $91.3\text{J}/\text{mol}^{-1}H_2$  [1] plutôt que  $130.7\text{J}/\text{mol}^{-1}H_2$  (l'entropie de  $H_2$ ) ; un peu près  $\sim 29.4\text{J}/\text{mol}^{-1}H_2$  l'entropie des réactifs et des produits solides.

Enfin, l'utilisation des hydrures complexes pour le stockage de l'hydrogène est difficile à cause des limitations cinétiques et thermodynamiques. Une forte amélioration cinétique est possible en présence de catalyseurs convenables. Le second problème est la chaleur libérée durant la formation de l'hydrure où l'enthalpie de la réaction est d'environ  $-67\text{kJ}/\text{mol}^{-1}$  pour  $LiBH_4$  (comme exemple) et par conséquent, si réversible, une pression de 1 bar obligerait une température  $> 400^\circ\text{C}$ . La température élevée de désorption porte deux problèmes : (i) la perte de l'énergie pendant la désorption réduit l'efficacité du processus de stockage totale. (ii) la même quantité d'énergie est libérée sous forme de chaleur au cours de l'absorption, ce qui provoque d'énormes problèmes techniques pendant le remplissage du réservoir (environ 1 MW thermique doit être dissipée dans une cuve typique de la voiture).

## 1.5 Matériaux poreux et leurs propriétés d'hydrogénation

Les matériaux capables de stocker l'hydrogène par physisorption ont beaucoup attiré l'attention grâce au fait que l'adsorption est un processus réversible et que les matériaux adsorbants peuvent être recyclés. La physisorption permet également d'atteindre une capacité de stockage importante (environ de 5 à 7% en masse ou environ  $40 \text{ kgH}_2\text{m}^{-3}$ ) et une désorption très rapide. C'est pour ces raisons que de nombreuses études ont été consacrées à l'adsorption de l'hydrogène moléculaire, à basse température, dans des matériaux microporeux.

La texture de la surface, la dimension des pores et donc la surface spécifique jouent un rôle crucial dans le cadre de la physisorption de l'hydrogène. Pour les matériaux ayant une surface totale importante, en effet, il est souvent très utile de faire une distinction entre la surface externe et la surface interne. La première est définie comme l'enveloppe qui entoure des particules distinctes ou des agglomérats. Cependant, il est difficile de la définir précisément car la surface des solides n'est pas complètement "lisse" à l'échelle atomique. Pour cette raison, la surface externe comprend toutes les saillies et aussi les fentes qui sont plus larges que profondes. La surface interne comprend les parois de toutes les saillies, pores et cavités qui sont plus profonds que larges et qui sont accessibles aux gaz (figure 1.14).

En fait, cette différenciation dépend de la méthode de mesure et de la nature de la distri-

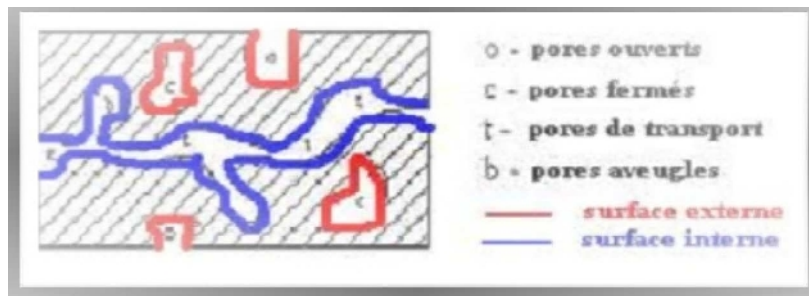


FIGURE 1.14 – Vu schématique de la porosité d'un composé poreux

bution de la dimension des pores. Compte tenu que l'accessibilité des pores peut dépendre de la dimension et de la forme des molécules de gaz, le volume enfermé par la surface interne (déterminé par adsorption) est influencé par le gaz adsorbant.

Un autre aspect concerne la classification des pores en fonction de la taille. En général, on peut les classer en trois catégories :

- Les pores ayant une largeur plus grande que 50 nm sont dénommés macropores.
- Les pores ayant une largeur entre 2 et 50 nm sont dénommés mésopores.
- Les pores ayant une largeur plus petite que 2 nm sont dénommés micropores.

# Chapitre 2

## Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

### Contents

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>50</b>
<b>2.2</b>	<b>Equation de Schrödinger</b>	<b>50</b>
<b>2.3</b>	<b>L'approximation de Born-Oppenheimer</b>	<b>51</b>
<b>2.4</b>	<b>Théorèmes de Hohenberg et Kohn</b>	<b>52</b>
<b>2.5</b>	<b>Les équations de Kohn et Sham et leur résolution</b>	<b>53</b>
2.5.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	55
2.5.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	56
<b>2.6</b>	<b>Méthodes de calcul</b>	<b>57</b>
2.6.1	La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	58
2.6.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	59
2.6.2.1	Principe de la méthode LAPW	60
2.6.2.2	Le rôle de la linéarisation	61
2.6.2.3	Développement en orbitales locales	62
2.6.3	La méthode LAPW+LO	62
2.6.4	La méthode APW+lo	63
2.6.5	Le concept de la méthode FP-LAPW	63
2.6.6	La méthode FPLO	64
2.6.6.1	Introduction	64
2.6.6.2	Principe	64
2.6.7	La méthode KKR-CPA	66
2.6.7.1	Principe de la méthode	66

---

## 2.1 Introduction

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) autant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [75] et Enrico Fermi [76] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [77,78] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes respectant les traditions dans les théories de la structure électronique de la matière, surtout la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs. Tandis que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (ou  $N$  est le nombre total de particules du dispositif), la densité est uniquement fonction de trois variables; il s'agit par conséquent d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que l'unique densité électronique de l'état essentiel du dispositif détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut ensuite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est aussi utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. En 1998, Walter Kohn fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour «son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité» [79].

## 2.2 Equation de Schrödinger

Dans un système matériel constitué par  $N$  électrons en interaction avec  $M$  noyaux atomiques, en mécanique quantique, l'état du système est décrit par une fonction d'onde satisfaisant l'équation de Schrödinger donnée par cette équation :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Avec

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_n + \widehat{V}_{nn} + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

H : Opérateur Hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons)

$$\psi = \psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) * \psi_N(\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_M) \quad (2.3)$$

$\psi$  : représente la fonction d'onde totale du système.

Et  $T_n, T_e$  : est l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie cinétique des électrons.

$$T_n = - \sum_K \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2; T_e = - \sum_{nm} \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_i \quad (2.4)$$

$V_{ee}$  : l'énergie potentielle répulsive entre les électrons

$$V_{ee} = \sum_{i < j} U(\vec{r}_i; \vec{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

$V_{ne}$  : l'énergie d'attraction électrons noyaux.

$$V_{ne} = \sum_{i < j} \frac{z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} \quad (2.6)$$

$V_{nn}$  : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$V_{nn} = \sum_{i < j} U(\vec{R}_i; \vec{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.7)$$

La solution de l'équation (2.1) revient à la résolution d'un problème à N corps. Mais Comment résoudre le problème à plusieurs corps? Autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de Schrödinger les énergies les plus basses, c'est-à-dire le fondamental?

Il est impossible de répondre à cette question sans faire une série d'approximation. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile qui est l'approximation de Bron-Oppenheimer.

## 2.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (2.2) devient :

$$\widehat{H} = \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{T}_e \quad (2.8)$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; Ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (2.8) dont les premières sont les méthodes de Hartree- Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20 ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Khon [80]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(r)$  au lieu de sa fonction d'onde.

## 2.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Hohenberg et Khon ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.9)$$

Puis, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0] = \min E(\rho) \quad (2.10)$$

$\rho_0$  : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \widehat{V}_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (2.11)$$

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | \widehat{T} + \widehat{V} | \psi \rangle \quad (2.12)$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe vibrationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .



## 2.5 Les équations de Kohn et Sham et leur résolution

En 1965, Kohn et Sham [80] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.13)$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m_k} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \widehat{V}_{xc} + \widehat{V}_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon |\phi_i\rangle, i = 1, \dots, N \quad (2.14)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\widehat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.15)$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière autocohérente, l'ensemble des équations (2.14), appelés équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

La résolution des équations de Kohn-Sham 2.14 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 écrites sous forme :

$$\phi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad (2.17)$$

Où : les  $\varphi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{j\alpha}$  sont les fonctions de développement. Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de KS revient à déterminer les  $C_{j\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de figure 2.1. On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_j S)C_j = 0 \quad (2.18)$$

Avec : 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.

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

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^j + \rho_{out}^j \quad (2.19)$$

J représente la  $j^{ème}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

## La fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

Cette fonctionnelle contient les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie qui rend compte des aspects physique essentiels de l'effet d'échange (Energie d'échange  $E_x$ ) d'une part en prenant en considération le principe de Pauli, qui stipule que la probabilité de trouver deux électrons de même spin en même point de l'espace soit nulle. Les électrons de spin identique ne se déplacent pas indépendamment les uns des autres, pris en compte la nature de la fonction d'onde qui doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de n'importe quelle pairs d'électrons; de l'effet de la corrélation de coulomb (Energie de corrélation  $E_c = E_{xc} - E_x$ ) d'autre part qui contient l'interaction coulombienne dus à la charge des électrons, et une contribution de l'énergie cinétique [81].

En résumé, la fonctionnelle d'échange et de corrélation est décomposée en deux : Une contribution d'échange :  $E_x[\rho] = U_{ee}[\rho] - E_H[\rho]$  et de corrélation :

$$E_c[\rho] = T + U_{ee}[\rho]$$

En sommant ces deux équations on obtient :

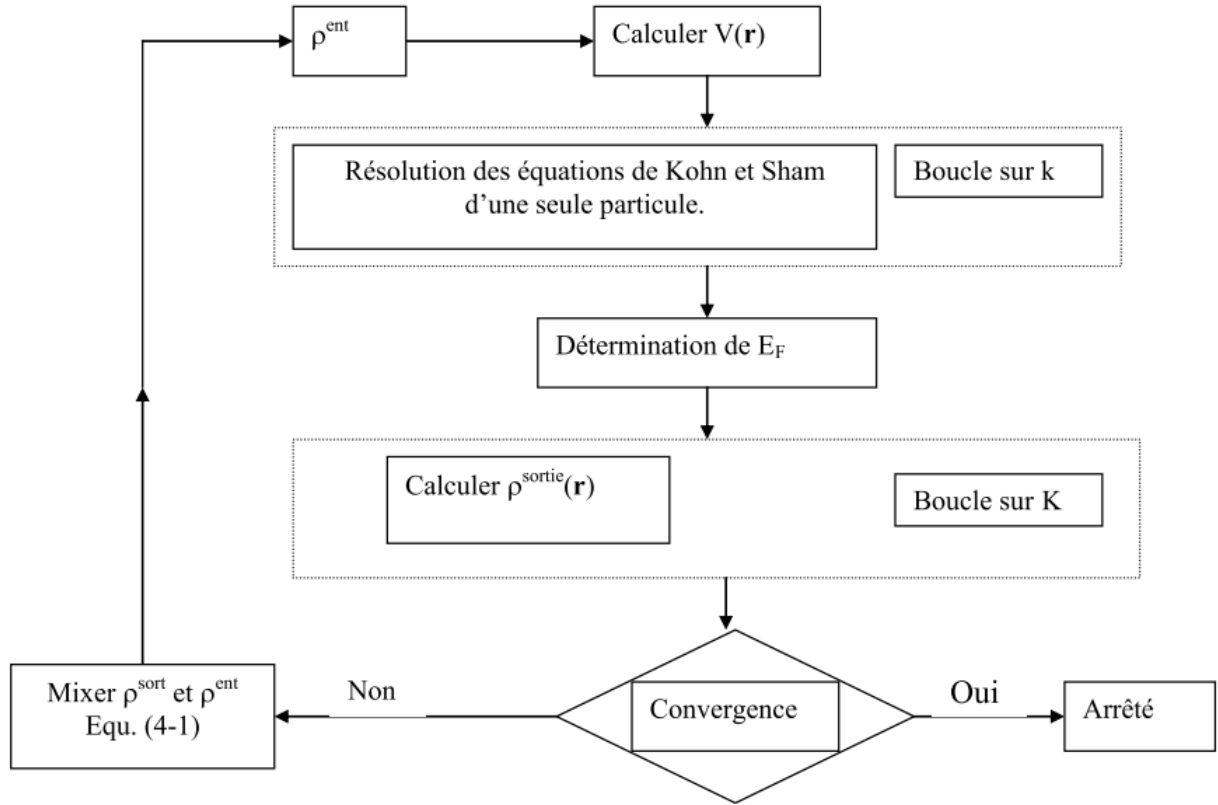


FIGURE 2.1 – Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité

$$E_{xc}[\rho] = T + E_H[\rho] \quad (2.20)$$

Pour que les équations de Kohn et Sham deviennent utilisable dans la pratique, on a besoin d'une formule de  $E_{xc}[\rho]$  et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

### 2.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Linear Density Approximation) est la première approximation utilisée en DFT, elle est en fait appliquée dans un seul cas, où la densité d'énergie d'échange et de corrélation au point  $r$  est la même que celle d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(r)$  (la LDA consiste à considérer  $E_{xc}[r]$  comme une fonctionnelle locale de la densité c'est-à-dire elle dépend de la densité en  $r$  :  $E_{xc}[\rho] = E_{homogène}[\rho(r)]$ )

$$E_{xc}^{homogène} = V \left( \frac{N}{V} \right) E_{xc}^{homogène} \frac{N}{V} \quad (2.21)$$

Il est vérifié que la densité  $\rho$  a une variation lente à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire l'énergie d'échange et de corrélation comme suit :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) E_{XC}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (2.22)$$

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}}{\partial \rho} \quad (2.23)$$

Où  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron.

L'énergie d'échange-corrélation d'un système interagissant dans cette approximation a été déterminée selon un calcul Monte-Carlo par Cepely et al [82] qui ont tabulé le terme d'échange-corrélation en fonction du rayon Wigner-Sertz :

$$r_S = \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.24)$$

L'extension de la LDA en cas une polarisation de spin est prise conduite à la LSDA, ou S désigne le spin. Elle est importante pour la description des systèmes dans un champ magnétique.

Introduire le spin consiste à considérer deux états  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$  dans la matrice de densité, et le terme Exc est maintenant fonction de deux spins  $Exc(\rho(\uparrow), \rho(\downarrow))$ , par conséquent l'énergie d'échange-corrélation est définie de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r) \quad (2.25)$$

En générale, l'approximation LDA est applicable pour de nombreux systèmes proches du modèle de gaz électronique (les électrons dans les solides), mais elle présente un sérieux défaut pour des interactions à long distance comme les molécules par exemple, elle conduit souvent à de très mauvaise donnée énergétique telles que l'énergie de liaisons et de gap faible pour les semi-conducteurs et les composés isolant.

## 2.5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Les résultats provenant d'un calcul LDA sont généralement satisfaisants, mais dans l'approximation du gradient généralisé (Generalized gradient approximation), on considère que les fonctions d'échange-corrélation dépendent non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Avec cette approximation les résultats sont meilleurs qu'avec la LDA, notamment la surestimation des énergies de liaisons chimique est fortement réduite, et donc d'améliorer les résultats sur les énergies totales. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité. L'énergie d'échange corrélation en GGA s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \rho(r)] d^3r \quad (2.26)$$

Où f est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

Il existe différentes paramétrisations de la fonction f ont été utilisés en GGA, les plus répandues sont celles de Perdew et Wang (1992) [83], et Perdew et al (1996) [84]. Un bon exemple indique l'amélioration apportée par GGA est celui du Fer. Comme on le voit sur la figure 2.2 la LSDA a montré que Fe dans la phase fcc est plus stable que Fe (bcc) qui est l'état fondamental observé expérimentalement [85], tandis que la GGA a inversé l'ordre de stabilité des phases.

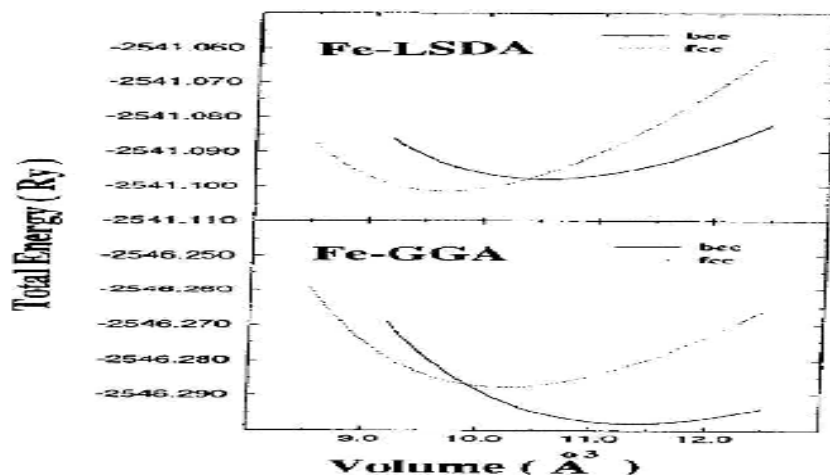


FIGURE 2.2 – Energie totale en fonction de volume pour le Fer La phase bcc est ferromagnétique, et la phase fcc est paramagnétique [85].

## 2.6 Méthodes de calcul

Plusieurs méthodes de calcul de la structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono électroniques de Kohn et Sham. La figure 2.3 suivante donne un aperçu des différents traitements envisageables :

▷ Les effets relativistes au niveau des électrons peuvent être pris en compte au niveau du

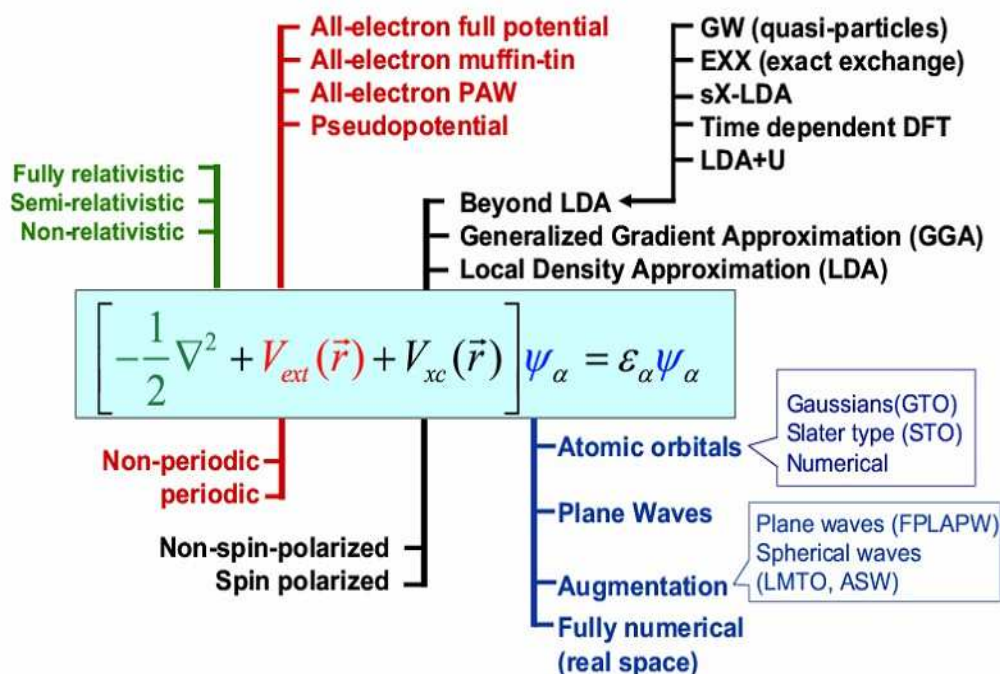


FIGURE 2.3 – Une représentation schématique de diverses méthodes de calcul

terme énergie cinétique des électrons indépendants.

- ▷ La périodicité ou non du composé peut être considérée.
- ▷ La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudopotentiels, à des potentiels de type Muffin-tin.
- ▷ Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles.
- ▷ Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés.
- ▷ Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger :

- ▷ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), utilisables pour les bandes 'd' des métaux de transition.
- ▷ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère 's-p' des métaux simples.
- ▷ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) applicables à une plus grande variété de matériaux.

Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de Kohn et Sham sont de la forme :

$$\varphi_i(r) = \sum_{\alpha} C_{i,\alpha} \phi_{\alpha} \quad (2.27)$$

Où les  $\phi_{\alpha}$  sont les fonctions de base et les  $C_{i,\alpha}$  sont les coefficients de développement correspondants. Pour un choix de fonctions de base donné, la résolution des équations de Kohn et Sham revient alors à déterminer les coefficients  $C_{i,\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

### 2.6.1 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux : les états de coeur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de coeur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de coeur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

## 2.6.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Salter expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [86, 87, 88]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [89] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron.

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères «Muffin-Tin» (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure 2.4).

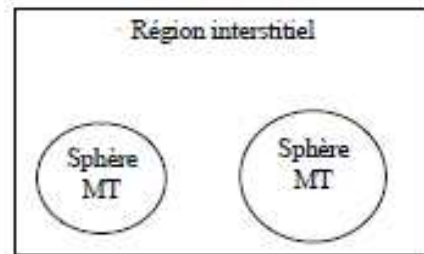


FIGURE 2.4 – Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT»

$$\begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.28)$$

Où :  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT et  $\Omega$  le volume de la cellule.

$C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients de développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ . La fonction  $U_l(r)$  est une solution de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l U(r) = 0 \quad (2.29)$$

$V(r)$  Représente le potentiel Muffin-tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [90] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (2.30)$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Pour assurer la continuité de la fonction  $\Phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction du coefficient  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2}U_1(R_\alpha)} \sum G_j l (|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (2.31)$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergies  $E_l$  sont appelés coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger les sphères mais seulement pour l'énergie  $E_l$ , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G.

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  présente dans l'équation 2.31. Suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [91] et par Andersen [92]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### 2.6.2.1 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies dans la méthode APW et la fonction  $\dot{U}_l$  doit satisfaire la condition suivante :

$$-\frac{\partial^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}V(r) - E_l r \dot{U}_l(r) = U_l(r) \quad (2.32)$$

Dans le cas non relativiste ces fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité des ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :



$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}V(r) - E_l\right\}r\dot{U}^l(r) = U_l(r) \quad (2.33)$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. Si l'énergie  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$  :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + O(E - E_l)^2 \quad (2.34)$$

Où  $O(E - E_l)^2$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si  $U_l$  est égale à zéro à la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [93] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $N-1$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [94] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cuttof des ondes planes.

### 2.6.2.2 Le rôle de la linéarisation

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies  $E_l$ . La méthode dérive de la méthode APW, et se réduit à elle essentiellement lorsque  $E_l$  est égale à l'énergie de bande, en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a vu sont de l'ordre de  $(\epsilon - E_L)^2$ , et sur les énergies de bande sont de l'ordre de  $(\epsilon - E_L)^2$ . Donc, il semble nécessaire de poser  $E_l$  simplement auprès des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables, et d'utiliser d'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de  $E_l$ . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de  $E_l$ , et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, tandis que ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres, et la raison de cet échec est liée à la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement, les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition, et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées  $U_l(r) Y_{lm}$  et  $\dot{U}_l(r) Y_{lm}$  sont orthogonales à n'importe

quel état du cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas des états du cœur avec la même  $l$ . Comme résultat, il y aura un composant des états du cœur d'étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur étendus varient selon le choix de  $E_L$ . Dans le cas le plus critique, il y a un chevauchement entre les basses LAPW et l'état du cœur qu'un faux composant connu sous le nom de bande fantôme apparaît dans le spectre. Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état du cœur, et apparaissent souvent dans la partie valence du spectre car les fonctions radiales avec  $E_L$  ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde semi-cœur. Malgré que, ces bandes fantômes soient facilement identifiables, elles ont une petite dispersion, elles sont hautement localisées dans la sphère, et ont le caractère  $l$  de l'état du cœur. Mais toutefois, leur présence empêche les calculs d'aboutir sans la modification de  $E_L$ . la solution idéal pour les éliminer est d'utiliser une extension d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un  $l$  sélectionné.

### 2.6.2.3 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ [95]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_L$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [96, 97] et les métaux de transition [98, 99]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### 2.6.3 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbital locale consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [100] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.35)$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette

amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### 2.6.4 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [101] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.36)$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ A_{lm} U_l(r, E_t + B_{lm} U_l(r, E_l)) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.37)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [102] [102].

### 2.6.5 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [103] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en

des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.38)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_K V_{\rho K} e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.39)$$

## 2.6.6 La méthode FPLO

### 2.6.6.1 Introduction

La méthode FPLO (full potential local orbital approximation) est un code ab initio basé sur la méthode (LCAO) combinaison linéaire d'orbitales atomiques, pour résoudre les équations de Kohn-Sham sur un réseau régulier, dans un système massif ou pour une molécule, en utilisant l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [101]. Les effets relativistes peuvent être traités et la LSDA+U formalisme est mis en œuvre [102, 103]. Ce code utilise, aussi, l'approximation du potentiel cohérent (CPA) pour résoudre le problème dans une structure chimiquement désordonnée mais cette fonctionnalité, jusqu'à présent, reste inutilisable à cause des problèmes techniques.

Beaucoup d'efforts ont été consacrés pour atteindre un niveau de précision numérique comparable avec le code le plus avancé LAPW. Cela rend les calculs très précis pour les cellules élémentaires jusqu'à 100 atomes possibles sur un seul CPU des machines et est un bon point de départ pour des approches au-delà de LSDA. Le code FPLO prend en compte tous les électrons des atomes et utilise une technique qui présente l'avantage de trouver la meilleure base d'orbitales locales tout en assurant la minimisation de l'énergie totale. Dans ce travail la précision des calculs des énergies totales nous intéressons plus pour mieux simuler les énergies de formations des hydrures étudiées. Cet objectif a été atteint grâce à la méthode utilisée pour optimiser les états de base par rapport à l'énergie et aussi à l'application d'une technique de mise en forme pour la construction des densités et des potentiels.

### 2.6.6.2 Principe

La méthode FPLO (full potentiel local orbital approximation) est un code ab-initio basé sur la méthode LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) et pour lequel sont implémentées notamment la LSDA et la LSDA+U décrites dans les paragraphes précédents [104]. On utilise une base d'orbitales locales constituée de fonctions atomiques de la forme :

$$\langle r | R_i S_j L \rangle = \emptyset_L(r - R_i - S_j) \quad (2.40)$$

Où l'indice L regroupe les nombres quantiques principal n, secondaire l, magnétique m et de spin 3/4,  $R_i$  est le vecteur repérant la maille élémentaire i du réseau considéré,  $S_j$  le vecteur repérant la position de l'atome j dans la maille i. Dans la base atomique, on distingue les fonctions de cœur et les fonctions de valence. Les fonctions d'onde de cœur sont très localisées et sont prises comme telles (solutions des équations de Schrödinger atomiques correspondantes). Par contre, les orbitales de valence ont une extension spatiale importante. Elles sont une bonne approximation des fonctions d'onde cristallines au niveau des cœurs des atomes mais en diffèrent grandement dans la région interstitielle du fait de l'expansion faiblement décroissante des fonctions atomiques. Il est donc nécessaire de les modifier pour avoir une base d'orbitales mieux adaptée et pour réduire les efforts numériques. On prend comme fonctions de base des orbitales de valence des fonctions solutions d'équations de Schrödinger atomiques fictives qui contiennent un potentiel de confinement correctif. Ces équations atomiques sont de la forme :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + v_0(r) + v_{conf}(r)\right]\varphi_1 = \epsilon_1\varphi_1 \quad (2.41)$$

où r est le module du vecteur position centré sur le site concerné,  $v_0$  est la moyenne sphérique du potentiel atomique du site considéré et  $v_{conf}$  le potentiel de confinement qui s'exprime comme :

$$v_{conf}(r) = \left(\frac{r}{r_0}\right)^4 \quad (2.42)$$

Avec

$$r_0 = \left(\frac{0^r r_{NN}}{2}\right)^{3/2} \quad (2.43)$$

Où  $r_{NN}$  est la distance entre atomes premiers voisins et  $x_0$  un paramètre sans dimension optimisé lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. On distingue aussi les orbitales de cœur de celles de semi-cœur qui ont un étalement non-négligeable et dont le traitement se fait de manière similaire aux orbitales de valence avec des paramètres  $x_0$  fixés. Les fonctions d'onde atomiques de cœur, de semi-cœur et de valence sont ensuite développées en ondes de Bloch de la forme :

$$\left[-\frac{\delta}{2} + v_0(r) + v_{conf}(r)\right]\varphi = \epsilon\varphi_1 \quad (2.44)$$

Telles qu'elles vérifient la condition de normalisation  $\langle kv | kv \rangle = 1$  avec k le vecteur d'onde et v l'indice de bande. Les indices L ; i ; j ont été définis précédemment. Finalement, les équations de Kohn-Sham sont résolues dans cette base d'onde de Bloch :

$$H|kv \rangle = \epsilon_{kv}|kv \rangle \quad (2.45)$$

Le calcul est réalisé en décomposant les fonctions de base et les potentiels en harmoniques sphériques :

$$v(r) = \sum_{ijL} vS_{il}(|r - R_i - S_j|)Y_l(r - R_i - S_j) \quad (2.46)$$

$$\langle r|R_iS_jL \rangle = \sum_L \phi_L^l(r - R_i - S_j)Y_l(r - R_i - S_j)v(r) = \sum_{ijL} vS_{il}(|r - R_i - S_j|)Y_l(r - R_i - S_j) \quad (2.47)$$

Comme la somme sur L converge vite, on ne retient que les harmoniques sphériques avec un moment orbital  $l < l_{\max}$ . Aucune restriction n'est imposée sur la forme du potentiel d'où le terme "Full Potentiel". Dans tous nos calculs, nous utilisons le potentiel d'échange-corrélation de type Perdew-Wang 92 [105]. Nous utilisons ici la version scalaire relativiste de FPLO, c'est-à-dire notamment que l'interaction spin-orbite n'y est pas incluse [106].

## 2.6.7 La méthode KKR-CPA

La méthode de Kohn-Korringa-Rostoker (KKR) pour le calcul de la structure de bande électronique est une méthode utilisant la théorie de la diffusion multiple reformulée par la technique des fonctions de Green pour résoudre l'équation de Schrödinger sans avoir recours aux fonctions d'onde ni aux valeurs propres du Hamiltonien du système. Dans cette approche, les propriétés de la diffusion par chaque centre de diffusion (atome) sont décrites par une matrice de diffusion, alors que la diffusion multiple par tous les atomes dans le réseau est déterminée par le fait que l'onde incidente à chaque centre est la somme des ondes sortantes des autres centres de diffusion.

Cette méthode a permis de résoudre, d'une manière très efficace, l'équation pour un problème à imputée sans passer par la construction des super-cellules (super-cell), méthode souvent utilisée dans d'autres approches comme APW.

### 2.6.7.1 Principe de la méthode

L'étape de base de n'importe quelle méthode de calcul d'ab-initio est la résolution de la fameuse équation de Schrödinger, ce qui revient dans cette méthode (KKR) à la détermination, au lieu de la fonction d'onde, de la fonction de Green solution de l'équation équivalente donnée par :

$$(-\nabla^2 + V(r) - E)G(r, r'; E) = \delta(r - r') \quad (2.48)$$

Où  $G(r, r', E)$  est la fonction de Green associée à l'équation de Schrödinger, décrivant le mouvement de propagation de la particule libre de  $r$  à  $r'$  avec l'énergie  $E$ . La fonction de Green du système est la quantité la plus importante pour le calcul des quantités physiques. A partir de sa détermination toutes les quantités telles que la densité des états, la densité de charge et par conséquent l'énergie totale ou les moments magnétiques peuvent être extraites. D'autre part, la fonction de Green du cristal parfait (sans défauts) peut être utilisée pour calculer la fonction de Green d'une impureté dans un système avec des défauts via l'équation de Dyson. Les systèmes chimiquement désordonnés peuvent aussi être traités par la méthode KKR dans le cadre de l'approximation du potentiel cohérent (Coherent Potential Approximation CPA).

L'équation (2.48) possède deux solutions linéairement indépendantes; une régulière à l'origine c'est pour cette raison dite solution régulière  $j_{L(r)}$ . L'autre, solution non régulière  $h_{L(r)}$ , présente un comportement singulier pour  $r \rightarrow 0$ . La fonction de Green s'écrit en termes de ces deux solutions  $j_{L(r)}$  et  $h_{L(r)}$ . Le potentiel est non nul seulement dans une sphère de rayon  $r_S$ . Dans le cas de ce potentiel sphérique, la différence dans le comportement asymptotique des solutions, dans et dehors de la sphère, est déterminée seulement par un déphasage. A l'intérieur de la région du potentiel, les solutions sont différentes des solutions en dehors de cette région. La résolution se fait selon la région du potentiel.

# Chapitre 3

## Étude bibliographique et présentation de matériaux étudiés

### Contents

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>69</b>
<b>3.2</b>	<b>Hydruire de Magnésium</b>	<b>69</b>
3.2.1	Introduction	69
3.2.2	Historique	69
3.2.3	Propriétés structurales et thermodynamiques	70
3.2.4	Le broyage	72
3.2.5	Catalyseurs et additifs	73
<b>3.3</b>	<b>Les intermétalliques à base de magnésium MgCo, MgNi et leurs hydrures</b>	<b>74</b>
3.3.1	Introduction	74
3.3.2	Propriétés structurales de MgCo et MgNi et leurs hydrures	75
<b>3.4</b>	<b>Stockage d'hydrogène dans les oxydes</b>	<b>76</b>

---



## 3.1 Introduction

Suite à la partie de généralités où nous avons fait un balayage de la plupart des matériaux de stockage, on s'intéresse ici aux propriétés des hydrures ( $MgH_2$ ,  $MgCoH_3$ ,  $MgNiH_3$ ,  $ZnO : Hi$ ) qui présentent l'objectif principal de notre travail, à cause de leurs avantages importants (voir section généralités) à condition d'améliorer leurs propriétés thermodynamiques. Dans ce sens, ce chapitre sera consacré aux travaux expérimentaux et théoriques, pour étudier et prédire des propriétés adaptées au stockage d'hydrogène dans les matériaux suivants :  $MgH_2$ ,  $MgCoH_3$ ,  $MgNiH_3$ ,  $ZnO : Hi$ .

Dans le premier travail, nous allons étudier l'amélioration des propriétés thermodynamiques par calcul ab-initio de  $MgH_2$  tout en augmentant ses capacités de stockage par effet de substitution par des métaux légers comme Li et B. Cette approche a été proposée pour compenser la perte des capacités gravimétriques et volumétriques, qui se produit dans la majorité des cas cités ci-dessous.

Dans le deuxième travail, on va traiter les deux hydrures intermétalliques ( $MgCoH_3$  et  $MgNiH_3$ ), à cet égard, la réduction de la stabilité et de la température de désorption a été obtenue lorsque Mg est combiné avec des additifs métalliques comme les éléments Co et Ni pour former ces deux hydrures intermétalliques et leurs combinaisons  $MgCo - Ni$ . Et dans le dernier travail, on discutera les propriétés de stockage dans un matériau de type des oxydes métalliques dénommé ZnO. Les oxydes sont connu pour leur rôle comme catalyseur dans les hydrures traditionnels mais dans notre cas il sera utilisé comme matériau (host) récepteur/stockeur de l'hydrogène tout en améliorant ses capacités et ses propriétés thermodynamiques à l'aide de dopant suivant de Magnésium.

## 3.2 Hydrure de Magnésium

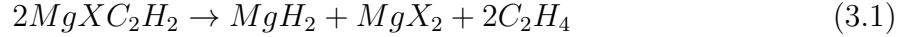
### 3.2.1 Introduction

L'hydrure de magnésium  $MgH_2$  a attiré l'attention des scientifiques comme matériau de stockage d'hydrogène grâce à sa haute densité d'énergie de  $9MJ/Kg$ , une capacité d'hydrogène de  $7.6wt\%$ , un faible coût, et son abondance dans la nature [107]. Ces caractéristiques font de Mg un des meilleurs candidats de stockage de l'hydrogène pour l'application dans des véhicules comme carburant. Cependant il y a quelques inconvénients clés pour son application à bord tels que : lente cinétique d'absorption /désorption en raison des limitations de chemin de diffusion, la température haute d'absorption /désorption qui est plus de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  à 1 atm, et une sensibilité élevée à l'humidité et d'oxygène [108]. En générale de nombreuses recherches ont eu comme objectifs l'amélioration des propriétés d'hydrogénation, ces dernières impliquent plusieurs techniques comme :

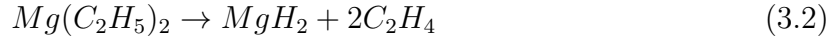
- Son utilisation comme un broyeur à billes ;
- En ajoutant des additifs.

### 3.2.2 Historique

$MgH_2$  a été produit en 1912 par la pyrolyse des halogénures de magnésium d'éthyle qui est donné par une petite quantité d'hydrure de magnésium mélangé avec de l'éthylène et de l'halogénure de magnésium [109] :



en 1951,  $MgH_2$  pur a été synthétisé par la pyrolyse de diméthyle de magnésium à 400 K sous le vide :



enfin, la réaction de Mg avec l'hydrogène à 200 bars et 850 K, en présence de  $MgI_2$  comme catalyseur, produit  $MgH_2$  en grande quantité [110, 111] :



Il existe plusieurs méthodes de production de l'hydrure de magnésium, il peut être obtenue soit par une synthèse directe des éléments à haute pression et une température élevée 280 °C, par broyage de la poudre de magnésium (99,9% de pureté, 100 mailles) à la température ambiante sous une pression d'hydrogène de 2 atm [112] ou par des méthodes indirectes utilisant des solvants organiques [113, 114] ou par la technique d'implantation d'ions [115].

### 3.2.3 Propriétés structurales et thermodynamiques

Le magnésium est un métal alcalino-terreux de numéro atomique  $Z = 12$ , masse atomique 24.305 ua, et le nombre d'oxydation +2. Il est le huitième élément le plus abondant sur la terre [116]. Mg est facilement inflammable et peut être enflammé spontanément en présence de l'eau. Sa température d'inflammation dans l'air sec est de 918°C, ce qui diminue avec l'augmentation de la teneur en humidité. Comme il est très réactif, le métal libre ne se trouve pas naturellement. Fournier et al. [117] ont rapporté que l'oxydation du magnésium à la température de 150 °C pendant 15 min produit une couche d'oxyde inférieure à 2 nm.

La structure cristalline de magnésium est hexagonale de groupe d'espace  $P63/mmc$  avec  $a = b = 0.321$  nm et  $c = 0.521$  nm et une masse volumique de  $1.74$  g/cm<sup>3</sup>.

En général, l'absorption de l'hydrogène par Mg commence par l'adsorption et la dissociation des molécules d'hydrogène sur la surface de magnésium et s'ensuit par la diffusion des atomes d'hydrogènes dans le réseau jusqu'à la formation d'hydrure. Durant ces processus les atomes d'hydrogène occupent initialement les sites interstitiels tétraédriques pour former une solution solide d'hydrogène appelé  $\alpha$  - phase [118]. En augmentant la teneur en atomes d'hydrogène, la phase  $\beta$  apparaît, qui possède un réseau tétragonal centrée de type rutile (espace de groupe  $P42/mnm$ ) avec des paramètres de maille  $a = b = 0.452$  nm et  $c = 0.302$  nm et une densité de  $1.42$  g/cm<sup>3</sup> (figure 3.1).

La diffraction des rayons X a montré deux atomes de Mg situés dans les positions (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 1/2) et quatre atomes d'hydrogène à  $\pm(x, x, 0)$  et  $(x + 1/2, 1/2 + x, 1/2)$  avec  $x = 0.306$  [119].

La structure  $\beta$  -  $MgH_2$  se transforme en phase  $\gamma$  -  $MgH_2$  métastable sous 7 - 8 GPa, ce

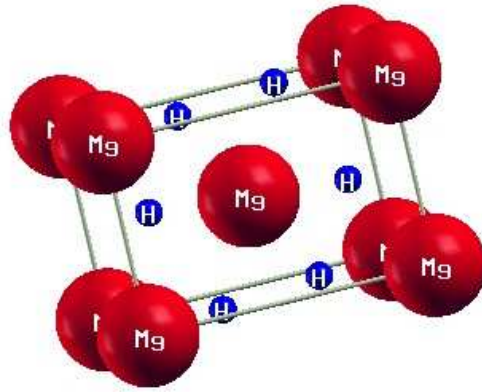


FIGURE 3.1 – Structure cristalline de  $\beta - MgH_2$  [110]

qui pourrait se produire pendant un broyeur à billes. La structure de  $\gamma$ -phase est orthorhombique avec des paramètres de maille  $a = 0.453$  nm,  $b = 0.544$  nm et  $c = 0.493$  nm, et un espace de groupe Pbcn [119].

L'hydrure de magnésium est un composé très stable thermo-dynamiquement, avec une température de décomposition d'environ 587K sous une pression d'hydrogène de 2.3 bars [120].  $MgH_2$  peut être formé par la réaction exothermique représentée dans l'équation 3.3. L'enthalpie ( $\Delta H_f$ ) et de l'entropie ( $\Delta S_f$ ) de la formation sont d'environ  $-74.5 kJ/(mol H_2)$  et  $-135 J/(k.mol H_2)$ , respectivement [121, 122]. Il existe une grande dispersion des valeurs d'enthalpie de formation pour cet hydrure (tableau 3.1). En 1999 (par l'intermédiaire d'un  $TG - DSC$  effectuées sous 1 bar d'Argon et une vitesse de chauffage variante de 1 à 5K / min), Bogdanovic et al. [123] ont déterminé une enthalpie moyenne de désorption de  $\Delta H(683K) = 74.05 kJ/(mol H_2)$  de 14 mesures en utilisant une méthode colorimétrique. Cela implique qu'un quart, de l'énergie stockée, est libérée sous forme de chaleur lors de la formation de  $MgH_2$  (réaction exothermique) et donc il doit être fournie au système, lors de la désorption de l'hydrogène (réaction endothermique). D'après la littérature et

Enthalpie ( $KJ/mol.H_2$ )	Entropie ( $J/K.mol.H_2$ )	Réf.
-74	-	[124]
-74.4	135	[125]
-77.4	135	[123]
-70	126	[126]
-85	137	[127]
-80.9	-	[128]
-74.7	-	[129]

TABLE 3.1 – Quelques valeurs de l'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydrure de magnésium.

comme été mentionné dans le paragraphe 1.2.5.2 de chapitre 1, la formation de l'hydrure de magnésium peut être partagée en plusieurs étapes. Les phases initiales sont les suivantes : le transport des molécules d'hydrogène à la frontière solide-gaz, la chimisorption

à la surface du métal et la diffusion du gaz dans la maille cristalline pour former la phase  $\alpha$ . Quand l'hydrogène dépasse la concentration de saturation de la phase  $\alpha$ , on observe la précipitation de la phase  $\beta$ . Cette étape de la réaction dépend des propriétés mécaniques et des propriétés de transport du système. En plus précisément l'absorption commence par la formation d'hydrure à la surface du Mg, dans laquelle sa vitesse de formation est commandée par la densité des sites de nucléation.

Ensuite, la réaction cesse naturellement, car la formation d'une couche d'hydrure a recouvert la surface et empêche la pénétration et la diffusion de l'hydrogène dans le noyau des particules de Mg, ce qui entraîne une cinétique lente [130]. Dans la première étape du procédé de désorption, les formes  $\alpha$  – phase à la surface d'une particule, et le processus se poursuit avec la formation et la croissance des noyaux de Mg. Dans la dernière étape, la phase de Mg est formée par une contraction de volume des particules, ce qui favorise la libération de l'hydrogène à travers les couches de Mg [131]. Ces mécanismes d'absorption/désorption conduisent à une cinétique lente, même à haute température, ce qui freine son utilisation dans des applications mobiles.

Les domaines d'équilibre de Mg et de  $MgH_2$  sont désormais bien établis ; le diagramme pression-température illustré ci-dessous (figure 3.2) tracé à partir des valeurs thermodynamiques montre la limite de coexistence du magnésium et son hydrure. Plusieurs travaux

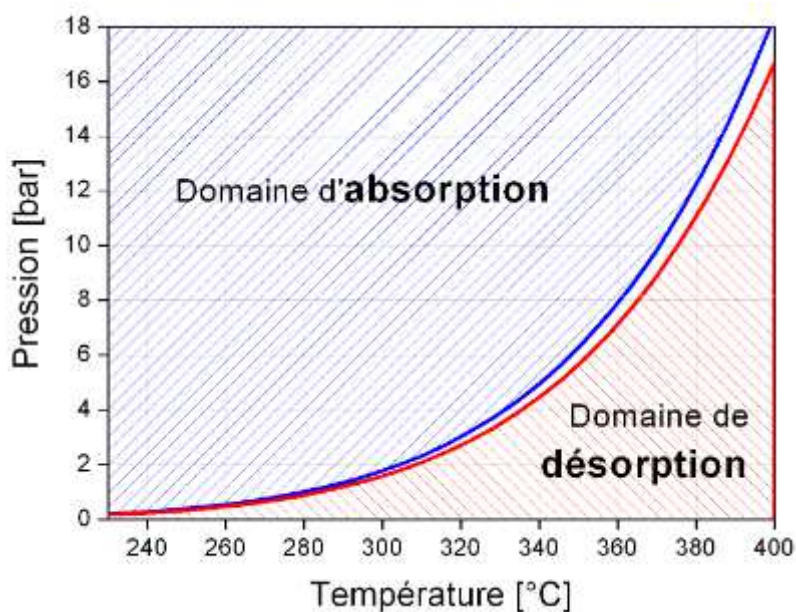


FIGURE 3.2 – Domaines d'existence du magnésium et de son hydrure  $MgH_2$  et courbes d'équilibres dans le diagramme Pression-Température

expérimentaux ont été menés dans le but d'améliorer la thermodynamique et la cinétique de  $MgH_2$ , ce qui a été fait généralement par broyage (broyeur à billes) avec ou sans additifs comme des substitutions de magnésium.

### 3.2.4 Le broyage

Le broyage est la méthode la plus courante pour l'amélioration des propriétés de stockage d'hydrogène de  $MgH_2$ . Cette technique est basée sur le traitement de poudre

dans laquelle les mélanges sont placés dans un flacon broyeur à boulets et déformé par la collision de boules. Les échantillons supérieurs peuvent être obtenus en modifiant les paramètres d'usinage, tels que la nature de la bille, le temps, la vitesse du broyage et le rapport poids bille-poudre.

Il existe plusieurs types de processus boule de fraisage, comme alliage mécanique(MA), le broyage mécanique(MM), mécano-synthèse réactif (RMA), réactive la synthèse mécano-chimique (MCS), et la synthèse d'activation mécano-chimique (MCAS), qui diffèrent dans leurs atmosphères fraiseuses et matières premières [132, 133].

Quelle que soit les types utilisés, le broyage à billes possède divers effets sur les propriétés de sorption d'hydrogène par exemple en diminuant la taille des particules et l'agglomération des particules, ce qui augmente la surface spécifique, introduisant ainsi des défauts, ce qui augmente les sites de nucléation et réduisant les chemins de diffusion de l'hydrogène lors des processus de pénétration et de la libération d'hydrogène. Ces effets pourraient diminuer le temps d'absorption / désorption, ainsi que la température de désorption de  $MgH_2$  de manière significative. Par exemple Huot et al. [134] ont montré que le broyage de  $MgH_2$  pourrait absorber entièrement de l'hydrogène à 300 °C et le désorbé à 350 °C avec une cinétique 5 fois plus rapide que pour l'échantillon non broyé. Aussi Varine et al. [135] ont observé une diminution quasi linéaire de la température de début de désorption ( $T_{début}$ ) de 370 °C à 330 °C. Bien que le broyage à billes aux effets positifs mentionnés ci-dessus, l'effet exact sur les mécanismes absorption/désorption n'est pas encore clair. Plusieurs travaux expérimentaux [136, 137] indiquent que le broyage à billes peut améliorer le taux de déshydrogénation en réduisant le chemin de diffusion ou en augmentant la surface spécifique.

En outre, le principal inconvénient de broyage à boulets est la formation de MgO sur la surface du magnésium en raison de la contamination de l'oxygène [117].

### 3.2.5 Catalyseurs et additifs

L'utilisation des additifs catalytiques, tels que les métaux de transition (TM) ou des oxydes métalliques, est également connue par son effet d'amélioration de la cinétique d'absorption de Mg en facilitant le transfert nécessaire de l'électron de l'hydrogène à la dissociation. La molécule d'hydrogène se dissocie à la présence du catalyseur situé sur la surface métallique de façon rapide. Les atomes d'hydrogène sont alors disponibles pour diffuser à la surface du métal pour finalement pénétrer dans la masse métallique figure 3.3). Les catalyseurs sont généralement ajoutés à la matière de stockage par la technique du broyage (à billes) qui assure une répartition homogène de particules présentes. Habituellement, une petite quantité de catalyseur est suffisante pour améliorer de façon significative la cinétique de sorption, mais cela peut être accompagné dans la plupart des cas par une diminution de la capacité gravimétrique du matériau. La molécule d'hydrogène se dissocie sur une particule de catalyseur. L'hydrogène atomique migre alors à la surface métallique et diffuse dans la masse du matériau.

Pour comprendre les mécanismes améliorés de stockage de l'hydrogène dans ce composé ( $MgH_2$ ), on se base sur la substitution de magnésium par les éléments nom métal NM (Bore, Lithium), ce qui entraîne une amélioration des propriétés d'absorption/désorption de  $MgH_2$  grâce à la nouvelle liaison NM-H tout en augmentant la gravimétrie au-delà de 7.6wt%.

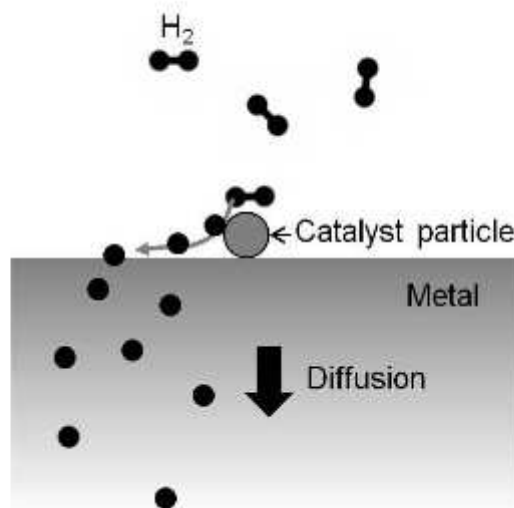


FIGURE 3.3 – Mécanisme de débordement d’hydrogène, la molécule d’hydrogène se dissocie sur une particule de catalyseur. L’hydrogène atomique migre alors à la surface métallique et diffuse dans la masse du matériau

### 3.3 Les intermétalliques à base de magnésium MgCo, MgNi et leurs hydrures

#### 3.3.1 Introduction

Comme on a cité précédemment, l’hydruire de magnésium ayant une bonne capacité massique et volumique, son utilisation est freinée par sa grande stabilité et une cinétique lente. Généralement les intermétalliques ( $A_2B$  :  $Mg_2Co$ ,  $Mg_2Ni$ ) présentés précédemment ont une bonne réversibilité de la réaction d’hydruration à température acceptable avec des capacités qui restent presque constante pendant leurs mélanges.

Pour pallier au problème de stabilité de magnésium, les chercheurs font recourt aux composés intermétalliques qui se révèle très intéressantes, surtout à base de Mg sous forme MgMT avec MT (Co, Ni) métaux de transition. Dans notre travail, on s’intéresse à deux composés binaire de ratio 1 : 1 qui ont l’air d’être prometteur de type CsCl avec un groupe d’espace  $Fm - 3m$  et qui se dénomme MgNi et MgCo. L’hydrogénation de ces composés donne naissance à des hydrures  $MgNiH_3$ ,  $MgCoH_3$  et  $MgCoNiH_3$  appartenant à la famille des pérovskites.

En particulier, il a été montré que l’hydruire à base de Mg-Co a une grande stabilité [138 – 140] alors qu’elle est réduite de façon importante dans l’hydruire à base de Mg-Ni [141]. Ainsi, dans ce travail, nous nous attendons à ce que le mélange entre ces hydrures  $MgNiH_3$  et  $MgCoH_3$  donne naissance à un nouveau hydruire ternaire avec une stabilité modérée et une cinétique rapide sans perte importante de la capacité de stockage du composé.

En plus de cette motivation, les alliages intermétalliques à base de Mg ayant plusieurs structures BCC, FCC et HCP, la structure cubique centré (BCC) a plus d’espace intersti-

tiel que les autres structures (cubiques faces centrées et hexagonales) [142 – 146]. Ainsi, ces alliages à base de Mg de structure BCC sont des candidats plus attrayants à explorer comme matériaux de stockage de l'hydrogène car ils peuvent absorber plus d'hydrogène. Et plus précisément ils respectent les critères géométrique et électronique de Westlake et Switendick [40, 41].

Le travail de M. Yoshida et al a révélé que la sous-structure des atomes métalliques de la phase Mg-Co-H était celle du type CdNi (une variante de substitution du type  $Ti_2Ni$ ) correspondant à une formule de MgCo avec un groupe d'espace Fd3m et  $a = 11.434$  (Å) [147, 148]. Plus récemment, les alliages à base de magnésium Mg-Co et Mg-Ni de structure BCC ont été synthétisés avec succès par la méthode de broyage mécanique (MA) des alliages [149 – 155]. Dernièrement, Y. Zhang et al. confirment que la formation de la structure BCC se fait après un broyage à bille de Mg et Co avec un ratio 1 : 1 et un paramètre de maille  $a = 0,3196$  nm et que les pics de Bragg correspondent bien à ceux calculés par un modèle de structure BCC [149].

De plus, les énergies de formation d'hydrure des alliages à Mg-(Co, Ni) ont été calculés en utilisant un réseau BCC et une structure pérovskite pour les hydrures  $MgCoH_3$  et  $MgNiH_3$  [142, 143] résultant. Vegge et ses collègues [138] ont étudié les propriétés de la structure pérovskite  $MgTMH_3$  ( $TM = 3d$  métaux de transition). Ils ont constaté que la stabilité de ces alliages hydrures tendent à diminuer de MgSc à MgFe, à l'exception des systèmes  $Mg - Cu$  et  $Mg - Zn$ . Ces tendances observées ont été expliquées par un modèle qui a été développé dans les références [138, 141].

Ainsi, le but principal de ce travail est d'étudier en utilisant les calculs de la DFT les propriétés d'hydrogénation des composés binaires intermétalliques (MgCo, MgNi) et ternaires (MgCoNi) en utilisant un réseau cubique centré BCC pour les alliages MgCo, MgNi et une structure de type pérovskite pour les hydrures de  $MgCoH_3$ ,  $MgNiH_3$ ,  $MgCoNiH_3$ .

### 3.3.2 Propriétés structurales de MgCo et MgNi et leurs hydrures

Comme mentionné ci-dessus les composés MgCo et MgNi cristallisent sous une structure BCC avec Mg occupant les positions (0.0, 0.0, 0.0) et (Co ou Ni) les positions (0.5, 0.5, 0.5) voir figure 3.4.

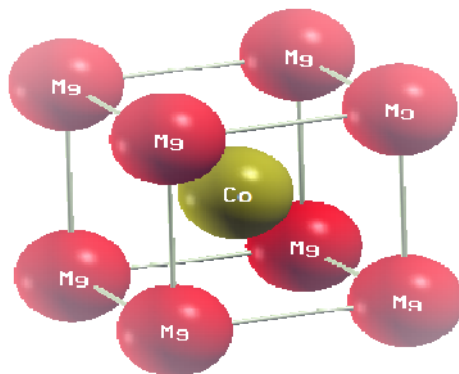


FIGURE 3.4 – Maille cubique d'une structure de la forme MgMT avec ( $MT = Co$  ou Ni)

Les composés  $MgCoH_3$ ,  $MgNiH_3$  et  $MgCoNiH_3$  adoptent la structure pérovskite cubique simple qui cristallisent dans le groupe d'espace Pm3m (numéro 221) décrite par  $a = b = c$ . Les atomes de Mg occupent les positions (1a), les atomes (Co ou Ni) positions (1b) et les atomes d'hydrogène les positions (3c) qui sont les centres des faces, ces sites sont octaédriques. Le choix des positions de l'hydrogène n'était pas arbitraire, mais grâce à nos calcul de stabilité en fonction de l'énergie totale et aussi les règles géométrique voir figure 3.5 [40, 41].

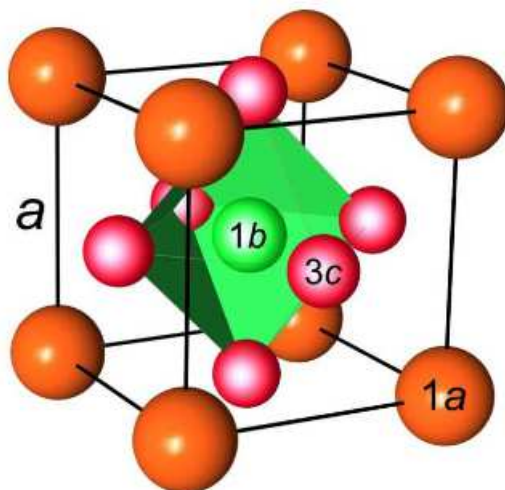


FIGURE 3.5 – Maille cubique d'une structure pérovskite de la forme  $MgTMH_3$  avec (MT=Co ou Ni)

### 3.4 Stockage d'hydrogène dans les oxydes

Les oxydes métalliques attirent l'attention sur l'absorption de l'hydrogène en raison de leur large application comme catalyseur (stockage de gaz) et aussi comme capteur. La plupart des oxydes métalliques possèdent des centres métalliques instaurés, ce qui explique une forte interaction avec hydrogène. De nombreuses recherches ont été menées sur le développement de matériaux à base d'oxydes métalliques destinés à être intégrés dans les capteurs chimiques de l'hydrogène ( $H_2$ ) [156 – 166].

L'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) est l'oxyde métallique le plus étudié pour le stockage de l'hydrogène [167 – 170]. Lim et al. [158] ont rapporté des capacités de stockage d'hydrogène allant jusqu'à 2% en poids pour les nanotubes de  $TiO_2$  à la température ambiante et une pression de 6 MPa. Les résultats expérimentaux de Bavykin et al. ont montré qu'environ 1.5 mole de  $H_2$  pouvait être adsorbé par 1 mole de  $TiO_2$  à 77 K et 2 bar, ce qui correspond à une capacité de stockage de 3.75% en poids [170]. La désorption complète nécessite de chauffer l'échantillon dans un vide à 200 °C. La désorption incomplète indique que la physisorption et la chimisorption sont responsables de l'absorption d'hydrogène sur les oxydes métalliques [171, 172]. Bien que les capacités de stockage d'hydrogène rapportées des oxydes métalliques ne soient pas si impressionnantes, des efforts peuvent être déployés pour combiner les oxydes avec d'autres matériaux pour mieux compenser ce défaut.



D'après des calculs théoriques récents basés sur la DFT, Van de Walle [173, 174] a montré que l'hydrogène peut être incorporé dans ZnO en fortes concentrations [175]. Plus récemment, la capacité d'absorption de l'hydrogène la plus élevée est de 2.79% en poids observé expérimentalement à la température ambiante et pression de 860 psi pour le cas des nano-fils de ZnO dopé au Mg [175]. Cependant, son absorption/désorption se fait actuellement à haute température avec une cinétique lente, ce qui limite ses applications pour le stockage d'hydrogène. On sait que les oxydes jouent un rôle important comme des catalyseurs puisque il a été rapporté que le mélange magnésium expérimentalement avec des oxydes accélère la cinétique d'hydrogène [175], mais dans cette étude on s'intéresse à une nouvelle utilisation de l'oxyde de ZnO comme matériau absorbeur de l'hydrogène.

En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [176], laissant des espaces vides de rayon 0.95Å. Il est possible que, dans des conditions appropriées, des atomes d'hydrogène puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle.

Dans la suite de ce manuscrit nous allons présenter les résultats de nos travaux, qui ont été réalisés pour diminuer la stabilité des systèmes étudiés. Et pour bien comprendre les étapes suivies, dans notre propre travail, les démarches calcul et les grandeurs utilisées on va tout d'abord donner un plan comme suivant :

1. Structure cristalline et relaxation : examine la structure cristalline de chaque hydrure afin de déterminer leur stabilité relative et éventuellement l'effet du dopant sur les paramètres de maille.
2. Énergie de formation et température de désorption : Ce calcul se fait à partir des énergies totales obtenues par le code de calcul.
3. Analyse de la structure électronique a été réalisée pour chaque hydrure pour mieux comprendre les liaisons chimiques et le rôle que joue le dopant pour diminuer la stabilité du système et la température de désorption.
4. Calcul de la quantité de charge d'hydrogène transférée entre les atomes de systèmes et la variation de volume en fonction de la température d'absorption.
5. Les critères sur lesquels on se base pour choisir et sélectionner le matériel idéal de stockage de l'hydrogène.

# Chapitre 4

## L'hydrure $MgH_2$ - l'effet de simple et double substitution par les éléments légers Li et B ( $Mg_5MH_{12}$ , $Mg_4LiBH_{12}$ )

### Contents

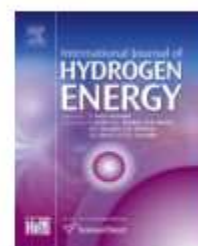
---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>80</b>
<b>4.2</b>	<b>Méthode de calcul</b>	<b>80</b>
<b>4.3</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>82</b>
4.3.1	Structure d'équilibre et capacités de stockage	82
4.3.2	Propriétés thermodynamique	83
4.3.2.1	Cas de $Mg_6H_{12}$ pur	84
4.3.2.2	Cas de $Mg_6H_{12}$ dopé et co-dopé par les éléments légers	85
4.3.3	Densité des états	88
4.3.4	Les modifications du caractère ionique-covalent	90
<b>4.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>91</b>

---

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he)

## First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides $Mg_5MH_{12}$ ( $M = B, Li$ ) and $Mg_4BLiH_{12}$

M. Abdellaoui <sup>a</sup>, M. Lakhal <sup>a</sup>, M. Bhihi <sup>a</sup>, M. El Khatabi <sup>a</sup>,  
A. Benyoussef <sup>a,b,c,\*</sup>, A. El Kenz <sup>a</sup>, M. Loulidi <sup>a</sup>

<sup>a</sup> LMPHE, (URAC), Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat, Morocco

<sup>b</sup> Institute of Nanomaterials and Nanotechnology, MASCIR, Rabat, Morocco

<sup>c</sup> Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 March 2016

Received in revised form

10 April 2016

Accepted 10 April 2016

Available online xxx

### ABSTRACT

The effect of single and double substitution with lightweight elements Boron (B) and Lithium (Li) on the thermodynamic properties of  $MgH_2$  are investigated by using first principles calculations. Our results show an improvement of hydrogen storage properties of double substituted  $MgH_2$ , in contrast to the case of single substitution, along with a remarkable increase of its gravimetric and volumetric capacities which exceed those of pure  $MgH_2$ . Given that  $Mg_4LiBH_{12}$  exposes a heat of formation around  $-32.03$  kJ/mol as well as a gravimetric and volumetric capacity of 9.45 wt% and 123.08  $gH_2/l$  respectively, it may

## 4.1 Introduction

De nos jours, l'hydrure le plus célèbre est l'hydrure de magnésium connu grâce à ses capacités de stockage élevées et le magnésium est par ailleurs un élément abondant, bon marché, recyclable et non polluant. L'hydrure de magnésium  $MgH_2$  figure parmi les hydrures réversibles les plus légers, avec une capacité massique de 7.6%, correspondant à une densité énergétique de  $2.4kWh/kg$  [177]. Il constitue donc un matériau de choix pour le stockage réversible de l'hydrogène à pression modérée. Le magnésium présente néanmoins deux inconvénients auxquels nous avons dû remédier :

les cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène sont très lentes (plusieurs heures), et la thermodynamique impose d'opérer au-dessus de 300 °C et de savoir gérer les échanges thermiques liés à une forte enthalpie de réaction [178]. Ces deux problèmes freinent son utilisation. Dans ce sens, beaucoup de travaux ont été réalisés, expérimentaux ou théoriques, pour prédire de nouveaux matériaux qui ont des propriétés adaptées au marché commercial. Mais ces travaux restent insuffisants surtout lorsqu'on compare ces propriétés avec les critères donnés par DOE (2016) [179], par exemple d'après l'étude expérimentale de Nobuko Hanada et al [180], qui ont préparé une structure nanométrique de  $MgH_2$  par le broyage mécanique, la température de sorption de  $MgH_2$  a baissé de 70K par effet de la réduction de la taille de  $MgH_2$ . Donc ils ont gagné en termes de stabilité mais cela a été fait au détriment de la capacité de stockage qui a baissé de 7.6% à 6.1%.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés du stockage d'hydrogène dans les hydrures à base de Mg ;  $MgH_2$  pur,  $MgH_2$  seule substitution, double substitution et l'insertion par les éléments légers (NM=Nom Métaux (B, Li). Cette approche a été proposée pour surmonter la baisse des capacités gravimétriques et volumétriques, qui se produit dans la plus part des cas.

Dans la première partie, nous avons étudié l'effet de simple substitution et l'insertion par Li ou B ( $Mg_5LiH_{12}$ ,  $Mg_5BH_{12}$ ,  $B_{ins}Mg_6H_{12}$ ,  $Li_{ins}Mg_6H_{12}$ ). Les résultats montrent une diminution de la stabilité de  $MgH_2$  et de la température de désorption mais sans atteindre les valeurs optimales de chaleur de formation [181] et de température de désorption d'un PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells ou Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells) [182].

Quant à la deuxième partie est consacrée à l'effet de la double substitution par Li et B ( $Mg_4LiBH_{12}$ ) comme une approche pour améliorer à la fois les résultats précédents et à baisser de capacités de stockage. En effet, une telle approche conduit à une amélioration importante des propriétés thermodynamiques accompagnée d'une augmentation des capacités gravimétriques et volumétriques de 7.65 à 9.45% en poids et de 110 à 123.08gH<sub>2</sub>/1 respectivement.

## 4.2 Méthode de calcul

Dans ce travail tous les calculs ont été effectués à l'aide des calculs ab-initio basés sur « all-electron full-potential local-orbital minimum-basis scheme » implémenté dans le code *FPLO9.00* – 34 [183, 184]. Ceci a été réalisé pour résoudre les équations de Kohn et Sham en utilisant le schéma scalaire relativiste. La paramétrisation de l'énergie d'échange-corrélation a été effectuée par l'approximation de gradient généralisée (GGA) [185]. Pour

assurer une grande précision dans nos calculs, nous avons utilisé à la fois des critères d'auto-converge de l'énergie et la densité avec une précision de  $10^{-8}Ha$  et  $10^{-6}Ha^{-1}\text{\AA}^{-3}$  respectivement et un nombre de K-points  $12 * 12 * 4$  dans la zone de Brillouin.

$MgH_2$  a une symétrie tétragonale (groupe d'espace P42/mmm, N° 136) dont les atomes Mg et H occupent respectivement les positions réduites  $2a$  (0.0, 0.0, 0.0) et  $4c$  (0.304, 0.304, 0.0). Les paramètres du réseau sont  $a = b = 4.501\text{\AA}$  et  $c = 3.010\text{\AA}$  [186].

Pour simuler l'effet du dopage et de l'insertion, une super cellule de  $1 * 1 * 3$  a été utilisée à partir de la cellule élémentaire de  $MgH_2$ . Pour le cas de substitution simple, un atome de Mg a été substitué par B ou Li ( $Mg_5LiH_{12}$ ,  $Mg_5BH_{12}$ ), tandis que pour une double substitution, deux atomes de Mg ont été substitués par B et Li respectivement ( $Mg_4BLiH_{12}$ ) comme le montre la figure 4.1. Quand à l'insertion, l'atome du Bore ou du Lithium a été inséré dans la position (0.5, 0.0, 0.0), voir figure 4.2.

FIGURE 4.1 – Structures cristallines de (a)  $MgH_{12}$  pure, (b)  $Mg_5MH_{12}$  dopée avec B ou Li; (c)  $Mg_4BLiH_{12}$  co-dopée. Les sphères rouge, bleu, vert et jaunes représentent les atomes de Mg, H, Li et B respectivement

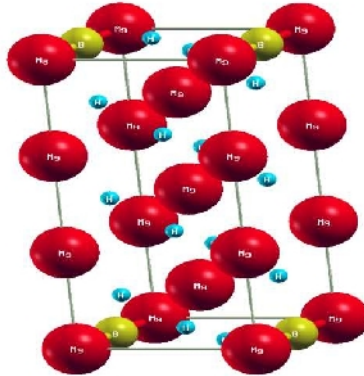


FIGURE 4.2 – Structure cristalline montrant l'insertion de  $M_{ins}Mg_6H_{12}$  soit d'un atome de B ou de Li dans les arrêts. Les sphères rouge, bleu, et jaunes représentent les atomes de Mg, H, Li ou B respectivement

## 4.3 Résultats et discussion

Tout d'abord, on optimise les paramètres du réseau en utilisant la méthode de relaxation, puis on calcule les énergies totales et on déduit la chaleur de formation et la température de désorption pour chaque système. Enfin, en se basant sur l'échange de charges et de la densité d'états, nous discutons l'effet de la substitution simple, l'insertion et de la double substitution sur la stabilité des systèmes et leurs capacités de stockage.

### 4.3.1 Structure d'équilibre et capacités de stockage

Les paramètres de maille relaxés du réseau sont listés dans le tableau 4.1, nos valeurs calculées sont en accord avec d'autres travaux [187, 188].

Dans notre travail, nous avons calculée la capacité massique et volumique par les équations

Systems	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Capacité Massique ( $C_{wt}\%$ )	Capacité Volumétrique $\rho_{vol}(KgH_2/m^3)$
$Mg_6H_{12}$	4.545 4.585[187] 4.465[188] 4.515[189]	9.006	186.037	7.65	107.11 (110.00) <sup>a</sup> [177]
$Mg_5BH_{12}$	4.435	8.780	172.696	8.31	115.38
$Mg_5LiH_{12}$	4.462	9.112	181.415	8.54	109.84
$Mg_4BLiH_{12}$	4.373	8.466	161.896	9.45	123.08
$B_{ins}Mg_6H_{12}$	4.690	9.230	203.024	6.21	97.93
$Li_{ins}Mg_6H_{12}$	4.730	9.211	206.076	6.60	96.08

TABLE 4.1 – Les paramètres de maille relaxés, les volumes d'équilibre (V) et les capacités gravimétriques et volumétriques (\*)<sup>a</sup> théorique.

tions 1.9 et 1.10 qui sont déjà décrites dans le chapitre 1 respectivement :

En utilisant ces équations, on observe que l'insertion des éléments légers (Li, B) dans  $MgH_2$  a pour effet une diminution importante à la fois de la densité volumique et gravimétrique qui sont 96.08 ( $KgH_2/m^3$ ), 6.60wt% pour le cas du  $MgH_2-Li$  et 97.933( $KgH_2/m^3$ ), 6.21 wt% pour  $MgH_2 - B$ .

Comme le rayon atomique des atomes diminue dans cet ordre  $Mg(159.9pm) > Li(152pm) > B(79.5pm)$

, les paramètres du réseau diminuent dans le même ordre lorsque nous remplaçons un ou deux Mg par Li, B et Li-B. Comme le montre les valeurs présentées dans le tableau 4.1. En conséquence une réduction du volume cellulaire ce qui conduit à une augmentation de la capacité volumétrique de  $110 \text{ g KgH}_2/\text{m}^3$  pour  $\text{MgH}_2$  pur à  $123.08 \text{ KgH}_2/\text{m}^3$  pour le système co-dopé. Au cours de cette augmentation, on note une augmentation remarquable de la capacité gravimétrique de  $7.65\text{wt}\%$  à  $9.45\text{wt}\%$ , ce qui est principalement dû à la nature légère des éléments de dopage B et Li voir figure 4.3. En comparant ces valeurs

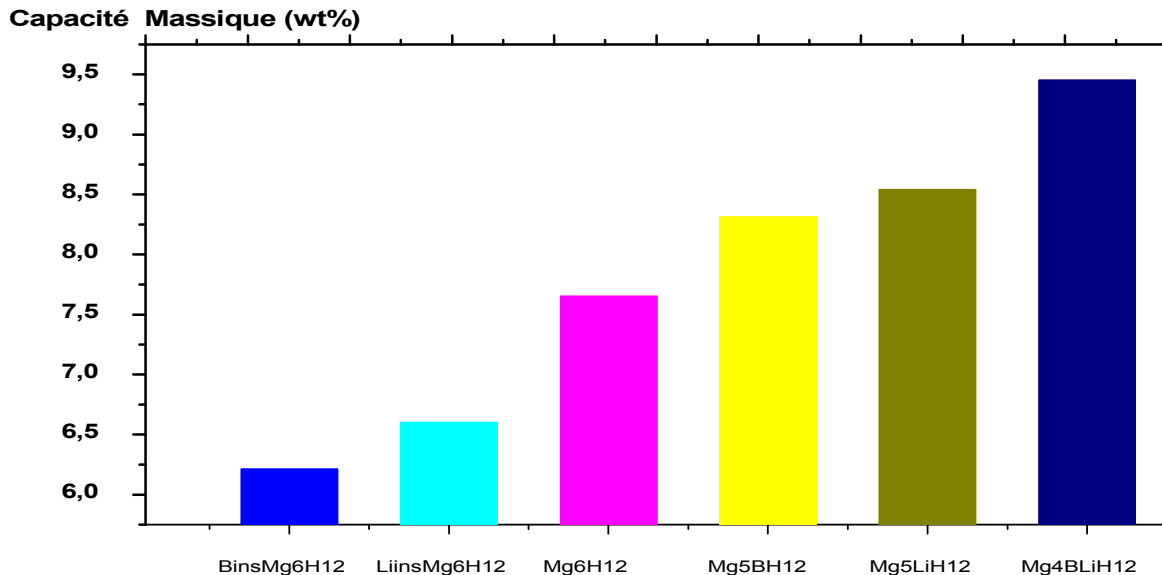


FIGURE 4.3 – Capacités massique de nos systèmes étudiés

avec les résultats de notre Laboratoire et d'autres travaux de recherche [191 – 196], on déduit que ces résultats sont de loin les meilleurs chiffres obtenus dans les cas de l'hydrure de Magnésium en ce qui concerne l'amélioration de ses capacités de stockage.

Et par la suite on verra les conséquences de cette approche sur la stabilité du système.

### 4.3.2 Propriétés thermodynamique

L'enthalpie de formation ( $\Delta H_{HF}$ ) est le paramètre thermodynamique le plus important utilisé pour identifier et classer les matériaux pour le stockage de l'hydrogène.

Ceci est dû au fait qu'il permet à la fois de déterminer la chaleur de la réaction d'hydrogénation (si  $\Delta H_{HF} < 0$  l'hydrure est stable et vice versa) et déduire la température de désorption de l'hydrogène. Cette quantité ( $\Delta H_{HF}$ ) pourrait être définie comme la différence entre la somme de l'énergie totale des produits et des réactifs à partir la loi de Hess [197] :

$$\Delta H_{HF} = \Sigma E_{totale}(produits) - \Sigma E_{totale}(réactants). \quad (4.1)$$

La structure la plus stable correspond à l'énergie de formation la plus faible, cela nous permet d'évaluer la stabilité de nos systèmes en comparant leurs énergies de formation. Toutefois, pour un matériau idéal pour les applications de transport de stockage d'hydrogène, la chaleur de formation ( $\Delta H_{HF}$ ) doit être comprise entre  $-20$  et  $-40 \text{ kJ / mol } (H_2)$

[198].

Dans le domaine du stockage d'hydrogène, le choix du système qui peut être utilisé nécessite la connaissance de la température de désorption  $T_{des}$ . Dans le présent travail, nous avons essayé de calculer cette grandeur grâce à la relation linéaire de l'équation de Vont Hof [199], déjà décrite dans le chapitre précédent, qui lie la température et l'énergie de formation et qui n'exige que la connaissance de cette dernière pour déduire  $T_{des}$  (voir chapitre généralités).

Les propriétés thermodynamiques des hydrures sont décrites par l'énergie standard de Gibbs;  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ou  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont respectivement l'enthalpie libre, enthalpie et entropie standard de la réaction. A l'équilibre thermodynamique  $\Delta G$  est nulle et la température de désorption est donnée par :

$$T_{des} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (4.2)$$

L'entropie des éléments simples est nulle dans les conditions standard de température et de pression, quant à  $\Delta S$  est l'entropie standard de l'hydrogène gazeux qui est égale à  $-130 J.K^{-1}.mol^{-1}H_2$  [200].

#### 4.3.2.1 Cas de $Mg_6H_{12}$ pur

La réaction liée à la formation de l'hydrure de magnésium pur est donné par :



Pour calculer l'énergie de formation de la réaction (4.3), nous avons soustrait les énergies totale de l'élément pur Mg, la molécule d'hydrogène et l'énergie total de l'hydrure :

$$\Delta H = E_{tot}(Mg_6H_{12}) - 6E_{tot}(Mg) - 6E_{tot}(H_2) \quad (4.4)$$

Avec la valeur de l'énergie totale de la molécule de  $H_2$   $E_{tot}(H_2) = -2.32 Ry$  [201, 202].  $E_{tot}(Mg)$  est l'énergie totale du Mg calculée en utilisant les paramètres de réseau donnés dans Réf. [190, 203].

On donne dans le tableau ci-dessous les différents paramètres structuraux des éléments étudiés avec les énergies totales.

Élément	groupe d'espace	structure Cristalline	a/(Å)	c/(Å)	Énergie totale (Ry)
Mg	194 - $P63/mmc$	$Hcp$	3.21	5.2	-400.66829
B	194 - $P63/mmc$	$Hcp$	2.95	4.68	-49.4485757
Li	227 - $IM3M$	$Bcc$	3.03	3.03	-14.905263

TABLE 4.2 – paramètres structurales des éléments simples [190]



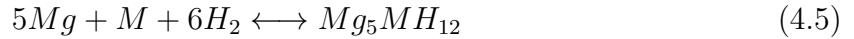
D'après l'équation (4.4), l'enthalpie de formation de  $MgH_2$  pur calculée est égale à  $-62.95 KJ/mol.H_2$ . Cette quantité est en bon accord avec les valeurs des travaux théoriquement trouvés  $-62.57 KJ/mol.H_2$  [193–195],  $-63.01 KJ/mol.H_2$  [191,192] et des mesures expérimentales  $-74.05 KJ/mol.H_2$  [204].

On peut déduire de ces valeurs que le système  $MgH_2$  pur est très stable donc nous chercherons à le déstabiliser par l'ajout et la substitution par des éléments légers qu'on verra dans la partie suivante.

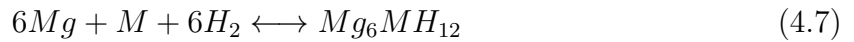
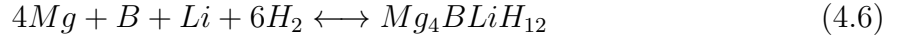
Ayant une haute stabilité,  $MgH_2$  a aussi une très haute température de désorption qui est à l'aide de l'équation de Vant Hof est de l'ordre de  $T_{des}$  655.76 K proche des valeurs calculé d'autre travaux allant de 573 à 673 K [191 – 195, 204].

#### 4.3.2.2 Cas de $Mg_6H_{12}$ dopé et co-dopé par les éléments légers

Comme cité précédemment, plusieurs études ont été réalisées pour améliorer les propriétés thermodynamiques de  $MgH_2$  par la modification de la liaison  $Mg - H$ . Pour cette tâche nous avons étudié l'effet de l'insertion et la substitution simple et double des atomes Mg par les éléments légers tels que Li et le B. Les réactions liées à la formation d'hydrures dans ces cas là sont :



Avec (M=Bore ou Lithium)



Sur la base de ces réactions, nous avons calculé la chaleur de formation selon les formules suivantes :

$$\Delta H = E_{tot}(Mg_5MH_{12}) - 5E_{tot}(Mg) - E_{tot}(M) - 6E_{tot}(H_2) \quad (4.8)$$

$$\Delta H = E_{tot}(Mg_4BLiH_{12}) - 4E_{tot}(Mg) - E_{tot}(B) - E_{tot}(Li) - 6E_{tot}(H_2) \quad (4.9)$$

$$\Delta H = E_{tot}(Mg_6MH_{12}) - 6E_{tot}(Mg) - E_{tot}(M) - 6E_{tot}(H_2) \quad (4.10)$$

Système	Énergie de formation ( $KJ/mol.H_2$ )	Température de désorption (K)
$Mg_6H_{12}$	-62.95	475, 83
$Mg_5BH_{12}$	-15.95	122.03
$Mg_5LiH_{12}$	-56.17	429.83
$Mg_4BLiH_{12}$	-32.03	271, 64
$B_{ins}Mg_6H_{12}$	-9.39	71.84
$Li_{ins}Mg_6H_{12}$	-55.95	428.07

TABLE 4.3 – Les énergies de formation et température de désorption des systèmes,  $Mg_5MH_{12}$ ,  $Mg_4BLiH_{12}$  et  $B_{ins}Mg_6H_{12}$ ,  $Li_{ins}Mg_6H_{12}$  (M=Li ou B).

Où  $E_{tot}(Mg)$  et  $E_{tot}(M)$  sont respectivement, l'énergie totale du magnésium et des éléments légers M= (Bore ou Lithium) utilisés.  $E_{tot}(Mg_5MH_{12})$  est l'énergie de l'hydrure dopé par l'élément M,  $E_{tot}(Mg_4BLiH_{12})$  est l'énergie de l'hydrure co-dopé par B et Li, ainsi que le  $E_{tot}(Mg_6MH_{12})$  est l'énergie de l'hydrure en insérant soit le Li soit le B. Les énergies de formation et température de désorption des systèmes étudiés sont indiquées dans le tableau 4.3.

A partir des valeurs cités dans le tableau 4.3, la substitution simple de 1/6 de bore par rapport à 5/6 de Mg donne une valeur d'énergie de formation de system  $Mg_5BH_{12}$  de  $-15.95(KJ/mol.H_2)$  et une température de composition  $T_{des} = 122.03$  K, ce qui implique que le dopage de  $MgH_2$  par le Bore pour effet une diminution importante de la stabilité et la température de désorption. La substitution par l'élément du Lithium à aussi le même effet mais la diminution n'est pas importante pour atteindre les valeurs proposés par le DOE [179]. Les valeurs obtenues par la substitution de Mg par Li sont en bon accord avec la valeur mesurée  $-48.34kJ/molH_2$  dans la Référence [205].

Dans le même tableau 4.3, en cas de l'insertion de l'atome du Bore ou du Lithium dans  $MgH_2$ , les énergies de formation et température de désorption sont quasi identiques aux valeurs obtenues lors de la substitution par B et Li mais cela se fait tout en diminuant les capacités du système comme le montre le figure 4.3.

Malheureusement, les performances de substitution simple de Mg par le B ou le Li ne sont pas satisfaisantes pour atteindre les valeurs optimales d'énergie de formation et température de désorption recommandées par le département de l'énergie DOE ( $\Delta H = -20, -40kJ/molH_2, T_{des} = 300K$ ).

Nous remarquons que la substitution par l'élément Li ne conduit pas à une diminution significative de la température de désorption puisque la chaleur de formation ne diminue pas d'une façon importante (Tableau 4.3) et donc le système conserve une stabilité relativement élevée. Par contre le dopage par B donne un système avec une stabilité très basse, mais dans les deux cas les capacités de stockage sont très élevées par rapport à 7.6 wt % de  $MgH_2$  pur.

Ainsi, dans ce travail, nous nous attendons à ce que le mélange entre ces hydrures  $Mg_5LiH_{12}$  et  $Mg_5BH_{12}$  donne naissance à un nouveau hydrure avec une stabilité modérée et des capacités de stockage du composé très élevée.

Dans ce qui suit, nous proposons d'étudier l'effet de la double substitution avec Li et B ( $Mg_4LiBH_{12}$ ). On peut affirmer que le système présente une amélioration significative de

la thermodynamique de déshydrogénation, pour un co-dopage de B, Li par rapport au dopage simple (Tableau 4.3), accompagné d'une augmentation remarquable des capacités gravimétrique et volumétrique due à la nature légère des éléments dopants.

Afin d'affirmer l'approche utilisée dans ce travail, certains des meilleurs résultats obtenus dans différentes études sur le stockage de l'hydrogène dans  $MgH_2$  ont été collectés pour comparaison dans le tableau 4.4. Tout au long de ces différentes études [192-195],  $MgH_2$  a été dopé ou co-dopé par une variété d'éléments de la table périodique. Il a été prouvé que la substitution simple ainsi que la double substitution amélioreraient les propriétés thermodynamiques de  $MgH_2$ .

Cependant, la nature des atomes dopants, qui sont la plupart de temps des éléments

Systèmes	Capacité Massique(wt %)	Energie de formation ( $KJ/mol.H_2$ )
$Mg_6H_{12}$ this work	7.65	-62.95
$Mg_{14}AlZnH_{32}$ [193]	6.94	-38.87
$Mg_{14}AlTiH_{32}$ [193]	7.21	-37.26
$Mg_{14}LiZnH_{32}$ [193]	7.25	-38.27
$Mg_{14}Sr_2H_{32}$ [195]	7.07	-33.85
$Mg_{15}VH_{32}$ [192]	7.20	-43.60
$Mg_{15}NiH_{32}$ [192]	7.08	-42.62
$Mg_{15}CrH_{32}$ [194]	7.19	-38.79
$Mg_{15}NbH_{32}$ [194]	6.59	-40.96
$Mg_5BH_{12}$ nos calcul	8.31	-15.95
$Mg_5LiH_{12}$ nos calcul	8.54	-56.17
$Mg_4BLiH_{12}$ nos calcul	9.45	-32.03
$B_{ins}Mg_6H_{12}$ nos calcul	6.21	-9.39
$Li_{ins}Mg_6H_{12}$ nos calcul	6.60	-55.95

TABLE 4.4 – Sommaire des résultats de nos travaux antérieurs.

lourds, affecte négativement les capacités gravimétriques du système qui peuvent augmenter considérablement si le  $MgH_2$  est codopé par des éléments légers B et Li sans perdre les performances thermodynamiques de l'hydrure. Ainsi, nous montrons que  $Mg_4BLiH_{12}$  présente les meilleures propriétés de stockage de l'hydrogène comme montre la figure 4.4. Comme nous pouvons aussi le constater à la figure 4.4, aucun des systèmes qui sont étudiés dans notre laboratoire n'a pu atteindre la cible du DOE. Or, le composé  $Mg_4BLiH_{12}$  qui rencontre cette cible, est située dans la zone ombragée.

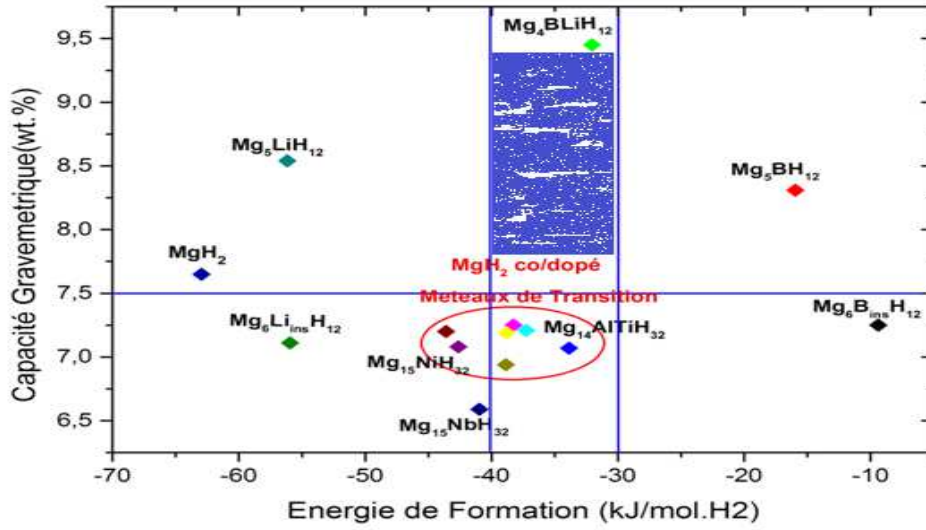


FIGURE 4.4 – Capacités de stockage en fonction de l'énergie de formation de différents systèmes avec la meilleur norme de DOE [206].

### 4.3.3 Densité des états

L'analyse de la structure électronique (densités d'état) (DOS), pour les matériaux, nous permet de déduire les types des hybridations et la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un composé. Les densités d'états partielles sont obtenues en projetant la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. 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 cela dans le but de trouver une explication à la stabilité des hydrures.

Pour comprendre l'effet du co-dopage sur les performances d'hydrogénation, nous avons calculé la densité des états électroniques de  $MgH_2$  et  $Mg_4BLiH_{12}$ . Les densités d'état totales et partielles (TDOS et PDOS) de  $MgH_2$  pur et double substitution sont présentées sur les figures 4.5 et 4.6, respectivement.

La structure électronique totale (TDOS) de  $MgH_2$  pur (figure 4.5) est celle d'un matériau isolant avec une largeur du gap ( $E_g$ ) d'environ 3.061632 eV, différente à celle calculé théoriquement 3,8 eV [207 – 210] et expérimentalement 5,16 eV [211]. Cette différence est due à la méthode de calcul utilisée et généralement au choix du potentiel d'échange-corrélation, où le calcul DFT sous estime l'énergie de la bande interdite des isolants et les semi conducteurs. A partir du PDOS on peut voir que l'hydrure est composé de forte hybridation entre les orbitales H (1s) et Mg (3s – 3p) ce qui donne naissance à une forte liaison entre Mg-H. Cela explique la haute énergie de formation du composé et par conséquent sa grande stabilité. D'autre part, les PDOS et TDOS de  $Mg_4BLiH_{12}$  (figure 4.6) montrent la création d'une nouvelle hybridation entre les états  $Li(2p) - Mg(3p)$ ,  $B(2s, 2p) - Mg(3s, 3p)$  et  $Li(2p) - H(1s)$  en plus d'une faible hybridation orbitale entre

$B(2p) - Li(2p)$ . L'apparition de la nouvelle liaison entre les différents éléments affaiblit la forte liaison entre Mg et H, ce qui peut expliquer la déstabilisation du système et par suite, la diminution de l'énergie de formation et de la température de désorption mentionnée précédemment.

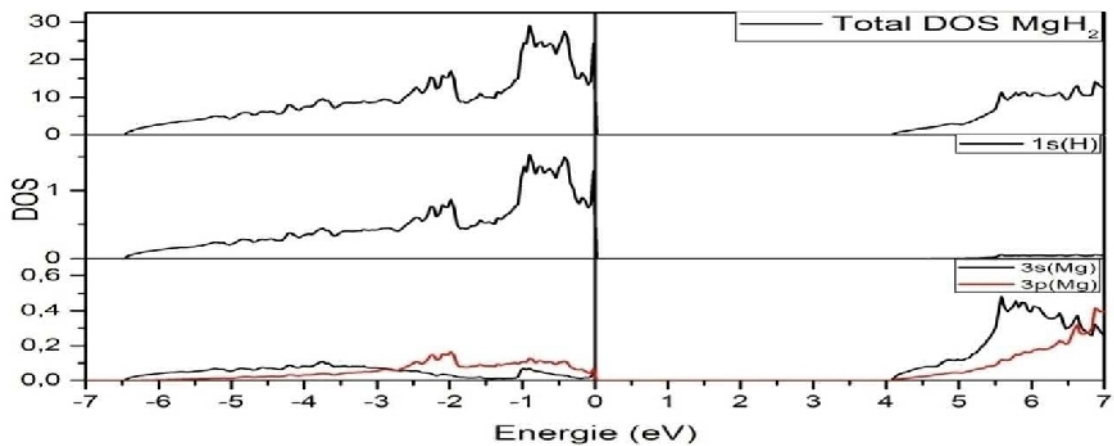


FIGURE 4.5 – DOS total et partiel de  $MgH_2$  pur

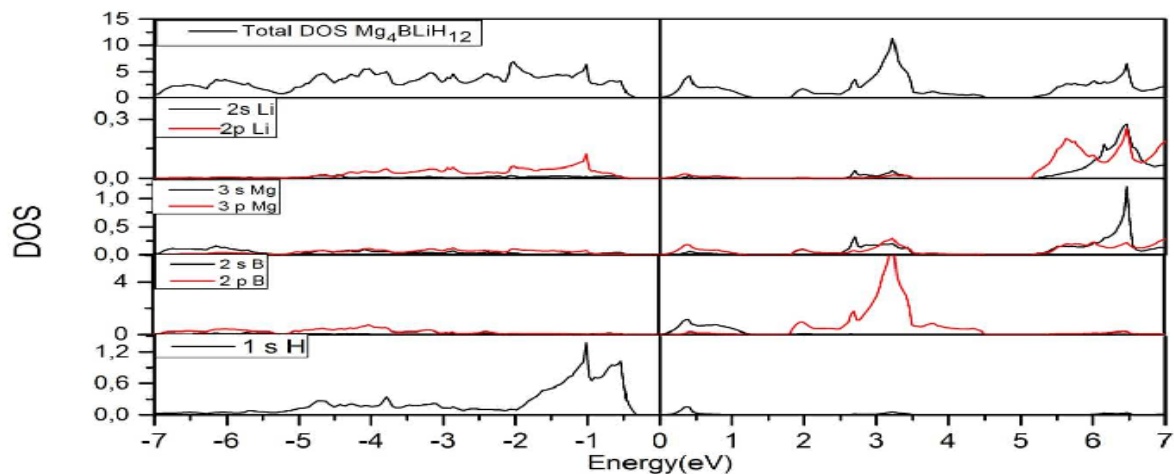


FIGURE 4.6 – DOS total et partiel de  $Mg_4BLiH_2$

### 4.3.4 Les modifications du caractère ionique-covalent

Etant donné que, la nature de liaison entre les éléments est définie à partir de leur densité de charge, et plus précisément, cette densité de charge entre deux éléments explique le type de liaison entre eux.

Les densités de charge de chaque élément sont représentées comme  $Mg^{(1.509+)}$  et  $H^{(0.754-)}$  voir (Tableau 4.5). Puisque Mg n'est pas entièrement ionisé ( $Mg^{2+}$ ),  $MgH_2$  pur présente un mélange de liaison ionique-covalente [193] ce qui explique la haute stabilité de ce matériau.

Dans cette présente étude, nous proposons une substitution simple et double par des éléments légers tels que le Bore (caractère covalent) et Lithium (caractère ionique) pour déstabiliser le système en perturbant la liaison forte entre Mg et H. Ainsi on observe d'après (Tableau 4.5) une diminution de la densité de charge à la fois de Mg et de H, avec une variation du transfert de la charge entre H (voisins) et Métal voir figure 4.7.

Cela signifie que la liaison ionique entre Mg et H devient plus faible, ce qui réduit par conséquent la stabilité et aussi la température de désorption des systèmes. Il est évident que les propriétés thermodynamiques de l'hydrure dépendent de la quantité de charge reçue par l'hydrogène [212]. Lorsque la charge reçue par H diminue, la stabilité et température de décomposition diminuent aussi. Comme le montre clairement le tableau 4.5, la charge diminue comme suit :  $Mg_6H_{12} \rightarrow Mg_5LiH_{12} \rightarrow Mg_4BLiH_{12} \rightarrow Mg_5BH_{12}$  qui est le même ordre de déstabilisation du système.

On peut conclure que la charge diminue, en particulier pour les atomes d'hydrogène situés

Système	$Mg_6H_{12}$	$Mg_5LiH_{12}$	$Mg_4BLiH_{12}$	$Mg_5BH_{12}$
$\Delta H$ ( $KJ/mol.H_2$ )	-62.95	-56.17	-32.03	-15.95
Charge	Mg (1.509) <sup>+</sup>  $H(0.754)^-$	Mg (1.478) <sup>+</sup> Li (0.852) <sup>+</sup>  $H_{proche} Li (0.607)^-$	Mg (1.486) <sup>+</sup> Li (0.872) <sup>+</sup> B (0.717) <sup>+</sup>  $H_{proche} B (0.549)^-$	Mg (1.449) <sup>+</sup>  B (0.717) <sup>+</sup>  $H_{proche} B (0.535)^-$

TABLE 4.5 – Énergie de formation et quantité de charge pour chaque constituant des systèmes,  $Mg_6H_{12}$ ,  $Mg_5MH_{12}$ ,  $Mg_4BLiH_{12}$  et (M=Li ou B).

près des atomes de bore et de lithium en réduisant le caractère ionique du système, ce qui explique l'amélioration de ses performances de déshydrogénation [213].

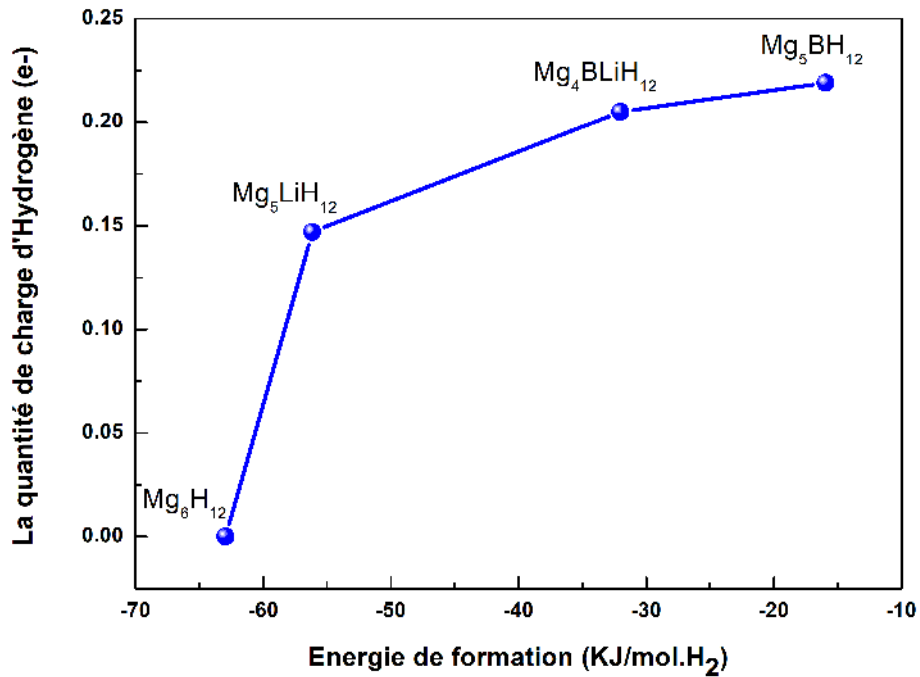


FIGURE 4.7 – La différence de charge d’hydrogène (voisins) entre le cas pur et co/dopé en fonction de l’énergie de formation

## 4.4 Conclusion

Dans cette étude, nous avons effectué des calculs ab-initio, en utilisant le code FPLO avec corrélation de l’approximation GGA pour étudier les effets de dopants sur la chaleur de formation, la stabilité et la température de désorption du  $Mg_5MH_{12}$  ( $M = B$  et  $Li$ ) et  $Mg_4BLiH_{12}$ .

Nous avons montré que le co-dopage améliore considérablement les propriétés thermodynamiques et les capacités de stockage du matériau puisque le co-dopage avec B et Li affaiblit les liaisons Mg-H en raison de la forte hybridation entre les orbitales Mg et M (p).

L’analyse du transfert de la charge entre les différents éléments montre que la charge reçue par H diminue conduisant à une diminution de stabilité et de la température de désorption. L’étude que nous avons réalisée montre que la double substitution avec Li et B ( $Mg_4LiBH_{12}$ ) conduit à une amélioration importante dans les propriétés thermodynamiques, accompagnée par une augmentation des capacités gravimétriques et volumétriques de 7.65 à 9.45% et de 110 à 122.65gH<sub>2</sub>/l respectivement. En outre, les valeurs obtenues de la chaleur de formation ( $-32.03kJ/molH_2$ ) et de la température de désorption (271.64 K) sont en concordance avec celles conseillées par le département de l’énergie DOE ( $= -20, -40kJ/mol H_2, T = 300K$ ). Il semble donc que  $Mg_4LiBH_{12}$  est l’un des meilleurs matériaux pour le stockage de l’hydrogène en raison de ses caractéristiques

exceptionnelles. A notre connaissance, ce composé ne sont pas encore mis en œuvre ni synthétisés. Il convient donc de réaliser une analyse expérimentale de ses propriétés thermodynamique et de tester ses applications potentielles.



# Chapitre 5

## Mélange de deux intermétalliques binaire ( $MgCoH_3$ , $MgNiH_3$ ) à base de magnésium

### Contents

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>95</b>
<b>5.2</b>	<b>Détail de calcul</b>	<b>95</b>
<b>5.3</b>	<b>Propriétés structurales</b>	<b>95</b>
<b>5.4</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>99</b>
5.4.1	Formation de l'intermétallique binaire	99
5.4.2	Stabilité des hydrures intermétalliques : Énergie de formation	100
5.4.3	Température de désorption	102
5.4.4	Structure électronique	104
5.4.4.1	Densité d'états des alliages MgCo et MgNi	104
5.4.4.2	Densité d'états des systèmes $MgCoH_3$ et $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$	104
<b>5.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>107</b>

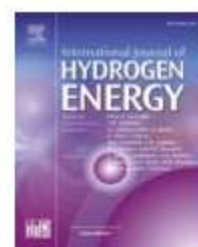
---



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ijhe](http://www.elsevier.com/locate/ijhe)

## The hydrogen storage properties of Mg-intermetallic-hydrides by ab initio calculations and kinetic Monte Carlo simulations

M. Abdellaoui <sup>a,\*</sup>, M. Lakhel <sup>a</sup>, H. Benzidi <sup>a</sup>, O. Mounkachi <sup>b</sup>,  
A. Benyoussef <sup>b,c</sup>, A. El Kenz <sup>a</sup>, M. Loulidi <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences (LaMCSci), Associated to CNRST (URAC 12), Physics Department, Faculty of Sciences, Mohammed V University, Rabat, Morocco

<sup>b</sup> Institute of Nanomaterials and Nanotechnologies, MASciR, Rabat, Morocco

<sup>c</sup> Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 February 2018

Received in revised form

5 April 2018

Accepted 27 April 2018

Available online xxx

### ABSTRACT

First-principle calculations and kinetic Monte-Carlo simulations were performed to study the hydrogen storage properties of the intermetallic hydrides MgNiH<sub>3</sub>, MgCoH<sub>3</sub> and their mixture namely MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub>.

Based on the heat of formation, desorption temperature, activation energies computed from DFT calculations and KMC simulations, we show that the MgNiH<sub>3</sub> involves a fast kinetic while it is thermodynamically unstable (−9.96 kJ/mol.H<sub>2</sub>; 76.61 K) whereas MgCoH<sub>3</sub>

## 5.1 Introduction

Dans ce travail nous allons montrer l'effet de mélange de deux composés intermétalliques à base de Magnésium, l'un est stable et l'autre instable. Le système obtenu a une stabilité intermédiaire. Nous avons choisi cette fois, des additives de type des métaux de transition (Co, Ni) combiné avec Mg. On étudie les propriétés d'hydrogénation des composés binaires intermétalliques (MgCo, MgNi) et ternaires (MgCoNi) en utilisant un réseau cubique centré pour modéliser l'alliage MgCo, un tétragonal centré pour MgNi et une structure de type pérovskite pour les hydrures  $MgCoH_3$ ,  $MgNiH_3$ ,  $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$ .

Pour expliquer le rôle du dopant, nous avons exploité les résultats de la structure électronique obtenus à partir des calculs ab-initio, que nous avons réalisé en utilisant le code FPLO. Plus précisément, on traite les propriétés de stockage de l'hydrogène des hydrures intermétalliques  $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$ . Nous montrons que le dopage avec Ni, affaiblit la forte liaison Co-H, qui déstabilise l'hydrure correspondant, améliore sa capacité de stockage d'hydrogène qui devient 3.48% et abaisse significativement la température de désorption.

Au départ, nous avons calculé des grandeurs physique qui permettent de classier les intermétalliques et leurs hydrures tels que : l'énergie de formation, la température de désorption, la gravimétrie et la volumétrie du système hydrure. Ces grandeurs sont optimisées pour que les coefficients des équations chimiques dans cette partie soient normalisées pour calculer les énergies de formation des hydrures obtenues par 1 mole de molécules H dans le but de simplifier la comparaison.

En suite, nous avons utilisé les résultats de la densité d'état (DOS) pour discuter les différentes hybridations existant entre les orbitales des éléments qui constituent les systèmes.

## 5.2 Détail de calcul

Pour les calculs, nous avons préservé la même méthode du travail précédente en utilisant le code FPLO (Full-Potential Local-Orbital Minimum-Basis Scheme) [214, 215]. Le paramétrage de l'énergie d'échange corrélation a été effectué avec l'approximation du gradient généralisées (Perdew et Wang, 1992) [216].

Pour assurer une grande précision dans nos calculs, nous avons utilisé les deux critères d'auto-convergence de l'énergie et de la densité avec une précision de  $10^{-8}Ha$  et  $10^{-6}Ha^{-1}\text{\AA}^{-3}$  respectivement. Pour réaliser les intégrations de la zone de Brillouin,  $12 * 12 * 12$  K-points ont été utilisé. Les éléments constituant nos systèmes étant magnétiques (Co, Ni), des calculs magnétiques ont été effectué et nous avons montré que le moment magnétique résultant étant faible, cela n'affecte en rien la stabilité de nos systèmes étudiés.

## 5.3 Propriétés structurales

MgCo et MgNi cristallisent dans la structure cubique de type  $B_2-CsCl$  (groupe espace PM3M N°221) et dans un tétragonale de type CuTi ( $P_4/mmm$ , N°123) respectivement

[217, 218], aussi optimiser la structure de MgNi comme la structure cubique de MgCo on trouve la même énergie totale que MgNi ( $B_2 - CsCl$ ) donc ces deux structures sont identique, contenant deux atomes, un atome de magnésium placé au sommet (0.0, 0.0, 0.0) et un atome de ( $TM = Co$  ou de Ni) au centre (0.5, 0.5, 0.5) respectivement (voir figure 5.1 et figure 5.2). Les calculs d'énergie des sites tétraédriques et octaédriques montrent que l'hydrogène a une préférence pour occuper le site octaédrique (plus favorable énergétiquement), donc trois atomes d'hydrogène sont placés dans des sites octaédriques : aux centres des faces (0.5, 0.5, 0.0), (0.5, 0.0, 0.5) et (0.0, 0.5, 0.5) respectivement (structure pérovskite [217]), comme le montre la figure 5.3

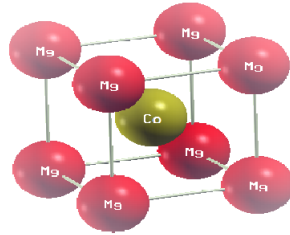


FIGURE 5.1 – Structure de MgCo cubique de type  $B_2 - CsCl$  (groupe espace  $PM3M$  N° 221), les atomes de magnésium sont en couleur rouge et l'atome de cobalt en vert

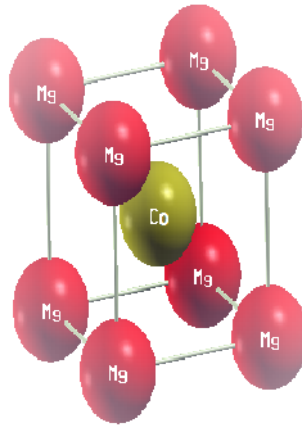


FIGURE 5.2 – Structure de MgCo tétragonale de type CuTi (groupe espace  $P_4/mmm$ , N° 123), les atomes de magnésium sont en couleur rouge et l'atome de nickel en jaune

Les paramètres du réseau ont été optimisés en utilisant la méthode de relaxation pour tous les systèmes MgCo, MgNi et leurs hydrures (tableau 5.1) et figure 5.4. Les valeurs d'équilibre calculées concordent avec les résultats obtenus dans d'autres travaux [217, 218]. Dans cette figure 5.4, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale des alliages MgNi et MgCo et leurs hydrures en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [16], d'après cette équation on trouve les paramètres d'équilibre des systèmes étudiés.

On peut comprendre à partir des valeurs présentés dans ce tableau, que lors d'absorp-

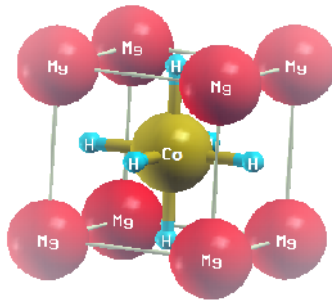


FIGURE 5.3 – Structure de  $MgTM_3$  cubique de type pérovskite (groupe espace PM3M, N° 221), Les atomes de magnésium sont en rouge, l’atome TM de cobalt ou de nickel en vert et les atomes d’hydrogène en bleu.

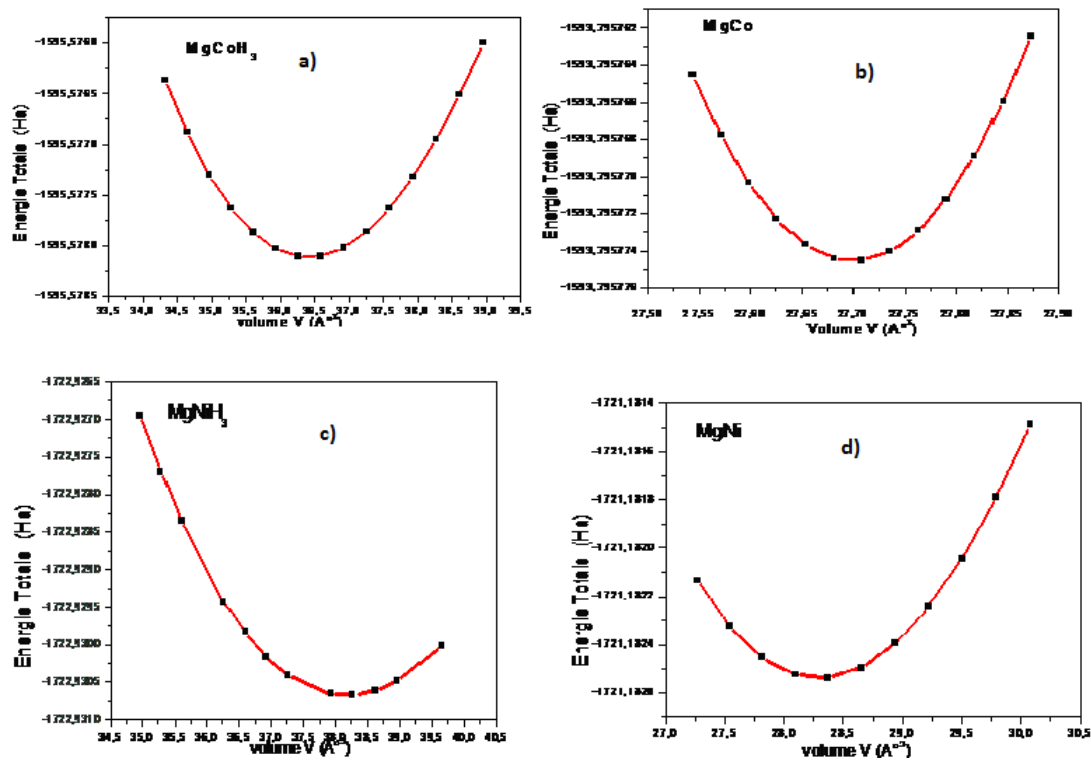


FIGURE 5.4 – Variation de l’énergie totale en fonction du volume des composés : (a) MgNi, (b) MgCo, (c)  $MgNiH_3$  et (d)  $MgCoH_3$

Systèmes	Paramètres (Å)	Groupe de Symétrie	Volume ( $V \text{Å}^3$ )	Capacité Massique (wt %)	Capacité Volumétrique ( $gH_2/l$ )	$\Delta V/V$ (%)
MgCo	$a_{eq}$ 3.026	221Pm3m	27.70	–	–	–
MgNi	$a_{eq}$ 3.050	221Pm3m	28.37 28.44[218]	– –	– –	– –
MgNi	$a_{eq}$ 2.987 $c/a$ 3.127	123P4/mmm	27.90 [218]	– –	– –	– –
$MgNi_{0.5}Co_{0.5}$	$a_{eq}$ 3.035	221Pm3m	27.95	–	–	–
$MgCoH_3$	$a_{eq}$ 3.310	P1	36.26	3.488	133.73	23.6
$MgNiH_3$	$a_{eq}$ 3.370	P1	38.27 37.07[218]	3.478	130.01	26.0
$MgNi_{0.5}Co_{0.5}H_3$	$a_{eq}$ 3.340	P1	37.25	3.488	133.73	24.9

TABLE 5.1 – Les paramètres de maille relaxés, les volumes d'équilibre ( $V$ ), les capacités de stockages et les pourcentages  $\Delta V/V$ (%) de la variation du volume de l'intermétalliques à son hydrure.

tion de hydrogène dans l'intermétallique, une expansion du volume de maille ( $\Delta V/V$ ) de 23.60% à 26.00% se produit. Les contraintes provoquées par l'augmentation ou la diminution du volume au cours de l'hydrogénation et la déshydrogénation conduisent à la décrépitation des grains créant de nouvelles surfaces susceptibles d'être corrodées. Willems [219] propose que les composés hydrures avec de faibles variations de volume doivent présenter une meilleure durée de vie. Ainsi, plus l'hydrure est stable plus sa variation de volume par rapport à son composé intermétallique est faible, c.-à-d que la distance entre les atomes MgTM-H est faible alors que ces liaisons sont plus fortes.

Afin d'étudier les propriétés de l'hydrogène de  $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$ , les calculs ont été effectués en utilisant 6x6x6 K-points et une supercell de 2x2x2 de la maille élémentaire de MgCo ce qui nous a permis d'atteindre les concentrations souhaités (figure 5.5). Les paramètres utilisés sont relaxés et cités dans le tableau précédent (5.1).

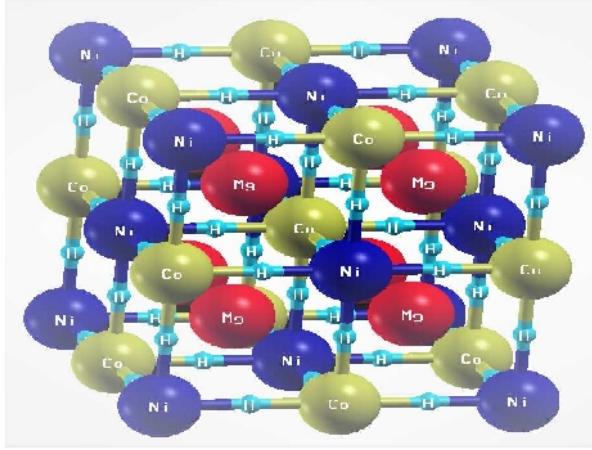


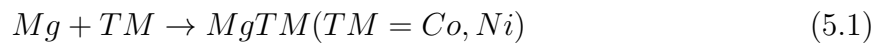
FIGURE 5.5 – Un supercell de la structure  $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$ , les atomes de magnésium sont en couleur rouge, l’atome de nickel en bleu foncé, l’atome de cobalt en vert et l’atome de l’hydrogène en bleu

## 5.4 Résultats et discussion

Avant de discuter l’intermétallique hydrure on va étudier leurs propriétés d’énergie de formation et leur stabilité.

### 5.4.1 Formation de l’intermétallique binaire

La réaction liée à la formation d’intermétallique binaire est donné par :



Pour calculer la chaleur de formation de la réaction (5.1), nous avons soustrait l’énergie totale de l’élément pur Mg et les métaux de transition (Co, Ni) à partir de celle d’intermétalliques binaires :

$$\Delta H(MgTMH) = E_{tot}(MgTM) - E_{tot}(Mg) - E_{tot}(TM) \quad (5.2)$$

Où  $E_{tot}(Mg)$  et  $E_{tot}(M)$  sont respectivement l’énergie totale du magnésium et des éléments simples utilisés (Co, Ni).  $E_{tot}(MgTM)$  est l’énergie d’intermétalliques binaire. Les différentes énergies par 1 mole de molécules  $H_2$  sont listées dans le tableau 5.2, ces grandeurs sont comparés par les résultats obtenus dans d’autres travaux [218]. Plusieurs modèles ont été développés pour prédire la stabilité d’un composé intermétallique. À partir de considérations thermodynamiques, Miedema et al. ont calculés théoriquement la chaleur de formation de composés intermétalliques [220, 221]. Bouten et Miedema se sont basés sur cette théorie pour calculer l’enthalpie de formation d’hydrures de métaux purs, et en ont déduit l’enthalpie de formation de l’hydrure d’un composé intermétallique connaissant les enthalpies de formation des hydrures des éléments purs et de l’intermétallique.

Systems	Groupe de Symétrie	Energie totale(Ry/f.u)	$\Delta H(KJ/mol.H_2)$
MgCo	221-Pm3m	-3187.5935981256	-4,74
MgNi	221-Pm3m	-3442.3691660726	-40.19, -41.97[218]
MgNi	123- P4/mmm	————	-42.16[218]
$MgCo_{0.50}Ni_{0.50}$	221-Pm3m	-3314.9803281235	-21.08

TABLE 5.2 – Énergies totales, énergies de formation et structure cristalline des intermétalliques binaires.

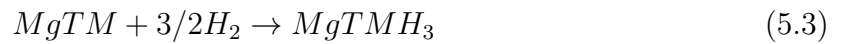
Ils ont observé qu’une augmentation de l’enthalpie de formation de l’intermétallique entraîne une diminution de l’enthalpie de formation de l’hydrure de ce composé, et vice versa. D’où la règle dite de stabilité inversée [222] : plus un composé intermétallique est instable, plus son hydrure sera stable (voir figure 5.6 dans le paragraphe suivant).

Comme le montre le tableau 5.2 l’intermétalliques binaire MgCo est instable alors que MgNi est stable. D’après le modèle de Miedema et al. on peut prévoir la stabilité des leurs hydrures à partir de la chaleur de formation de composés intermétalliques sans faire de calcul. Donc l’hydrure de MgCo ( $MgCoH_3$ ) sera stable tandis que  $MgNiH_3$  sera instable. Et cela va être confirmé plus tard par nos calculs dans les parties suivantes.

#### 5.4.2 Stabilité des hydrures intermétalliques : Énergie de formation

Dans cette partie, nous avons essayé de confirmer les résultats du modèle théorique de Miedema à partir de calcul de la stabilité des systèmes étudiés. Et par la suite l’étude détaillée du système  $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$ , produit du mélange de deux composés binaires stable et instable.

Les données sur les énergies de formation constituent un excellent moyen d’établir si les phases théoriquement prédites sont susceptibles d’être stables. Les énergies de réaction pour la formation des hydrures intermétalliques binaires ont été calculées à partir de la différence de l’énergie totale entre les produits et les réactifs intervenant dans la réaction concernée :



avec TM=(Co, Ni)

$$\Delta H(MgTMH_3) = E_{tot}(MgTMH_3) - E_{tot}(MgTM) - 3/2E_{tot}(H_2) \quad (5.4)$$

L’énergie calculée de la molécule  $H_2$   $E_{tot}(H_2) = -2.32$  Ry trouvée dans la Référence [223]. La chaleur de formation obtenue pour  $MgCoH_3$ ,  $\Delta H = -73.32kJ/mol.H_2$ , est en bon accord avec les valeurs mesurées  $-79.00kJ/mol.H_2 < \Delta H < -70.00$  kJ / mol. $H_2$  de certains systèmes  $Mg-Co-H$  données dans [67,223]. Cette valeur indique que ce système présente une stabilité thermodynamique élevée tandis que  $MgNiH_3$  est thermo-dynamiquement





### 5.4.3 Température de désorption

Dans cette partie, nous avons utilisé les énergies de formation obtenues dans l'équation (4.4), déjà décrite dans le chapitre précédent, pour estimer la température de désorption des composés étudiés dans ce paragraphe.

Les résultats du calcul de la température de désorption  $T_{des}$  des systèmes  $MgCoH_3$ ,  $MgNiH_3$  et  $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$  sont listées dans le tableau 5.4.

Les résultats du calcul montrent que  $MgCoH_3$  a une température de décomposition élevée égale à 560.97 K alors que  $MgNiH_3$  a une température de désorption très basse de l'ordre de 76.61 K (voir tableau 5.4), cela limite leurs applications dans le stockage de l'hydrogène.

Systèmes	Températures de désorption (K)	Capacité massique (wt %)
$MgCoH_3$	560.97, 482.42[217]	3.483
$MgNiH_3$	76.61, 66.80[217]	3.478
$MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$	351.33	3.488

TABLE 5.4 – Températures de désorption et la capacité massique pour  $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$ ,  $MgCoH_3$  et  $MgNiH_3$

Une quantité de Ni métallique peut avoir un grand effet en réduisant la stabilité du composé de base  $MgCoH_3$ , conduisant à une diminution de la température de décomposition de 560.97 K à 351.33 K, sans réduire de manière drastique sa capacité en hydrogène qui est d'ordre 3.488% (voir tableau 5.4).

Ainsi d'après les résultats de Willems [219] cité précédemment qui propose que plus l'hydrure est stable plus la variation de son volume de maille par rapport à son composé intermétallique est faible. De la même manière nous observons pour les systèmes  $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$  et  $MgNiH_3$  (Voir figure 5.7) que plus la variation du volume  $\Delta V/V$  (%) est importante plus la température de désorption est faible. De plus, la valeur maximale de cette variation de volume de maille est de 26.0 (%) pour  $MgNiH_3$ , qui aura pour effet de faciliter la désorption de l'hydrogène des sites interstitiels de ce composé et cela est conforme avec notre calcul des enthalpies de formation des systèmes étudiés.

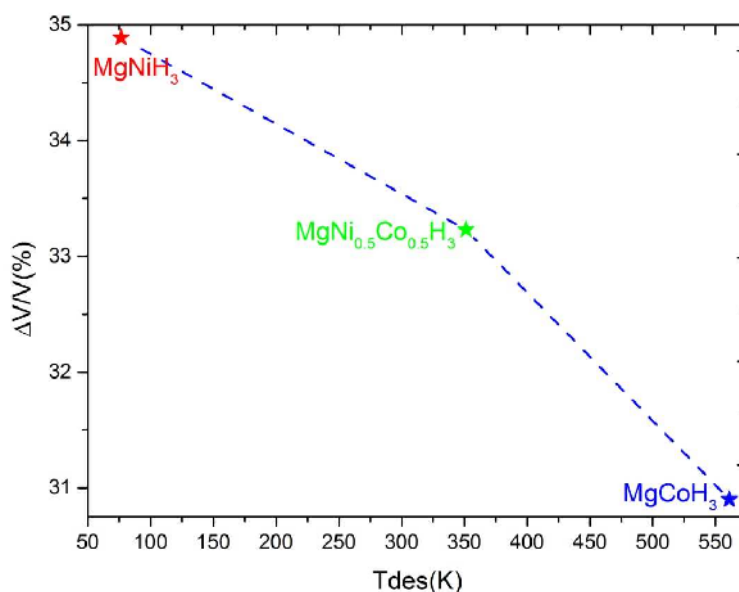


FIGURE 5.7 – Températures de désorption et les pourcentages  $\Delta V/V$  (%) de la variation de volume de maille pour  $MgCoH_3$ ,  $MgNiH_3$  et  $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$



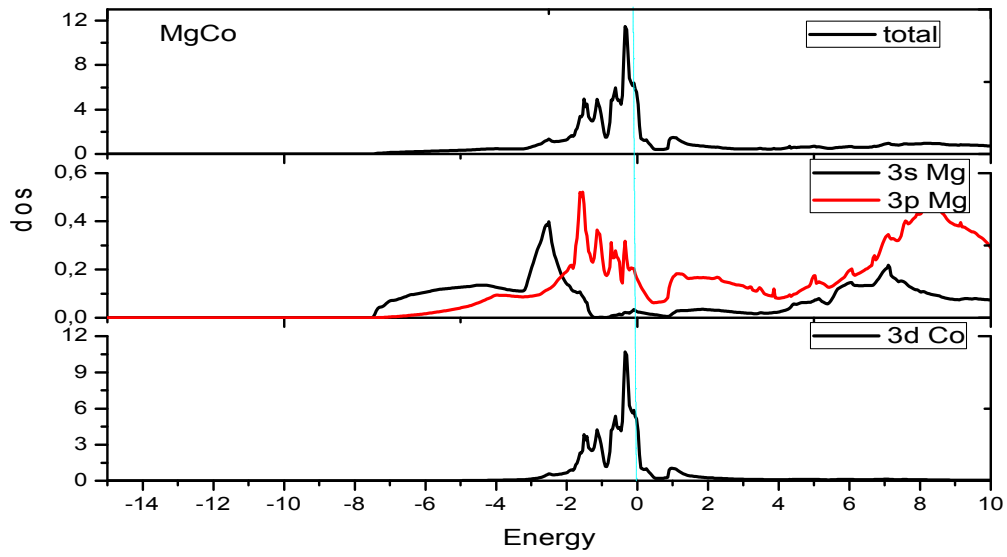


FIGURE 5.8 – Les densités d'états total (DOS) et partielle (PDOS) de MgCo.

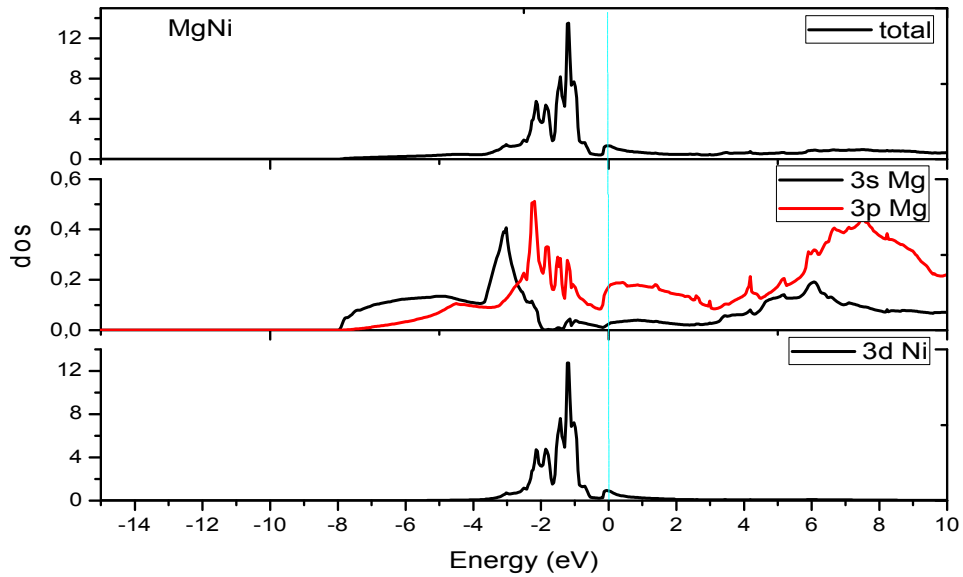


FIGURE 5.9 – Les densités d'états total (DOS) et partielle (PDOS) de MgNi.

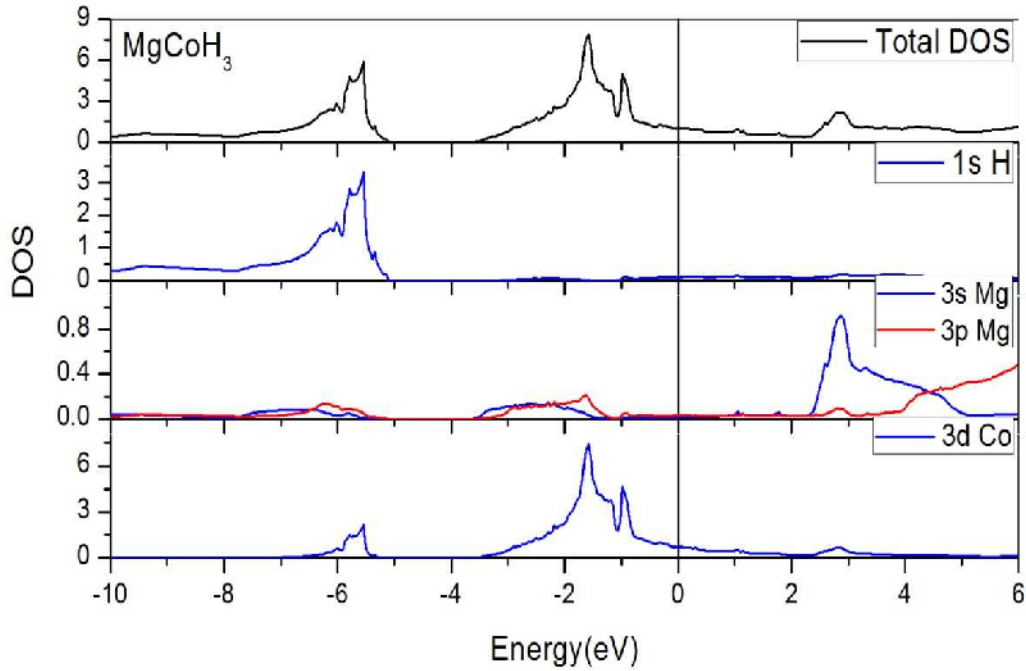


FIGURE 5.10 – DOS total et partiel de  $MgCoH_3$

*Ni – 3d.* Au-delà du niveau de Fermi, le DOS est dominé par les états Mg (s, p). On peut voir aussi à partir de comparaison entre la figure 5.10 et figure 5.11 que le DOS du Ni dopé  $MgCoH_3$  au niveau de Fermi est inférieur à celui du  $MgCoH_3$ , ce qui conduit à une meilleure stabilité du composant dopé. De plus, l'analyse du DOS de  $MgCoH_3$  révèle l'apparition de trois liaisons : une liaison faible entre  $Mg-Co$ , une autre liaison très faible entre Mg-H et la dernière est la liaison la plus forte entre  $H-Co$  qui rend ce système stable.

D'autre part, le DOS de  $MgCoH_3$  dopé Ni présente, en plus des liaisons mentionnées ci-dessus, une nouvelle liaison très forte apparaît entre  $Co-Ni$  en diminuant ainsi le nombre de liaison forte mentionné précédemment entre Co et H. du coup, les atomes d'H sont piégés moins fortement à l'intérieur de  $MgCo_{0,5}Ni_{0,5}H_3$  que dans  $MgCoH_3$  puisque l'hybridation forte entre Co et Ni affaiblit la liaison  $H-Co$ . En d'autres termes, l'incorporation de petite quantité de Ni dans l'hydrure intermétallique peut réduire efficacement les interactions entre les atomes H et la matrice de MgCo ce qui conduit à une réduction de la stabilité du système ; ce qui peut expliquer les résultats rapportés dans la section la stabilité de nos systèmes.

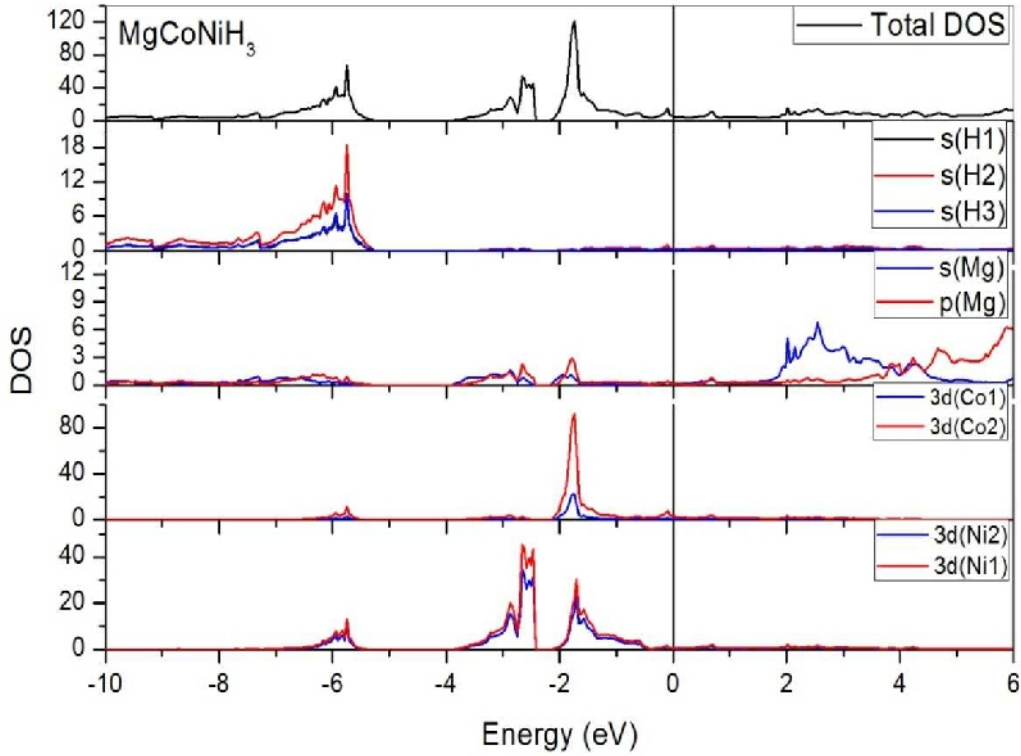


FIGURE 5.11 – DOS total et partiel de  $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$

## 5.5 Conclusion

Dans ce travail, les propriétés de stockage d'hydrogène d'hydrures intermétalliques à structure cubique  $MgCoH_3$ ,  $MgNiH_3$  et  $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$  ont été étudiées à l'aide des calculs de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Plus précisément, nous avons calculé l'enthalpie de formation et la température de décomposition de ces matériaux. Ainsi, en analysant chaleur de formation, le DOS et PDOS de  $MgCoH_3$ ,  $MgNiH_3$  et  $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$  nous avons déduit que l'insertion d'élément Ni joue un rôle crucial dans la stabilité de l'hydrure intermétallique  $MgCo_{0.50}Ni_{0.50}H_3$  menant à une diminution des interactions entre  $Co - H$ ,  $Mg - H$  et par conséquent la diminution de la stabilité du système, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour les énergies de formation (Tableau 5.3). La valeur obtenue de l'énergie de formation est  $\Delta H = -45.92 kJ.mol^{-1}.H_2$ . Elle s'approche de la valeur désirée  $-40 kJ.mol^{-1}.H_2$ , qui est une recommandation mentionnée dans la référence [191, 225–227]. De plus, la température de désorption est estimée à 351.33 K, ce qui convient pour les applications mobiles.

# Chapitre 6

## Stockage de l'hydrogène dans l'oxyde de Zinc dopé par l'élément de magnésium

### Contents

---

<b>6.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>110</b>
<b>6.2</b>	<b>Détails de calcul</b>	<b>110</b>
<b>6.3</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>111</b>
6.3.1	Structure d'équilibre et capacités de stockage	111
6.3.2	Propriétés thermodynamique	112
6.3.2.1	Cas de ZnO : Hi	113
6.3.2.2	Cas de ZnO : Hi dopé avec différentes concentrations de Mg	113
6.3.3	Densité des états	115
<b>6.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>117</b>

---



## Stability Study of Mg and Al Doped and Co Doped ZnO Hydrides by Ab Initio Calculations

M. Abdellaoui · O. Mounkachi · A. El Kenz ·  
M. Loulidi · A. Benyoussef · E.K. Hlil

Received: 5 March 2012 / Accepted: 27 March 2012  
© Springer Science+Business Media, LLC 2012

**Abstract** Electronic structure of  $\text{ZnO:H}_i$ ,  $(\text{Zn,Mg})\text{O:H}_i$ ,  $(\text{Zn,Al})\text{O:H}_i$ , and  $(\text{Zn,(Al,Mg)})\text{O:H}_i$  materials with hydrogen in interstitial sites are calculated versus Mg and Al doping content by using the Korringa–Kohn–Rostoker (KKR) method combined with Coherent Potential Approximation (CPA). Formation energy and decomposition temperature are evaluated as well and discussed in terms of the stability and hydrogen storage capacity of  $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ . In addition, detailed information about total and partial density of states (DOS) are highlighted and hybridization between atoms in  $\text{ZnO:H}_i$ ,  $(\text{Zn,Mg})\text{O:H}_i$ , and  $(\text{Zn,(Al,Mg)})\text{O:H}_i$  is investigated. Here, the reduction of  $\text{ZnO:H}_i$  and  $(\text{Zn,Al})\text{O:H}_i$  stability by the alloying of Mg element is asserted by the electronic structure analysis.

high mobility, and it often seriously affects the electrical and optical properties of materials [1]. Hydrogen storage materials have been also extensively investigated for a long time [2, 3]. A few years ago, several works have been reported on the hydrogen impurity in magnesium and aluminum compounds because it is one of the most attractive materials for hydrogen storage application and due to its outstanding hydrogen capacity, it is lightweight and low cost [4].

$\text{MgH}_2$  is one of the most promising materials for hydrogen storage due to its high hydrogen uptake (the theoretical hydrogen storage capacity of pure Mg is up to 7.6 % of hydrogen and volumetric storage density is  $55 \text{ kg/m}^3$  [5, 6]), large reserves, and low cost.

Although the practical potential of pure  $\text{MgH}_2$  is lim-

## 6.1 Introduction

Comme mentionné précédemment, la structure de ZnO possède plusieurs sites vides, et d'après les critères des Westlake et Switendick [40, 41] cette structure est apte à piéger l'hydrogène dans les sites interstitiels (Hi). Dans ce système il y a 4 sites vacants dont le calcul d'énergie montre qu'un site piège l'hydrogène plus facilement que les 3 autres sites, pour cette raison dans ce qui suit on s'intéressera seulement à l'absorption d'un seul atome d'hydrogène dans ce site [228].

Le problème de ce matériau est la forte liaison O-H dont l'objectif de notre travail est de la réduire par l'ajout de Mg dans ZnO : Hi (hydrogène aux sites interstitiels), de manière à réduire la stabilité et par conséquent la température de désorption [174, 229].

En utilisant ici la méthode Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) combinée à l'approximation du potentiel d'échange corrélation de calcul de structure de bande, nous avons calculé la chaleur de formation de  $ZnO : Hi$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xO : Hi$  pour différentes concentrations.

A partir d'une analyse détaillée de la structure électronique des systèmes considérés, on montre que la liaison entre des atomes d'oxygène et d'hydrogène est très forte et a été affaiblie par l'ajout d'élément du Mg.

## 6.2 Détails de calcul

Les calculs présentés dans ce travail ont été réalisés en utilisant la méthode de fonction de Green de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) combinée à l'approximation de densité locale (LDA) [230] avec le paramétrage de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [231]. L'approximation du potentiel cohérent (CPA) utilisée dans le code MACHIKANEYAMA 2002v08 produit par H.Akai de l'université d'Osaka [232] a été utilisé vue sa rapidité et son efficacité pour traiter les systèmes avec impuretés sans passer par la construction des super-celles. Dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin plus de 456 K-points sont utilisés.

Il est à noter que ZnO pure à une structure de wurtzite avec les paramètres  $a = b = 3.27$  Å et  $c = 5.26$  Å [233]. La maille élémentaire hexagonale est constituée de tétraèdres d'atomes de zinc occupant le centre où les cations d'oxygène sont placés dans ses quatre coins (voir figure 6.1). Les impuretés (Mg) on été introduit de façon aléatoire dans les sites cationiques de Zn en utilisant la méthode CPA [232].

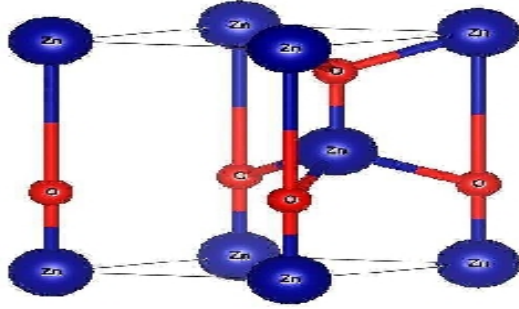


FIGURE 6.1 – La structure wurtzite de ZnO (Volume) Zinc atomes : gros, bleu foncé; Atomes d’oxygène : petit, rouge

Dans le cas de l’hydrogénation, la figure 6.2 représente des positions possibles où un hydrogène peut être inséré dans la structure wurtzite de l’oxyde de zinc notamment  $V_{c1}$ ,  $V_{c2}$ ,  $V_{c3}$  et  $V_{c4}$ .

En se basant sur les calculs DFT, les systèmes ZnO :  $HV_{c1}$ , ZnO :  $HV_{c2}$ , ZnO :  $HV_{c3}$  et ZnO :  $HV_{c4}$  ont des énergies très similaires avec une petite différence au niveau de site  $HV_{c4}$  et que ce dernier est le plus stable énergétiquement. Dans notre travail c’est à ce site que se porte notre choix.

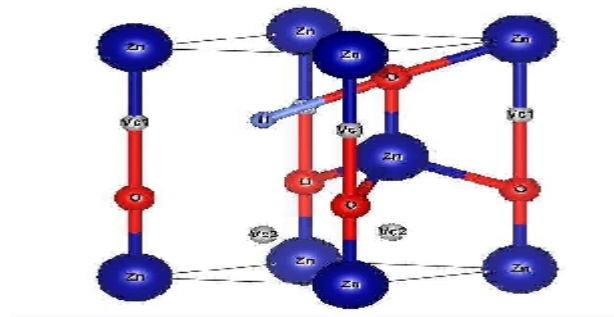


FIGURE 6.2 – La structure wurtzite de ZnO (Buk), avec les sites interstitiels  $V_{c1}$ ,  $V_{c2}$ ,  $V_{c3}$  avec H placé dans le site  $V_{c4}$

## 6.3 Résultats et discussion

Tout d’abord, on optimise les paramètres du réseau en utilisant la méthode de relaxation, puis on calcule les énergies totales et on déduit la chaleur de formation et la température de désorption pour chaque système. Enfin, en se basant sur la structure électronique, nous discutons les hybridations entre les éléments constituant nos systèmes et leur influence sur la stabilité.

### 6.3.1 Structure d’équilibre et capacités de stockage

Les paramètres de maille relaxés et capacités de stockage de ZnO :  $H_i$  et de  $Zn_{1-x}Mg_xO$  :  $H_i(x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20)$  sont listés dans le tableau 6.1. Comme on introduit qu’un seul atome d’hydrogène dans ZnO et comme on dope avec le Mg ( $Mg^{2+}$ , 0.57 Å) qui a









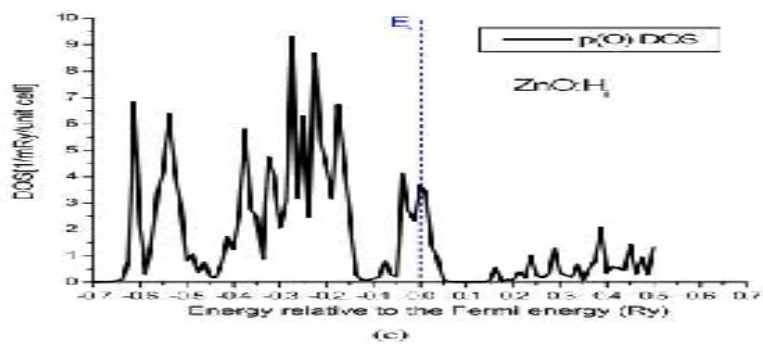
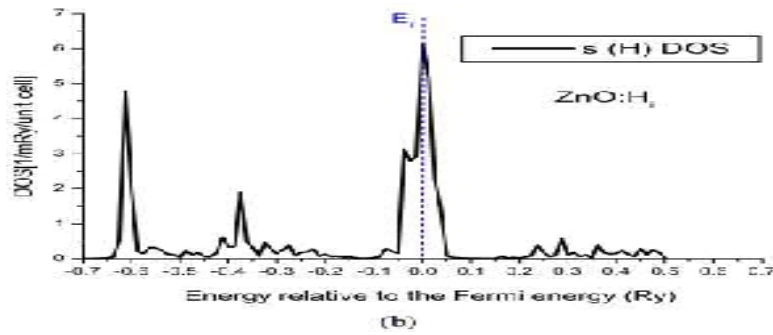
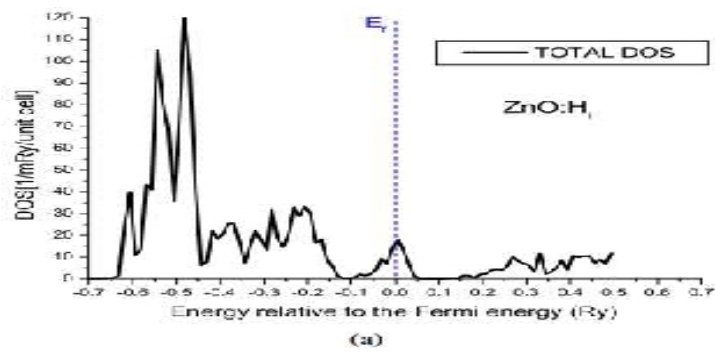
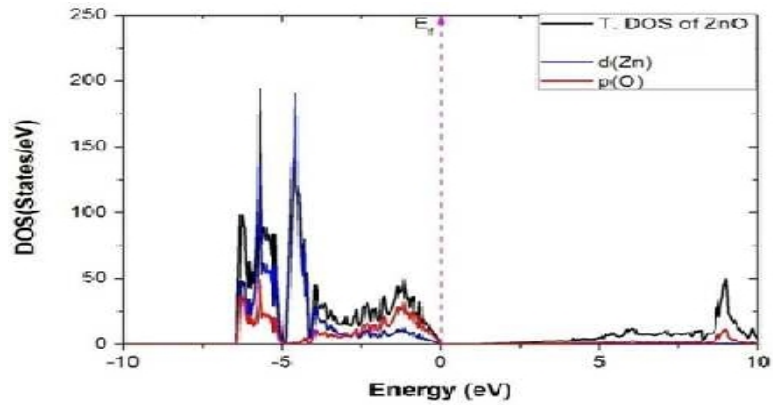


FIGURE 6.4 – Total DOS de la structure ZnO sans hydrogène et avec hydrogène ZnO :H<sub>i</sub> pur (a), partial DOS de (s)H (b) et de p(O) (c)



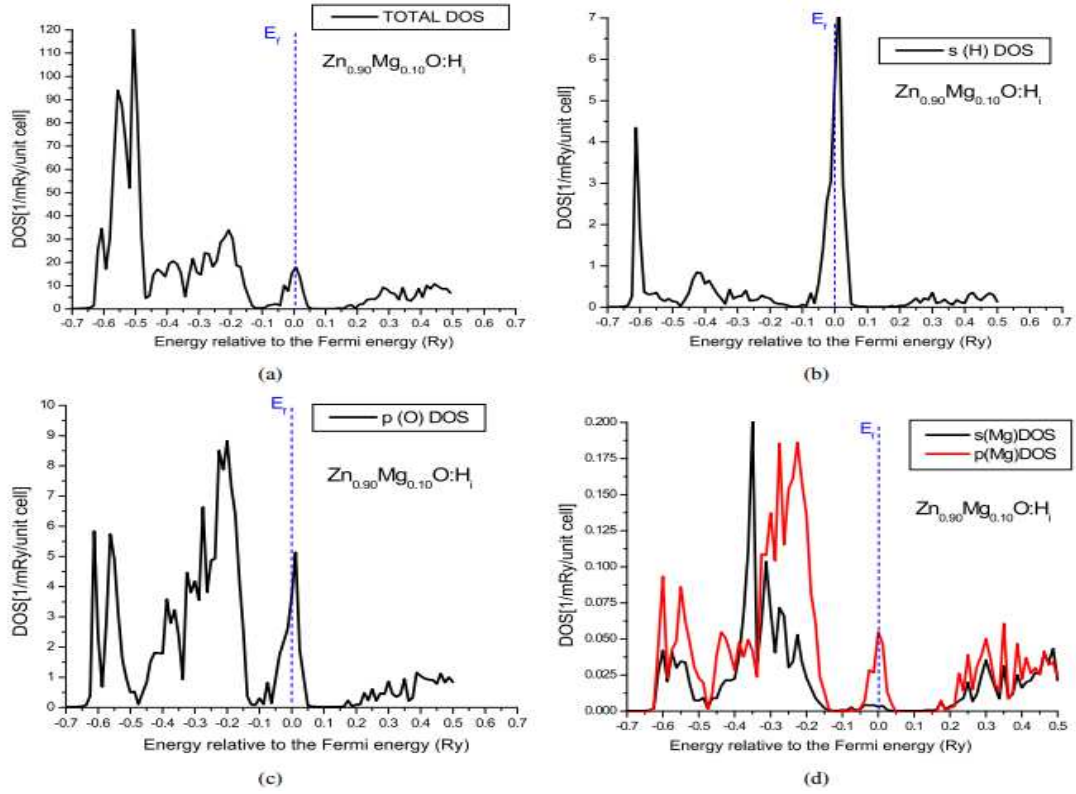


FIGURE 6.5 – Total et partial DOS de la structure  $Zn_{10.90}Mg_{0.10}O : Hi$  (a) Total DOS, (b) partial DOS de (s)H, (c) partial DOS (p)O, (d) partial DOS de (s,p) Mg

## 6.4 Conclusion

Dans ce travail, la structure électronique de  $ZnO$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  avec et sans l'hydrogène interstitiel ont été étudié par des calculs du premier principe de la DFT. Les structures d'équilibre de ces composés sont obtenues à partir de minimisation de l'énergie totale. L'enthalpie de formation et la température de décomposition ont été calculées théoriquement.  $ZnO : Hi$  à une forte stabilité et une haute température de désorption. En ajoutant le Mg à ce système, la forte liaison O-H qui caractérise ce système s'affaiblit en présence du magnésium ce qui permet de diminuer la stabilité et la température de désorption jusqu'aux valeurs recommandées par le DOE qui sont dans notre cas, pour une concentration de 20% de Mg dopé en  $ZnO : Hi$  sont de l'ordre de  $-35.9KJ/mol.H_2$  et  $276.19K$ .

# Annexe A

## Conclusion générale et Perspectives

L'hydrogène est considéré comme le candidat idéal en tant que porteur d'énergie pour les applications mobiles et stationnaires. Il offre une alternative attractive par rapport aux fossiles combustibles grâce à son abondance, facilité de synthèse, l'absence de l'émission de carbone en outre de sa grande efficacité, mais difficile à stocker de façon efficace et performante.

Par conséquent, plusieurs investigations théoriques et expérimentales sur les aspects différents des méthodes de stockage dans les hydrures ont été effectuées ces dernières années. Ces études ont montré que ces méthodes de stockage offrent une haute densité volumétrique ainsi que gravimétrique comparées à celles offertes par son prédécesseur (sous forme liquide), mais malheureusement la capacité d'absorption reste limitée ainsi que des propriétés thermodynamiques qui ne satisfont pas les normes données par le Département Américain de l'Énergie (DOE). Ce dernier a fixé plusieurs critères d'évaluation pour les technologies de stockage appliquées au domaine de transport automobile tels que :  $7.5wt\%$  en capacité massique,  $70gH_2/l$  comme capacité volumique et une durée de vie de 1500 cycles. Nous avons atteint ces normes fixées par Département Américain de l'Énergie (DOE) qu'ont considérant l'objective principale de cette manuscrite.

Dans le cadre de travail de cette thèse nous nous sommes intéressés par deux axes principaux : l'hydrure simple  $MgH_2$  et hydrures intermétalliques à base de Mg.

Dans un premier temps, nous avons effectué des calculs ab-initio, en utilisant le code FPLO avec corrélation de l'approximation GGA pour étudier les effets de dopants sur la chaleur de formation, la stabilité et la température de désorption du  $Mg_5MH_{12}$  ( $M = B$  et Li) et  $Mg_4BLiH_{12}$ . Nous avons aussi montré que le co-dopage améliore considérablement les propriétés thermodynamiques et les capacités de stockage du matériau puisque le co-dopage avec B et Li affaiblit les liaisons  $Mg - H$  en raison de la forte hybridation entre les orbitales Mg et M (p).

L'analyse du transfert de la charge entre les différents éléments montre que la charge reçue par H diminue en conduisant à une diminution de la stabilité et de la température de désorption. L'étude que nous avons réalisée montre que le double substitution avec Li et B ( $Mg_4LiBH_{12}$ ) conduit à une amélioration importante dans les propriétés thermodynamiques, accompagnée par une augmentation des capacités gravimétriques et volumétriques de 7.65 à 9.45% et de 110 à  $122.65gH_2/l$  respectivement. En outre, les valeurs obtenues de la chaleur de formation ( $-32.03kJ/molH_2$ ) et de la température de

désorption (271.64 K) sont en concordance avec celles conseillés par le département de l'énergie DOE ( $\Delta H = -20, -40 kJ/mol H_2, T = 300 K$ ).

Il semble donc que  $Mg_4LiBH_{12}$  est l'un du meilleur matériau pour le stockage de l'hydrogène en raison de ses caractéristiques exceptionnelles.

Dans le deuxième temps, concernant les composés d'hydrures intermétalliques, les propriétés de stockage d'hydrogène dans les composés suivantes :

$MgCoH_3, MgNiH_3$  et  $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$  ont été étudiées à l'aide des calculs de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Plus précisément, nous avons calculé l'enthalpie de formation et la température de décomposition de ces matériaux. Ainsi, en analysant chaleur de formation, le DOS et PDOS de  $MgCoH_3, MgNiH_3$  et  $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$  nous avons déduit que l'insertion d'élément Ni joue un rôle crucial dans la stabilité de l'hydrure intermétallique  $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}H_3$  menant à une diminution des interactions entre  $Co-H, Mg-H$  et par conséquent la diminution de la stabilité du système, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour les énergies de formation. La valeur obtenue de l'énergie de formation est :

$\Delta H = -45.92 kJ.mol^{-1}.H_2$ . Il s'approche de la valeur désirée  $-40 kJ.mol^{-1}.H_2$ , qui est une recommandation mentionnée dans la référence [240]. De plus, la température de désorption est estimée à 351.33 K, ce qui convient pour les applications.

Nous sommes allés plus loin et avoir la volanté de stocker l'hydrogene dans l'oxyde de ZnO.

Dans le but est d'examenir, la structure électronique de ZnO,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  avec et sans l'hydrogène interstitiel ont été étudié par des calculs du premier principe de la DFT. Les structures de ces composés d'équilibre sont obtenues à partir de minimisation de l'énergie totale. L'enthalpie de formation et la température de décomposition ont été calculées théoriquement.  $ZnO : Hi$  a une forte stabilité et une haute température de désorption. En ajoutant le Mg à ce système, la forte liaison  $O-H$  qui caractérise ce système s'affaiblie en présence du magnésium ce qui permet de diminuer la stabilité et la température de désorption jusqu'aux valeurs recommandés par le DOE, qui dans notre cas a une concentration de 20% de Mg dopé en ZnO : Hi sont de l'ordre de  $-35.9 kJ/mol.H_2$  et 276.19 K.

Ce projet de recherche ne tient pas à sa fin, il reste encore d'autres questions posées et qui sont mises en perspectives, par l'amélioration des cinétiques de stockage d'hydrogène des alliages à base d'hydrures de Mg par des simulations de Monte-Carlo. Ansi les travaux d'effets dimensionnels et de contraintes du  $MgH_2$  nanostructuré pour les applications de stockage d'hydrogène étudié par le premier principe. A nos connaissances, le composé  $Mg_4LiBH_{12}$  n'a pas été encore mis en œuvre ni synthétisé. Il convient donc de réaliser une analyse expérimentale de ses propriétés thermodynamiques et de tester ses applications potentielles.

# Annexe B

## Bibliographie

# Bibliographie

- [1] Thèse. C. Darras Modélisation de systèmes hybrides photovoltaïque/hydrogène : applications site isolé, micro-réseau et connexion au réseau électrique dans le cadre du projet PEPITE (ANR PAN-H). C, 2011.
- [2] Ping Chen and Min Zhu, Recent progress in hydrogen storage, *materials today Review*, Decembrer 2008, volume 11, number 12.
- [3] Zaluska A., Zaluski L., and Stróm-Olsen J.O., Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J. Alloy. Compd.*, 1999 288 p 217.
- [4] These. J.W Prendergast, HYDROGEN DESORPTION AND ABSORPTION FOR ACTIVATED MAGNESIUM HYDRIDE, 2010.
- [5] H. J. Neef, *Energy Policy* 4, 327, 2009.
- [6] T. Nejat Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 25, 1143, 2000
- [7] Seth Dunn, Hydrogen futures : toward a sustainable energy system, *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 235–264.
- [8] M. Ball and M. Wietschel, *Int. J. Hydrogen Energy*.34, 615, 2009.
- [9] Züttel A., Materials for hydrogen storage, *Materials Today*, 6 (2003) 24–33. (Cited on pages 10, 17, and 27).
- [10] Commission of the European Communities and the Government of Québec, novembre 1993.
- [11] Leung, W., March, N. et Motz, H. *Phys. Lett. A*, 56 (6), (1976), 425–426.
- [12] Timothy Lipman, Conducted under US DOE Grant DE-FC3608GO18111 A000, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Fuel Cell Technologies Program –May2011.
- [13] Hydrogen Properties, Course Manual on Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies Module 1, College of the Desert, Palm Desert, CA, USA, 2001.
- [14] NAS/NAE (National Academy of Sciences/National Academy of Engineering). 2004. Facilitating Interdisciplinary Research. Washington, DC : The National Academies Press.
- [15] Thèse, Toufic, TAYEH. Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d’hydrogène – 2014.
- [16] The Energy Information Administration (EIA) is the independent statistical and analytical agency within the U.S. Department of Energy-2008.
- [17] Lipman, T.E. (2004), “What Will Power the Hydrogen Economy? Present and Future Sources of Hydrogen Energy,” Institute of Transportation Studies, University of California -Davis, UCD – ITS-RR-04-10, July

- [18] Ball, M., and Wietschel, M.. The Hydrogen Economy : Opportunities and Challenges. New York : Cambridge University Press, 2009.
- [19] Thèse : Étude du système Fe–Ti–V et de ses applications au stockage de l'hydrogène du Blaise MASSICOT.2009.
- [20] T. R. P. Gibb Jr., Primary Solid Hydrides, Progress in Inorg. Chem, Ed. Interscience Publishers, Inc, New York (1965).
- [21] Department of Energy, "Technical System Targets : Onboard Hydrogen Storage," US DRIVE, Washington, 2014.
- [22] Department of Energy, "Targets for on-board hydrogen storage systems : Current RD focus is on 2010 Targets," Department of Energy, Washington, 2005.
- [23] K. Ross, Hydrogen storage : The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars, Vacuum 80 (2006) 1084–1089.
- [24] Züttel A., Borgshulte A., Schlapbach L., Hydrogen as a future energy carrier. Wiley VCH ; 2008.
- [25] Thesis :Abdulwahid A. Al-Hajjaj, A nanostructured composite material for hydrogen storage : Design and Analysis, 2012.
- [26] Marcel Lacroix :[www ://docplayer.fr/13878802-Hydrogene-marcel-lacroix-universite-de-sherbrooke.html](http://www.docplayer.fr/13878802-Hydrogene-marcel-lacroix-universite-de-sherbrooke.html)
- [27] T.O. Saetre, Hydrogen Power : Theoretical and Engineering Solutions, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
- [28] S. Shi, J.-Y. Hwang, Research frontier on new materials and concepts for hydrogen storage, Int. J. Hydrogen Energ., 32 (2007) 224–228.
- [29] Liquéfaction, Stockage et Transport de l'hydrogène sous forme cryogénique, Mémento de l'hydrogène, Fiche 4.3, AFH2, Novembre 2003.
- [30] DOE, Hydrogen Storage : Basics, EERE - U.S. Department of Energy. 2008.
- [31] [www ://macphy.com](http://www.macphy.com)
- [32] Cheng, H., Pez, G.P. et Cooper, A.C., 2001, Mechanism of Hydrogen Sorption in Single Walled Carbon Nanotubes. Journal of the American Chemical Society, v. 123, p. 5845-5846.
- [33] Li Zhou, Progress and problems in hydrogen storage methods, Renewable and Sustainable Reviews 9 (2005) 395–408.
- [34] G. G. Libowitz, The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides, Ed. W.A. Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [35] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage : A review, Int. J. Hydrogen Energ., 32 (2007) 1121–1140.
- [36] M.U. Niemann, S.S. Srinivasan, A.R. Phani, A. Kumar, D.Y. Goswami, and E.K. Stefanakos, Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications : A Review, Journal of Nanomaterials (2008) Article ID 950967, 9 pages.
- [37] M. Nakhl, Le broyage énergétique appliqué à : - l'obtention de mélanges composites à base de magnésium utilisable pour le stockage de l'hydrogène. Thèse en Physico-Chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux 1, 2000.

- [38] Latroche. M, Percheron-guégan. A, Hydrogen storage properties of metallic hydrides, *Annales de chimie science des matériaux* 30(5) (2005) 471-482.
- [39] A. Züttel, Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften* 91 (2004) 157-172.
- [40] D.G. Westlake, Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds : Geometric considerations, *Journal of the Less Common Metals* 90 (1983) 251-273.
- [41] A.C. Switendick, *Solid State Communications*, 8[18] (1970) 1463-1467.
- [42] V. Paul-Boncour, S.M. Filipek, M. Dorogova, F. Bourée, G. André, I. Marchuk, A. Percheron-Guégan, R.S. Liu, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 356-362.
- [43] R.V. Denys, A.B. Riabov, V.A. Yartys, B.C. Hauback, H.W. Brinks, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 65-68.
- [44] R. Varin, T. Czujkon, Z. S. Wronski : *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage book (Fuel cells and hydrogen energy. Springer - ISBN 978-0-387-77711-5, (2009).*
- [45] Thèse, Albin.Chaise, Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium, Soutenue le 18 décembre 2008.
- [46] Thèse de Cristina (Petrache) STAN, Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène, cotutelle entre IMCB, Université Bordeaux 1 et l'Université Polytechnique de Bucarest (2008).
- [47] M.Adel, F. Al Alam, Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des hydrides d'intermétalliques, 2009.
- [48] Thèse de Jean-Gabriel ROUEFERE, Nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène, N° 3792, ICMCB Université Bordeaux 1, 2009.
- [49] Thèse de Crivello Jean Claude : "Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques et électroniques d'hydrides de composés de Haucke"; Université Paris Sud-Paris XI (2005).
- [50] Darren P.Broom, *Green Energy and Technology, Hydrogen Storage Materials : The Characterisation of Their Storage Properties*, 2011.
- [51] P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy, V. Srinivasan, Studies on the thermal characteristics of hydrides of Mg, Mg<sub>2</sub>Ni, Mg<sub>2</sub>Cu and Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Fe, Co, Cu, or Zn ; 0 < x < 1) alloys, *International journal of hydrogen energy* 13(2) (1988) 87-94.
- [52] P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy, V. Srinivasan, X-ray crystallographic and thermal studies on the hydrides of magnesium and its intermetallics, *Bulletin of material science* 9(1) (1987) 21-27.
- [53] L. Schlapbach, In *Hydrogen in Intermetallics I*; Schlapbach, L. Ed. ; Springer-Verlag : (1988).
- [54] L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* 414, p.p. 353-358, (2001).
- [55] D. Noreus, Structurally related phenomena in Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, *Chemica scripta* 26A (1985) 103-106.
- [56] Mintz, H.M., et al., *Journal of the Less-Common Metals*, 1980. 74 : p. 263.
- [57] . Darnaudery, J.P., B. Darriet, and M. Pezat, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1983. 8(9) : p. 705.

- [58] Selvam, P., et al., Studies on the thermal characteristics of hydrides of Mg, Mg<sub>2</sub>Ni, Mg<sub>2</sub>Cu and Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M=Fe, Co, Cu or Zn; 0<x<1) Lupu, D., A.R. Biris, and E. Indra, International Journal of Hydrogen Energy, 1982. 7(10) : p. 783.
- [59] Lupu, D., A.R. Biris, and E. Indra, International Journal of Hydrogen Energy, 1982. 7(10) : p. 783.
- [60] Zhang YH, Han XY, Li BW, Ren HP, Dong XP, Wang XL. J Alloy Compd 2008 ;450 :208–14.
- [61] Nohara S, Hamasaki K, Zhang SG, Inoue H, Iwakura C. J Alloy Compd 1998 ;280 :1046.
- [62] Anik M, Akay I, Özdemir G, Baksan B. Int J Hydrogen Energy 2009 ;34 :9765–72.
- [63] Zhang Y, Lei YQ, Chen LX, Yuan J, Zhang ZH, Wang QD. J Alloy Compd 2004 ;337 :296–302.
- [64] Iwakura C, Shin-ya R, Miyanochara K, Nohara S, Inoue H. Electrochim Acta 2001 ;46 :2781–6.
- [65] Jurczyk M, Smardz L, Szajek A. Mater Sci Eng B 2004 ;10 : 67–75.
- [66] Michiel J. van Setten and A. Gilles, PHYSICAL REVIEW B, 76, 075125 ?2007.
- [67] Reiser A, Bogdanovic B, Schlichte K. The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems. Int J Hydrogen Energ 2000 ;25 :425-30.
- [68] Zolliker, P. ; Yvon, K. ; Fischer, P. ; Schefer, J. Dimagnesium cobalt (I) pentahydride, Mg<sub>2</sub>CoH<sub>5</sub>, containing square-pyramidal pentahydrocobaltate(4-) CoH<sub>5</sub><sup>4-</sup> anions. Inorg. Chem. 1985, 24, 4177–4180.
- [69] J.J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, M. Gubelmann and A.F. Williams, Inorg. Chem., 1984, 23, 1953-1957.
- [70] P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer and J. Schefer, Inorg. Chem., 1985, 24, 4177-4180.
- [71] Thèse, Liwu HUANG Élaboration, caractérisation et propriétés de stockage d'hydrogène électrochimique des alliages Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> (x = 0, 0.125, 0.25, 0.375) et Mg<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>Ni (x = 0, 0.25) + 5 wt. MWCNTs préparés par mécanosynthèse- 2012.
- [72] Xiangy Zhao and Liqun Ma, Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal Hydride secondary batteries, International journal of hydrogen energy, Vol. 34, p. 4788- 4796, 2009.
- [73] K. Yvon, Encyclopedia of Materials : Science and Technology (2008) 1-9.
- [74] Li Zhou, Progress and problems in hydrogen storage methods, Renewable and Sustainable Reviews 9 (2005) 395–408.
- [75] L.H. THOMAS. Proc. Cambridge Philos .Soc., 23 :542, 1927.
- [76] E. FERM I. Z. Phys., 48 : i 3, 1928.
- [77] P. HOHENBERG and W. KOHN . Phys. Rev. B, 136 :864, 1964.
- [78] W.Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [79] The Nobel Foundation, «The Nobel Prize of Chemistry 1998», 1998. Consulté le 24 février 2008.
- [80] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).



- [81] P. J. Perdew and S. Kurth, Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the newcentury, in *A Primer in Density Functional Theory*, edited by C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques, page 1, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.
- [82] D.M. CEPERLEY and B. J. ALDER. *Phys. Rev. Lett.* 45 :566, 1980.
- [83] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys.Rev.B* 45, 13244 (1992).
- [84] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [85] P. SODERLIND. *Theoretical Studies of Elastic, Thermal and Structural Properties of Metals*. PhD thesis, 1994.
- [86] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [87] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1937).
- [88] T. Loucks. *The Augmented Plane Wave Method*, Benjamin, New York (1967).
- [89] Im Tsidilkovski, *Band structure of semiconductors*, 19, 35 (1982).
- [90] [90] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 2041(1975).
- [91] D. D. Koelling and G. O. Ahrman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [92] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [93] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [94] D. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 6388 (1991).
- [95] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [96] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [97] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [98] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [99] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [100] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [101] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [102] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, 195134 (2001).
- [103] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [104] K. Koepernik and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 59, 1743 (1999).
- [105] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [106] H. Dreysse (Ed.) : *Workshop 1998, LNP 535*, pp. 191-246, 1999. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999).
- [107] V.Bérubé, Gregg Radtke, M.dresselhaus, and G.Chen, *Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides : A review. International journal of Energy Research*, 2077.31(61) p.637.
- [108] A.Zaliska, L.Zaluski, and J.O.Strom-Olsen, *Nanocrystalline magnesium hydrogen storage. Journal of alloys and compounds*, 1999 288(1-2) : p217.
- [109] P. Jolibois, *Study of pure magnesium and magnesium hydrides. Comptes Rendues. 1912 : Academie Science Paris.* p. 353.

- [110] T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, Chemical bonding of hydrogen in MgH<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 2002. 81(11) : p. 2008.
- [111] N. Eigen, C. Keller, M. Dornheim, T. Klassen, and R. Bormann, Industrial production of light metal hydrides for hydrogen storage. *Scripta Materialia*, 2007. 56(10) : p. 847.
- [112] J. P. Bastide, B. Bonnetot, J.-M. L  toff  , and P. Claudy, Polymorphisme de l'hydruure de magnesium sous haute pression. *Materials Research Bulletin*, 1980. 15(9) : p. 1215.
- [113] Villars P et al. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallics, Phases – Second Edition* 1991.
- [114] Reilly JJ et al. *Inorg Chem* 1968 ;7 : 2254–6.
- [115] Zeng K et al. *J Alloys Compd* 1999 ; 283 :213-24.
- [116] P.F. Bernath, J. H. Black, and J.W. Brault, the Spectrum of Magnesium Hydride. *The Astrophysical Journal*, 1985. 298 : p. 375.
- [117] V. Fournier, P. Marcus, and I. Olefjord, Oxidation of magnesium Surface and Interface Analysis. *Surface and Interface Analysis*, 2002. 34(1) : p. 494.
- [118] A. San-Martin and F. D. Manchester, The H–Mg (hydrogen–magnesium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1987. 8 : p. 431.
- [119] F. H. Ellinger, C. E. Holley, B. B. McInteer, D. Pavone, R.M. Potter, E. Staritzky, and W.H. Zachariasen, The Preparation and Some Properties of Magnesium Hydride. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. 77(9) : p. 2647.
- [120] J.F. Stamper, Jr., C.E. Holley, Jr., and J.F. Suttle, “The magnesium-hydrogen system”, *Journal of American Chemical Society*, 82 (1960) 3504–3508.
- [121] Shang CX, Bououdina M, Song Y, Guo ZX. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH<sub>2</sub> þ M) systems (M ¼ Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage. *Int JHydrogen Energy* 2004 ;29 : 73-80.
- [122] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 1996 ; 77 :3865-8.
- [123] B. Bogdanovic, A. Ritter, B. Spliethoff, and K. Straburger, “A process steam generator based on the high temperature magnesium hydride/magnesium heat storage system”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20 (1995) 811–822.
- [124] A.S. Pedersen, J. Kj  ller, B. Larsen, B. Vigeholm, and J.A. Jensen, “Magnesium for hydrogen storage”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 8 (1983) 205–211.
- [125] L. Belkbir, E. Joly, and N. Gerard, “Comparative study of the formation-decomposition mechanisms and kinetic in LaNi<sub>5</sub> and magnesium reversible hydride”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 6 (1981) 2145–2156.
- [126] G. Friedlmeier and M. Groll, “Experimental analysis and modelling of the hydriding kinetics of Ni-doped and pure Mg”, *Journal of Alloys and compounds*, 253–254 (1997) 550–555.
- [127] B. Bogdanovic, K. Bohmhammel, B. Christ, A. Reiser, K. Schlichte, R. Vehlen, and U. Wolf, “Thermodynamic investigation of the magnesium-hydrogen system”, *Journal of Alloys and compounds*, 282 (1999) 84–92.

- [128] B. Vigeholm, J. Kjøller, and B. Larsen, “Magnesium for hydrogen storage”, *Journal of the Less Common Metals*, 74 (1980) 341–350.
- [129] B. Vigeholm, “Magnesium as an energy material”, *Proceedings – World Magnesium Conference, Proceedings – 41st World Magnesium Conference, London*, pp. 59–63.
- [130] V.Bérubé, Gregg Radtke, M.dresselhaus, and G.Chen, Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides : A review. *International journal of Energy Research*, 2077.31 (61) p.637.
- [131] W. Kohn and L. Sham, *J. Phys. Rev. A*140, 1133 (1965).
- [132] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*47, 558 (1993).
- [133] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*54, 11169 (1996).
- [134] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [135] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [136] P. Selvam, B. Viswanathan, CS. Swamy, and V. Srinivasan, Magnesium and magnesium alloy hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*; 1986. 11(3) : p. 169.
- [137] G.Barkhordarian, T.Klassen, and R.Bormann, Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006. 407(1-2) : p.249.
- [138] Tejs .Vegge, Lise S. Hedegaard-Jensen, Jacob Bonde, Ture R. Munter, Jens K. Nørskov, *Journal of alloys and compounds* 386 (2005), pp. 1-7.
- [139] M.G. Verón, F.C. Gennari *Journal of Alloys and Compounds* 495 (2010) 659–662.
- [140] H.L Chu, Y. Zhang 1, L.X. Sun, Q.F. Tian, F.Xu , T. Zhang . , H.T. Yuan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1(2006)47-54.
- [141] Samir F. Matar Adel F. Al Alam and NaimOuaini, *Z. Naturforsch.* 67b (2012), pp.1-7.
- [142] A.J. Maeland, G.G. Libowitz, J.F. Lynch, *J. Less-Common Met.* 104 (1984) 361.
- [143] J.F. Lynch, A.J. Maeland, G.G. Libowitz, *Z. Phys. Chem.* 145 (1985) 305.
- [144] H. Iba, E. Akiba, *J. Alloys Compd.* 253–254 (1997) 21.
- [145] E. Akiba, H. Iba, *Intermetallics* 6 (1998) 461.
- [146] Fukai, Y. (2005) *The Metal-Hydrogen System*, Springer Series in Materials Science, 2nd edn, vol. 21, SpringerVerlag, Berlin, p. 497.
- [147] [147] H. Kim, J. Nakamura, H. Shao, Y. Nakamura, E. Akiba, K. W. Chapman, P. J. Chupas, T. Proffen, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 20335- 2034.
- [148] M. Yoshida, F. Bonhomme and K. Yvon, *Journal of Alloys and Compounds*, 190 (1993) IA5-IA6 JALCOM 528.
- [149] Y. Zhang, Y. Tsushio, H. Enoki, E. Akiba, *Journal of Alloys and Compounds* 393 (2005) pp. 147–53.
- [150] Huaiyu Shao , Kohta Asano , Hirotoishi Enoki, Etsuo Akiba, *Materials Science Forum Vols 561-565* (2007) pp 1625-1628.
- [151] Y. Kamata, R. Kataoka, D. Kyoi, A. Kamegawa, M. Okada, *Materials Transactions* 49 (2008), pp. 457-460.

- [152] Toyoto. S, Dag. N, Hiroyuki. T, Ulrich. H. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005 ; 178 : 3381–3388.
- [153] Y. Kamata, T. Kuriwa, A. Kamegawa, M. Okada, *Mater. Trans.*, 2009, 50, 2064.
- [154] [ T. Sato Dag Nore us, Hiroyuki Takeshita Ulrich Ha ussermann *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 3381–3388.
- [155] H. Emami, K. Edalati, A. Staykov, T. Hongo, H. Iwaoka, Z. Horitaab. E. Akibaac *RSC Adv.*, 2016, 6, 11665–11674.
- [156] Thèse, JULIEN NGUYEN, Stockage électrochimique d'hydrogène dans le Carbure de Titane, 2013.
- [157] Thèse, BENKARASALIMA, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés, Février 2014.
- [158] Berman A, Karn RK, Epstein M. Steam reforming of methane on a Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst promoted with Mn oxides for solar hydrogen production. *Green Chemistry*. 2007 ;9(6) :626-631.
- [159] Hu YH, Ruckenstein E. Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO<sub>2</sub> reforming. *Advances in Catalysis*. 2004 ;48 :297-345.
- [160] Li Y, Li X, Li J, Yin J. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon and kinetic study. *Water Research*. 2006 ;40 :1119-1126.
- [161] Wang J, Wang L, Ma Li, Zhao J, Wang B, Wang G. Structures, electronic properties, and hydrogen-storage capacity of single-wall TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Physica E*. 2009 ;41 :838-842.
- [162] Dai XP, Li RJ, Yu CC, Hao ZP. Unsteady-state direct partial oxidation of methane to synthesis gas in a fixed-bed reactor using AFeO<sub>3</sub> (A = La, Nd, Eu) perovskite-type oxides as oxygen storage. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006 ;110(45) :22525-22531.
- [163] Sun X, Hwang JY, Shi SZ. Hydrogen storage in mesoporous metal oxide with catalyst and external electric field. *Journal of Physical Chemistry C*. 2010 ;114(15) :7178-7184.
- [164] Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors : What determines our 101 choice ? *Materials Science and Engineering B*. 2007 ;139(1) :1-23.
- [165] Bushnell JE, Kemper PR, Maitre P, Bowers MT. Insertion of Sc<sup>+</sup> into H<sub>2</sub> : The first example of cluster-mediated  $\sigma$ -bond activation by a transition metal center. *Journal of the American Chemical Society*. 1994 ;116(21) :9710-9718.
- [166] Manard MJ, Bushnell JE, Bernstein SL, Bowers MT. Origin of bonding interactions in Cu<sub>2</sub> + (H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> clusters : An experimental and theoretical investigation. *Journal of Physical Chemistry A*. 2002 ;106(42) :10027-10032.
- [167] Mishra A, Banerjee S, Mohapatra SK, Graeve OA, Misra M. Synthesis of carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> nanotubular material for reversible hydrogen storage. *Nanotechnology*. 2008 ;19(44) :445607-445613.
- [168] Rather S, Mehraj-ud-din N, Zacharia R, Hwang SW, Kim AR, Nahm KS. Hydrogen storage of nanostructured TiO<sub>2</sub>-impregnated carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009 ; 34(2) :961-966.
- [169] Lim SH, Luo J, Zhong Z, Ji W, Lin J. Room-temperature hydrogen uptake by TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Inorganic Chemistry*. 2005 ;44(12) :4124-4126.

- [170] Bavykin DV, Lapkin AA, Plucinski PK, Friedrich JM, Walsh FC. Reversible storage of molecular hydrogen by sorption into multilayered TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005 ; 109(41) :19422-19427.
- [171] Pan H, Luo J, Sun H, Feng Y, Poh C, Lin J. Hydrogen storage of ZnO and Mg doped ZnO nanowires. *Nanotechnology*. 2006 ;17 :2963-2967.
- [172] Ahmad M, Rafi-ud-Din, Pan C, Zhu J. Investigation of hydrogen storage capacities of ZnO-based nanostructures. *Physical Chemistry C*. 2010 ; 114(6) :2560-2565.
- [173] C.G Van de Walle. *Phys.Rev.Lett.* 85, 1012 (2000).
- [174] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. *Nature Materials* 6, 44 (2007).
- [175] Pan H, Luo J, Sun H, Feng Y, Poh C, Lin J. Hydrogen storage of ZnO and Mg doped ZnO nanowires. *Nanotechnology*. 2006 ;17 :2963-2967.
- [176] BOUCHENAK KHELLADI Nesrine, «Étude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique», Thèse de doctorat, Université Abou - Beker Belkaid de Tlemcen (2013).
- [177] C.X Shang, M Bououdina, Z.X Guo. Structural stability of mechanically alloyed (Mg+10Nb) and (MgH<sub>2</sub>+10Nb) powder mixtures. *Alloys Compd* 2003 ;349 :217.
- [178] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH<sub>2</sub>-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. *J Alloys Comp* 1999 ;292 :247.
- [179] Timothy Lipman, Conducted under US DOE Grant DE-FC3608GO18111 A000, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Fuel Cell Technologies Program -May2011.
- [180] Nobuko Hanada, Takayuki Ichikawa, Shin-IchiOrimo, Hironobu Fujii. Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH<sub>2</sub>. *J Alloys Comp* 2004 ;366 :269-273.
- [181] R. Gremaud, C. P. Broedersz, D. M. Borsa, A. Borgschulte, Ph. Mauron, H. Schreuders, J. H. Rector, B. Dam, and R. Griessen. Hydrogenography : An Optical Combinatorial Method To Find New Light-Weight Hydrogen-Storage. *Adv Mater* 2007 ;19 :2813-2817.
- [182] John Petrovic, Carole Read, George Thomas, Grace Ordaz. The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project : Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catalysis Today* 2007 ;120 :246-256.
- [183] <http://www.fplo.de>.
- [184] Klaus Koepernik and Helmut Eschrig. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. *Phys Rev B* 1999 ; 59 :1743.
- [185] R. K. Nesbet. Full-potential revision of coherent-potential-approximation alloy theory. *Phys Rev B* 1992 ;45 :13244.
- [186] M Bortz, B Berthel, G Böttger, K Yvon. Structure of the high pressure phase -MgH<sub>2</sub> by neutron powder diffraction. *J Alloys Compd* 1999 ; 287 :L4-L6.
- [187] M. Bhihi, M. Lakhal, H. Labrim, A. Benyoussef, A. El Kenz, O. Mounkachi and E. K. Hlil. Hydrogen storage of Mg<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>H<sub>2</sub> (M = Ti, V, Fe) studied using first-principles calculations. *Chin Phys B* 2012 ; 21 :097501.

- [188] S. Kurko, B. Paskaš-Mamula, Lj. Matović, J. GrbovićNovaković, N. Novaković. The Influence of Boron Doping Concentration on MgH<sub>2</sub> Electronic Structure. *Acta Phys Pol A* 2011 ; 120 :238-241.
- [189] Thesis MODIFICATION OF MAGNESIUM HYDRIDE BY TRANSITION METAL CARBIDES FOR HYDROGEN STORAGE Mi Tian -2010.
- [190] Kittel C. Introduction to solid state Physics. New York :Wiley ;1986.
- [191] M. Lakhal, M. Bhihi, H. Labrim, A. Benyoussef, S. Naji, A. Belhaj, B. Khalil, M. Abdellaoui, O. Mounkachi, M. Loulidi, A. El kenz. Kinetic Monte Carlo and density-functional study of hydrogen diffusion in magnesium hydride MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2013 ; 38 :8350–8356.
- [192] M. Lakhal, M. Bhihi, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi, S. Naji. The hydrogen ab/desorption kinetic properties of doped magnesium hydride MgH<sub>2</sub> systems by first principles calculations and kinetic Monte Carlo simulations. *Int J Hydrogen Energy* 2015 ; 40 :6137-6144.
- [193] M. Bhihi, M. El Khatabi, M. Lakhal, S. Naji, H. Labrim, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi. First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides. *Int J Hydrogen Energy* 2015 ; 40 :8356-8361.
- [194] M. El Khatabi, M. Bhihi, S. Naji, H. Labrim, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi. Study of doping effects with 3d and 4d-transition metals on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2016 ;41 :4712-4718.
- [195] M Bhihi, M Lakhal, S Naji, H Labrim, A Belhaj, A Benyoussef, A El Kenz, M Loulidi, B Khalil, O Mounkachi, M Abdellaoui, EkHlil. First principle calculations for improving desorption temperature in Mg<sub>16</sub>H<sub>32</sub> doped with Ca, Sr and Ba elements, *Bulletin of Materials Science* 2014 ; 37 :731-6.
- [196] M. Abdellaoui, O. Mounkachi, A. El Kenz, M. Loulidi, A. Benyoussef, E.K. Hlil, Stability Study of Mg and Al Doped and Co Doped ZnO Hydrides by Ab Initio Calculations *J. Supercond. Nov. Magn.* 25 (2012), pp. 2025-2031
- [197] E.German<sup>1</sup>, R.Gebauer, Improvement of Hydrogen Vacancy Diffusion Kinetics in MgH<sub>2</sub> by Nb- and Zr-doping for Hydrogen Storage Applications, *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 9, 4806-4812.
- [198] Tuhina Adit Maark, Tanveer Hussain, Rajeev Ahuja. Structural, electronic and thermodynamic properties of Al- and Si-doped -, -, and -MgH<sub>2</sub> : Density functional and hybrid density functional calculations. *Int J Hydrogen Energy* 2012 ; 37 :9112-9122.
- [199] L. Schlapbach, *Hydrogen intermetallic compounds I*, vol. 63, Springer, Berlin (2006).
- [200] Q. Zeng, K. Su, L. Zhang, Y. Xu, L. Cheng, X. Yan, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 35 (2006), p. 1385.
- [201] C.X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Guo. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH<sub>2</sub>+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2004 ; 29 :73.
- [202] H. Nakamura, D. Nguyen-Manh, D.G. Pettifor. Electronic structure and energetics of LaNi<sub>5</sub>, -La<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>H and -La<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, *J Alloys Compd* 1998 ; 281 :81.

- [203] Lingjun Wei, Yunfeng Zhu, Liquan Li. Effect of SiC on hydrogen storage properties of Mg<sub>95</sub>Ni<sub>5</sub> prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling. *J Alloys Compd* 2012; 539 :215-220.
- [204] B. Bogdanovic, A. Ritter, B. Spliethoff, and K. Straburger, “A process steam generator based on the high temperature magnesium hydride/magnesium heat storage system”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20 (1995) 811–822.
- [205] K.Deniz Ab Initio Design Of Novel Magnesium Alloys For Hydrogen Storage, M.S. Thesis, 2008-07-01 ,Q General Science 1-385.
- [206] DOE : US Department of Energy, site web : <http://www.doe.gov>, consulté le 27 Novembre 2016.
- [207] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, and H. Fjellvåg, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 175506-1.
- [208] S. Li, P. Jena and R. Ahuja, *Phys. Rev. B* 74, (2006) 132106.
- [209] T. A. Maark, T. Hussain, R. Ahuja. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 9112.
- [210] T. Kelkar, S.Pal, D.G. Kanhere,*ChemPhysChem.* 9 (2008) 928.
- [211] R. Yu, PK. Lam. *Phys Rev B* 37 (1988) 8730.
- [212] M. Tsuda, W.A. Dino, H. Nakanishi, H. Kasai. Ab Initio Study of H<sub>2</sub> Desorption from Magnesium Hydride MgH<sub>2</sub> Cluste. *J Phys SocJpn* 2004; 73 :2628.
- [213] Li HW, Kikuchi K, Nakamori Y, Ohba N, Miwa K, Towata S, Orimo S. Dehydriding and rehydriding processes of wellcrystallized Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> accompanying with formation of intermediate compounds. *Acta Mater* 2008 ;56 :1342.
- [214] K. Koepernik and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 59 (1999), p. 1743.
- [215] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), p. 3865-8.
- [216] X-B Xiao, W-B Zhang, W-Y Yu, Na Wang and B-Y Tang, *Physica B*, 404 (2009), p. 2234.
- [217] Tejs .Vegge, Lise S. Hedegaard-Jensen, Jacob Bonde, Ture R. Munter, Jens K. Nørskov, *Journal of alloys and compounds* 386 (2005), pp. 1-7.
- [218] Samir F. Matar Adel F. Al Alam and NaimOuaini, *Z. Naturforsch.* 67b (2012) 1-7.
- [219] Willems J.J.G., *Suppl. Philips J. Res.*, vol. 39 (Suppl. No 1) (1984) p.1.
- [220] Miedema, A. J. *Less-Common Met.*, 32, (1973), 117–136.
- [221] Miedema, A., Boom, R. et De Boer, F. J. *Less-Common Met.*, 41, (1975), 283– 298. Miedema, A.R.; de Châtel, P.F.; de Boer, F.R. Cohesion in Alloys–fundamentals of a Semiempirical model. *Physica B* 1980, 100, 1–28.
- [222] Van Mal, H., Buschow, K. et Miedema, A. J. *Less-Common Met.*, 35, (1974), 65–76.
- [223] H. Nakamura, D. Nguyen-Manh ,D.G. Pettifor, *Journal of Alloys and Compounds* 281 (1998), p. 81.
- [224] M. Abdellaoui, M. Lakhal, A. H.Benzidi, O. Mounkachi, Benyoussef, A. El Kenz , M. Loulidi . The hydrogen storage properties of Mg-intermetallic-hydrides by ab initio calculations and Kinetic Monte Carlo simulations, *International Journal of Hydrogen Energy*, xxx(2018)1-9

- [225] R. Gremaud, C.P. Broedersz, D.M. Borsa, A. Borgschulte, P. Mauron, H. Schreuders, J.H. Rector, B. Dam, R. Griessen, *Adv. Mater.* 19 (2007), pp. 2813-2817.
- [226] M. Abdellaoui, M. Lakhal, M. Bhihi, M. El Khatabi, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi; *International Journal of Hydrogen Energy* XXX (2016) 1-6.
- [227] M. Abdellaoui, O. Mounkachi, A. El Kenz, M. Loulidi, A. Benyoussef, E.K. Hlil, *J. Supercond. Nov. Magn.* 25 (2012), pp. 2025-2031.
- [228] Van de Walle C G *Phys. Rev. Lett.* 85, 1012 (2000).
- [229] S.J. Jokela, M.D. McCluskey *Physica. B*, 401-402 395-398 (2007).
- [230] H. Akai, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3002 (1998).
- [231] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [232] <http://kkr.phys.sci.osaka-u.ac.jp/>.
- [233] T. Fukumura, Zhengwu Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, M.Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* 75 3366. (1999).
- [234] Jai Singh, M.S.L. Hudson, S.K. Pandey, R.S. Tiwari, O.N. Srivastava. Structural and hydrogenation studies of ZnO and Mg doped ZnO nanowires. *International journal of hydrogen energy* 37 (2012) 3748-3754
- [235] blkpjdpfsgm M. Lakhal, M. Bhihi, H. Labrim, A. Benyoussef, S. Naji, A. Belhaj, B. Khalil, M. Abdellaoui, O. Mounkachi, M. Loulidi, A. El kenz. Kinetic Monte Carlo and density functional study of hydrogen diffusion in magnesium hydride MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38 :8350-8356.
- [236] M. El Khatabi, M. Bhihi, S. Naji, H. Labrim, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi. Study of doping effects with 3d and 4d-transition metals on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41 :4712-4718.
- [237] M Bhihi, M Lakhal, S Naji, H Labrim, A Belhaj, A Benyoussef, A El Kenz, M Loulidi, B Khalil, O Mounkachi, M Abdellaoui, Ek Hlil. First principle calculations for improving desorption temperature in Mg<sub>16</sub>H<sub>32</sub> doped with Ca, Sr and Ba elements, *Bulletin of Materials Science* 2014; 37 :731-6.
- [238] Thèse, Aouatef SARI, Etude ab-initio des propriétés Structurales, Electroniques et Elastiques d'Alliages intermétalliques : Matériaux Prometteurs pour le Stockage de l'Hydrogène-2015.
- [239] Xiao-Bing Xiao, Wei-Bing Zhang, Wei-Yang Yu, Na Wang, Bi-Yu Tang. Energetics and electronic properties of Mg<sub>7</sub>TMH<sub>16</sub> (TM=Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) : An ab initio study. *Physica B* 2009; 404 :2234.
- [240] C.X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Guo. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH<sub>2</sub>+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2004; 29 :73.
- [241] Tuhina Adit Maark, Tanveer Hussain, Rajeev Ahuja. Structural, electronic and thermodynamic properties of Al- and Si-doped -, -, and -MgH<sub>2</sub> : Density functional and hybrid density functional calculations. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37 :9112-9122.
- [242] H. Nakamura, D. Nguyen-Manh, D.G. Pettifor. Electronic structure and energetics of LaNi<sub>5</sub>, -La<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>H and -La<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, *J Alloys Compd* 1998; 281 :81.
- [243] B. Bogdanovic, A. Ritter, B. Spliethoff, and K. Straburger, "A process steam generator based on the high temperature magnesium hydride/magnesium heat storage system", *International Journal of Hydrogen Energy*, 20 (1995) 811-822.



# Annexe C

## Conférences et Congrès

2018 : Communication écrite : M. Abdellaoui, M. Lakhal, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi. Enhancing Hydrogen Storage properties of Mg-hydrides based alloys by first principles calculations and kinetic Monte Carlo simulations. 2nd International Materials Science and Engineering for Green Energy Conference (2nd IMSEGEC-18), Faculty of science, Rabat Morocco on 25-27 Avril 2018.

2017 : Communication écrite : M. Abdellaoui, M. Lakhal, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi. Enhancing Hydrogen Storage properties of Mg-hydrides based alloys by first principles calculations and kinetic Monte Carlo simulations. 1st International Materials Science and Engineering for Green Energy Conference (1st IMSEGEC-17), Ifran City Morocco on 10-12 May 2017.

2016 : Communication écrite : M. Abdellaoui, M. Lakhal, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi. Hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides  $Mg_5MH_{12}$  ( $M = B, Li$ ) and  $Mg_4BLiH_{12}$ . International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC'16- Materials Modeling and Simulation Workshop. Marrekch, Morocco, 2016.

2016 : 2eme Edition du Congrès International se Substances Naturelles et Développement Durable, Rabat, Mai 19-21.

2015 : Communication écrite : 3rd Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies (EMCMRE-3), Du 02 au 06 Novembre 2015, Marrakech-Maroc.

2015 : Communication écrite : 3rd Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies (EMCMRE-3) - Satellite Workshop, Du 29 au 31 Octobre 2015, Fondation MAScIR/FSR, Rabat-Maroc.

2014 : Communication écrite : Electronic and thermodynamic properties of  $MgH_2$  and  $MgH_2$  doped from first principles. 7th African Laser Centre Annual Workshop 3rd Moroccan Days on Nanoscience and Nanotechnology, Rabat, Morocco, November 03-05, 2014.

2014 : Comité d'organisation de Séminaires « Le stockage d'hydrogène et méthodes de calcul de la structure électronique et les propriétés magnétiques », Rabat, Maroc, 22-26 septembre 2014.

2014 : Communication écrite : M. Abdellaoui, M. Lakhal, M. Bhihi A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi. Predictions of Hydrogen Storage in  $MgCo_{1-x}Ni_xH_3$  ( $x = 0.125, 0.25, 0.50$ ) by First Principle Calculations. First International Workshop on Advanced Materials and Energy Applications. Meknes, Morocco, May 7-8, 2014.

2014 : Communication écrite : M. Abdellaoui, M. Lakhal, M. Bhihi A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi. Predictions of Hydrogen Storage in  $MgCo_{1-x}Ni_xH_3$  ( $x = 0.125, 0.25, 0.50$ ) by First Principle Calculations. International Conference of Physics Students 2014 in Heidelberg, 10th - 17th August 2014, Heidelberg, Allemagne.

2014 : Communication écrite : 1 ere Edition de la journée Doctorale en physique 1JDP'14 : Predictions of Hydrogen Storage in  $MgCo_{1-x}Ni_xH_3$  ( $x = 0.125, 0.25, 0.50$ ) by First Principle Calculations, Tétouan, 10 Mai.

2013 : Communication orale : M. Abdellaoui, O. Mounkachi, O. El Kenz, M. Loulidi, A. Benyoussef, EK. Hlil EK. Stability study of Mg and Al doped and co doped ZnO hydrides by ab initio calculations, First International Workshop on Advanced Materials and Energy Applications, Errachidia, Morocco, October 30-November 01, 2013.

2011 : Ecole thématique ECOMAC-ECOMAT, Energie Renouvelables, Matériaux et Technologie : BOUZNIKA, Février 09-11, 2011.

# Annexe D

## Publications

1. **M. Abdellaoui**, O. Mounkachi, O. El Kenz, M. Loulidi, A. Benyoussef, EK. Hlil EK. Stability study of Mg and Al doped and Co doped ZnO hydrides by Ab initio calculations. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 2012;25 (6) :2025-2031.
2. **M. Abdellaoui**, M. Lakhhal, M. Bhihi, M. El Khatabi, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi. First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides  $Mg_5MH_{12}$  ( $M = B, Li$ ) and  $Mg_4BLiH_{12}$  International Journal of Hydrogen Energy. Volume 41, Issue 45, 7 December 2016, Pages 20908–20913.
3. **M. Abdellaoui**, M. Lakhhal, A. H.Benzidi, O. Mounkachi, Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi. The hydrogen storage properties of Mg-intermetallic-hydrides by ab initio calculations and Kinetic Monte Carlo simulations, International Journal of Hydrogen Energy, xxx(2018)1-9.
4. H. Benzidi, M. Garara, M. Lakhhal, **M. Abdellaoui**, A. Benyoussef, A. El kenz, M. Loulidi, M. Hamedoun, O. Mounkachi, Vibrational and thermodynamic properties of  $LiBH_4$  polymorphs from rst-principles calculations. International journal of hydrogen energy xxx(2018)1-7.
5. M.ElKhatabi, M.Bhihi, M.Lakhhal, **M. Abdellaoui**, A.Benyoussef, A.ElKenz, M.Loulidi, Enhanced hydrogen sorption kinetics of co-doped  $MgH_2$  hydrides, Computational Materials Science, 152,(2018),192–195.
6. M. Lakhhal, M. Bhihi, H. Labrim, A. Benyoussef, S. Naji, A. Belhaj, B. Khalil, **M. Abdellaoui**, O. Mounkachi, M. Loulidi, A. El kenz, Kinetic Monte Carlo and density functional study of hydrogen diffusion in magnesium hydride  $MgH_2$ , International Journal of Hydrogen Energy, 38, 20, ( 2013), 8350–8356.
7. M. Bhihi, M. Lakhhal, S. Naji, H. Labrim, A. Belhaj, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi, B. Khalil, O. Mounkachi, **M. Abdellaoui**, E. K. Hlil.. First Principle Calculations for improving Desorption Temperature in  $Mg_{16}H_{32}$  Doped with Ca, Sr and Ba Elements, Accepted Bulletin of Materials Science 2014, Ref. : Ms. No. BOMS-D-13-00445R1.

8. A Slassi, Y Ziat, Z Zarhri, **M. Abdellaoui**, A.Fakhim Lamran, Ab initio investigations of the F-doped ZnO transparent conducting oxide,Phys. Scr.90(2015) 085801(6pp).
9. G. Tiouitchi, M. Lakhal, **M. Abdellaoui**, M. Hamedoun, A. Benyoussef, and O. Mounkachi. Ultrathin  $MgH_2$  layer, a promising new nanomaterial for hydrogen storage, Submitted to Journal : Applied Surface Science 2018.
10. H.Benzidi, **M. Abdellaoui**, M. Lakhal, O.Mounkachi, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi. Improved thermodynamic properties of doped  $LiBH_4$  for hydrogen storage : first principal calculation, Submitted to Energy Journal 2018.

# Annexe E

## Articles

# Stability Study of Mg and Al Doped and Co Doped ZnO Hydrides by Ab Initio Calculations

M. Abdellaoui · O. Mounkachi · A. El Kenz ·  
M. Loulidi · A. Benyoussef · E.K. Hlil

Received: 5 March 2012 / Accepted: 27 March 2012  
© Springer Science+Business Media, LLC 2012

**Abstract** Electronic structure of ZnO:H<sub>i</sub>, (Zn,Mg)O:H<sub>i</sub>, (Zn,Al)O:H<sub>i</sub>, and (Zn,(Al,Mg))O:H<sub>i</sub> materials with hydrogen in interstitial sites are calculated versus Mg and Al doping content by using the Korringa–Kohn–Rostoker (KKR) method combined with Coherent Potential Approximation (CPA). Formation energy and decomposition temperature are evaluated as well and discussed in terms of the stability and hydrogen storage capacity of (Zn,Mg)O. In addition, detailed information about total and partial density of states (DOS) are highlighted and hybridization between atoms in ZnO:H<sub>i</sub>, (Zn,Mg)O:H<sub>i</sub>, and (Zn,(Al,Mg))O:H<sub>i</sub> is investigated. Here, the reduction of ZnO:H<sub>i</sub> and (Zn,Al)O:H<sub>i</sub> stability by the alloying of Mg element is asserted by the electronic structure analysis.

**Keywords** First-principle calculations · KKR-CPA · Electronic structure · ZnO · Formation energy · Hydrogen storage

## 1 Introduction

Hydrogen is most omnipresent in nature and is easily incorporated in crystals due to its strong chemical activity and

high mobility, and it often seriously affects the electrical and optical properties of materials [1]. Hydrogen storage materials have been also extensively investigated for a long time [2, 3]. A few years ago, several works have been reported on the hydrogen impurity in magnesium and aluminum compounds because it is one of the most attractive materials for hydrogen storage application and due to its outstanding hydrogen capacity, it is lightweight and low cost [4].

MgH<sub>2</sub> is one of the most promising materials for hydrogen storage due to its high hydrogen uptake (the theoretical hydrogen storage capacity of pure Mg is up to 7.6 % of hydrogen and volumetric storage density is 55 kg/m<sup>3</sup> [5, 6]), large reserves, and low cost.

Although the practical potential of pure MgH<sub>2</sub> is limited by its high thermodynamic stability, the theoretical and experimental heat of formation are 78.95 kJ/mol H<sub>2</sub> and 76.15 ± 9.2 kJ/mol H<sub>2</sub>, respectively. For AlH<sub>3</sub>, the high gravimetric and volumetric hydrogen capacity are 10.1 wt% and 149 kg/m<sup>3</sup>, respectively, and the low desorption enthalpy is of 8 kJ/mol H<sub>2</sub>. The high capacity and rapid kinetics has generated considerable interest in using AlH<sub>3</sub> as an H<sub>2</sub> source in automotive fuel cells [7–10]. Based on a recent first-principle density function calculation, Van de Walle [11] showed that hydrogen could be incorporated into ZnO in high concentrations [12]. Recently, the highest hydrogen uptake capability is 2.79 wt% at room temperature and 860 psi for Mg-doped ZnO nanowires has been observed experimentally [13]. However, its slow hydrating and dehydrating kinetics and high dissociation temperature currently limit its practical applications for hydrogen storage [14, 15]. It has been reported experimentally that mixing magnesium with oxides accelerates the hydrogen kinetics [16, 17]. It is desirable to understand the intrinsic mechanisms of alloying effects on the properties of the magnesium hydride. The main objective of our studies is to reduce the high O–H bind-

M. Abdellaoui · A. El Kenz (✉) · M. Loulidi · A. Benyoussef  
Laboratoire de Magnétisme et de Physique des Hautes Energies,  
associé au CNRST (URAC 12), Département de physique,  
Faculté des sciences, Université Mohammed V-Agdal, B.P. 1014,  
Rabat, Morocco  
e-mail: [elkenz@fsr.ac.ma](mailto:elkenz@fsr.ac.ma)

O. Mounkachi · A. Benyoussef  
Institute of Nanomaterials and Nanotechnologies, MAScIR,  
Rabat, Morocco

E.K. Hlil  
Institut Néel, CNRS-UJF, 38042 Grenoble cedex 9, France

ing energy by Mg and Al additions in ZnO, so as to reduce the sorption temperature.

Using the Korringa–Kohn–Rostoker coherent-potential approximation method of band-structure calculation, we have calculated the heat of the formation of the  $Zn_{1-x-y}Mg_xAl_yO$  for different concentration of simple and codoping with Al and Mg elements. From a detailed analysis of the calculated heat of formation, decomposition temperature and the electronic structure of the considered systems, we show that the bonding between oxygen and hydrogen atoms was weakened by additional impurity elements. Hydrogen in solids has been found to form chemical bonds with one, two, or at most three other atoms. Here, by using band-structure calculations, we show that hydrogen is capable to form multicenter bonds in solids indicating that H is a deep neutral in  $(Zn,Al)O$  and acceptor in ZnO,  $(Zn,Mg)O$ , and  $(Zn,Mg,Al)O$ . Moreover, the formation enthalpy and decomposition temperature ( $T_{dec}$ ) of the interstitial hydrogen impurity in  $(Zn,Mg)O:H_i$ ,  $(Zn,Al)O:H_i$ , and  $(Zn,(Al,Mg))O:H_i$  is estimated and analyzed. In addition, we report that the strength of the  $(O,Mg,Al)-H$  bond is the main driving force for stabilization of H in  $(Zn,Mg)O$ ,  $(Zn,Al)O$ , and  $(Zn,(Al,Mg))O$  system.

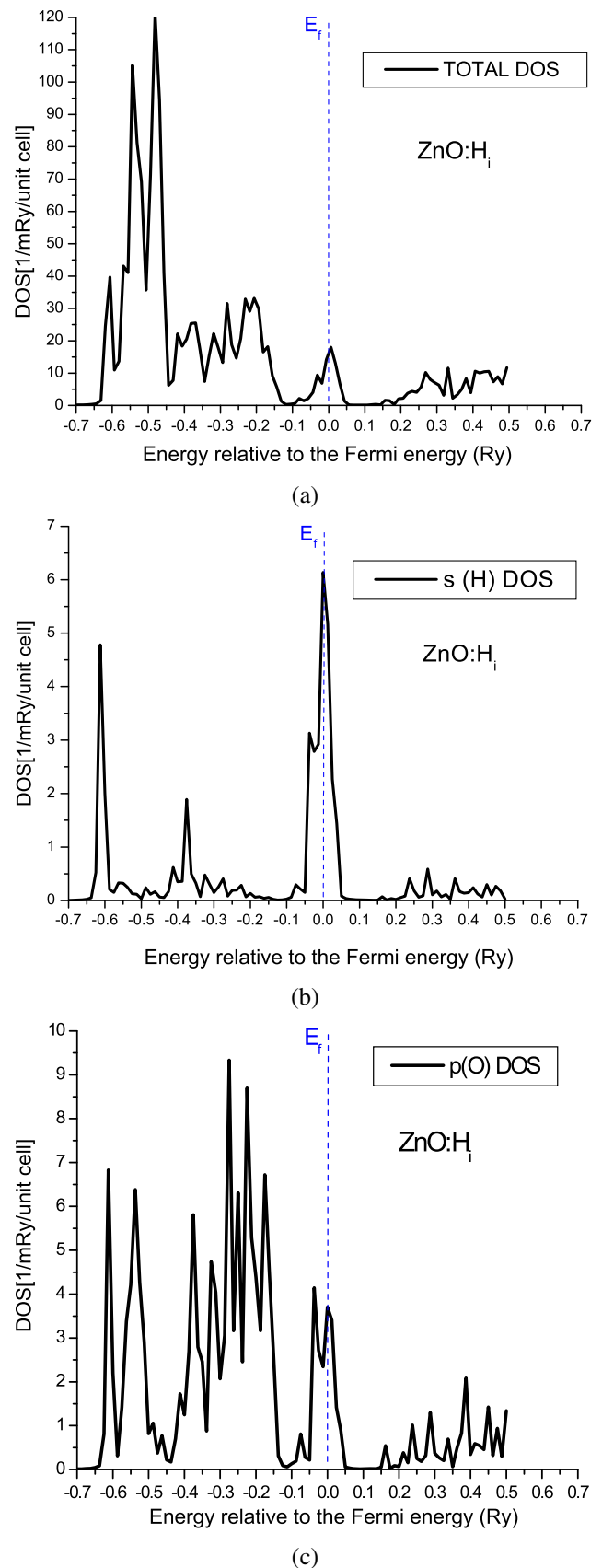
## 2 Calculation Details

The calculations are based on the Korringa–Kohn–Rostoker (KKR) Green's function method and the Coherent Potential Approximation (CPA) combined with the Local Density Approximation (LDA) [18], with the parameterization of Vosko, Wilk, and Nusair (VWN) [19]. Higher K-points up to 456 in the irreducible part of the first Brillouin zone are used. It should be noticed that the wurtzite structure is the crystalline structure associated to pure ZnO, with  $a = 3.27 \text{ \AA}$  and  $c = 5.26 \text{ \AA}$  [20]. The hexagonal unit cell is constituted of tetrahedrons where the zinc atoms occupy the center and oxygen cations are placed in its four corners. Mg impurities are introduced randomly into cation sites of the ZnO semiconductor. The VWN functional predicts a band gap of 2.5 eV for bulk ZnO close to the experimental value of 3.3 eV.

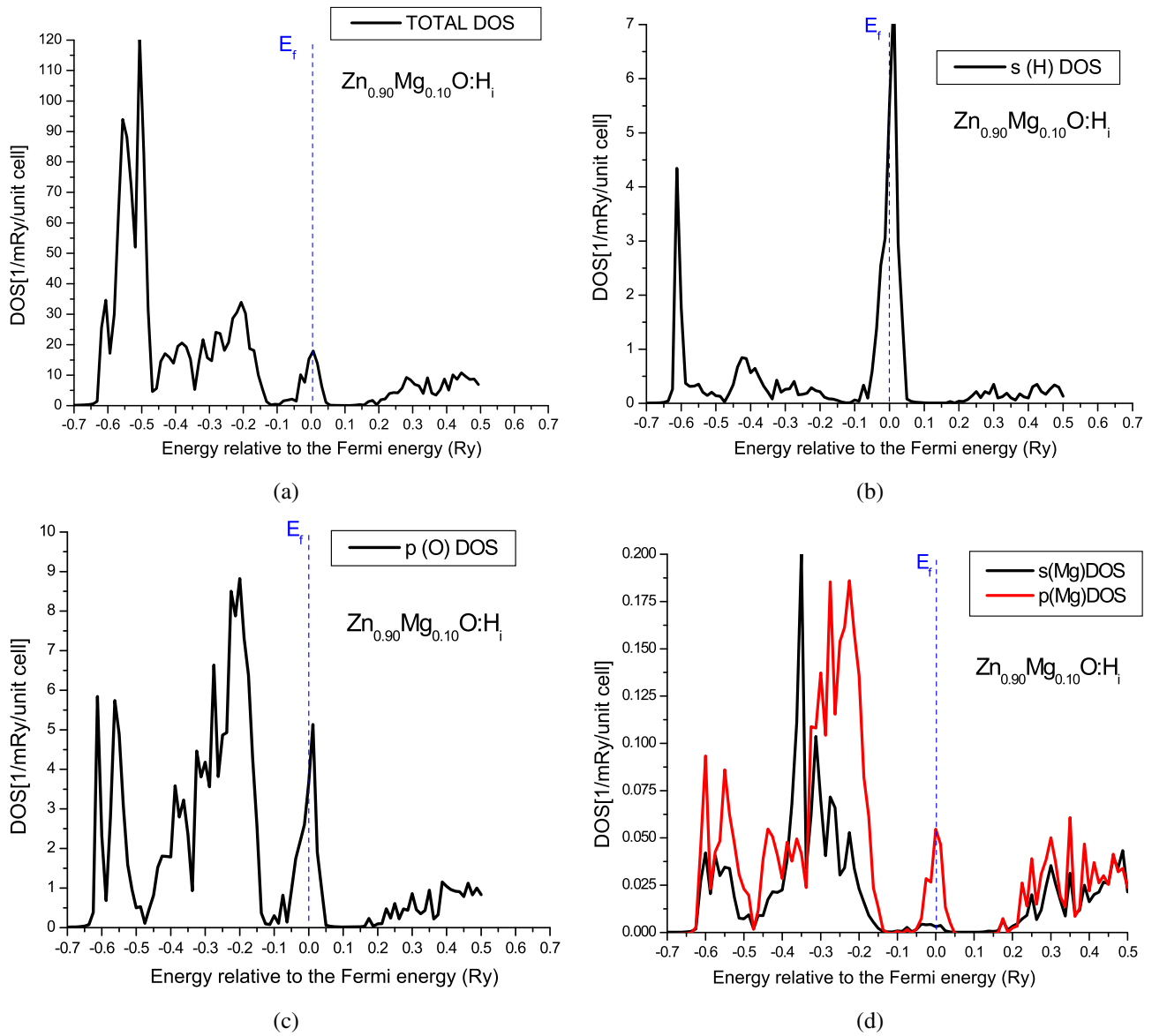
## 3 Result and Discussion

### 3.1 Electronic Structure

The total DOS corresponding to the  $ZnO:H_i$ ,  $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O:H_i$ ,  $Zn_{0.90}Al_{0.10}O:H_i$ , and  $Zn_{0.80}Mg_{0.10}Al_{0.10}O:H_i$  hydride are shown in Figs. 1–4. They exhibit similar features. The total and partial DOS show many bonding peaks appearing in the energy range from the Fermi energy to  $-0.65 \text{ Ry}$ . The



**Fig. 1** Total DOS of the perfect crystals ZnO:H<sub>i</sub> (a) Total DOS, (b) Local DOS of H(s), (c) of O(p)



**Fig. 2** Total and local DOS in Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.10</sub>O:H<sub>i</sub> (a) Total DOS, (b) Local DOS of H(s), (c) of O(p), (d) of Mg(s, p)

peak at the Fermi energy is contributed by O *p* and H *s* levels for ZnO:H<sub>i</sub> (Fig. 1) and by Mg *p*, O *p* and H *s* levels for Zn<sub>0.90</sub>Mg<sub>0.10</sub>O:H<sub>i</sub> (Fig. 2), and by Al *p*, Mg *p*, O *p*, and H *s* levels for Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.10</sub>Al<sub>0.10</sub>O:H<sub>i</sub>; Fig. 4. The contribution of hybridization between *s* and *p* is higher in VBM (Valence Band Maximum) than that in the Valence Band. The electron bonding between *s* and *p* levels appears in the band gap energy region as seen in Fig. 2, but with Al doped (Zn<sub>0.90</sub>Al<sub>0.10</sub>O:H<sub>i</sub>), this type of hybridization between H *s* and Mg *p* is observed in Valence Band; Fig. 3. The *s*–*p* bonding between magnesium, oxygen, aluminum, and hydrogen is stronger, around the Fermi energy. The bonding between Al, Mg, and O atoms is stronger in the ZnO:H<sub>i</sub>, Zn<sub>0.90</sub>Mg<sub>0.10</sub>O:H<sub>i</sub>, and Zn<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.10</sub>Al<sub>0.10</sub>O:H<sub>i</sub> than in the

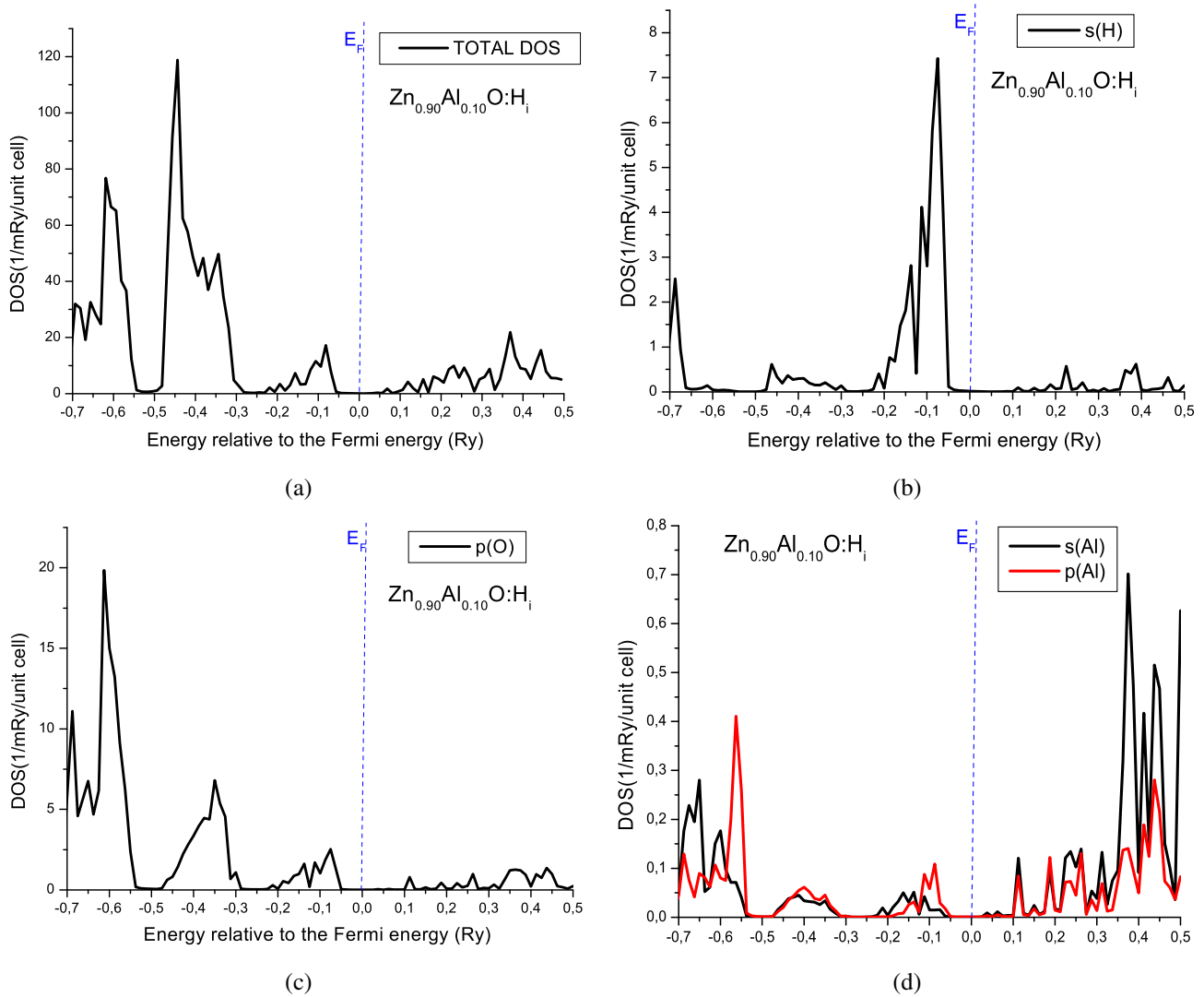
Zn<sub>0.90</sub>Al<sub>0.10</sub>O, due to the presence of a Mg *p* electron peak near the Fermi energy. This indicates that H takes place at a site forming an O–H, Al–H, and Mg–H bonds. The formation of these bonds is the main driving force of the ZnO hydrogen uptake. This behavior shows that the highest bonding band possesses the characteristic of significant *s*–*p* hybridization, contributed by the hydrogen *s* and magnesium, aluminum, and oxygen *p* electrons.

### 3.2 Stability

The formation energy  $E_f$  of hydrogen in charge state  $q$  in a wide range of hosts is defined as:

$$E_{f1}(\text{H}) = E_{\text{tot}}(\text{ZnO:H}_i) - E_{\text{tot}}(\text{ZnO}) - \mu_{\text{H}} + q\varepsilon_f \quad (1)$$





**Fig. 3** Total and local DOS in Al doped ZnO: (a) Total DOS of ZnO:H<sub>i</sub>, (b) Local DOS of H(s), (c) of of Op, (d) of Al(s, p)

$$E_{f2}(H) = E_{\text{tot}}(\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O:H}_i) - E_{\text{tot}}(\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}) - \mu_H + q\varepsilon_f \quad (2)$$

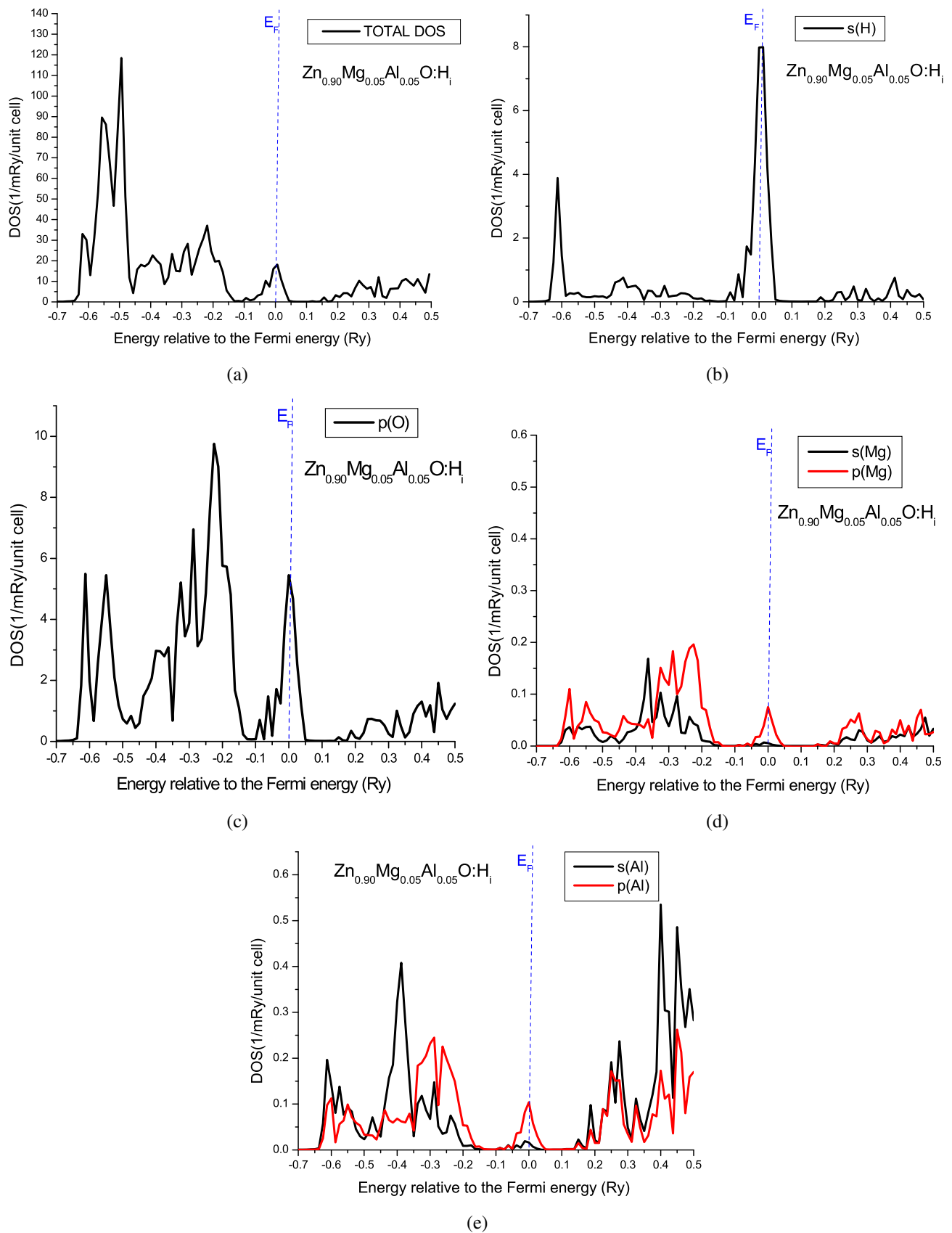
where  $E_{\text{tot}}(\text{ZnO:H}_i)$ ,  $E_{\text{tot}}(\text{ZnO})$ ,  $E_{\text{tot}}(\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O:H}_i)$ , and  $E_{\text{tot}}(\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O})$  are the total energy of the corresponding systems ZnO with interstitial hydrogen, pure ZnO, Zn<sub>1-x-y</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O:H<sub>i</sub> with interstitial hydrogen, pure Zn<sub>1-x-y</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O, respectively. The hydrogen chemical potential is taken as half of the energy of a H<sub>2</sub> molecule at  $T = 0$  where the value of the total energy of the H<sub>2</sub> molecule has been taken from [21]. Finally,  $E_f$  is the Fermi level, i.e., the chemical potential of the reservoir with which electrons are exchanged [11].

Temperature decomposition was calculated from van't Hoff equation:

$$\ln(p_{\text{eq}}) = \Delta H_0/RT - \Delta S_0/R \quad (3)$$

where  $\Delta H_0$  is formation energy,  $\Delta S_0 = (-130 \text{ j mol/K H}_2)$  is the entropy energy of the hydriding reaction,  $T$  is absolute temperature and  $R$  is the gas constant. With a reference pressure  $p_{\text{eq}} = 1 \text{ bar}$ , the decomposition temperature ( $T_{\text{dec}}$ ) can be calculated according to  $T_{\text{dec}} = \Delta H_0/\Delta S_0$  [22].

The influence of Mg and Al doping in ZnO:H<sub>i</sub> on the stability of these hydrides has been calculated. The decomposition temperatures ( $T_{\text{dec}}$ ), which are the most fundamental and important quantities for hydrogen-storage materials, are given in Table 1, for pure ZnO:H<sub>i</sub> and in Table 2 for Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O:H<sub>i</sub> (for  $x = 0.05; 0.10, 0.15,$  and  $0.20$ ), and in Table 3 for Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O:H<sub>i</sub> ( $x = 0.05; 0.10, 0.15,$  and  $0.20$ ) and Zn<sub>1-x-y</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O ( $x = 0.05; 0.10, 0.15,$  and  $0.20$ ). The data show that the stability of ZnO:H<sub>i</sub> and (Zn,Al)O was reduced by the alloying of Mg elements: for example, an increase in energy (for absolute value) of 34.99 kJ/mol due to alloying with Mg is noted for



**Fig. 4** Total and local DOS in  $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O:H}_i$ : (a) Total DOS, (b) Local DOS of H(s), (c) of O(p), (d) of Mg(s, p), (e) of Al(s, p)

**Table 1** The formation energy and temperature decomposition  $T_{\text{dec}}$  (K) of the interstitial hydrogen impurity in ZnO and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  for  $x = 0.05, 0.10, 0.15,$  and  $0.20$

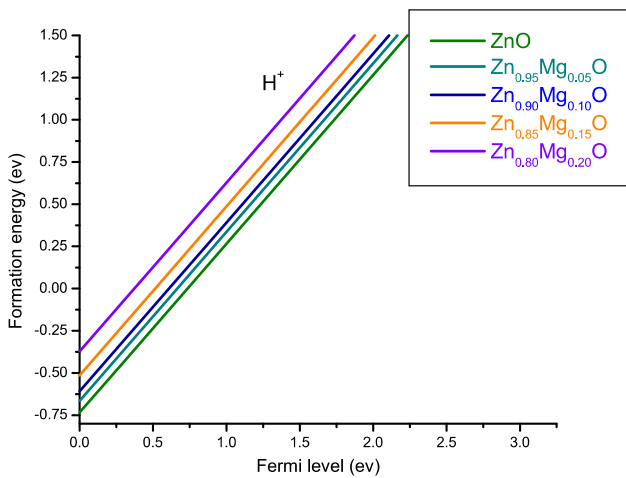
	$\Delta_E H_F$ (eV)	$\Delta_E H_F$ (kJ/mol)	$T_{\text{dec}}$ (K)
ZnO:H <sub>i</sub>	-0.734	-70.895	545.34
Zn <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.05</sub> O:H <sub>i</sub>	-0.665	-64.188	493.75
Zn <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.10</sub> O:H <sub>i</sub>	-0.608	-58.681	451.39
Zn <sub>0.85</sub> Mg <sub>0.15</sub> O:H <sub>i</sub>	-0.513	-49.533	381.02
Zn <sub>0.80</sub> Mg <sub>0.20</sub> O:H <sub>i</sub>	-0.372	-35.905	276.19

**Table 2** The formation energy and temperature decomposition  $T_{\text{dec}}$  (K) of the interstitial hydrogen impurity in ZnO and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  for  $x = 0.05, 0.10, 0.15,$  and  $0.20$

	$\Delta_E H_F$ (eV)	$\Delta_E H_F$ (kJ/mol)	$T_{\text{dec}}$ (K)
ZnO:H <sub>i</sub>	-0.734	-70.895	545.34
Zn <sub>0.95</sub> Al <sub>0.05</sub> O:H <sub>i</sub>	-0.777	-75.011	577.01
Zn <sub>0.90</sub> Al <sub>0.10</sub> O:H <sub>i</sub>	-0.805	-77.670	597.74
Zn <sub>0.85</sub> Al <sub>0.15</sub> O:H <sub>i</sub>	-0.829	-79.903	614.60
Zn <sub>0.80</sub> Al <sub>0.20</sub> O:H <sub>i</sub>	-0.844	-81.433	626.41

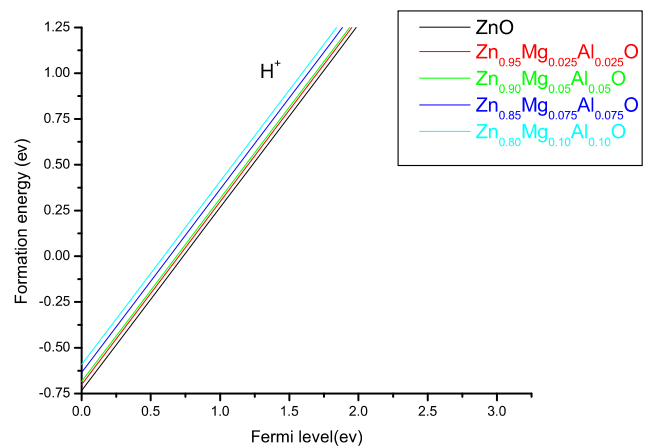
**Table 3** The formation energy and temperature decomposition  $T_{\text{dec}}$  (K) of the interstitial hydrogen impurity in ZnO and  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}$  for  $x = 0.025, 0.05, 0.10,$  and  $y = 0.025, 0.05, 0.10$

	$\Delta_E H_F$ (eV)	$\Delta_E H_F$ (kJ/mol)	$T_{\text{dec}}$ (K)
ZnO:H	-0.734	-70.895	545.34
Zn <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.025</sub> Al <sub>0.025</sub> O:H <sub>i</sub>	-0.702	-67.771	521.32
Zn <sub>0.90</sub> Mg <sub>0.05</sub> Al <sub>0.05</sub> O:H <sub>i</sub>	-0.685	-66.185	509.12
Zn <sub>0.85</sub> Mg <sub>0.075</sub> Al <sub>0.075</sub> O:H <sub>i</sub>	-0.635	-61.318	471.67
Zn <sub>0.80</sub> Mg <sub>0.1</sub> Al <sub>0.1</sub> O:H <sub>i</sub>	-0.592	-57.436	439.77



**Fig. 5** The formation energy of the interstitial hydrogen impurity in ZnO,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  for  $x = 0.05, 0.10, 0.15$  and  $0.20$  is described as a function of electronic chemical potential, i.e., Fermi level ( $E_F$ )

$\text{Zn}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}:\text{H}_i$  compared to  $\text{ZnO}:\text{H}_i$  and  $16.46$  kJ/mol for  $\text{Zn}_{0.80}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}:\text{H}_i$  compared to  $\text{Zn}_{0.90}\text{Mg}_{0.1}\text{O}:\text{H}_i$ . As discussed above in  $\text{ZnO}:\text{H}_i$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{H}_i$ , interstitial hydrogen bonds to an oxygen atom and also gives rise to a shallow-donor level that has been extensively reported in the recent literature [11, 13, 23], that is, as a source of conductivity. The main reason for the different behavior of



**Fig. 6** The formation energy of the interstitial hydrogen impurity in  $\text{Zn}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{O}$ , for  $x = 0.025, 0.05, 0.10,$  as a function of electronic chemical potential, i.e., Fermi level ( $E_F$ )

H in ZnO compared with other semiconductors is the large strength of the O–H bond, which drives the formation energy of  $\text{H}^+$  for ZnO materials, without and with Mg doping and co-doping by Al. Figures 5 and 6 show that the formation energy of  $\text{H}^+$  becomes in ZnO,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ , and  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}$  for  $x = 0.05; 0.10, 0.15,$  and  $0.20$  even lower for Fermi-level positions, i.e., in  $p$ -type material. For

$H^+$  stability and formation enthalpy of the interstitial hydrogen impurity in ZnO, we obtained a similar results of Van de Walle et al. based first-principle density function calculation [11, 12].

#### 4 Conclusion

In this work, the electronic structure of  $Zn_{1-x-y}Mg_xAl_yO$  without and with hydrogen interstitial has been studied by the first-principles calculations. The equilibrium structures of these compounds are obtained from KKR-CPA total energy minimization. The formation enthalpy and decomposition temperature were calculated theoretically; this quantity is very important to choose the hydrides for hydrogen storage application. We show that the stability of  $ZnO:H_i$  and  $(Zn,Al):H_i$  was reduced by the alloying of the Mg element.

#### References

1. Cao, H., Xu, J.Y., Zhang, D.Z., Chang, S.H., Ho, S.T., Seeling, E.W., Liu, X., Chang, R.P.H.: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5584 (2000)
2. Kang, I.-H., Kim, J.-H., Song, H.-J., Song, J.-I.: *J. Korean Phys. Soc.* **42**, 281 (2003)
3. Oh, C., Lee, S.G., Park, C.-H., Yu, I., Hong, K.S.: *J. Korean Phys. Soc.* **43**, 958 (2003)
4. Song, Y., Guo, Z.X., Yang, R.: *Phys. Rev. B* **69**, 094205 (2004)
5. Yamaguchi, M., Akiba, E.: In: Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J. (eds.) *Materials Science and Technology*, vol. 3B, p. 333. VCH, New York (1994)
6. Bogdanovic, B., Bohmhammel, K., Christ, B., Reiser, A., Schlichte, K., Vehlen, R., Wolf, U.: *J. Alloys Compd.* **282**, 84–92 (1999)
7. Sandrock, G., Reilly, J.J., Graetz, J., Zhou, M.N., Johnson, J., We-grzyn, J.: *Appl. Phys. A* **80**, 687–690 (2005)
8. Graetz, J., Reilly, J.J., Kulleck, J.G., Bowman, R.C. Jr.: *J. Alloys Compd.* **446–447**, 271–275 (2007)
9. Brower, F.M., Matzek, N.E., Reigler, P.F., Rinn, H.W., Roberts, C.B., Schmidt, D.L., Snover, J.A., Terada, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2450–2453 (1976)
10. Orimo, S., Nakamori, Y., Kato, T., Brown, C., Jensen, C.M.: *Appl. Phys. A* **83**, 5–8 (2006)
11. Van de Walle, C.G.: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012 (2000)
12. Janotti, A., Van de Walle, C.G.: *Nat. Mater.* **6**, 44 (2007)
13. Pan, H., et al.: *Nanotechnology* **17**, 2963–2967 (2006)
14. Shang, X., Bououdina, M., Guo, Z.X.: *J. Alloys Compd.* **349**, 217 (2003)
15. Pan, H., et al.: *Nanotechnology* **17**, 2963–2967 (2006)
16. Charbonnier, J., de Rango, P., Fruchart, D., Miraglia, S., Pontonnier, L., Rivoirard, S., Skryabina, N., Vulliet, P.: *J. Alloys Compd.* **383**, 205 (2004)
17. Song, M.Y., Bobet, J.-L., Darriet, B.: *J. Alloys Compd.* **340**, 256 (2002)
18. Akai, H.: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3002 (1998)
19. Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M.: *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980)
20. Fukumura, T., Jin, Z., Ohtomo, A., Koinuma, H., Kawasaki, M.: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3366 (1999)
21. Son, Y., Son, Z.X., Yang, R.: *Phys. Rev. B* **69**, 094205 (2004)
22. Züttel, A.: *Naturwissenschaften* **91**(4), 157–172 (2004). ISSN 0028-1042
23. Jokela, S.J., McCluskey, M.D.: *Physica B* **401–402**, 395–398 (2007)

## Hydrogen storage of $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2$ ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}$ ) studied using first-principles calculations

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

2012 Chinese Phys. B 21 097501

(<http://iopscience.iop.org/1674-1056/21/9/097501>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 134.99.128.41

This content was downloaded on 14/11/2013 at 17:53

Please note that [terms and conditions apply](#).

# Hydrogen storage of $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2$ ( $M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}$ ) studied using first-principles calculations

M. Bhihi<sup>a)</sup>, M. Lakhali<sup>a)</sup>, H. Labrim<sup>b)</sup>, A. Benyoussef<sup>(a)(c)(d)</sup>,  
A. El Kenz<sup>a)†</sup>, O. Mounkachi<sup>c)</sup>, and E. K. Hlil<sup>e)</sup>

<sup>a)</sup>Laboratoire de Magnétisme et de Physique des Hautes Energies, associé au CNRST (URAC 12), Département de Physique, B.P. 1014, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Morocco

<sup>b)</sup>National Centre for Energy, Sciences and Nuclear Techniques CNESTEN, Morocco

<sup>c)</sup>Institute of Nanomaterials and Nanotechnologies, MACsIR, Rabat, Morocco

<sup>d)</sup>Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

<sup>e)</sup>Institut Néel, CNRS-UJF, 38042 Grenoble Cedex 9, France

(Received 16 January 2012; revised manuscript received 13 April 2012)

In this work, the hydrogen storage properties of the Mg-based hydrides, i.e.,  $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2$  ( $M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}$ ,  $0 \leq x \leq 0.1$ ), are studied using the Korringa–Kohn–Rostoker (KKR) calculation with the coherent potential approximation (CPA). In particular, the nature and concentrations of the alloying elements and their effects are studied. Moreover, the material's stability and hydrogen storage thermodynamic properties are discussed. In particular, we find that the stability and the temperature of desorption decrease without significantly affecting the storage capacities.

**Keywords:** first-principles calculation, formation energy, electronic structure, hydrogen storage

**PACS:** 75.50.Pp

**DOI:** 10.1088/1674-1056/21/9/097501

## 1. Introduction

Up to now, magnesium is one of the most attractive materials for hydrogen storage applications, due to its high gravimetric and volumetric capacities (7.65 wt.% and 110 gH<sub>2</sub>/l, respectively) in the form of stoichiometric binary MgH<sub>2</sub>.<sup>[1]</sup> However, its slow hydrogen absorption and desorption kinetics, as well as the high dissociation temperature of 573–673 K, essentially limit its application for hydrogen storage.<sup>[2]</sup> Numerous attempts have been made to improve the magnesium hydrogen absorbing-desorbing characteristics. Experimentally, it has been reported that mixing magnesium or magnesium hydride with small amounts of transition metals (TM) or their oxides drastically accelerates hydrogen kinetics, and a slight decrease of the desorption temperature was observed.<sup>[3–9]</sup>

Electronic structural studies of Mg-based alloy hydrides are performed to predict further modifications that could destabilize the corresponding hydrides by lowering the desorption temperature and enhance the hydrogen kinetics characteristics. Several theoretical studies have been carried out to clar-

ify the mechanisms of the alloying effects on the thermodynamic properties of the magnesium-based hydrides.<sup>[10–16]</sup> On the other hand, the observed catalytic mechanism is still not adequately explained.

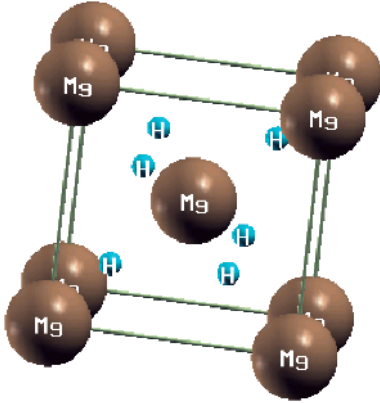
The aim of this work is to study the electronic structures of Mg-based hydrides  $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2$  ( $M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}$ ) with  $0 \leq x \leq 1$  by using the Machikaniyama2000 KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) code package from Akai of Osaka University.<sup>[17,18]</sup> The code package is based on the coherent potential approximation (CPA), and provides an intuitive yet accurate approach when combined with the generalized gradient approximation (GGA) methods; it gives very good results for alloying systems. The obtained results are used to discuss the hydrogen storage thermodynamic properties. In particular, we find that the stability and the temperature of desorption decreases without significantly affecting the storage capacities.

## 2. Computational methods

To solve the density functional theory (DFT) one-particle equations, we use the multiple-scattering

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: elkenz@fsr.ac.ma

theory, i.e. the KKR Green's function (KKR-GF) method and the KKR-CPA for low impurity concentrations. The coherent potential approximation is employed to describe the random disordered distribution of impurities. The relativistic effects are taken into account by using the scalar relativistic approximation. The crystal potential is approximated by a muffin-tin potential, and the wave functions in the respective muffin-tin spheres are expanded in real harmonics up to  $l = 3$ , where  $l$  is the angular momentum quantum number defined at each site. In our calculations, 1000  $k$ -points in the irreducible part of the first Brillouin zone are used. For the present KKR-CPA calculations, the package MACHIKANEYAMA2000 coded by Akai<sup>[18]</sup> is used. In this study, the KKR method within the GGA and the GGA91 for parameterization of the exchange energy<sup>[19]</sup> is applied. Table 2 shows that the calculated values are in good agreement with those obtained by the Wien2K code.<sup>[14,20–22]</sup>



**Fig. 1.** (colour online) Crystal structure of  $\text{MgH}_2$  in the primitive cell.

The hydride  $\text{MgH}_2$  crystallized in the rutile-type structure ( $P4_2/mnm$ , space group  $N^\circ 136$ ) at ambient conditions.<sup>[23]</sup> The Wyckoff positions of Mg and H are 2a (0, 0, 0) and 4f (0.304, 0.304, 0), respectively (Fig. 1). The lattice constants used as the input for our calculation are the experimental values,  $a = 4.501 \text{ \AA}$  and  $c = 3.01 \text{ \AA}$ .<sup>[23]</sup> The lattice constants of Mg, Ti, V, and Fe (Table 1) are taken as reference.<sup>[24]</sup>

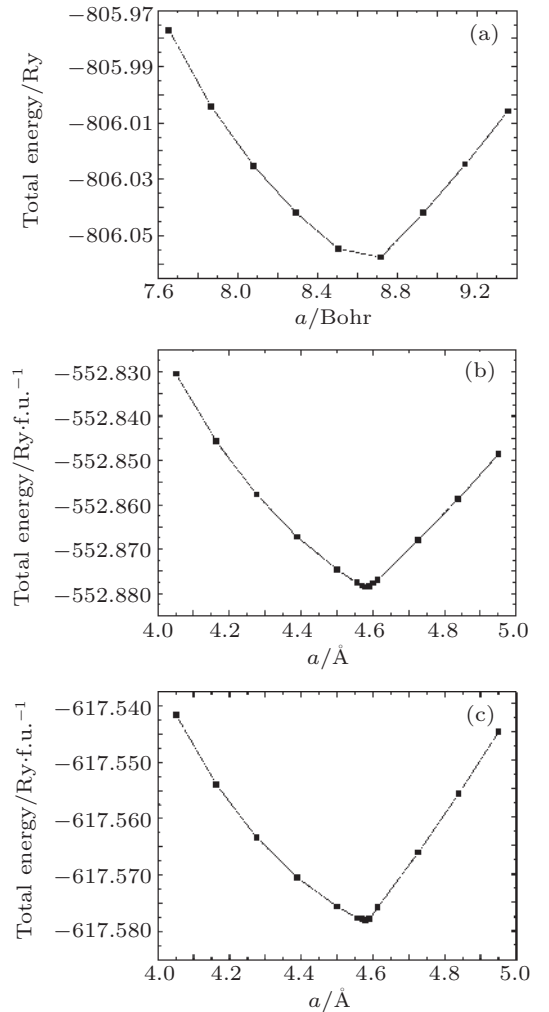
**Table 1.** Lattice parameters of simple elements.

Element	Space group	Crystalline structure	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
Mg	$194-P6_3/mmc$	Hcp	3.21	5.21
Ti	$194-P3/mmc$	Hcp	2.95	4.68
V	$227-Im3m$	Bcc	3.03	3.03
Fe	$227-Im3m$	Bcc	2.87	2.87

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural relaxation

We first study the effect of doping on the structure relaxation. The total energy of the system computed by the DFT method depends on the nucleon positions, hence we can minimize the energy function with respect to the positions. The total energy of  $\text{MgH}_2$ , as a function of lattice parameter,  $a$  before and after doping with a certain element (Ti, V, and Fe), has been calculated using the Hellmann–Feynman method<sup>[25]</sup> in the KKR-CPA method with the GGA91 parameterization.<sup>[19]</sup> Our results are given in Fig. 2. The equilibrium positions corresponding to the minimal energies for both cases ( $\text{MgH}_2$  and  $\text{MgH}_2:\text{TM}$ ) are determined by  $a_{\text{eq}} = 4.585 \text{ \AA}$  and the ratio  $c/a = 0.6572$ . These values are comparable to those obtained experimentally ( $a = 4.501 \text{ \AA}$  and  $c/a = 0.6687$ )<sup>[22]</sup>



**Fig. 2.** Total energies of (a)  $\text{MgH}_2$ , (b)  $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{H}_2$ , and (c)  $\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{H}_2$  each as a function of parameter  $a$  of the primitive cell.

and ( $a = 4.515 \text{ \AA}$  and  $c/a = 0.6686$ ).<sup>[26]</sup> This means that the volumetric capacity is the same for  $\text{MgH}_2$  and  $\text{MgH}_2\cdot\text{TM}$ . This good agreement allows for a validation of our modeling approximations based on the KKR-CPA method with the GGA91 parameterization.

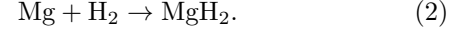
### 3.2. Hydrides stability: heat of formation

We now evaluate the heat of the formation ( $\Delta H$ ) of hydride  $\text{MgH}_2$  before and after doping with certain transition metals to study the stability of these hydrides. The heat of the formation  $\Delta H$  is the most important thermodynamic parameter used to identify and classify hydrogen storage materials. This is due to the fact that it can be used to determine the heat of the hydrogenation reaction ( $\Delta H < 0$  hydride is stable and vice versa) and deduce the temperature of the desorption of hydrogen from the system. The  $\Delta H$  of hydride can be defined as the difference between the sums of total energies of products and reactants<sup>[10]</sup>

$$\Delta H_{\text{HF}} = \sum E_{\text{tot}}(\text{products}) - \sum E_{\text{tot}}(\text{reactants}). \quad (1)$$

The reaction related to the formation of hydride

$\text{MgH}_2$  reads



To calculate the heat of the formation of reaction (2), we subtract the total energies of the pure element Mg and the hydrogen molecule from that of hydride  $\text{MgH}_2$

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2) - E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{H}_2). \quad (3)$$

The value of the total energy of the  $\text{H}_2$  molecule,  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2) = -2.320 \text{ Ry}$ , has been taken from Refs. [6] and [27], and that of Mg is calculated and is equal to  $-400.6670692 \text{ Ry}$ , which is comparable to that obtained in Ref. [28].

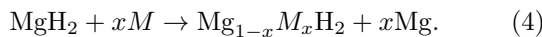
The calculated enthalpy of the formation, based on the KKR-CPA method for the magnesium hydride with the optimized and the experimental structure parameters, are  $-85.709 \text{ kJ/mol}\cdot\text{H}_2$  and  $-79.577 \text{ kJ/mol}\cdot\text{H}_2$ , respectively (see Table 2). These values are comparable to those obtained experimentally,  $-74.3 \pm 0.5 \text{ kJ/mol}\cdot\text{H}_2$ ,<sup>[29]</sup>  $-81.2 \text{ kJ/mol}\cdot\text{H}_2$ ,<sup>[30]</sup> and  $-76.15 \pm 9.2 \text{ kJ/mol}\cdot\text{H}_2$ .<sup>[22]</sup> This good agreement allows for a validation our modeling approximations based on the KKR-CPA method with the GGA91 parameterization.

**Table 2.** Total energies and heats of the formation obtained with experimental and optimized parameters of  $\text{MgH}_2$ .

Element	Total energy/Ry·f.u. <sup>-1</sup>		Formation heat/kJ·mol <sup>-1</sup> ·H <sub>2</sub>	
	Our cal.	Literature	Our cal.	Literature
Mg	-400.6670692	-400.6675 <sup>[33]</sup>	-	-
H <sub>2</sub>	-	-2.320 <sup>[5,26]</sup>	-	-
MgH <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	-403.0477706	-	-79.577	-
MgH <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	-403.0524479	-403.042937 <sup>[13]</sup>	-85.709	-74.3 ± 0.5 <sup>[27]</sup>

a) with experimental parameters, b) with optimised parameters

In order to destabilize the  $\text{MgH}_2$  systems, transition elements have been introduced, which are known for their role in the destabilization of magnesium hydride<sup>[6,28]</sup> following the reaction



Based on this reaction, we can calculate the enthalpies of the formation of doped Mg-based hydrides according to the following formula:

$$\Delta E_{\text{HF}} = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{1-x}M_x\text{H}_2) + x(E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(M)) - E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2), \quad (5)$$

where the total energies per atom for the pure el-

ements are calculated and listed in Table 3. The total energies as well as the resulting heats of the formation of the studied hydrides are listed in Table 4. It is shown that the addition of the transition metal to  $\text{MgH}_2$  generally reduces the stability of  $\text{MgH}_2$ , which can lead to an improvement of the dehydrogenation kinetics. This agrees well with the trend observed experimentally<sup>[6]</sup> and theoretically.<sup>[6,28]</sup> This destabilization effect on  $\text{MgH}_2$  obtained in this work increase in the order of Fe, Ti, and V according to the values of the heat of the formation of the mixtures. It follows from Eq. (5) that we can control the value of the heat of the formation in  $\text{Mg}_{1-x}M_x\text{H}_2$



( $M=V, \text{Ti}$ , and  $\text{Fe}$ ,  $0 < x < 1$ ) by varying the concentrations of the doped elements. In fact, it is shown in Fig. 3 that when we increase the concentration, the heat of the formation decreases linearly with a specific slope for each dopant. Consequently, for each doped element, the stability increases until it reaches the one associated with  $\text{MgH}_2$  according to its specific concentration  $C_S$  in the following or-

der:  $C_S(\text{MgH}_2:\text{Fe}) < C_S(\text{MgH}_2:\text{V}) < C_S(\text{MgH}_2:\text{Ti})$ , see Table 5.

**Table 3.** Total energy per atom for pure elements.

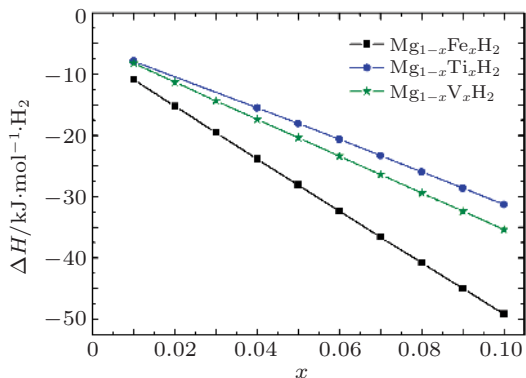
Element	Total energy/Ry·f.u. <sup>-1</sup>
Mg	-400.6670692
Ti	-1707.629854
V	-1898.637153
Fe	-2545.544327

**Table 4.** Total energy and heat of formation of  $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2$  ( $M=\text{Ti}, \text{V}$ , and  $\text{Fe}$ ) with  $x = 0.01, 0.05$ , and  $0.1$ .

System	Total energy/Ry	Heat of formation/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{H}_2$
$\text{MgH}_2$	-806.104896	-85.709
$\text{Mg}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{H}_2$	-936.82869	-18.05273336
$\text{Mg}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{H}_2$	-955.932961	-20.37647298
$\text{Mg}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{H}_2$	-1020.63547	-28.11172472

**Table 5.** Concentration limits ( $C_S$ ) and gravimetric hydrogen capacities of  $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2$  ( $M=\text{Ti}, \text{V}$ , and  $\text{Fe}$ ).

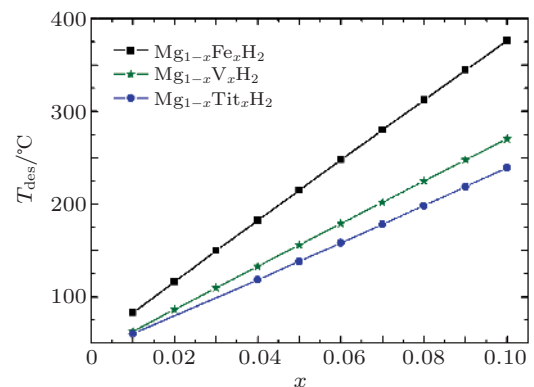
	$C_S$	31.01%	26.7%	18.57%
Gravimetric	$\text{Mg}_{1-C_S}\text{M}_{C_S}\text{H}_2$	5.994	5.208	6.264
hydrogen capacities	$\text{Mg}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{H}_2$	7.330	7.289	7.225
wt. %	$\text{MgH}_2$		7.658	

**Fig. 3.** (colour online) Heat of formation as a function of concentration for  $\text{MgH}_2$  doped with  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ , and  $\text{Fe}$ .

### 3.3. Desorption temperature

The thermodynamic properties of the hydrides are described with the standard Gibbs energy  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , where  $\Delta H$  and  $\Delta S$  are the enthalpy and entropy changes of the dehydrogenation reaction, respectively. For a complex hydride, when the material is heated, the entropy factor slowly overcomes the enthalpy contribution. At the decomposition temperature and under a constant pressure, the standard Gibbs energy is zero. So the temperature of the dehydrogenation can be estimated by  $\Delta H = T\Delta S$ . During heating, the entropy change of the solid is very small

compared to that of the gas, so the entropy change during the decomposition reaction is primarily due to the  $\text{H}_2$  evolution. At the standard pressure and temperature, for most simple metal hydrides, the entropy is taken to be  $\Delta S \approx \Delta S(\text{H}_2) = 130.7 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ , corresponding to the entropy change due to a mole of gas transforming into the solid.<sup>[32]</sup> For most of the dehydrogenation reactions, it is estimated that  $\Delta S$  is in the range of  $95 \text{ J/mol}\cdot\text{K} < \Delta S < 140 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ .<sup>[33]</sup> Therefore  $\Delta H$  is, to some extent, a reliable predictor of the dehydrogenation temperatures for various metal hydrides.<sup>[34]</sup>

**Fig. 4.** (colour online) Desorption temperature as a function of concentration for  $\text{MgH}_2$  doped with  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ , and  $\text{Fe}$ .

The calculation results of this study show that for the pure  $\text{MgH}_2$ , the decomposition temperature is equal to 655.76 K, which is close to values 573–673 K in other works.<sup>[2,6]</sup> On the other hand, alloying  $\text{MgH}_2$  with small amounts of transition metals can have a big effect on destabilizing the parent compound  $\text{MgH}_2$  by lowering the decomposition temperature (see Fig. 4) without reducing significantly its high hydrogen capacity (listed in Table 5).

We can show that with the increasing concentration, the temperature also increases until it reaches that of  $\text{MgH}_2$ , the specific concentrations are  $C_{\text{SS}} = 31.01\%$ , 26.7%, and 18.57% for  $\text{MgH}_2:\text{Ti}$ ,  $\text{MgH}_2:\text{V}$ , and  $\text{MgH}_2:\text{Fe}$ , respectively. Therefore, iron is the best doping element, because it reduces the desorption temperature at a concentration smaller than that in the other doping elements without excessively reducing the storage capacity, see Table 5.

### 3.4. Electronic structure

The density of state has been used to understand and explain the effect of the nature and the concentration of the transition metal on both the stability and the kinetics of the hydrogen absorption-desorption in  $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2$ . For this purpose, the total (DOS) and the partial (PDOS) densities of the electronic states of  $\text{MgH}_2$  with and without transition metals ( $M=\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ , and  $\text{Fe}$ ) have been calculated.

Figure 5 shows the total density of states of  $\text{MgH}_2$  as well as the partial DOS related to Mg-s, Mg-p, and H-s. We find that there are two parts in the valence band (VB). In the first part, the band in the energy range from  $-0.062$  eV to  $-0.31$  eV is called the high VB and is composed mainly of strongly hybridized H-s and Mg-3p states. The second part is the band with energy ranging from  $-0.31$  eV to  $-0.57$  eV, which is called the lower VB and originated mainly from Mg-s and H-s states. While the contributions to the lowest conduction band (CB) are from Mg-p, Mg-s and a few H-s states. We can see that the interactions of p (Mg) and s (H) lead the top of the VB to move to a higher energy and make the bottom of the VB move to a lower energy, which increase the width of the VB and consequently decrease the band gap, providing a perfect argument for the discrepancy between our calculation result of 2.745 eV and the experimental results of 5.16 eV in Ref. [35] and 5.6 eV in Ref. [36]. This is related to the result obtained using the GGA approximation, which overestimates the interaction energies between states of Mg and H. So it leads to a large

band width and a smaller band gap; it is well known that the first-principles calculation based on the density functional theory suffers from the errors in the calculated band gap.

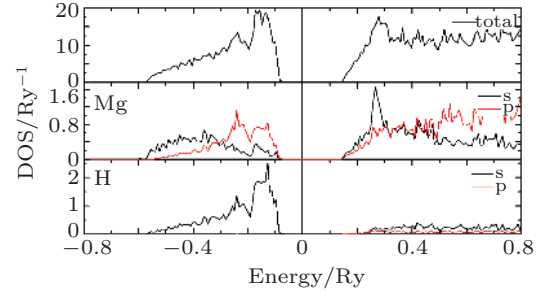


Fig. 5. (colour online) Total and partial DOS of  $\text{MgH}_2$  system.

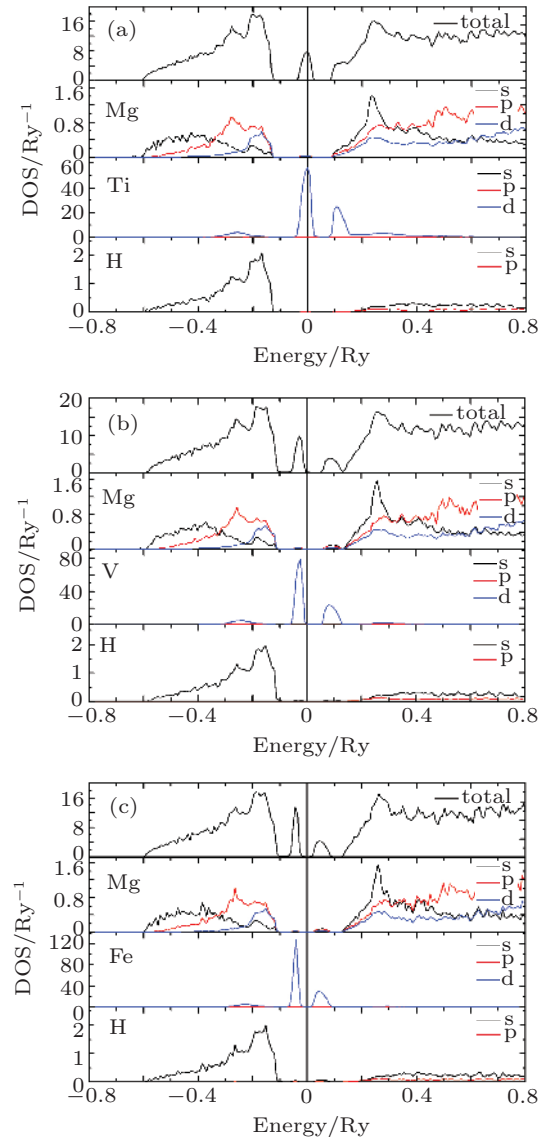
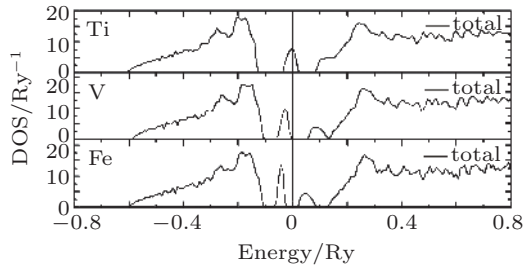


Fig. 6. (colour online) Total and partial DOS of (a)  $\text{Mg}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{H}_2$ , (b)  $\text{Mg}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{H}_2$  and (c)  $\text{Mg}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{H}_2$ .

For  $\text{MgH}_2$  doped with transition metals ( $M=\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ , and  $\text{Fe}$ ) with concentrations varying from 1% to

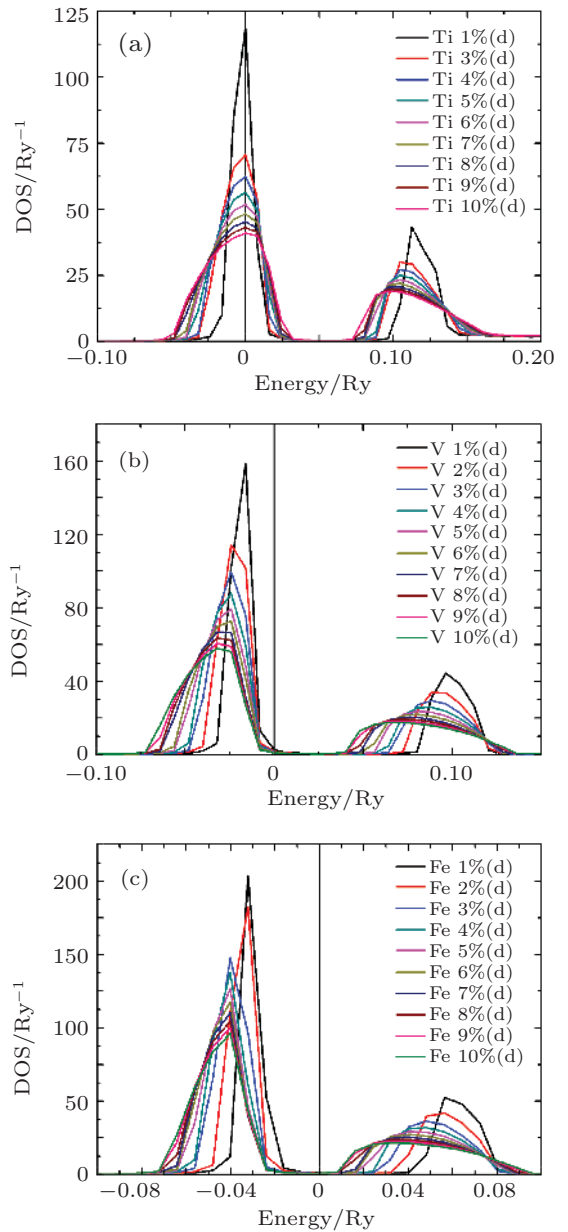
10%, we find the same behaviour. For this reason, we plot in Figs. 6 and 7 only the total and the partial DOSs of  $MgH_2$  doped with 5% of  $M$ . These figures show that the five orbits of the d state are divided into two energy levels, called  $t_{2g}$  and  $e_{2g}$ . The  $t_{2g}$  energy level is below that of  $e_{2g}$ . The appearance of these levels is in accord with the crystal field theory, in the case of transition metals inserted in the octahedral symmetry,<sup>[37]</sup> which is the case in our compound. The  $t_{2g}$  and  $e_{2g}$  states are localized in the band gap. This indicates that there is a weak hybridization between  $M$ -d and  $H$ -s unlike in the case of pure  $MgH_2$ , where there is a strong hybridization between  $H$  and  $Mg$ . Moreover, there is no hybridization between  $M$  and  $Mg$ , which is consistent with the consideration that no binary  $MgM$  exists after releasing the hydrogen.<sup>[30]</sup>



**Fig. 7.** Total DOS of  $Mg_{0.95}M_{0.05}H_2$  ( $M=Ti, V, \text{ and } Fe$ ).

Figure 8 shows that the positions of the two levels ( $t_{2g}$  and  $e_{2g}$ ) of the impurity shift to the valence band, and consequently the offset between the energy level  $t_{2g}$  and the VB decreases in the order of  $Ti, V,$  and  $Fe$ . This observation accords with the results of our calculations of heat formation, which increases in the same order. This shows that for all concentrations, the mixture  $MgH_2:Fe$  is most stable ( $MgH_2:Fe > MgH_2:V > MgH_2:Ti$ ) (see Fig. 4).

In order to explain the increases of both the stability and the hydrogen desorption temperature with the increasing concentration of the transition metal in hydrides based on  $Mg$  ( $Mg_{1-x}M_xH_2$ ,  $M=Ti, V,$  and  $Fe$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ), we plot the d states of these transition metals with different concentrations on the same figures (Figs. 8(a)–8(c)). For all systems, we observe that the more the concentration increases, the more the d state of the transition metal shifts to the valance band, which indicates that stability increases with the increasing concentration. This is in accord with our calculation of heats of the formation for different concentrations.



**Fig. 8.** (colour online) Partial DOSs of d states for the transition metals (a)  $Ti$ , (b)  $V$ , and (c)  $Fe$  in  $Mg_{1-x}M_xH_2$  with  $0 < x \leq 0.1$ .

## 4. Conclusion

In order to improve the hydrogen storage properties of the  $Mg$ -based hydrides, such as  $Mg_{1-x}M_xH_2$ , ( $M=Ti, V,$  and  $Fe$ ), we have performed the first-principles of the theoretical studies based on the KKR-CPA method. The calculation results of heats of the formation for  $MgH_2$  and  $MgH_2:TM$  as well as their electronic structures, confirms that alloying  $TM$  ( $Ti, V$  and  $Fe$ ) can lower the stability of  $MgH_2$ . It is favourable for the improvement of the dehydrogenating properties of  $MgH_2$ . As a consequence, it can be concluded that alloying  $MgH_2$  with small amounts of

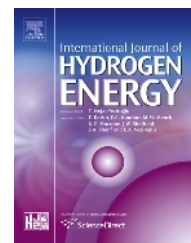
transition metals can drastically lower the decomposition temperature without reducing its high hydrogen capacity a great deal (between 7.225 wt.% and 7.369 wt.% at concentration  $x = 5\%$ ).

## References

- [1] Cabo M, Garroni S, Pellicer E, Milanese C, Girella A, Marini A, Rossinyol E, Surinach S and Dolors Baro M 2011 *International Journal of Hydrogen Energy* **36** 5400
- [2] Kurko S, Matovic L, Novakovic N, Matovic B, Jovanovic Z, Paskas Mamula B and Novakovic J 2011 *International Journal of Hydrogen Energy* **36** 1184
- [3] Liang G, Huot J, Boily S, Van Neste A and Schulz R 1999 *J. Alloys Comp.* **292** 247
- [4] Rivoirard S, de Rango P, Fruchart D, Charbonnier J and Vempaie D 2003 *J. Alloys Comp.* **622** 356
- [5] Charbonnier J, De Rango P, Fruchart D, Miraglia S, Pontonnier L, Rivoirard S, Skryabina N and Vulliet P 2004 *J. Alloys Comp.* **383** 205
- [6] Shang X, Bououdina M, Song Y and Guo Z X 2004 *International Journal of Hydrogen Energy* **29** 73
- [7] Song M Y, Bobet J L and Darriet B 2002 *J. Alloys Comp.* **340** 256
- [8] Spassov T, Rangelova V, Solsona P, BaróM D, Zander D and Köster U 2005 *J. Alloys Comp.* **398** 139
- [9] Shao H, Asano K, Enoki H and Akiba E 2009 *J. Alloys Comp.* **477** 301
- [10] Xiao X B, Zhang W B, Yu W Y, Wang N and Tang B Y 2009 *Physica B* **404** 2234
- [11] Gremaud R, Broedersz C P, Borsa D M, Schreuders H, Rector J H, B Dam B and Griessen R 2007 *Adv. Mater.* **19** 2813
- [12] Araújo C M and Ahuja R 2005 *J. Alloys Comp.* **404** 220
- [13] Hou Z F 2006 *Journal of Power Sources* **159** 111
- [14] Bouhadda Y, Rabehi A and Bezzari-Tahar-Chaouche S 2007 *Revue des Energies Renouvelables* **10** 545
- [15] Alapati S V, Johnson J K and Sholl D S 2007 *J. Alloys Comp.* **446** 23
- [16] Velikokhatnyi O I and Kumta P N 2007 *Materials Science and Engineering B* **140** 114
- [17] Akai H 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 8045
- [18] Akai H 2002 *MACHIKANEYAMA*2002v08
- [19] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J and Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [20] Friedlmeier G M and Bolcich J C 1988 *International Journal of Hydrogen Energy* **13** 467
- [21] Klose W and Stuke V 1995 *International Journal of Hydrogen Energy* **20** 309
- [22] Vajeeston P, Ravindran P, Kjekshus A and Fjellvåg H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 175506
- [23] Bortz M, Bertheville B, Bottger G and Yvon K 1999 *J. Alloys Comp.* **287** L4
- [24] Kittel C 1986 *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley)
- [25] Fenman R P 1939 *Phys. Rev.* **56** 340
- [26] Moriwaki T, Akahama Y and Kawamura H 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 074603
- [27] Nakamura H, Nguyen-Manh D and Pettifor D G 1998 *J. Alloys Comp.* **281** 81
- [28] Novaković N, Novaković J G, Matović L, Manasijević M, Radisavljević I, Mamula B P and Ivanović N 2010 *International Journal of Hydrogen Energy* **35** 598
- [29] Friedlmeier G M and Bolcich J C 1988 *International Journal of Hydrogen Energy* **13** 467
- [30] Klose W and Stuke V 1995 *International Journal of Hydrogen Energy* **20** 309
- [31] Gremaud R, Broedersz C P, Borsa D M, Schreuders I H, Rector I J H and Dam B 2007 *Adv. Mater.* **19** 2813
- [32] Zeng Q, Su K, Zhang L, Xu Y, Cheng L and Yan X 2006 *J. Phys. Chem.* **35** 1385
- [33] Alapati S V, Johnson J K and Sholl D S 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 8769
- [34] Vajeeston P, Ravindran P, Hauback B C, Fjellvåg H, Kjekshus A, Furuseth S and Hanfland M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 224102
- [35] Yu R and Lam P K 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8730
- [36] Westerwaal R, Broedersz C, Gremaud R, Slaman M, Borgschulte A, Lohstroh W, Tschersich K, Fleischhauer H, Dam B and Griessen R 2008 *Thin Solid Films* **516** 4351
- [37] Cotton F A 1963 *Chemical Applications of Group Theory* (New York: Interscience)

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ije](http://www.elsevier.com/locate/ije)

# Kinetic Monte Carlo and density functional study of hydrogen diffusion in magnesium hydride MgH<sub>2</sub>

M. Lakhal<sup>a</sup>, M. Bhihi<sup>a</sup>, H. Labrim<sup>b</sup>, A. Benyoussef<sup>a,c,d</sup>, S. Naji<sup>a,e</sup>,  
 A. Belhaj<sup>f</sup>, B. Khalil<sup>a</sup>, M. Abdellaoui<sup>a</sup>, O. Mounkachi<sup>c</sup>, M. Loulidi<sup>a,\*</sup>,  
 A. El kenz<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Magnétisme et de Physique des Hautes Energies, associé au CNRST (URAC 12), Département de physique, B.P. 1014, Faculté des sciences, Université Mohammed V-Agdal, Rabat 10000, Morocco

<sup>b</sup>National Centre for Energy, Sciences and Nuclear Techniques CNESTEN, Morocco

<sup>c</sup>Institute of Nanomaterials and Nanotechnologies, MACsIR, Rabat, Morocco

<sup>d</sup>Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

<sup>e</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Ibb University, Ibb, Yemen

<sup>f</sup>Département de physique, Faculté Polydisciplinaire, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal, Morocco

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 25 January 2013

Received in revised form

12 April 2013

Accepted 30 April 2013

Available online 28 May 2013

### Keywords:

Kinetic Monte Carlo

First-principle calculations

Hydrogen storage

Diffusion mechanisms

Activation energies

Time of ad/desorption

## ABSTRACT

In this work, we propose a model to investigate the hydrogen storage ab/desorption kinetic properties for the pure MgH<sub>2</sub> using Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations. To do such computations, the activation energies for different elementary processes have been estimated. Moreover, the different thermodynamical quantities of interest are determined by performing the ab-initio calculations. Then, we discuss the hydrogen diffusion in magnesium hydride (such as adsorption, diffusion and desorption). More precisely, we study the effect of each elementary mechanism on the diffusion that we characterize through the density distribution of hydrogen atoms including filling ratios, diffusion time, temperature and pressure. Among others, we show that all elementary mechanisms are needed to reproduce a behavior of ab/desorption which correlates well with the experimental results reported in literature. In particular, at high temperature and pressure, the results of simulations indicate that the studied material involves slow kinetics.

Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Recently, hydrogen has been considered as one of the most promising energy carriers alternatively to the fossil fuels including coal, oil and natural gas. It faces a significant problem concerning its storage. Indeed, hydrogen storage method should involve high volumetric, gravimetric capacity, a fast sorption rate at relatively low temperatures, and a recycling

high tolerance. Alternative methods have been proposed including high pressure gas cylinders, liquid hydrogen, physisorption of hydrogen on materials with a high specific surface area, and hydrogen storage through hydrides (e.g. Boron and Magnesium hydrides). The latter is very promising due to its high hydrogen storage capacities [1–4].

More recently, it has been shown that the magnesium hydride is one of the most attractive materials for hydrogen

\* Corresponding author. Tel.: +212 (0)661299306.

E-mail addresses: [loulidim60@gmail.com](mailto:loulidim60@gmail.com), [loulidi@fsr.ac.ma](mailto:loulidi@fsr.ac.ma) (M. Loulidi).



storage applications due to its high gravimetric and volumetric capacities (7.65 wt.% and 110 gH<sub>2</sub>/l, respectively) [5]. However, this material shows a slow kinetics, as well as high dissociation temperature 573–673 K, which reduces solid hydrogen storage in normal conditions of pressure and temperature [4,6].

Various attempts have been made in order to improve magnesium hydrogen absorption/desorption properties. Experimentally, it has been shown using mechanical grinding with a small amount of transition metals (TM) or their oxides that the hydrogen kinetic is accelerated and the decomposition temperature of the hydride is reduced [4,5,7,8]. On the other hand, various theoretical calculations have been performed to understand the relevant mechanism dealing with the alloying effects on magnesium hydride thermodynamic properties [9–11]. Based on density functional theory (DFT), we have shown, in a previous work, that alloying MgH<sub>2</sub> with small amounts of transition metals mixture TM (Ti, V and Fe) can drastically decrease the decomposition temperature without reducing significantly its high hydrogen capacity [12]. This has been obtained from the location of the two levels “t<sub>2g</sub> and e<sub>2g</sub>” of the impurity (d state) in the band gap. In that work, we have dealt only with the stability properties and the temperature of desorption for Mg-based hydrides such as (Mg<sub>1-x</sub>TM<sub>x</sub>H<sub>2</sub>, TM = Ti, V, Fe, 0 ≤ x ≤ 0.1). More details on such developments can be found in [13–22].

The aim of this work is to present numerical investigations of the hydrogen storage ab/desorption kinetic properties for the pure MgH<sub>2</sub> by combining density-functional theory (DFT) and Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations and shed light on the different mechanisms appearing in ab/desorption phenomena. To perform such computations, the activation energies for different elementary processes and thermodynamical quantities we need have been computed by using DFT method. Taking into account of all calculated quantities of interest, we study hydrogen diffusion in magnesium hydride (such as dissociation of H<sub>2</sub>, adsorption, diffusion and desorption) using KMC simulations. The effect of each elementary mechanism on the diffusion that we characterized through density distribution of hydrogen, filling ratios, diffusion time, temperature and pressure is analyzed. It is worth noting that this numerical method is adopted to study the time of ab/desorption in MgH<sub>2</sub>. Thus, in section 2, we shortly give our calculation methods. Section 3 is devoted to the presentation and the discussion of our numerical results that we compare with those obtained experimentally. In the last section, we give our conclusion.

## 2. Model and computational methods

### 2.1. Density functional theory calculations

In order to calculate different energy barriers, we have used ab-initio calculations based on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis scheme FPLO9.00-34 [23,24] to solve the Kohn–Sham equations using the scalar-relativistic and the full four-component relativistic schemes. The parameterization of the exchange-correlation energy has been done within the generalized gradient approximation

GGA [25]. To ensure a high accuracy in our calculations, we used self-consistent criteria for both the energy and the density with precisions of 10<sup>-8</sup> Ha and 10<sup>-6</sup> Ha<sup>-1</sup> Å<sup>-3</sup> respectively. A mesh of (12 × 12 × 12) k-points in the irreducible part of the first Brillouin zone was used in our calculations. The total energy is calculated using the scalar-relativistic scheme, for all configurations.

The hydride MgH<sub>2</sub> crystallizes in the rutile-type structure (P4<sub>2</sub>/mnm, space group N°136) at ambient conditions [26]. The primitive cell has two Mg atoms, one at the origin and the other in the centre of the cell at (1/2, 1/2, 1/2) plus four hydrogen atoms at (x,x,0), (-x,-x,0), (1/2-x, 1/2+x, 1/2) and (1/2+x, 1/2-x, 1/2) with x = 0.304. The initial lattice parameters used, in our calculations, are the experimental values a = 4.501 Å and c = 3.01 Å [26].

To calculate the activation energies, all hydrogen possible configurations have to be determined. However, in the unit cell model four atoms may move to empty neighbors. To reach the different possible arrangements of H atoms, we should break the usual symmetry P4<sub>2</sub>/mnm settings down to the standard setting P1(1) by translating the Wyckoff position coordinates. Based on this symmetry breaking and using combinatorial calculation, we obtain 304 H atom configurations. The activation energies have been obtained from the maximal energy appearing in the possible paths between the initial position and the final one while the energy formation and the desorption temperature have been calculated in P4<sub>2</sub>/mnm settings.

### 2.2. Kinetic Monte Carlo calculation

To investigate the hydrogen diffusion in magnesium hydride, we apply the KMC method [27] to the model we suggest. Thus, the activation energies calculated by DFT method are implemented in our algorithm to determine the rate transition of each elementary process. By defining the relation between simulated time and Monte Carlo steps, we can predict the hydrogen diffusion time (ad/desorption time) in MgH<sub>2</sub> as function of temperature and pressure.

In our model, we consider a supercell containing 160 magnesium atoms and 320 hydrogen atoms. In terms of Miller indices, the hydrogen will be adsorbed or desorbed on the (001)surface. Periodic boundary conditions have been considered along X- and Y-directions. We assume that the gas phase is an ideal gas composed of hydrogen atoms and thus fully described by partial pressures P<sub>H<sub>2</sub></sub> and temperature T. The rate of hydrogen flux can be obtained using the kinetic theory of gases providing the amount of gas hitting (F) the unit area of a surface per unit time [28].

Absorption and desorption of hydrogen in hydride metals can be done according to three steps: adsorption/desorption, dissociation and diffusion. In order to study the absorption, we consider initially a supercell containing only the magnesium atoms. Then the interstitial sites will be occupied by H atoms at each time step. Such filling of H atoms is based on the above three mentioned processes. The adsorption of H<sub>2</sub> is followed by its decomposition in two H atoms. For such decomposition, one needs to introduce energy barriers controlling the dissociation processes. The calculations we performed show that the barrier energy of H<sub>2</sub> dissociation at the surface (001) of Mg atoms is of order 0.8 eV. It is in good

agreement with the energy barriers 0.75–1.18 eV obtained in the literature [29–31].

Each hydrogen atom has eleven nearest neighbors (N.N): seven in the same plane, two in the upper adjacent plane and the remaining two ones are located at the lower adjacent plane (Fig. 1). After dissociation, the H atoms can move from an interstitial site to another one depending on the corresponding activated energies. It is the diffusion process.

In the algorithm we developed, various possible events including processes of diffusion to the free neighbors, adsorption and desorption are considered. At each KMC step one of the above process is randomly selected with a probability

$$P_i = \frac{R_i}{R} \quad (1)$$

The rate transition  $R_i$  associated to the  $i$ th jump process and the total rate transition  $R$  are given respectively by:

$$R_i = \nu_0 \exp\left(\frac{E_i^a}{K_b T}\right) \quad (2)$$

$$R = \sum_{i=1}^N R_i \quad (3)$$

where  $\nu_0$  describes the jump frequency (usually set to  $10^{13}$  Hz) and the activation energy of  $i$ th jump process taken from first-principles calculations (see section 2.2). The time of hydrogen atoms displacement is incremented by  $\Delta t$ , which is defined as the inverse of the total rate transition:

$$\Delta t = \frac{\ln(u)}{R} \quad (4)$$

where  $u$  is a uniformly distributed random variable between  $0 < u \leq 1$ .

### 3. Results and discussions

To apply Monte Carlo calculations for studying the kinetic properties of  $\text{MgH}_2$ , we should implement some thermodynamical parameters and the activation energies. Such

quantities are obtained using the DFT method based on ab-initio calculations.

#### 3.1. Thermodynamic properties of $\text{MgH}_2$ structure from DFT method

Before discussing the thermodynamics of  $\text{MgH}_2$  structure, which includes the desorption temperature and the enthalpy change of formation, we first determine its equilibrium lattice parameters using the relaxation method. Indeed, we optimize the  $\text{MgH}_2$  structure by evaluating the total energy as function of the unit cell volume. Using GGA approximation and fitting the obtained values with respect to a generic polynomial of the second order, the equilibrium parameters which correspond to the minimum energy are  $a = b = 4.5094 \text{ \AA}$  and  $c = 3.0163 \text{ \AA}$ . These values are in good agreement with those obtained in the literature [12,26].

To get the desorption temperature and the enthalpy of formation  $\Delta H$ , we have to consider the following reaction related to the formation of the hydride  $\text{MgH}_2$ :



To calculate  $\Delta H$  related to the reaction of formation (5) we subtract the total energies of the pure element Mg and the hydrogen molecule from its hydride  $\text{MgH}_2$  obtained by relaxing the system:

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2) - E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (6)$$

Using DFT calculation, we find that the total energy of hydrogen is  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2) = -2.330 \text{ Ry}$ . It is in good agreement with the one reported in [10,32]. Moreover, the calculated heat of the formation of  $\text{MgH}_2$  is  $\Delta H = -63.018 \text{ kJ/mol.H}_2$ . It is close to previous theoretical values obtained using different methods:  $-62.301 \text{ kJ/mol.H}_2$  [9],  $-75.99 \text{ kJ/mol.H}_2$  [10],  $-69.51 \text{ kJ/mol.H}_2$  [11],  $-82 \text{ kJ/mol.H}_2$  [33]. On the other hand, our result is close to the experimental value  $-76.15 \pm 9.2 \text{ kJ/mol.H}_2$  obtained in [34]. We believe that such small difference between different values is due especially to the different methods used in DFT

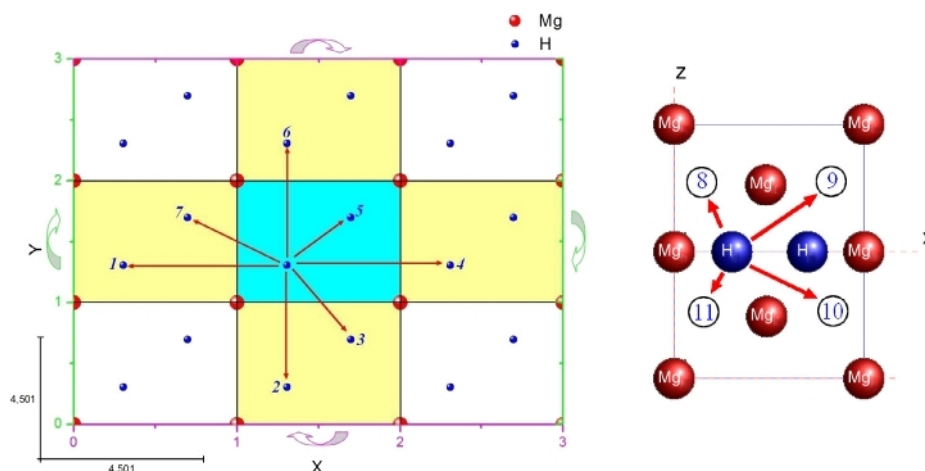


Fig. 1 – Representative scheme of neighbors sites. Left denotes the seven neighbors in the same plane; right shows the four neighbors in the other planes.

calculations. The decomposition temperature  $T_{\text{dec}}$  can be estimated using the well known thermodynamical relation

$$T_{\text{dec}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (7)$$

Taking the above value of  $\Delta H$  and the value of the entropy  $\Delta S \approx \Delta S(\text{H}_2) = 130.7 \text{ J/mol.K}$  obtained at standard temperature and pressure [25], we get  $T_{\text{dec}} = 482.52 \text{ K}$ . It is in agreement with other values reported in [10,12].

### 3.2. Activation energies

For later use in Monte Carlo simulations, energy barriers (more than 300 activation energies) have been computed. Four situations among them are illustrated in Fig. 2. Particularly, we have found that the energies depend on the surrounding hydrogen atoms and the target-interstitial sites. The barriers get enlarged by increasing the hydrogen atom number in the system. Indeed, DFT calculations reveal that the energies corresponding to the hydrogen atoms motions in the (001) plan are lower than the energies associated with the motion between two parallel (001) plans. Therefore, hydrogen atoms prefer to diffuse along X and Y directions instead of moving vertically.

### 3.3. Kinetic Monte Carlo study

Having determined the thermodynamic properties of the  $\text{MgH}_2$  structure using DFT method, we incorporate all calculated

thermodynamical quantities in the KMC method to study the kinetic properties of the magnesium hydride material.

#### 3.3.1. Absorption/desorption times

In order to determine the responsible mechanism of hydrogen storage in magnesium hydride in conformity with the observed behavior in the experiment, we have used several elementary events (adsorption, surface diffusion, diffusion along X-, Y- and Z-direction, and desorption). Along our numerical analysis, we have observed that all the mentioned mechanisms are necessary to reproduce the behavior obtained numerically in literature [5,35].

In Fig. 3, we present the amount of the absorbed and the desorbed hydrogen calculated (in wt.%) as a function of the reaction time using the following equation

$$\rho_m = \frac{xM_{\text{H}_2}}{M_{\text{Mg}} + xM_{\text{H}_2}} 100 \quad (8)$$

where  $M_{\text{H}_2}$ ,  $M_{\text{Mg}}$  are the molar mass of hydrogen and magnesium respectively and where  $x$  is the rate of hydrogen atoms placed at the supercell.

Both absorption and desorption kinetics exhibit a behavior quite similar to that observed in the experimental results with a very small quantitative difference, which is due to the used pressure values being smaller or higher than the experimental one [5,35].

Depending on the initial conditions and to the initial pressure applied on the adsorption (001) surface, the rate of

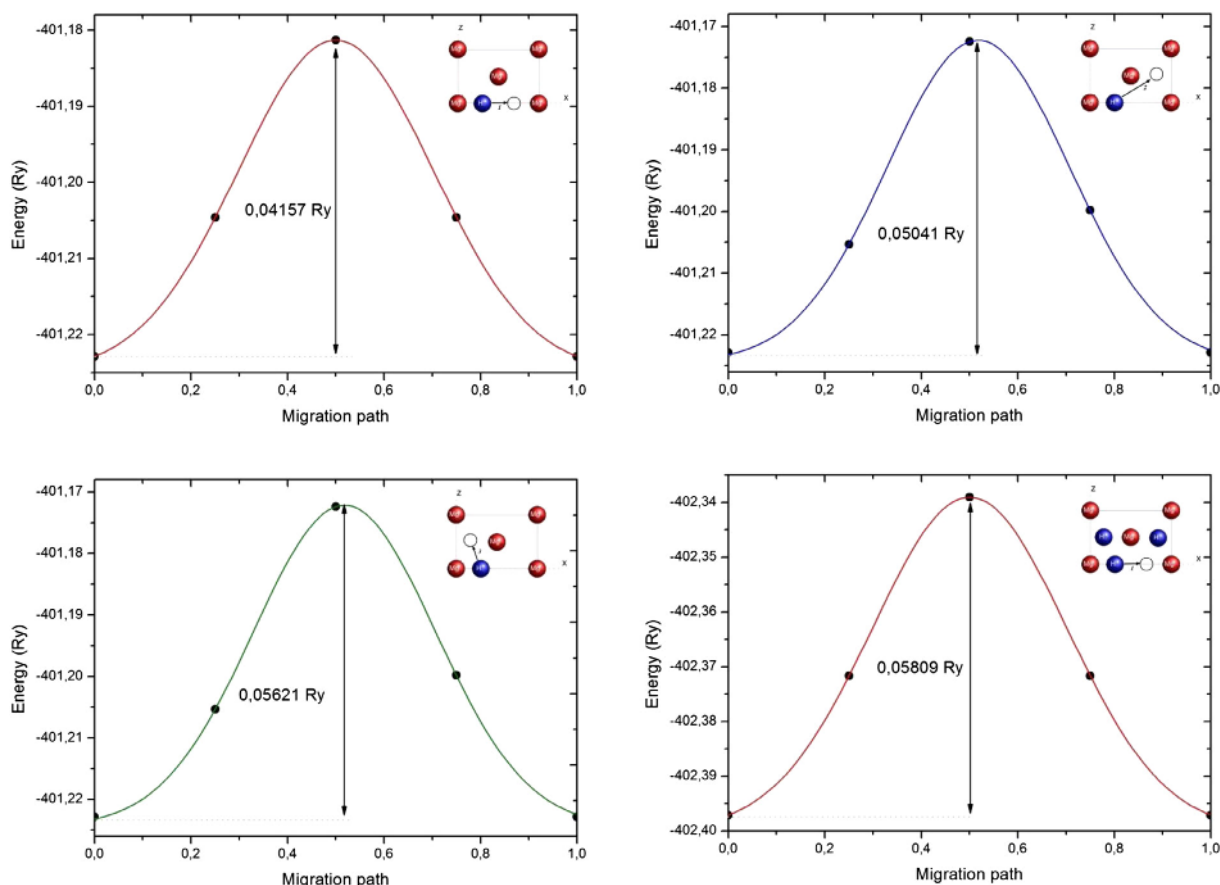


Fig. 2 – Energy curves for an H atom diffusing between two interstitial sites along different paths.



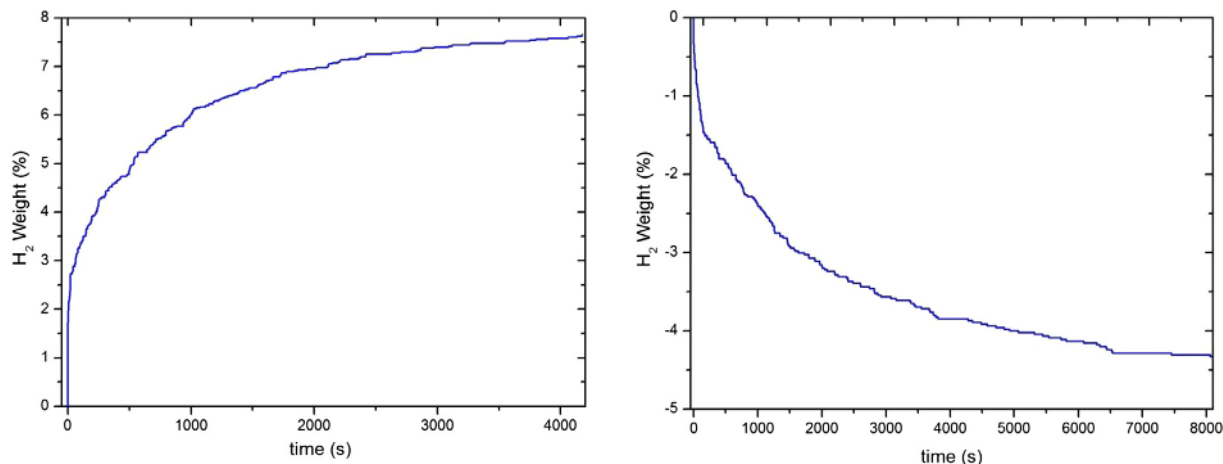


Fig. 3 – Simulation charging/discharging kinetic for the pure  $\text{MgH}_2$  at 633 K and 10 bar/1 bar.

hydrogen absorption in our material increases rapidly with respect to time. Once the number of the hydrogen atoms in the system becomes substantial, the activation energies increase. Then, the H atoms move with difficulties to the empty sites. For this reason the amount of hydrogen increases slowly as a function of time until reaching a limit equal to the gravimetric capacity of  $\text{MgH}_2$  ( $\rho_m = 7.65$  wt.%) where all the empty interstitial sites in the supercell are occupied by hydrogen atoms.

For the desorption process, the system does not completely desorb all hydrogen atoms which prefer to move inside rather leaving the system. In order to discharge all hydrogen atoms, one needs a high vacuum that we cannot realize within our simulations. The maximal value of dehydrogenation, which depends on the temperature and the applied pressure, remains a little bit constant for a while. It follows that the kinetic of desorption of the hydrogen of our system is very slow in contrast to the absorption mechanism.

The effect of the temperature on such behavior is represented in Fig. 4 for a supercell of  $(4 \times 4 \times 5)$  and temperature values running from 600 K to 630 K with a step of 10 K. It is shown clearly that higher temperatures lead to significantly

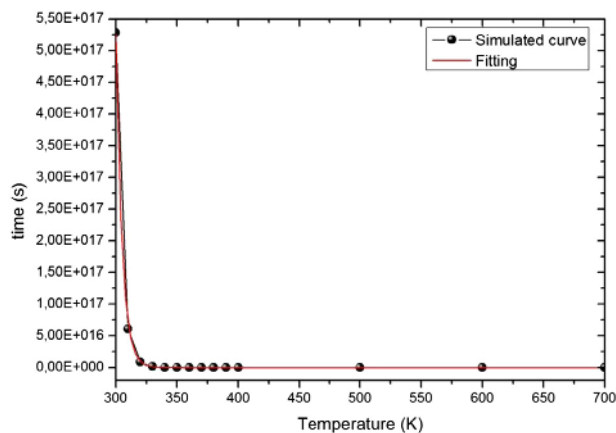


Fig. 5 – Filling time as a function of temperature for 10 bar. Black dots denote the simulation data while the fitted curve is in red. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

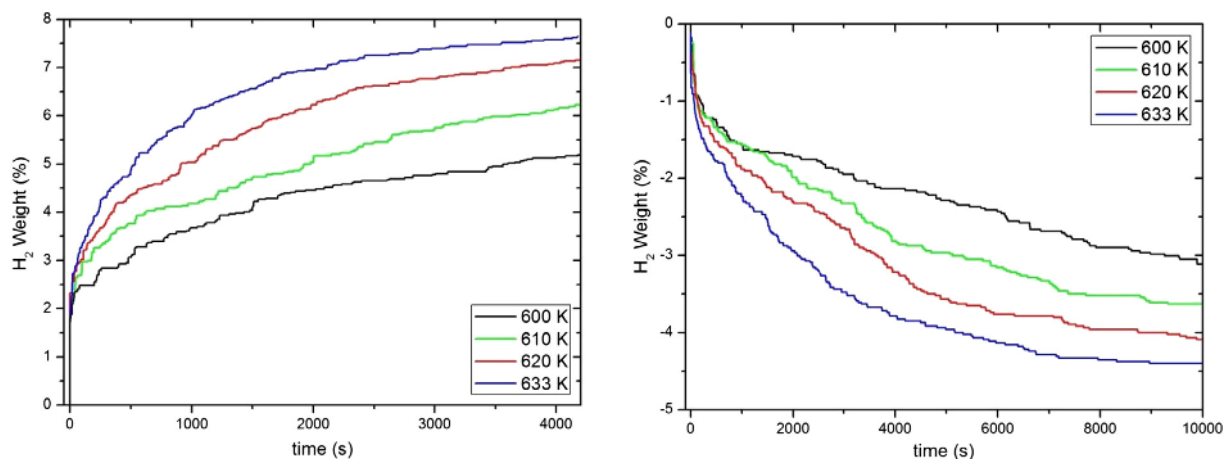
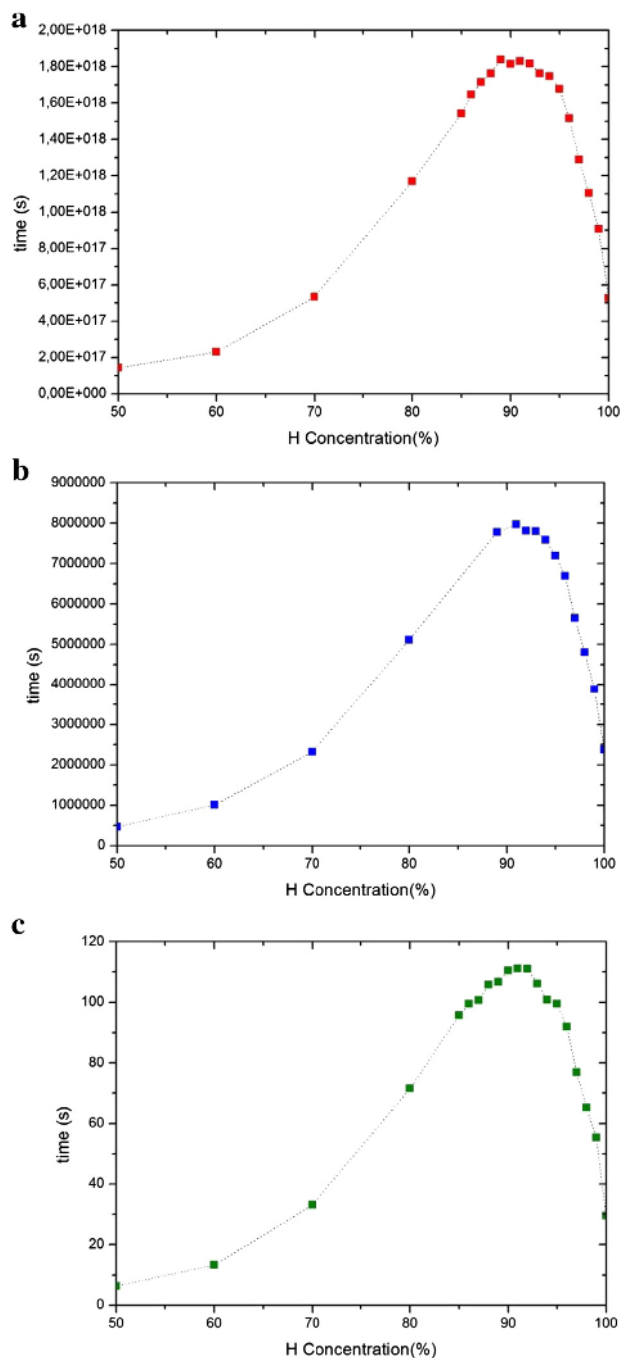


Fig. 4 – Charging/discharging kinetic at different temperature and 10 bar/1 bar.

improved hydrogenation as well as dehydrogenation kinetics since the reaction speed increases by increasing the temperature. This result is in good agreement with the behaviors reported in [36,37]. After a period of 4000 s, the tank already reaches the rate of saturation for a temperature of 630 K, while it hardly exceeds the half size at 600 K. Thus, the filling time depends on the temperature. It decreases exponentially with respect to the temperature as shown in Fig. 5.



**Fig. 6 – Equilibrium time as a function of hydrogen concentration for different temperatures: a-300 K, b-500 K and c-700 K. Dotted lines are plotted for clearness.**

### 3.3.2. Equilibrium time

To characterize the equilibrium in our system, the density of H atoms in different plans ( $z = 0, z = 0.25, \dots, z = 1$ ) is calculated at each Monte Carlo step by

$$\rho(z) = \frac{n_H(z)}{n_S(z)} \quad (9)$$

where  $n_H(z)$  represents the number of residing hydrogen and where  $n_S(z)$  is the total number of interstitial sites located in the  $z$  plan. The system is considered to be in an equilibrium state when the density  $\rho(z)$  is uniform; i.e. almost the same in all plans  $z$ . The equilibrium time,  $t_{eq}$  required to reach such equilibrium phase for different hydrogen concentration is the sum of the filling time  $t_f$  (the necessary time to introduce the chosen concentration of hydrogen) and the relaxation time  $t_r$  (the necessary time to have a homogeneous distribution of hydrogen in the system). We show, in Fig. 6, that  $t_{eq}$  increases with respect to the hydrogen concentration until reaching a maximal value corresponding to a concentration of hydrogen atoms close to 90% then it goes down. The same behavior has been observed for different values of temperature (Fig. 6). The increase of  $t_{eq}$  is completely obvious. More the hydrogen concentration is high more we need large time  $t_f$  to fill the tank. On the other hand, the necessary barriers for the displacement of hydrogen atoms get larger by increasing the hydrogen rate leading to an increment of the relaxation time  $t_r$ . We expect that the observed maximum is due to the collision of hydrogen atoms with the upper wall ( $z_{max}$ ) since the boundary conditions have been applied only on X and Y directions and not on the Z direction. It turns out that the decrease of  $t_{eq}$  is due to the decrease of  $t_r$  which vanishes for  $x = 100\%$  ( $t_{eq} = t_f$ ). Thus,  $t_r$  vanishes when all interstitial sites in the supercell are occupied by hydrogen atoms.

## 4. Conclusion

In this paper, we have suggested a model to study the hydrogen storage ab/desorption kinetic properties for the pure  $MgH_2$  using Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations. Different process namely the absorption, desorption and diffusion have been taken into account and all corresponding activation energies have been calculated using ab-initio calculations. After having incorporated all the calculated thermodynamical quantities of interest in our algorithm, we investigated the hydrogen atom diffusion in magnesium hydride and studied the time of ab/desorption in  $MgH_2$ . The effects of each elementary mechanism on the diffusion that we characterized through density distribution of the hydrogen atoms, the filling ratios, the diffusion time, the temperature and pressure have been studied. We have shown, within KMC calculations, that the behavior of ab/desorption is in good agreement with the experimental results and the suggested material has slow kinetics at high temperature and pressure. Then, we have revealed that the equilibrium time exhibits a maximum at about 90% of the hydrogen atom rate to fill in the system whose relaxation time vanishes at very high hydrogen concentrations.

## Acknowledgments

This work was supported by CNRST in the framework of the national program Dev-RS/04. The authors acknowledge its financial support.

## REFERENCES

- [1] Züttel A. Materials for hydrogen storage. *Mater Today* 2003;6:24–33.
- [2] Zhou L. Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renew Sust Energ Rev* 2005;9:395–408.
- [3] Chen P, Zhu M. Recent progress in hydrogen storage. *Mater Today* 2008;11:36–43.
- [4] Song MY, Kwon SN, Park HR, Hong SH. Improvement in the hydrogen storage properties of Mg by mechanical grinding with Ni, Fe and V under H<sub>2</sub> atmosphere. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:13587–94.
- [5] Cabo M, Garroni S, Pellicer E, Milanese C, Girella A, Marini A, et al. Hydrogen sorption performance of MgH<sub>2</sub> doped with mesoporous nickel- and cobalt-based oxides. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:5400–10.
- [6] Kurko S, Matović L, Novaković N, Matović B, Jovanović Z, Mamula BP, et al. Changes of hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> induced by boron ion irradiation. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:1184–9.
- [7] Gasan H, Celik ON, Aydinbeyli N, Yaman YM. Effect of V, Nb, Ti and graphite additions on the hydrogen desorption temperature of magnesium hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:912–1918.
- [8] Barkhordarian G, Klassen T, Bormann R. Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction. *J Phys Chem B* 2006;110:11020–4.
- [9] Zhou D, Peng P, Liu J. First-principles calculation of dehydrogenating properties of MgH<sub>2</sub>-V systems. *Sci China Ser E* 2006;49:129–36.
- [10] Shang CX, Bououdina M, Song Y, Guo ZX. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH<sub>2</sub> + M) systems (M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:73–80.
- [11] Novaković N, Grbović Novaković J, Matović L, Manasijević M, Radisavljević I, Paskaš Mamula B, et al. Ab initio calculations of MgH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>:Ti and MgH<sub>2</sub>:Co compounds. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:598–608.
- [12] Bhihi M, Lakhal M, Labrim H, Benyoussef A, El Kenz A, Mounkachi O, et al. Hydrogen storage of Mg<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>H<sub>2</sub> (M = Ti, V, Fe, 0 ≤ x ≤ 0.1) studied using first principles calculations. *Chin Phys B* 2012;21:097501.
- [13] Yu R, Lam PK. Electronic and structural properties of MgH<sub>2</sub>. *Phys Rev B* 1988;37:8730.
- [14] Vajeeston P, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvag H. Pressure-induced structural transitions in MgH<sub>2</sub>. *Phys Rev Lett* 2002;89:175506.
- [15] Tsuda M, Diño WA, Nakanishi H, Kasai H. Ab initio study of H<sub>2</sub> desorption from magnesium hydride MgH<sub>2</sub> cluster. *J Phys Soc Jpn* 2004;73:2628.
- [16] Song Y, Guo ZX, Yang R. Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium A first-principles dihydride for hydrogen storage applications: investigation. *Phys Rev B* 2004;69:094205.
- [17] Shang CX, Bououdina M, Song Y, Guo ZX. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH<sub>2</sub> + M) systems (M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:73–80.
- [18] Tsuda M, Diño WA, Kasai H, Nakanishi H. Magnetized/charged MgH<sub>2</sub>-based hydrogen storage materials. *Appl Phys Lett* 2005;86:213109.
- [19] Pozzo M, Alfè D, Amieiro A, French S, Pratt A. Hydrogen dissociation and diffusion on Ni- and Ti-doped Mg(0001) surfaces. *J Chem Phys* 2008;128:094703.
- [20] Pozzo M, Alfè D. Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (=Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg(0001) surfaces. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:1922.
- [21] Cheng F, Tao Z, Liang J, Chen J. Efficient hydrogen storage with the combination of lightweight Mg/MgH<sub>2</sub> and nanostructures. *Chem Commun* 2012;48:7334.
- [22] Wang LL, Johnson DD. Hydrogen desorption from Ti-doped MgH<sub>2</sub>(110) surfaces: catalytic effect on reaction pathways and kinetic barriers. *J Phys Chem C* 2012;116:7874.
- [23] Koepf K, Eschrig H. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. *Phys Rev B* 1999;59:1743–57.
- [24] FPLO Homepage, <http://www.fplo.de/>.
- [25] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865–8.
- [26] Bortz M, Bertheville B, Böttger G, Yvon K. Structure of the high pressure phase γ-MgH<sub>2</sub> by neutron powder diffraction. *J Alloys Compounds* 1999;287:L4–6.
- [27] Kratzer P. Monte Carlo and kinetic Monte Carlo methods. *ArXiv:0904.2556*; 2009, *ArXiv:0904.2556*.
- [28] Broom DP. Hydrogen storage materials: the characterisation of their storage properties. Springer; 2011.
- [29] Vegge T. Locating the rate-limiting step for the interaction of hydrogen with Mg(0001) using density-functional theory calculations and rate theory. *Phys Rev B* 2004;70:035412.
- [30] Du AJ, Smith SC, Yao XD, Lu GQ. First-principle study of adsorption of hydrogen on Ti-doped Mg (0001) surface. *J Phys Chem B* 2006;110:21747.
- [31] Pozzo M, Alfe D. Hydrogen dissociation on Mg(0001) studied via quantum Monte Carlo calculations. *Phys Rev B* 2008;78:245313.
- [32] Nakamura H, Nguyen-Manh D, Pettifor DG. Electronic structure and energetics of LaNi<sub>5</sub>, α-La<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>H and β-La<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. *J Alloys Compounds* 1998;281:81–91.
- [33] Pozzo M, Alfe D. Structural properties and enthalpy of formation of magnesium hydride from quantum Monte Carlo calculations. *Phys Rev B* 2008;77:104103.
- [34] Yamaguchi M, Akiba E. In: Cahn RW, Haasen P, Kramer EJ, editors. *Materials science and technology*, vol. 3B. New York: VCH; 1994. p. 333.
- [35] Patah A, Takasaki A, Szymid JS. Influence of multiple oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) addition on the sorption kinetics of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:3032–303.
- [36] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J Alloys Compd* 1999;288:217–25.
- [37] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg<sub>2</sub>Ni. *J Alloys Compd* 1999;289:197–206.

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/269109377>

# First principle calculations for improving desorption temperature in Mg<sub>16</sub>H<sub>32</sub> doped with Ca, Sr and Ba elements

Article in Bulletin of Materials Science · December 2014

DOI: 10.1007/s12034-014-0732-8

CITATIONS

10

12 authors, including:



**Mohamed Bhihi**

Mohammed V University of Rabat

19 PUBLICATIONS 144 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



**H. Labrim**

National Center for Energy Sciences and Nuclear Techniques

90 PUBLICATIONS 410 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

READS

190



**Sufyan Naji**

Ibb University

27 PUBLICATIONS 224 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



**Adil Belhaj**

University Sultan Moulay Sliman

125 PUBLICATIONS 1,011 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Spring magnets [View project](#)



Materials sciences [View project](#)

# First principle calculations for improving desorption temperature in $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$ doped with Ca, Sr and Ba elements

M BHIHI<sup>1</sup>, M LAKHAL<sup>1</sup>, S NAJI<sup>1,2</sup>, H LABRIM<sup>3</sup>, A BELHAJ<sup>4</sup>, A BENYOUSSEF<sup>1,5,6</sup>, A EL KENZ<sup>1,\*</sup>, M LOULIDI<sup>1</sup>, B KHALIL<sup>1</sup>, O MOUNKACHI<sup>5</sup>, M ABDELLAOU<sup>1</sup> and E K HLIL<sup>7</sup>

<sup>1</sup>LMPHE (URAC 12), Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal, Rabat 10000, Morocco

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Ibb University, Ibb 1120, Yemen

<sup>3</sup>Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires, Rabat 10000, Morocco

<sup>4</sup>Département de Physique, Faculté Polydisciplinaire, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal 23000, Morocco

<sup>5</sup>Institute of Nanomaterials and Nanotechnology, MAScIR, Rabat 10000, Morocco

<sup>6</sup>Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat 10000, Morocco

<sup>7</sup>Institut Néel, CNRS-UJF, 38042 Grenoble cedex 9, France

MS received 26 June 2013; revised 25 December 2013

**Abstract.** Using *ab initio* calculations, we predict the improvement of the desorption temperature and the hydrogen storage properties of doped Mg-based hydrides such as,  $\text{Mg}_{15}\text{AMH}_{32}$  (AM = Ca, Sr and Ba) as a super cell  $2 \times 2 \times 2$  of  $\text{MgH}_2$ . In particular, the electronic structure has been obtained numerically using the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis scheme FPLO9-00-34. Then, we discuss the formation energy calculations in terms of the material stabilities and the hydrogen storage thermodynamic properties improvements. Among others, we find that the stability and the temperature of desorption decrease without reducing significantly the high storage capacity of hydrogen. Moreover, it has been observed that such a doping procedure does not affect the electronic behavior as seen in  $\text{MgH}_2$ , including the insulator state in contrast with the transition metal hydrides, which modify the electronic structure of pure  $\text{MgH}_2$ .

**Keywords.** Electronic structure calculations;  $\text{MgH}_2$ ; formation energy; hydrogen storage capacity; DFT; first principle calculations.

## 1. Introduction

The magnesium (Mg) based hydride is one of the most attractive materials for hydrogen storage applications due to its high gravimetric and volumetric capacities (7.65 wt% and 110 g  $\text{H}_2/\text{l}$ , respectively) for the stoichiometric binary  $\text{MgH}_2$  (Shang *et al* 2003; Lakhali *et al* 2013). However, it has rather slow hydrogen absorption. The desorption kinetics as well as high dissociation temperature 573–673 K essentially reduces its application for hydrogen storage (Liang *et al* 1999). Various attempts have been made to improve the absorption and the desorption characteristics of magnesium hydride. Experimentally, it has been reported that mixing magnesium or magnesium hydride with small amounts of transition metals (TM) including their oxides radically accelerates the hydrogen kinetics (Mintz *et al* 1978). However, a slight decrease of the desorption temperatures has been observed (Song *et al* 2002; Rivoirard *et al* 2003; Charbonnier *et al* 2004; Shang *et al* 2004; Spassov *et al* 2005; Shao *et al* 2009; Xiao *et al* 2009).

In addition, the study of the electronic structure of Mg-based alloys hydrides is done to predict further

modifications destabilizing the corresponding hydrides by lowering the desorption temperature and enhancing the hydrogen kinetic characteristics. Several theoretical studies have been carried out to clarify the mechanisms with the help of alloying effects on the thermodynamic properties of the magnesium-based hydrides. The obtained results are in good agreement with the experimental literature (Moysès Araújo and Ahuja 2005; Hou 2006; Alapati *et al* 2007; Bouhadda *et al* 2007; Gremaud *et al* 2007; Velikokhatnyi and Kumta 2007; Xiao *et al* 2009; Bhihi *et al* 2012).

The aim of this work is to contribute to the improvement of hydrogen storage properties including absorption and desorption temperatures by studying the electronic structure of Mg-doped hydride with 2nd group ( $\text{Mg}_{15}\text{AMH}_{32}$  where AM=Ca, Sr and Ba) using *ab initio* calculations based on the DFT techniques. As far as we know, it is the first time that such Mg-doped hydride material is considered to reduce the stability of the system. It is worth noting that the usual way has been devoted to exploring only the transition metals. Using an explicit calculation based on FPLO code, the formation energy and their hydrogen storage thermodynamic properties are explicitly computed. In particular, we discuss the hybridization between orbitals using density of state techniques. It follows that the doped system is less stable than

\*Author for correspondence (elkenz@fsr.ac.ma)



the pure  $\text{MgH}_2$ . Moreover, it has been shown that such a doping procedure allows the system to preserve the same electronic behavior as seen in  $\text{MgH}_2$ , including the insulator state in contrast with the transition metal hydrides, which usually modify the electronic structure of pure  $\text{MgH}_2$ .

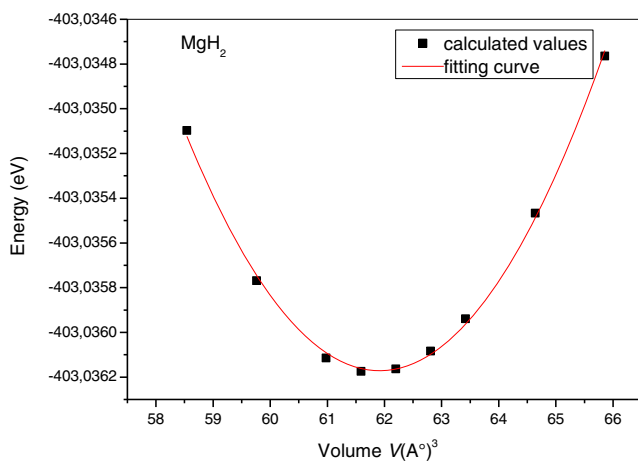
## 2. Calculation method

In this paper, we use ab initio calculations based on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis scheme FPLO9-00-34 ([www.fplo.de](http://www.fplo.de), Koepnik and Eschrig 1999). This has been done to solve the Kohn–Sham equations using the scalar-relativistic scheme. The parameterization of the exchange–correlation energy has been done within the generalized gradient approximations (Perdew and Wang 1992). To ensure a high accuracy in our computations, we have used both self-consistent criterions of the energy and density together with a precision of  $10^{-8}$  Ha and  $10^{-6}$  Ha $^{-1}$  Å $^{-3}$ , respectively. To accurately perform Brillouin zone integrations, we have considered a  $12 \times 12 \times 12$   $K$ -point mesh. The valence basis state sets are (3s, 3p) and (1s) for Mg and H, respectively. Lattice parameters ‘ $a=b$  and  $c$ ’ have been optimized for each doped Mg-based hydride ( $\text{Mg}_{15}\text{AMH}_{32}$ ) using the relaxation method, which will be discussed in the next section. Such parameters may be modified depending on the doped elements.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Structural parameters and relaxation

We first relax the structural parameters using the relaxation method presented in our previous work (Bhihi et al 2012). In this calculation, we assume that the experimentally stable rutile structure of  $\text{MgH}_2$  ( $P42/mnm$ , space group No. 136) is obtained with the Wyckoff position of Mg and H 2a (0, 0, 0) and 4f (0.304, 0.304, 0). First, we consider the lattice



**Figure 1.** Total energy as a function of volume ( $V$ ) of primitive cell.

parameters as  $a = b = 4.501$  Å and  $c = 3.01$  Å (Bortz et al 1999). Before performing the calculation, we start by relaxing our parameters; see figure 1. Indeed, we minimize the total energy to optimize such parameters. The calculated equilibrium values agree with results obtained by other groups (Bouhadda et al 2007; Bhihi et al 2012). Our results are given in table 1.

In order to reduce the overall doped atom concentrations, larger primitive supercells with  $2 \times 2 \times 2$  stacked original  $\text{MgH}_2$  unit cells have been used. In this atomic representation, one Mg atom, among the 16 existing in the supercell, is replaced by alkaline metal AM (AM = Ca, Sr and Ba) atoms. This corresponds to a 6.25% doping concentration. The concentration 12.5% has also been considered, see table 2.

This has been considered to investigate the influence of substitution on the total energy and the electronic structure. This new system will involve a special crystal symmetric structure ( $Cmmm$  space group no. 65) with 17 non-equivalents site; see figure 2. This structure will allow us to compute the minimal total energy of the doped system to predict the heat of formation. The latter is needed to determine the stability of hydrides.

### 3.2 Hydrides stability: heat of formation

In this study, the heat of formation  $\Delta H$  of  $\text{Mg}$ -based hydride, which is the most important thermodynamic parameter, has been calculated and used in order to predict new materials adopted to hydrogen storage. This can be obtained from the fact that it allows determining the heat of the hydrogenation reaction ( $\Delta H < 0$  hydride is stable and vice versa), and deducing the temperature of desorption of the hydrogen in the studied system. We recall that the quantity  $\Delta H$  of the hydride can be defined as the difference between the sum of total energy of products and the reactants (Xiao et al 2009):

$$\Delta H_{\text{HF}} = \sum E_{\text{tot}}(\text{products}) - \sum E_{\text{tot}}(\text{reactants}). \quad (1)$$

The reaction related to the formation of the hydride  $\text{MgH}_2$  and  $\text{Mg}_{15}\text{AMH}_{32}$  is as follows:

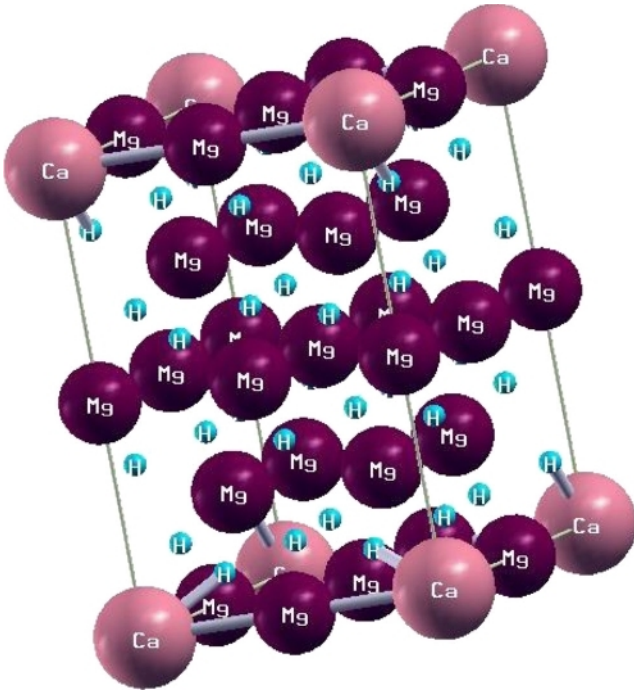


**Table 1.** Minimal total energy for optimized parameters of  $\text{MgH}_2$ .

Minimal energy $E_{\text{min}}(\text{Ry})$	$a=b$ (Å)	$c/a$	Reference
-403.03609	4.524	0.66874	This work
-403.042937	4.519	0.66873	Bouhadda et al (2007)
-403.04777	4.585	0.6572	Bhihi et al (2012)
-	4.5176	0.6686	Maark et al (2012)
402.39 (i.e. 5474.854 eV)	4.5124	0.6701	Zhang et al (2010)
-	4.495	0.6685	Li et al (2006)
-	4.533	0.6686	Liang (2003)

**Table 2.** Total energy, heat of formation and desorption temperature of Mg<sub>15</sub>AMH<sub>32</sub> (AM: alkaline metal).

System	Concentration (%)	Total energy (Ry)	Heat of formation kJ/mol (H <sub>2</sub> )	Desorption temperature (K)
Mg <sub>16</sub> H <sub>32</sub>		-6448.577	-62.57	460.12
Mg <sub>15</sub> CaH <sub>32</sub>	6.25	-7408.684	-60.82	447.19
Mg <sub>14</sub> Ca <sub>2</sub> H <sub>32</sub>	12.5	-8368.791	-59.05	434.24
Mg <sub>15</sub> SrH <sub>32</sub>	6.25	-12407.445	-48.17	354.23
Mg <sub>14</sub> Sr <sub>2</sub> H <sub>32</sub>	12.5	-18366.3144	-33.85	248.90
Mg <sub>15</sub> BaH <sub>32</sub>	6.25	-22326.185	-20.79	152.84
Mg <sub>14</sub> Ba <sub>2</sub> H <sub>32</sub>	12.5	-38203.8	-9.83	72.29

**Figure 2.** Crystal structure of Mg<sub>15</sub>AMH<sub>32</sub> in primitive cell.

On the basis of these reactions, we have calculated the heat of formation of MgH<sub>2</sub> and Mg<sub>15</sub>AMH<sub>32</sub> based on hydride according to the following formulas:

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{MgH}_2) - E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{H}_2), \quad (4)$$

$$\Delta E_{\text{HF}} = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{15}\text{AMH}_{32}) - 15E_{\text{tot}}(\text{Mg}) + E_{\text{tot}}(\text{AM}) - 16E_{\text{tot}}(\text{H}_2). \quad (5)$$

The value of the total energy of the H<sub>2</sub> molecule  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2) = -2.320$  Ry has been taken from Shang *et al* (2004) and Nakamura *et al* (1998). The total energies per atom for pure elements have been calculated using the lattice parameters of Mg, Ca, Sr and Ba given in Kittel (1986).

Based on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis scheme FPLO9.00-34 method, the calculated total energy and the heat of formation, in the magnesium hydride for optimized parameters structure, are

-6448.577 eV and -82.33 kJ/mol (H<sub>2</sub>), respectively. These values are comparable with those obtained experimentally  $\Delta H = -74.3 \pm 0.5$  kJ/mol H<sub>2</sub> (Friedlmeier and Bolcich 1988), -81.2 kJ/mol H<sub>2</sub> (Klose and Stuke 1995),  $-76.15 \pm 9.2$  kJ/mol H<sub>2</sub> (Vajeeston *et al* 2002) and  $\Delta H = -68.00 \pm 9.2$  kJ/mol (Liang 2003). Such results, which are in good agreement with the experimental ones and with some theoretical values including  $\Delta H = -55.648$  to  $-65.196$  kJ/mol H<sub>2</sub> (i.e. -0.577 to -0.676 eV/H<sub>2</sub>) (Zhang *et al* 2010) and  $\Delta H = -71.1$  kJ/mol H<sub>2</sub>, obtained recently in the literature (Liang 2003), validate our modeling approximations and the result obtained in our previous work (Bhihi *et al* 2012). The complete calculations of total energy, as well as the heat of formation of the studied new hydride, are listed in table 2. To reduce such values, in order to get unstable behavior, we have doped the system using the alkaline metals for 6.25% and 12.5% concentrations. For 6.25%, the total energy, and the heats of formation of the studied new hydride are -60.82, -48.17 and -20.79 kJ/mol H<sub>2</sub> for Mg<sub>15</sub>CaH<sub>32</sub>, Mg<sub>15</sub>SrH<sub>32</sub> and Mg<sub>15</sub>BaH<sub>32</sub>, respectively. The same physical quantities have been given for 12.5%, see table 2. The obtained results show that when we increase the concentration of doping element the stability decreases. This is in agreement with the results reported by Bouaricha *et al* (2000) and Tanniru *et al* (2010) who found that for high concentrations (i.e. of greater than 10% of Al), these kinetics become increasingly important. Moreover, Shang *et al* (2003) have used concentration up to 10% of Nb to obtain good results. Also Shahi *et al* (2013) have used transition metals (TM: Ti, Fe and Ni) with different concentrations, they found that 5 wt% of TM gave the best results.

It follows from these calculations that the concentration also plays a crucial role in decreasing the stability (see table 2). The implementation of the alkaline earth metals to MgH<sub>2</sub> reduces the stability of MgH<sub>2</sub>, leading to an improvement of the dehydrogenation kinetics.

### 3.3 Desorption temperature

The thermodynamic properties of the hydrides are described by the standard Gibbs energy:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (6)$$

where  $\Delta H$  and  $\Delta S$  ( $\Delta S \approx \Delta S(\text{H}_2) = 130.7 \text{ J/mol K}$ ) are the heat formation and the entropy change of the dehydrogenation reaction, respectively. At the decomposition temperature for a constant pressure, the standard Gibbs energy becomes zero. Therefore, the temperature of the dehydrogenation can be estimated according to  $\Delta H = T\Delta S$  (Bhihi et al 2012).

The calculations presented in this study show that for pure  $\text{MgH}_2$  the decomposition temperature is equal to 460.12 K, which is close to other values 573–673 K found in Shang et al (2003, 2004) and Bhihi et al (2012). On the other hand, alloying  $\text{MgH}_2$  with small amounts of alkaline metals can have a great effect in destabilizing the parent compound  $\text{MgH}_2$  by lowering the decomposition temperature, without significantly reducing its high hydrogen capacity (see table 3).

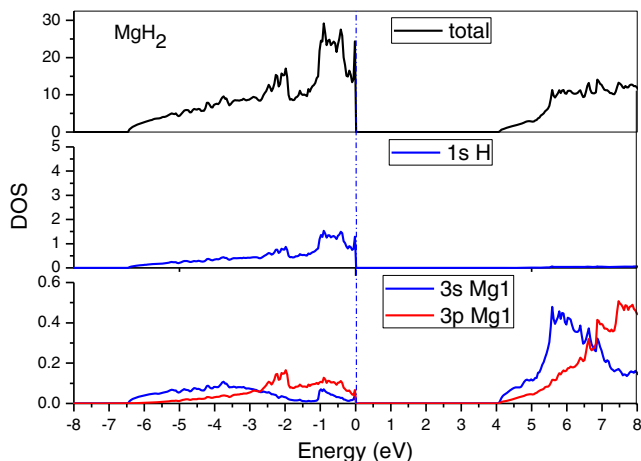
It has been observed that the temperature of desorption decreases according to the augmentation  $Z$  number of the elements appearing in the second group and in decreasing order of the electronegativity. It follows from figures 3–6 and tables 4 and 5 that the band gap decreases from Mg to Ba. This could be explained by the decreasing of the electronegativity.

### 3.4 Electronic structure

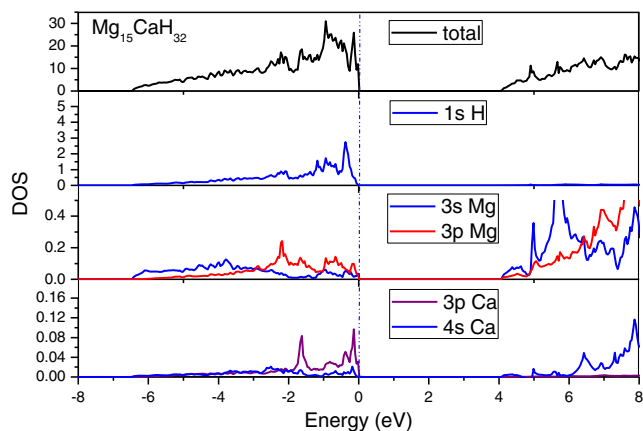
The density of state has been used to understand and explain the nature of metals in the alloys hydride  $\text{Mg}_{15}\text{AMH}_{32}$ . In

**Table 3.** Gravimetric hydrogen capacities of  $\text{Mg}_{15}\text{AMH}_{32}$  (AM = alkaline metal).

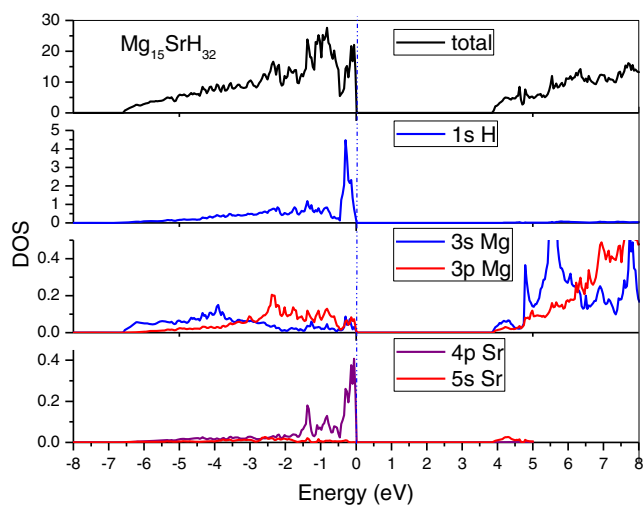
System	Gravimetric hydrogen capacities (wt%)
$\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$	7.65
$\text{Mg}_{15}\text{CaH}_{32}$	7.38
$\text{Mg}_{15}\text{SrH}_{32}$	6.66
$\text{Mg}_{15}\text{BaH}_{32}$	6.04



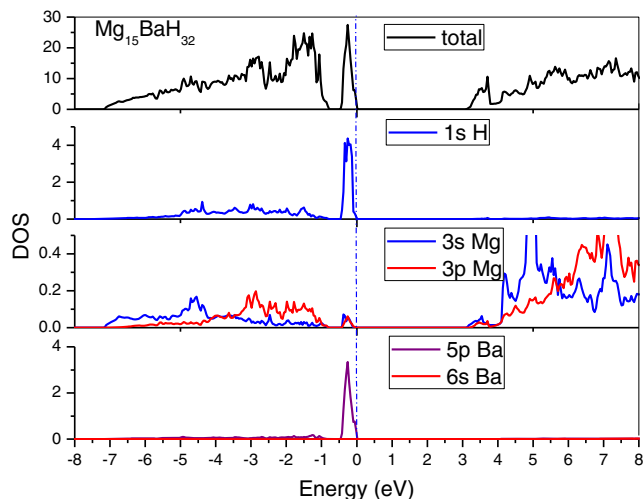
**Figure 3.** Total and partial DOSs of  $\text{MgH}_2$ .



**Figure 4.** Total and partial DOSs of  $\text{Mg}_{15}\text{CaH}_{32}$ .



**Figure 5.** Total and partial DOSs of  $\text{Mg}_{15}\text{SrH}_{32}$ .



**Figure 6.** Total and partial DOSs of  $\text{Mg}_{15}\text{BaH}_{32}$ .



**Table 4.** Electronegativity per atom for alkaline metal.

Elements	Electronegativity in Pauling unit
Mg	1.31
Ca	1.00
Sr	0.95
Ba	0.89

**Table 5.** Energy gap and width of valance band for each system,  $Mg_{15}AMH_{32}$  (AM= alkaline metal).

System	Width of valance band (VB) (eV)	Gap energy (eV)
$MgH_2$	6.426	4.059
$Mg_{15}CaH_{32}$	6.466	4.052
$Mg_{15}SrH_{32}$	6.586	3.850
$Mg_{15}BaH_{32}$	7.147	3.116

particular, it has been explored to clarify their effect on the stability and the kinetics of hydrogen absorption–desorption.

For this reason, the total (DOS) and the partial density of electronic states (P-DOS) of  $MgH_2$ , with and without additional metals (AM=Ca, Sr and Ba), have been calculated. Our calculation is plotted in figures 3–6. On the one hand, it follows from figure 3 that there are two parts in the valance band (VB). In the first part, the band with energy range from  $-1.8$  to  $0.0$  eV is called ‘high VB’ composed mainly of strongly hybridized H-1s and Mg-3p states. The second part concerns the band with energy range from  $-6.42$  to  $-1.8$  eV which is called ‘lower VB’ originating almost from Mg-3s and H-1s states. While the contribution of the lowest conduction band (CB) is fully from Mg-3p, Mg-3s and few H-1s states. On the other hand, we can observe that the obtained energy gap ( $E_g$ ) is 4.06 eV, which is typical for an insulating system. Up to a difference of the order of 1 eV, our value and those obtained by the GGA approximation 3.9 eV (Kelkar *et al* 2008; Zhang *et al* 2010), 4.0 eV (Li *et al* 2006) and 4.2 eV (Vajeeston *et al* 2002) are close to the experimental one 5.16 eV given in Yu and Lam (1988). Indeed, this value has been improved by using the GW approximation 5.58 eV (Zhang *et al* 2010).

For  $MgH_2$  doped with alkaline metal, we start by studying the effect of the nature of the alkaline metals (AM) on the electronic structure of  $MgH_2$ . To make a comparison between the nature of this metal and  $MgH_2$ , we plotted, in figures 4–6, the total and partial DOSs of  $MgH_2$ -doped alkaline metals (AM=Ca, Sr and Ba). From these figures, we observe that the overall shapes of the total DOSs for  $Mg_{15}AMH_{32}$  (AM=Ca, Sr and Ba) are similar to each other. When doping with alkaline metals, the system preserves the same electronic behavior as seen in pure  $MgH_2$  (Maark *et al* 2012). In particular, the doped system keeps the

insulator state. In contrast, the transition metal hydrides modify the electronic structure of  $MgH_2$  which is converted to a metallic structure as reported in Xiao *et al* (2009) and Li *et al* (2006).

The only small difference between different components is seen in the hybridization between H-1s and p state of metal elements. It becomes more and more localized near the Fermi level according to the following order:

$$Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba. \quad (7)$$

Moreover, the valance band is mainly attributed to H-1s states and the introduction of the doped element has increased the width of the VB according to the above order (7). Comparing the density of states of the second group alkaline metal hydrides including  $Mg_{15}CaH_{32}$ ,  $Mg_{15}SrH_{32}$  and  $Mg_{15}BaH_{32}$ , we find that the  $Mg_{15}CaH_{32}$  has the smallest DOS localisation near Fermi level due to the hybridization between Ca-3p and H-1s. While for  $Mg_{15}SrH_{32}$ , the hybridization between Sr-4p and H-1s is more localized than the Ca one. Then, this localization of H orbital becomes very important for  $Mg_{15}BaH_{32}$ , resulting from hybridization between Ba-5p and H-1s. This indicates that the localization of H-1s states comes from strong local hybridization between AM-p and H-s states. Also the hybridization between Mg-s and H-s states, which constitutes the lower VB becomes slightly weaker. This leads to a decreasing of the stability of the hydride. This is consistent with heat of the formation energy calculations listed in table 2. Moreover, we can see that the obtained energy gap ( $E_g$ ) decreases following the same order as in (7). For each element, the energy gap calculation is summarized in table 5.

#### 4. Conclusions

In this paper, we have discussed the H desorption mechanism within the hydrides using the electronic structure calculations based on the ab-initio method. Among others, we have found that the localization of H-s states near Fermi level, obtained from the hybridization between AM and H atoms, is mainly responsible for the gap width tuning and the destabilization of the system. Moreover, the comprehension of hydrogen desorption allowed us to estimate the formation energy and the temperature values of the H desorption. The calculated quantities agree with the experimental data given in Shang *et al* (2003, 2004). Such estimated values allow us to consider that the component  $Mg_{15}SrH_{32}$  is the most appropriate material for H desorption near room temperature without losing much in terms of storage capacity. Moreover, we have observed that the stability system decreases in accordance with the decreasing of the electronegativity of the doped elements. In particular, it has been realized that such doping procedures with alkaline metals, in contrast to the transition metals (Li *et al* 2006; Xiao *et al* 2009), do not change the electronic structure as seen in  $MgH_2$  including the insulator state.

## Acknowledgements

This work was supported by CNRST in the framework of the National Program Dev-RS/04. The authors acknowledge its financial support.

## References

- Alapati S V, Johnson J K and Sholl D S 2007 *J. Alloys Compd.* **446–447** 23
- Bhihi M, Lakhali M, Labrim H, Benyoussef A, El Kenz A, Mounkachi O and Hlil E K 2012 *Chin. Phys. B* **21** 097501
- Bortz M, Bertheville B, Bottger G and Yvon K 1999 *J. Alloys Compd.* **287** L4
- Bouaricha S, Dodelet J P, Guay D, Huot J, Boily S and Schulz R 2000 *J. Alloys Compd.* **297** 282
- Bouhadda Y, Rabehi A and Bezzari-Tahar-Chaouche S 2007 *Revue des Energies Renouvelables* **10** 545
- Charbonnier J, de Rango P, Fruchart D, Miraglia S, Pontonnier L, Rivoirard S, Skryabina N and Vulliet P 2004 *J. Alloys Compd.* **383** 205
- Friedlmeier G M and Bolcich J C 1988 *Int. J. Hydrogen Energy* **13** 467
- Gremaud R, Broedersz C P, Borsa D M, Schreuders H, Rector J H, Dam B and Griessen R 2007 *Adv. Mater.* **19** 2813
- Hou Z F 2006 *J. Power Sources* **159** 111
- Kelkar T, Pal S and Kanhere D G 2008 *Chem. Phys. Chem.* **9** 928
- Kittel C 1986 *Introduction to solid state physics* (New York: Wiley)
- Klose W and Stuke V 1995 *Int. J. Hydrogen Energy* **20** 309
- Koepfner K and Eschrig H 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1743
- Lakhali M, Bhihi M, Labrim H, Benyoussef A, Naji S, Belhaj A, Khalil B and Abdellaoui M 2013 *Int. J. Hydrogen Energy* **38** 8350
- Li S, Jena P and Ahuja R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 132106
- Liang J-J 2003 *Fuel Chemistry Division Preprints* **48** 28
- Liang G, Huot J, Boily S, Van Neste A and Schulz R 1999 *J. Alloys Compd.* **292** 247
- Maark T A, Hussain T and Ahuja R 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 9112
- Mintz M H, Malkiely S, Gavra Z and Hadari Z 1978 *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40** 1949
- Moysès Araújo C and Ahuja R 2005 *J. Alloys Compd.* **220** 404
- Nakamura H, Nguyen-Manh D and Pettifor D G 1998 *J. Alloys Compd.* **281** 81
- Perdew J P and Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- Rivoirard S, de Rango P, Fruchart D, Charbonnier J and Vempaire D 2003 *J. Alloys Compd.* **622** 356
- Shahi R R, Tiwari A P, Shaz M A and Srivastava O N 2013 *Int. J. Hydrogen Energy* **38** 2778
- Shang X, Bououdina M and Guo Z X 2003 *J. Alloys Compd.* **349** 217
- Shang X, Bououdina M, Song Y and Guo Z X 2004 *Int. J. Hydrogen Energy* **29** 73
- Shao H, Asano K, Enoki H and Akiba E 2009 *J. Alloys Compd.* **477** 301
- Song M Y, Bobet J L and Darriet B 2002 *J. Alloys Compd.* **340** 256
- Spasov T, Rangelova V, Solsona P, Baró M D, Zander D and Köster U 2005 *J. Alloys Compd.* **398** 139
- Tanniru M, Slattery D K and Ebrahimi F 2010 *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 3555
- Vajeeston P, Ravindran P, Kjekshus A and Fjellvåg H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 175506
- Velikokhatnyi O I and Kumta P N 2007 *Mater. Sci. Eng. B* **140** 114
- Xiao X-B, Zhang W B, Yu W Y, Wang N and Tang B Y 2009 *Physica B* **404** 2234
- Yu R and Lam P K 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8730
- Zhang J, Huang Y N, Long C G, Zhou D N and Liu J S 2010 *Mater. Sci.-Poland* **28** 357

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/276264712>

# Ab initio investigations of the F-doped ZnO transparent conducting oxide

**Article** in *Physica Scripta* · August 2015

DOI: 10.1088/0031-8949/90/8/085801

CITATIONS

2

READS

107

**5 authors**, including:



**Amine Slassi**

Université de Mons

**30** PUBLICATIONS **77** CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



**Younes Ziat**

Mohammed V University of Rabat

**26** PUBLICATIONS **44** CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



**Zakaryaa Zarhri**

Mohammed V University of Rabat

**20** PUBLICATIONS **61** CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



**Fakhim Lamrani**

Mohammed V University of Rabat

**11** PUBLICATIONS **60** CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

**Some of the authors of this publication are also working on these related projects:**



Nanostructure [View project](#)

## *Ab initio* investigations of the F-doped ZnO transparent conducting oxide

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

2015 Phys. Scr. 90 085801

(<http://iopscience.iop.org/1402-4896/90/8/085801>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 128.210.126.199

This content was downloaded on 11/06/2015 at 07:14

Please note that [terms and conditions apply](#).

# *Ab initio* investigations of the F-doped ZnO transparent conducting oxide

A Slassi, Y Ziat, Z Zarhri, M Abdellaoui and A Fakhim Lamrani

LMPHE, (URAC 12), Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Morocco<sup>1</sup>

E-mail: a.slassi22@gmail.com

Received 26 November 2014, revised 25 March 2015

Accepted for publication 23 April 2015

Published 10 June 2015



CrossMark

## Abstract

First-principles density functional theory calculations were carried out to study the structural, electronic, optical and electrical properties of fluorine-doped zinc oxide in detail. Fluorine substitutions of the oxygen sites create shallow donors derived mainly from the orbital 2p of fluorine. Additionally, the calculated optical properties reveal that the energy band gap gradually expands when increasing the fluorine doping level, which leads to a blue-shift in the optical transparency. More interestingly, the electrical conductivity is significantly enhanced after fluorine doping.

Keywords: optical band gap, *ab initio* calculations, transparent conducting oxides, electrical properties

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

Transparent conductive oxides (TCOs) are important compounds for optoelectronic applications, because they combine simultaneously high electric conductivity and high optical transmission in the visible spectrum region [1]. These characteristics make TCOs useful in a wide range of applications such as: flat panel displays (FDPs), solar cells and light-emitting diodes [1]. To date, indium tin oxide (ITO) has been the most widely used in commercial applications, because of its low resistivity and high transmittance [2]. Indium, however, is an increasingly expensive element [2], and with increasing demand for TCOs, there has been great interest in ZnO as an inexpensive, abundant and nontoxic material [3, 4].

ZnO is a II–IV compound with a direct band gap of 3.4 eV [5], and n-type conductivity caused by a native defect [6]. Importantly, ZnO is inexpensive, and therefore an attractive material for optoelectronic applications [3, 4]. Extrinsic donor doping is one of the most popular approaches to achieve a high-performance n-type TCO material, and many investigations indicated that doping ZnO with In, Ga, Al and Si achieved high n-type electrical conductivity without causing the optical transmission to deteriorate significantly [7–10].

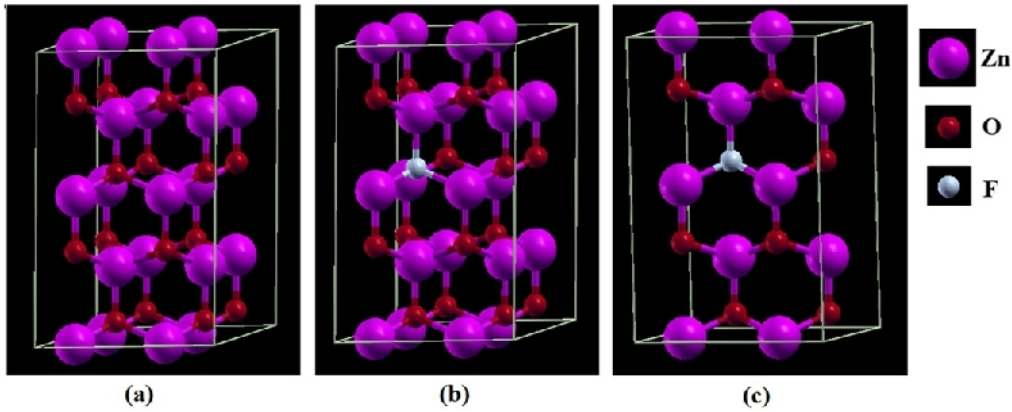
Another emerging approach is the substitution of oxygen with other anions that are approximately, the same size. Several studies showed that when F is substituted for O, up to

5%, 10% and 15%, one obtains interesting results [11–14]. Bo Liu *et al* [15] studied the F-doped ZnO using first-principles calculations and found that F-substitutions for oxygen (Fo) are energetically favorable and can effectively reduce native defect.

Density functional theory (DFT) has been successfully applied to investigate the structural, electron and optical properties of various materials for transparent conducting electrodes [16–21].

Band gaps are systematically underestimated in local-density approximation (LDA) and semi-local generalized gradient approximation (GGA) calculations. To overcome these problems, many approaches have been developed such as DFT + U [22], GW [23–25] and hybrid functional [26, 27]. Recently, the modified of semi-local Becke-Johnson (TB-mBJ) [28] was proposed as a reasonable alternative to GW or hybrid functional that is less computationally costly. This approximation has been tested on the many semiconductors and insulators for which it produced band gap energies that agree well with experiment [28–31]. In the present work, we investigated the structural, electronic, optical and electrical properties of F-doped ZnO using DFT combined with Boltzmann equation.

The paper is organized as follows. Section 2 describes the theoretical and computational details, section 3 discusses the results and section 4 concludes with a summary.



**Figure 1.** Crystal models: (a)  $2 \times 2 \times 2$  supercell pure ZnO, (b)  $2 \times 2 \times 2$  supercell with a O-atom being substituted by F atom; (c)  $2 \times 1 \times 2$  supercell with a O atom being substituted by F-atom.

## 2. Computational methods

As a computational tool, we have employed the full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT) using the WIEN2K package [32, 33]. The exchange and correlation energy was described by generalized gradient approximation within the Perdew–Burk–Ezrenhof PBE-GGA parameterization [34] for structural calculations, and Tran–Blaha-modified Beck and Johnson TB-mBj approximation [28] for electronic, optical and transport properties calculations. The radii of the muffin tin atomic spheres  $R_{MT}$  of Zn, O and F atoms are 1.93, 1.66 and 1.65 Bohr, respectively. Inside the atomic spheres the maximum value of angular momentum  $l_{max} = 10$  is taken for the wave function expansion, while charge density was Fourier expanded up to  $G_{max} = 10$  (Ryd) $^{1/2}$ , where  $G_{max}$  is the largest vector in the Fourier expansion. The cutoff parameter  $R_{MT} K_{MAX}$  is set to 7.0. We have used a self-consistent criterion of the total energy with a precision of 0.0001 Ry.

## 3. Results and discussion

The F-doped structure modules were constructed by 32-, 16-atom supercell with one O atom being substituted by one F atom, as shown in figure 1, which corresponds to doping levels of 6.25% and 12.5%, respectively. To analyze the effects of F-doping on structural properties, the total energy was calculated as function of volume and  $c/a$  radii for each doping level to obtain the ground states properties using GGA-PBE approach. Then, the calculated values were fitted to Murnaghan's equation of states [35] to calculate the optimal lattice constants. Table 1 presents the different lattice constants,  $a$ , and  $c$ , of pure and F-doped ZnO, respectively. From results, the obtained equilibrium lattice constants for pure ZnO are  $a = 3.294$  and  $5.27$  Å, which are close to experimental values [36] and in excellent agreement with other theoretical study [37]. For F-doped ZnO, the lattice constants are bigger as compared to those of pure ZnO. The physical origin of these lattice constant enlargements could be

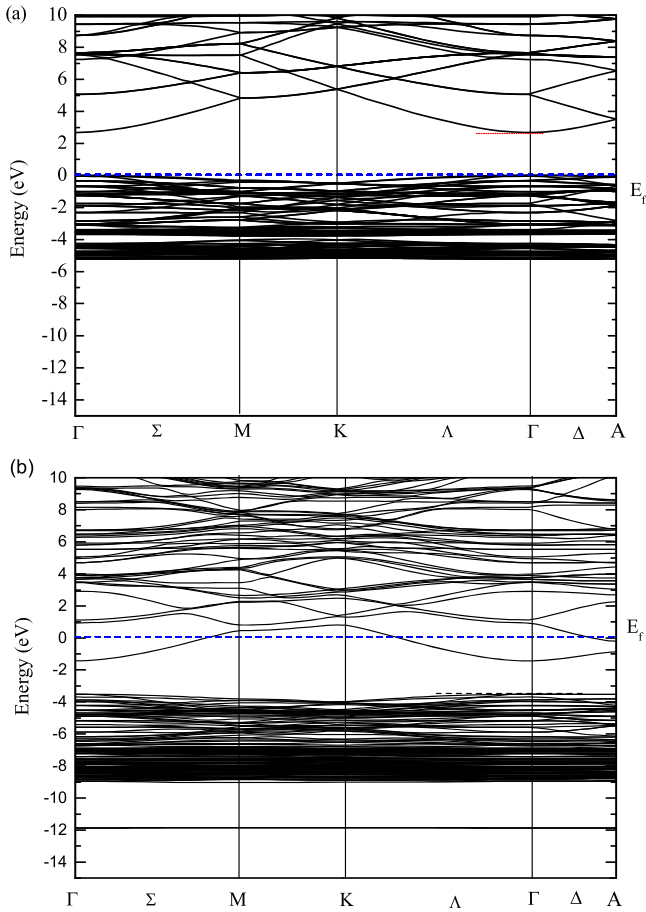
**Table 1.** Calculated Lattice constants of pure and F-doped ZnO using GGA-PBE.

Doping level	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$
Pure	3.28	5.33
6.25%	3.294	5.353
12.5%	3.302	5.365

contributing to the difference in electronegativity and atomic radii between O-atoms and F-atoms.

The band structure and density of states of pure and F-doped ZnO in a 32-atom supercell along the principal high symmetry direction in the first Brillouin zone are displayed in figure 2. We set the Fermi level at 0 eV. For pure ZnO, as shown in figure 2(a), a direct band gap of 2.7 eV is predicted at  $\Gamma$ -point, which is somewhat close to experimental ones and in excellent agreement with the previous theoretical calculations [28]. This underestimation in the band gap value often attributes to well-known intrinsic factor of DFT. However, it is interesting to note that our obtained results are still much improved as compared with the standard DFT calculations [38, 39]. So, we can get more accurate physical properties by using the Tb-mBJ method. For F-doped ZnO, as shown in figure 2(b), the Fermi level moves upward into conduction band producing n-type metallic characteristic and relatively high extrinsic electrical conductivity. Thus, we predict a pronounced Burstein–Moss effect [40, 41] as experimentally observed in F-doped ZnO thin films [42, 43]. To this effect, the optical band gap is calculated from vertical transition between states at the appropriate  $k$ -value matching the initial valence band states to the unoccupied states around the Fermi level. In principle, the Burstein–Moss effect is found in a degenerate semiconductor where there exists a difference of the effective mass of carrier in the valence band and conduction band. On the other hand, this effect is observed in ZnO that is doped with In and Ga on the Zn-sites [16, 18] and is predicted for ZnO that is F-doped on the O-sites. Also, the band edge absorption is predicted to be blue-shifted with increasing F-doping level, as summarized in table 2. These





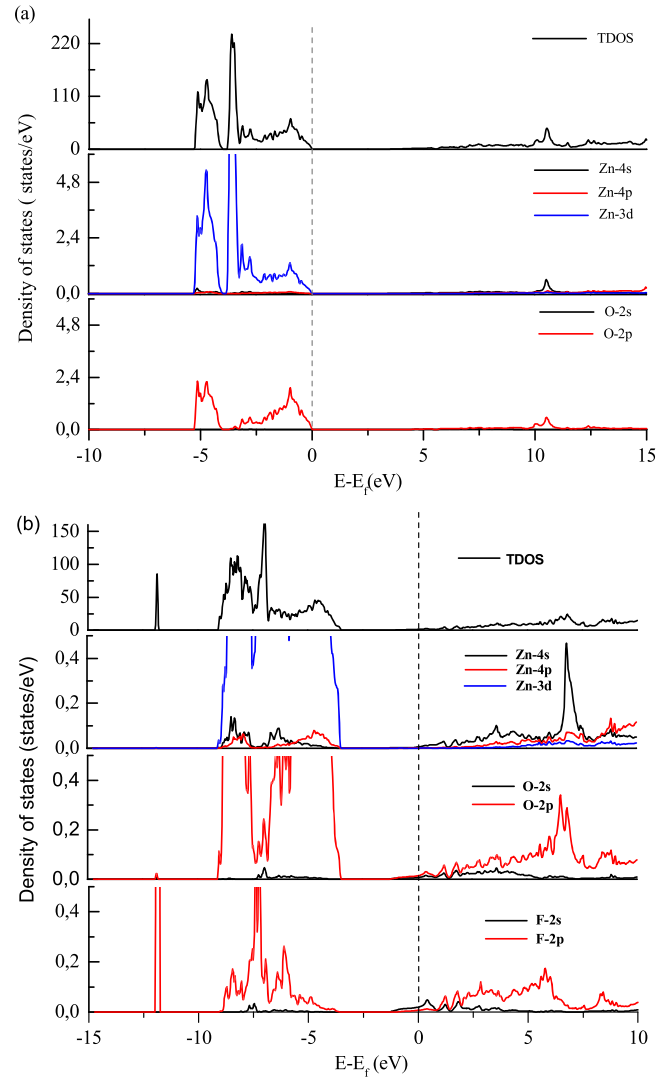
**Figure 2.** Calculated band structure of: (a) pure and (b) F-doped ZnO in a  $2 \times 2 \times 2$  supercell.

**Table 2.** Calculated optical band gap of pure and F-doped ZnO using TB-mBJ.

Doping level	$E_g^*/\text{eV}$
Pure	2.7
6.25%	3.433
12.5%	3.5

band gap shifts (suitable for TCOs) are owing to the Burstein-Moss effect.

To further understand the effect of F-doping on the electronic structure of ZnO, the total density of states (TDOS) and the corresponding partial (PDOS) for pure and F-doped ZnO in a  $2 \times 2 \times 2$  super-cell ( $x=6.25\%$ ) was investigated. Figure 3(a), shows that the valence band of pure ZnO is formed by O-2p and Zn-3d occupied states, whereas the conduction band is composed of Zn-4s and Zn-4p mixed states, which is in accordance with experimental measurement and other theoretical calculations [44, 45]. Following the substitution of an O-atom with F-atom, as shown in figure 3(b), a significant perturbation occurs at conduction band minimum and a shallow donor partially filled state is created at the bottom of conduction band; causing an upward shift of the Fermi level into conduction band. Additionally, no deep states are observed within band gap after F-atoms are

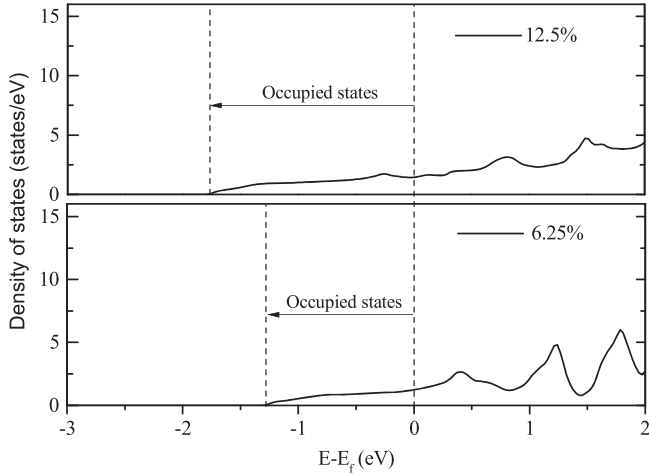


**Figure 3.** Total and partial density of states of: (a) pure and (b) F-doped ZnO in a supercell  $2 \times 2 \times 2$  supercell.

substituted for O-atoms. The observed shallow donor state around the Fermi level has F-2p character, and may be the primary origin of the extrinsic electrical conductivity in the F-doped ZnO.

We turn to the dependence of the occupied states around the Fermi level on F-doping level. This is related with electron donor concentrations. Figure 4 shows that the magnitude of part-filled shallow donor increases with increasing F-content. This is significant in that the electron concentrations increase in the conduction band as well as that electrical conductivity strongly depends on the F-doping level.

The linear response of a medium to electromagnetic radiation can be described by the complex dielectric function  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ . The real part of this function,  $\epsilon_1(\omega)$ , represents the dispersion of the incident photons by the materials, while the imaginary part  $\epsilon_2(\omega)$  results from the inter-band transition between the occupied states below the Fermi level and the unoccupied ones on the top of the Fermi level due to the photon absorption.



**Figure 4.** Calculated density of states near the Fermi level of  $\text{ZnO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x=6.25\%$  and  $12.5\%$ ).

The imaginary part,  $\epsilon_2(\omega)$ , of the dielectric function has been obtained from the electronic structure calculations, using the following expression [46]:

$$\epsilon_2(\omega) = \left( \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \langle i | M | j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \times \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (1)$$

In this expression,  $M$  is the dipole matrix,  $i$  and  $j$  are the initial and final states, respectively,  $f_i$  is the Fermi distribution as a function of the  $i$ th state, and  $E_i$  is the energy of electron in the  $i$ th state.

The real part  $\epsilon_1(\omega)$  of the dielectric function can be extracted using the Kramers–Kronig relation [47]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (2)$$

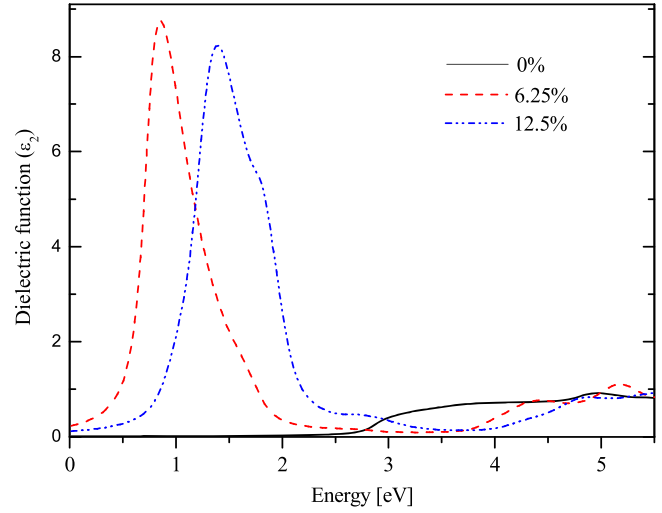
With  $p$  standing for the principal value of the integral.

Indeed, these two parts allow one to determine other optical properties, such as absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  and the reflectance  $R(\omega)$  using the relations as follows [48]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[ \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (4)$$

Calculated imaginary parts of the dielectric function of F-doped ZnO at various concentrations are shown in figure 5. It is clear from figure 5, that the threshold energy of the,  $\epsilon_2(\omega)$ , occurring at 2.7 eV for  $x=0\%$  (pure ZnO) corresponds to the transition between the O-2p in the valence band maximum and the mixed states of Z-4s and 4p in the conduction band minimum for the pure ZnO. Additionally, the effect of F-doping is to expand the band gap, requiring more energy for intrinsic electronic transition. Peaks at energy about 1.2 eV for  $x=6.25\%$  are dominated by the electron transitions from the shallow donor states, (mainly F-2p states) to unoccupied conduction band states above the Fermi level. It



**Figure 5.** Calculated imaginary part of dielectric function of F-doped ZnO at various concentrations.

means, that the electrical conductivity of F-doped ZnO could be enhanced from to low excitation energy. However, this peak shifts to higher energy and becomes less intense at  $x=12.5\%$  F-doping.

Figure 6 shows the transmittance, reflectivity and absorption coefficient of pure and F-doped ZnO, respectively. From figure 6(a) the average transmittance of pure ZnO is about of 83% in the visible range, which is in good agreement with experimental measurement on ZnO thin films [49, 50]. However, this value is still below the ideal transmittance of TCOs (100%); which may be due to area reflectivity of 10% in the visible range for the pure ZnO, as shown in figure 6(b). Thus, the transmittance in the UV range is canceled owing to the strong absorption, as shown in figure 6(c), of band edge and area reflectivity in this range.

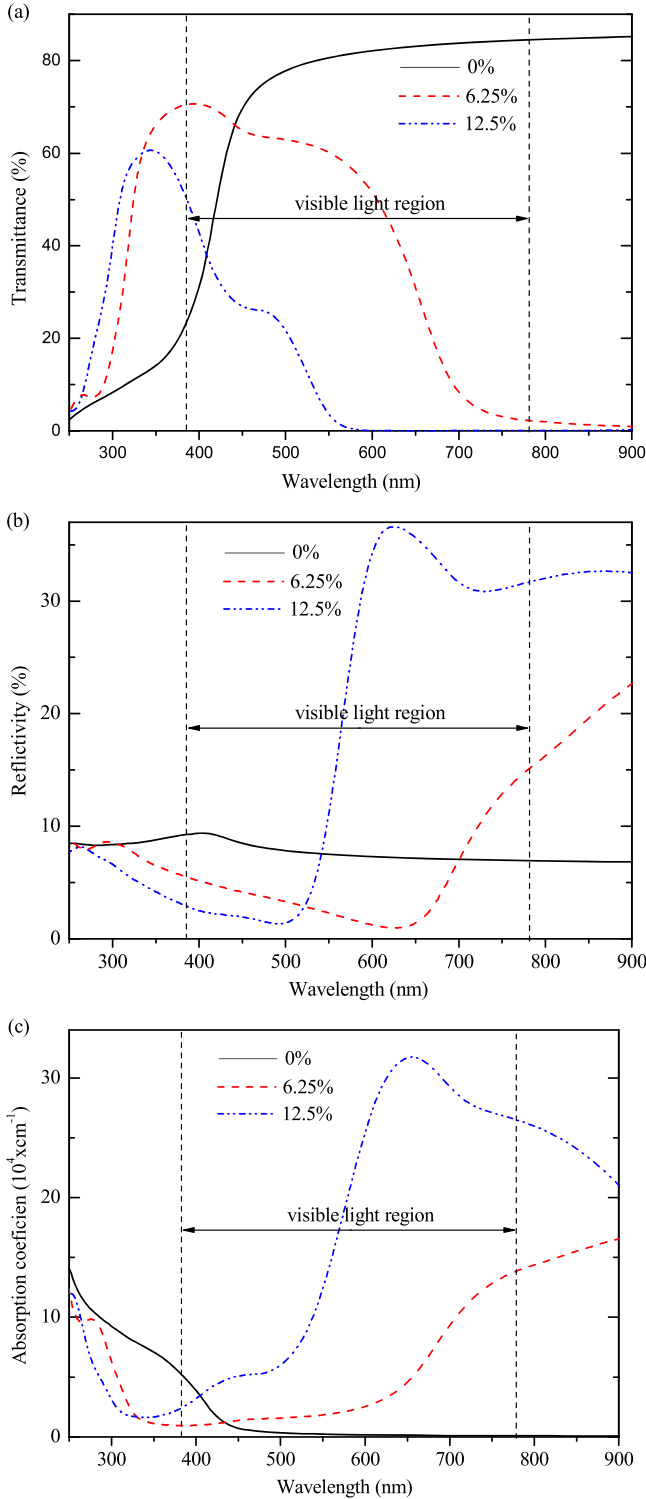
At higher doping level, the average UV transmittance increases in the UV range, as is observed in F-doped ZnO thin films [42, 43], while optical transmittance gradually deteriorates in the IR and the visible region induced by increasing the absorption, as shown in figure 6(c), and reflectivity, as shown in figure (b).

Another important criterion for TCOs is electrical conductivity; a good transparent electrode should have high electrical conductivity to conduct the charge carrier with minimum resistivity of contact. To obtain optimal electrical conductivity via F-doping of ZnO, the calculated band structure (at temperature  $T=0$ ) data from DFT is fitted to semi-classic Boltzmann theory via the rigid band approach [51, 52]. It follows from these approaches that, the dependence of the conductivity on transport distribution is:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i, k) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{i,k})}{\delta(\epsilon)} \quad (5)$$

The above relation denotes the number of  $k$ -points that are sampled in the BZ and  $\epsilon_{i,k}$  is the band structure which is considered as a rigid band. The  $k$ -dependent transport tensor





**Figure 6.** Calculated (a) transmittance (b) reflectivity and (c) absorption coefficient of F-doped ZnO at various concentrations.

is read as:

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, k) = e^2 \tau_{i,k} \nu_{\alpha}(i, k) \nu_{\beta}(i, k) \quad (6)$$

In this equation,  $i$  and  $k$  stand for the band index and wave vector, respectively, and  $\tau$  denotes the relaxation time,  $\nu_{\alpha}(i, k)$  is  $\alpha$  component of the group velocities, while  $e$  is the electron charge.

**Table 3.** Calculated electrical conductivity of pure and F-doped ZnO, at room temperature, using BoltzTraP code.

Doping level	$\sigma/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
Pure	9.51
6.25%	$2.44 \times 10^3$
12.5%	$3.51 \times 10^3$

By integrating the transport distribution over energy, the electrical conductivity can be then written as a function of the temperature,  $T$ , and the chemical potential,  $\mu$ , via the following equations:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta} \left[ - \frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (7)$$

$$\nu_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[ - \frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (8)$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  stand for the tensor indices,  $\Omega$ ,  $\mu$ , and  $f$  denote the volume of unit cell, Fermi level of carriers, and the carrier Fermi–Dirac distribution function, respectively.

The relaxation time is treated as energy-independent constant due to the complexity of carrier scattering mechanisms in the solid. This approach has been already tested on various compounds demonstrating to be a reasonable approximation for evaluating their electrical transport properties [53–55].

To calculate the electrical conductivity, we firstly calculated the reduced electrical conductivity  $\sigma/\tau$  as a function of the F-doping concentration and time-relaxation  $\tau$  at room temperature ( $T = 300$  k). Note that, it is impossible to calculate  $\sigma$  itself without knowledge of the relaxation time. To overcome this limitation, we used the relationship proposed by Ong *et al* [56]:

$$\tau = 2.53 \times 10^{-5} T^{-1} n^{-1/3} \quad (9)$$

Where  $T$  is temperature and  $n$  is the charge carrier concentrations.

The calculated electrical conductivity values, carried out by using Boltztrap code, of pure and F-doped ZnO at room temperature are presented in table 3. We found that electrical conductivity is significantly increased at average F-doping level of 6.25% as compared with that of un-doped ZnO; because of the different oxidation states between  $\text{O}^{2-}$ -ions and  $\text{F}^{-}$ -ions. However, at high F-doping level of 12.5%, it is slowly increased as compared with that of average doping level somewhat reduced. This can suggest that the electrical conductivity may be saturate at high F-doping level. Experimentally, some studies on F-doped ZnO thin films indicated n-type electrical conductivity, which is slightly greater than what is obtained in Al-doped ZnO [57]. This demonstrates the qualitative agreement between our theoretical study and experimental one.

#### 4. Conclusion

We used DFT in the TB- mBJ approximation and Boltzmann equation to study the effect of F-doping on the structural, electronic, optical and electrical properties of ZnO.

Our results indicate that the F-doped ZnO has increased lattice constant, blue-shifted band gap energies, improved transmittance, and increased electrical conductivity. These characteristics make to F-doping of ZnO a promising n-type transparent conducting electrode for optoelectronic applications.

#### Acknowledgments

We thank P Blaha, K Schwarz and the group of WIEN 2K for the support of the package WIEN 2K and for useful discussions.

#### References

- [1] Ginley D S and Bright C 2000 *MRS Bull.* **25** 15
- [2] Minami T 2005 *Semicond. Sci. Technol.* **20** S35–44
- [3] Wager J F 2003 *Science* **300** 1245
- [4] Nomura K, Ohta H, Ueda K, Kamiya T, Hirano M and Hosono H 2003 *Science* **300** 1269
- [5] Anusha M and Arivuoli D 2013 *J. Alloys Compd.* **580** 131–6
- [6] Liang W Y and Yoffe A D 1968 *Phys. Rev. Lett.* **20** 59–62
- [7] Hafdallah A, Yanineb F, Aida M S and Attaf N 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 7267–70
- [8] Kim D-H et al 2008 *Opt. Commun.* **281** 2120–5
- [9] Sadananda Kumar N et al 2014 *Semiconductors* **48** 1023–7
- [10] Clatot J, Campet G, Zeinert A, Labrugère. C, Nistor M and Rougier A 2011 *Sol. Energy. Sol. Cells* **95** 2357–62
- [11] Shinde S S, Shinde P S, Pawar S M, Moholkar A V, Bhosale C H and Rajpure. K Y 2008 *Solid State Sci.* **10** 1209–14
- [12] Ratheesh Kumar P M, Sudha Kartha C, Vijayakumar K P, Singh F and Avasthi D K 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **117** 307–12
- [13] Hu J and Gordon R 1991 *Sol. Cells* **30** 437–50
- [14] Cao L, Zhu L, Jiang J, Zhao R, Ye Z and Zhao B 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 894–8
- [15] Liu B, Gu M, Liu X, Huang S and Ni C 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 122101
- [16] Wu H-C, Peng Y-C and Chen C-C 2013 *Opt. Mater.* **35** 509–15
- [17] Zhang R-S et al 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 9178–82
- [18] Zhou X H, Hu Q-H and Fu Y 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 063703
- [19] Niu M et al 2012 *J. Alloys Compd.* **539** 221–5
- [20] Saniz R, Dixit H, Lamoen D and Partoens. B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 261901
- [21] Sarkar B K et al 2014 *Phys. Scr.* **89** 075704
- [22] Jaffe J, Snyder J, Lin Z and Hess A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1660
- [23] Shishkin M, Marsman M and Kresse G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 246403
- [24] Aulbur W G, Strdele M and Gorling A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 7121
- [25] Faleev S V, Van Schilfgaard M and Kotani T 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 126406
- [26] Heyd J, Peralta J E, Scuserie G E and Martin R L 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 174101
- [27] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 154709
- [28] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 249901
- [29] Tran F and Blaha P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 226401
- [30] David K, Tran F and Blaha P 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155109
- [31] Slassi A 2015 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **32** 657–62
- [32] Singh D J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 155145
- [33] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 *WIEN2K: An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* ed K Schwarz (Austria: Vienna University of Technology)
- [34] Madsen G K H, Blaha P, Schwarz K, Sjöstedt E and Nordström L 2001 *Phys. Rev. B* **64** 195134
- [35] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [36] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 244
- [37] Kisi E H and Elcombe M M 1989 *Acta Cryst.* **C45** 1867–70
- [38] Qteish A 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 5639
- [39] Zhang X D, Guo M L, Shen Y Y, Liu C L, Xue Y H, Zhu F and Zhang L H 2012 *Comput. Mater. Sci.* **54** 75–80
- [40] Qu X, Lu S, Jia D, Zhou S and Meng Q 2013 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16** 1057–62
- [41] Burstein E 1954 *Phys. Rev.* **93** 632
- [42] Moss T S 1954 *Proc. Phys. Soc. B* **67**
- [43] Zhanchang P et al 2013 *J. Alloys Compd.* **576** 31–7
- [44] Shi Q, Zhou K, Dai M, Lin S, Hou H, Wei C and Hu F 2013 *Vacuum* **94** 81–3
- [45] Sun J, Wang H T, He J and Tian Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125–32
- [46] Charifi Z, Baaziz H and Reshak A H 2007 *Phys. Status Solidi b* **244** 3154–67
- [47] Okoye C M I 2003 *J. Phys. Condens. Matter.* **15** 5945
- [48] Amin B, Ahmad M I, Maqbool S, Said G and Ahmad R 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 023109
- [49] Sun J, Wang H, He J and Tian Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 123132
- [50] Crossay A et al 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **101** 283–88
- [51] Yilmaz M 2014 *Phys. Scr.* **89** 095802
- [52] Ziman J M 2001 *Electrons and Phonons* (New York: Oxford University Press)
- [53] Madsen G K H and Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67
- [54] Gao X, Uechara K, Klug D, Patchkovskii S, Tse J and Tritt T 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125202
- [55] Chaput L, Pêcheur P, Tobola J and Scherrer H 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085126
- [56] Madsen G K H 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 12140
- [57] Ong K P, Singh D J and Wu P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 115110
- [58] Shinde S S et al 2008 *Solid State Sci.* **10** 1209

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/325303370>

# The hydrogen storage properties of Mg–intermetallic–hydrides by ab initio calculations and kinetic Monte Carlo simulations

Article in *International Journal of Hydrogen Energy* · May 2018

DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.225

CITATIONS

0

READS

270

7 authors, including:

**Mustapha Abdellaoui**

Mohammed V University of Rabat

16 PUBLICATIONS 43 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



**Hind Benzidi**

Mohammed V University of Rabat

8 PUBLICATIONS 2 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



**Omar Mounkachi**

Mohammed V University of Rabat

139 PUBLICATIONS 432 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



**Abdelilah Benyoussef**

Mohammed V University of Rabat

686 PUBLICATIONS 3,684 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



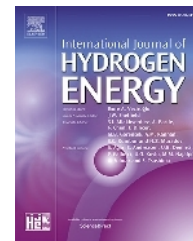
Copper Oxide [View project](#)



Investigation on the magnetism [View project](#)

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he)

# The hydrogen storage properties of Mg-intermetallic-hydrides by ab initio calculations and kinetic Monte Carlo simulations

M. Abdellaoui <sup>a,\*</sup>, M. Lakhal <sup>a</sup>, H. Benzidi <sup>a</sup>, O. Mounkachi <sup>b</sup>,  
A. Benyoussef <sup>b,c</sup>, A. El Kenz <sup>a</sup>, M. Loulidi <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences (LaMCSci), Associated to CNRST (URAC 12), Physics Department, Faculty of Sciences, Mohammed V University, Rabat, Morocco

<sup>b</sup> Institute of Nanomaterials and Nanotechnologies, MASciR, Rabat, Morocco

<sup>c</sup> Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 February 2018

Received in revised form

5 April 2018

Accepted 27 April 2018

Available online xxx

### Keywords:

Hydrogen storage

Intermetallic hydrides

Kinetic Monte Carlo

Ab initio calculations

Thermodynamic properties

Kinetic of absorption

## ABSTRACT

First-principle calculations and kinetic Monte-Carlo simulations were performed to study the hydrogen storage properties of the intermetallic hydrides MgNiH<sub>3</sub>, MgCoH<sub>3</sub> and their mixture namely MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub>.

Based on the heat of formation, desorption temperature, activation energies computed from DFT calculations and KMC simulations, we show that the MgNiH<sub>3</sub> involves a fast kinetic while it is thermodynamically unstable (−9.96 kJ/mol.H<sub>2</sub>; 76.61 K) whereas MgCoH<sub>3</sub> has a high thermodynamic stability (−73.32 kJ/mol.H<sub>2</sub>; 560.97 K) which prevents their application for mobile hydrogen storage.

On the other hand, the electronic structures show that the Ni weakens the strong Co–H bonding of the mixture MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub>, which enhances significantly its stability and its desorption temperature (−45.92 kJ/mol.H<sub>2</sub> and 351.33 K) without reducing its high volumetric capacity 133.73 g.H<sub>2</sub>/l. Kinetic Monte-Carlo simulations show that MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub> exhibits a fast charging time (only 4.6 min at 400 K and 10 bar).

Thermodynamic properties including entropy S, Gibbs free energy G and thermal expansion coefficient are predicted within the quasi-harmonic approximation. It is verified that crystal structure of MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub> is stable.

© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Introduction

Magnesium hydride is a potential material for hydrogen storage, due on the one hand to its high gravimetric and volumetric storage capacities (7.6%.wt and 110 g.H<sub>2</sub>/l

respectively) and on the other hand to its light weight [1–6]. However, on the practical level, Magnesium exhibits a very slow absorption/desorption kinetics, excessive thermodynamic stability ( $\Delta H = -75$  kJ/mol.H<sub>2</sub>) involving high desorption temperature of 350 °C and exothermic absorption reaction [7–11].

\* Corresponding author.

E-mail address: [bdellaoui@gmail.com](mailto:bdellaoui@gmail.com) (M. Abdellaoui).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.225>

0360-3199/© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

The magnesium-based intermetallics currently available do not allow high capacities (1–4%.wt) [12,13], but they are known by their moderate stability and therefore offer reversibility of hydriding at lower temperatures compared to the  $\text{MgH}_2$  compound.

Currently, experimental as well theoretical investigations are moving towards the exploration of new intermetallic compounds such as  $\text{MgNi}$ ,  $\text{MgCo}$ ,  $\text{MgCu}$  and their hydrides [14–19]. Several objectives are targeted: (i) increasing storage mass capacities, (ii) improving reversibility, (iii) carrying out cycling, (iv) improving kinetics of reaction [20–26].

In order to improve the properties of the intermetallic based Magnesium  $\text{MgNi}$ , different substitutions of the Ni element were considered [27–32]. Such substitutions modify the properties of the intermetallics [33,34] as the metallic rays of the different elements change. By this way, the substitution will lead to a modification of the mesh parameters of the compound and therefore the size of the interstitial sites where the hydrogen is located. Particularly, the substitution may cause variations in the volumetric storage capacity of the compound and therefore a variation in the mass capacity. After all, the existence of several different atoms may lead to the dissociation of the  $\text{H}_2$  molecule and then, improve the hydration kinetic.

Recently, it has been shown that  $\text{Mg-Fe/Mg}_2\text{FeH}_6$  and  $\text{Mg-Co/Mg}_2\text{CoH}_5$  [35] are stable thermodynamically, while  $\text{MgNi/MgNi}_{1.02}\text{H}_{2.2}$  and  $\text{Mg}_2\text{Ni/Mg}_2\text{NiH}_4$  couple faster kinetics with a reduced hydride formation enthalpy [36–38]. Especially, it was shown that  $\text{Mg-Co}$  based hydrides are more stable [39,40] than  $\text{Mg-Ni}$  based hydride [28]. Thus, in this paper the combination between those hydrides is expected to result in a moderate stability and high kinetics without much loss to the storage capacity of the compound.

$\text{Mg}$  alloys crystallize in several types of structures BCC, FCC and HCP. The body-centred cubic (BCC) has more interstitial space than the face-centred cubic (FCC) or the hexagonal close-packed (HCP) structures [41–44]. Thus, BCC alloys absorb more hydrogen and are more attractive candidates to be explored as materials for hydrogen storage than the conventional intermetallic compounds. In recent years, Ti-based BCC phase alloys are studied intensively because of their remarkable hydrogen capacities. However, the high cost is one of the critical drawbacks limiting their successful practical applications [45–47].

More recently,  $\text{Mg-Co}$  and  $\text{Mg-Ni}$  BCC alloys are successfully synthesized by the mechanical alloying (MA) method [48–51]. In addition, Their hydride formation energies are calculated using a BCC lattice and a perovskite structure of  $\text{MgCoH}_3$  and  $\text{MgNiH}_3$  hydrides [37,38]. Vegge and his co-workers [52] studied the properties of the perovskite structure  $\text{MgTMH}_3$  ( $\text{TM} = 3d$  transition metals). They found that the stability of these alloys hydrides tend to decrease from  $\text{MgSc}$  to  $\text{MgFe}$  [52]. These observed trends were explained by a model developed in Refs. [38,52].

The aim of this work is to study the hydrogen storage properties of the intermetallics materials  $\text{MgCoH}_3$ ,  $\text{MgNiH}_3$  in their mixture. Thus, we will present their thermodynamical properties and their ab/desorption kinetics by using first principle calculations and Kinetic Monte Carlo simulations.

To perform such computations, the activation energies for different elementary processes are needed and computed by ab initio calculations. Taking into account these calculations, the hydrogen diffusion in intermetallics based magnesium hydrides ( $\text{MgCoH}_3$ ,  $\text{MgNiH}_3$ ) and their mixture are studied using KMC simulations. The stability of the studied compounds is estimated by computing the heats of formation and desorption temperature. The obtained results are supported by an analysis of the density of states (DOS). So, in section [Model and computational methods](#) the model and methods to perform our calculation are presented. Section [Results and discussion](#) is devoted to the discussion of our numerical results. The conclusion is given in the last section.

## Model and computational methods

### Kinetic Monte Carlo calculation

In this subsection, model based on kinetic Monte Carlo method (KMC) [53,54] and its application to the investigation of hydrogen diffusion in  $\text{Mg}$ -based intermetallic hydride are shortly described. The activation energies, for different elementary processes are needed and calculated by DFT calculations then implemented in a KMC algorithm. Depending on temperature and pressure, the hydrogen diffusion time in  $\text{MgMTH}_3$  ( $\text{MT} = \text{Co,Ni}$ ),  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  systems can be predicted by using the relation between simulated time and Monte Carlo steps (equation (1)). Detailed model have been reported previously in Refs. [54,55].

$$\Delta t = \frac{\ln(u)}{\sum_{i=1}^N \nu_0 \exp\left(-\frac{E_i^a}{K_B T}\right)} \quad (1)$$

where  $\nu_0$  is the jump frequency (usually set to  $10^{-13}$  Hz),  $E_i^a$  the activation energy of  $i$ th diffusion process (dissociation of  $\text{H}_2$ , adsorption and diffusion) taken from first-principles calculations (see section [Density functional theory calculations](#)),  $N$  is the total possible events in the system,  $K_B$  the Boltzmann constant and  $u$  is a uniformly distributed random variable  $0 < u \leq 1$ .

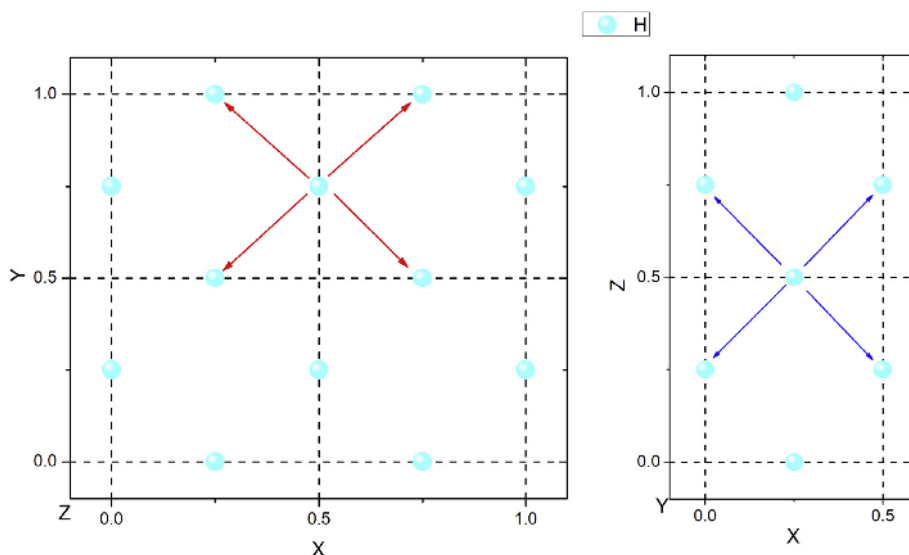
To study the absorption of H, a  $2 \times 2 \times 2$  supercell is considered containing initially only the host matrix  $\text{MgCo}$ ,  $\text{MgNi}$  and  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ . Hydrogen is adsorbed on the (001) surface, then the interstitial sites will be occupied progressively by H atoms at each time step. Periodic boundary conditions are considered along X- and Y-directions to simulate an infinite system.

Each hydrogen atom has eight nearest available H vacancy sites: 4 in the same plane, two in the upper adjacent plane and two are located at the lower adjacent plane, as shown in [Fig. 1](#). The H atoms can move from an interstitial site to another one depending on the corresponding activation energies (see section [Thermodynamic properties](#)).

### Density functional theory calculations

In order to study the hydrogen properties of our systems and determine the activation energies necessary for KMC





**Fig. 1 – Representative scheme of nearest available H vacancy sites.**

simulations, ab-initio calculations based on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis scheme FPLO9.00-34 [46–48,56] were used. They are performed to solve the Kohn-Sham equations using the scalar-relativistic scheme. The parameterization of the exchange-correlation energy is done within the generalized gradient approximation GGA [57]. To ensure that the calculations have a high accuracy, self-consistent criteria of the both energy and the density are used with a precision of  $10^{-8}$  Ha and  $10^{-6}$   $\text{Ha}^{-1}\text{A}^{-3}$  respectively.

MgCo crystallize in the B2-CsCl structure (Pm-3m space group  $N^{\circ}221$ ) and MgNi crystallize in two structures B2-CsCl and the tetragonal CuTi type (P4/mmm,  $N^{\circ}123$ ) [38,52]. Those structures contain two atoms, i.e. a magnesium atom placed at the corner (0,0,0) and a Co or Ni atom at the centre (0.5, 0.5, 0.5). For hydride systems, three additional hydrogen atoms are placed at octahedral sites at (0.5, 0.5, 0.0), (0.5, 0.0, 0.5) and (0.0, 0.5, 0.5) (perovskite structure [52]).

All calculations were conducted using a  $2 \times 2 \times 2$  supercell, see Fig. 2 (which allows us to reach the desired mixture system  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ ) and  $6 \times 6 \times 6$  k-point mesh to accurate Brillouin zone integrations. The lattice parameters are optimized using the relaxation method for all systems and their hydrides (see Table 1). The calculated equilibrium values agree with results obtained in previous works [38,52].

In order to access the stability of  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$ , the thermodynamic properties such as internal energy, entropy and Gibbs free energy were calculated using the software PHONOPY [58].

## Results and discussion

### Crystal structure

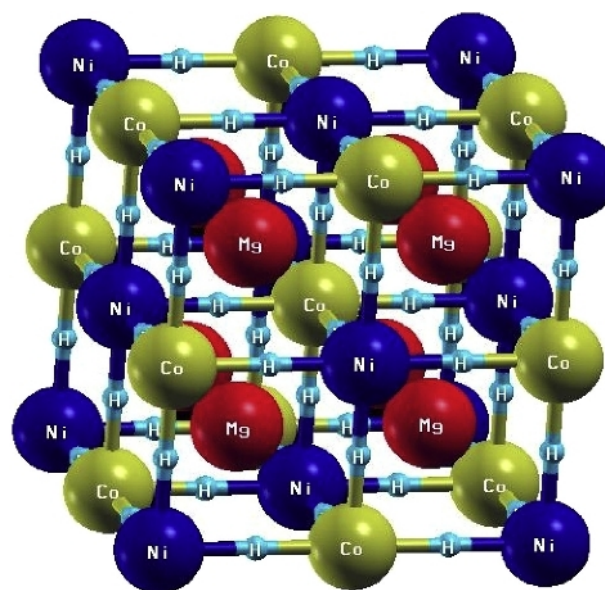
The lattice parameters are optimized using the relaxation method for all systems (intermetallics and their hydrides) (see Table 1). The calculated equilibrium values and cells volume

are consistent with the results obtained in previous studies [38,52].

The introduction of the hydrogen induces an expansion in the cell volume which increases following the order  $\text{MgCoH}_3 < \text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3 < \text{MgNiH}_3$ .

### Formation enthalpy of binary intermetallics

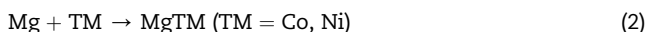
Before discussing the properties of the intermetallic hydrides, firstly the stability of the intermetallic hosts without hydrogen are discussed. The reaction related to the formation of binary intermetallics is as follows:



**Fig. 2 – Supercell presented  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$ ; Magnesium atoms are in red, Cobalt atom in yellow, Nickel atom in blue dark and hydrogen atoms in blue. (For interpretation of the references to color/colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)**

**Table 1 – Relaxed lattice parameters, space group and equilibrium volumes (V); a<sub>eq</sub>: our calculation.**

Systems	Parameters	Space-group	Volume V (Å <sup>3</sup> )
MgNi	a <sub>eq</sub> = 3.050	221-Pm-3m	28.37 (exp. 28.44 [38])
MgNi	a = 2.987; c = 3.127 [38]	123-P4/mmm	27.90 [38]
MgCo	a <sub>eq</sub> = 3.026 (3.07 [52])	221-Pm-3m	27.70
MgCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub>	a <sub>eq</sub> = 3.035	221-Pm-3m	27.95
MgCoH <sub>3</sub>	a <sub>eq</sub> = 3.310 (3.33 [52])	221-Pm-3m	36.26
MgNiH <sub>3</sub>	a <sub>eq</sub> = 3.370 (3.39 [52])	221-Pm-3m	38.27; 37.01 [38]
MgCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> H <sub>3</sub>	a <sub>eq</sub> = 3.340	P1	37.25



To calculate the heat of formation of the reaction (equation (2)), the total energy of the pure element Mg and the transition metals Co or Ni are subtracted from intermetallics binary energy:

$$\Delta H (\text{MgTM}) = E_{\text{tot}} (\text{MgTM}) - E_{\text{tot}} (\text{Mg}) - E_{\text{tot}} (\text{TM}) \quad (3)$$

Where,  $E_{\text{total}}(\text{Mg})$  and  $E_{\text{total}}(\text{TM})$  are respectively the total energy of magnesium and simple elements Co or Ni.  $E_{\text{total}}(\text{MgTM})$  is the binary intermetallic energy. The different energies are listed in Table 2 and compared with other results obtained in previous works.

Several models have been developed to predict the stability of a metal compound. Miedema proposed a mathematical model to calculate the effect on the thermodynamic stability of an additional element(s) to the metallic compound [59,60]. Bouten and Miedema relied on this theory to calculate the enthalpy formation of pure metal hydrides and deduced from there the formation enthalpy of an intermetallic hydride knowing only the enthalpy of formation of the intermetallic compound. They observed that more unstable intermetallic compound more its hydride is stable and vice versa [18].

As shown in Table 2, the binary intermetallic MgCo is unstable while MgNi is stable. Following the empirical model of Miedema et al. [18], the stability of their hydrides can be predicted from the heat of formation of intermetallic compounds without any calculations. So, the MgCo hydride (MgCoH<sub>3</sub>) will be stable while MgNiH<sub>3</sub> will be unstable, which is in agreement with our results (see Table 2). This fact will be confirmed later by our calculations in section [Stability of intermetallic hydrides: formation energy](#).

#### Stability of intermetallic hydrides: formation energy

Formation energies are an excellent way to determine if the predicted phases are likely to be stable. The formation

energies of binary intermetallic hydrides were calculated from the difference of the total energies between the products and reagents involved in the following reaction:



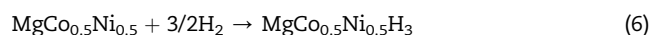
$$\Delta H (\text{MgTMH}_3) = E_{\text{tot}}(\text{MgTMH}_3) - E_{\text{tot}}(\text{MgTM}) - 3/2E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (5)$$

The calculated energy of the molecule H<sub>2</sub> is  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2) = -2.320 \text{ Ry}$  [61].

The heat of formation obtained for MgNiH<sub>3</sub>,  $\Delta H = -9.96 \text{ kJ/mol.H}_2$ , is in good agreement with the value obtained in previous works [38,52]. This value indicates that this system is thermodynamically unstable whereas MgCoH<sub>3</sub> has a high thermodynamic stability due to its high formation enthalpy  $\Delta H = -73.32 \text{ kJ/mol.H}_2$  (see Table 2), which is in agreement with the measured values  $-79.00 \text{ kJ/mol.H}_2 < \Delta H < -70.00 \text{ kJ/mol.H}_2$  of some Mg–Co–H systems [36,40]. It can be seen that the hydride formation energy is strongly related to the stability of the intermetallic compound, which is a confirmation of the Miedema model criteria (Table 2).

To enhance the stability of MgCoH<sub>3</sub> and MgNiH<sub>3</sub> we suggest preparing a mixture of MgCoH<sub>3</sub> and MgNiH<sub>3</sub> that reaches a desirable heat of formation value comprised between the ones of the two systems. For this purpose, we study the mixture MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub>.

The formation energy of MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub> is given in Table 2. This energy is required to form the hydride phase following the reaction:



The enthalpy of formation of MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub> is calculated according to the following expression:

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3) - E_{\text{tot}}(\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}) - 3/2E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (7)$$

It follows that the mixture of MgCoH<sub>3</sub> and MgNiH<sub>3</sub> enhances the heat of formation from  $-9.96 \text{ kJ/mol.H}_2$  for MgNiH<sub>3</sub>

**Table 2 – Total energies and formation energies of binary intermetallics and their hydrides.**

Intermetallics systems	Total energy (Ry/f.u)	$\Delta H$ (KJ/mol)	Intermetallics hydrides	Total energy (Ry/f.u)	$\Delta H$ (KJ/mol.H <sub>2</sub> )
MgCo (Pm-3m)	-3187.59359812	-4.740	MgCoH <sub>3</sub>	-3191.15717351	-73.32; -62.72 [52]
MgNi (Pm-3m)	-3442.36916607	-40.19; -41.97 [38]	MgNiH <sub>3</sub>	-3445.86055489	-9.96; -8.68 [52]
MgNi (P4/mmm)	-3442.36878846	-38.61; -42.16 [38]	-	-	-
MgCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> (P1)	-3314.98032812	-21.08	MgCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> H <sub>3</sub>	-3318.51283574	-45.92

and from  $-73.32$  kJ/mol.H<sub>2</sub> for MgCoH<sub>3</sub> to reaches the value  $-45.92$  kJ/mol.H<sub>2</sub> for MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub> (see Table 2) which is close to the optimum value  $-40$  kJ/mol H<sub>2</sub> proposed in Ref. [62]. Thus, the stability of the compound is enhanced.

### Desorption temperatures

In this section, the formation energies obtained in section Stability of intermetallic hydrides: formation energy are used to estimate the desorption temperature of the studied compounds according to the following equation (8):

$$\Delta H = T\Delta S \quad (8)$$

Where, the variation of the entropy is taken at standard pressure and temperature to be equal to  $\Delta S \approx \Delta S(\text{H}_2) = 130.7$  J/mol.K [63–65].

The results listed in Table 3 show that MgNiH<sub>3</sub> has a very low decomposition temperature equal to 76.61 K while MgCoH<sub>3</sub> has a high desorption temperature of order 560.97 K. This prevents their application for mobile hydrogen storage.

A mixture of MgCoH<sub>3</sub> and MgNiH<sub>3</sub> can have a great effect in enhancing the stability of the compounds, leading to a decomposition temperature of 351.33 K without a drastic reduction to their high volumetric capacity 133.73 g.H<sub>2</sub>/l (see Table 3).

Willems et al. [66] suggest that more the hydride is stable more its volume variation relative to its intermetallic volume compound is low. The same principle can be applied here to the desorption temperature which decreases as a function of volume variation of the compounds  $\Delta V/V$  (%) (see Fig. 3).

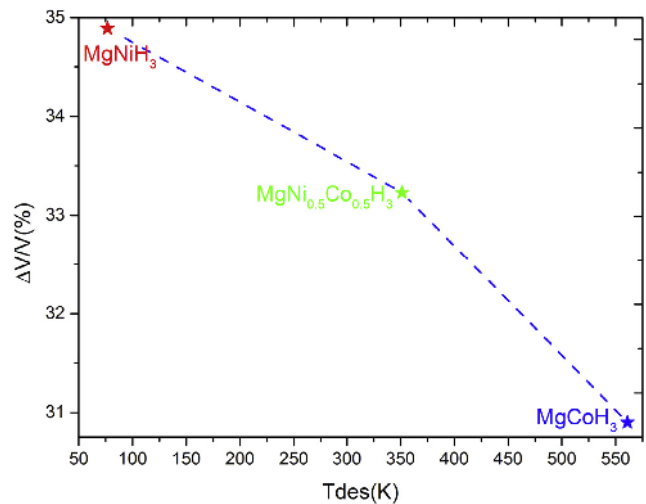
It can be concluded that the intermetallic hydride (MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub>) satisfies several hydrogen storage criteria (stability  $-40$  kJ/mol.H<sub>2</sub> [62], decomposition temperature 289–393 K for a PEMFC [67] and volumetric capacity 70 g.H<sub>2</sub>/l [68,69]) and therefore very advantageous as a material for hydrogen storage, except for the gravimetric capacity which remains limited 3.49 wt%. This compound is therefore well suited for applications where the gravimetric of the system is not a priority constraint, such as stationary applications in accordance with Sandia National Laboratories [70].

### Thermodynamic properties

Knowledge of the thermodynamic properties is essential for studying crystal, for that the thermodynamic parameters of MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub> such entropy (S), internal Energy (E) and the thermal expansion coefficient were determined through quasi-harmonic approximation (QHA) using the phonopy package [58] then Gibbs free energy G is computed through the obtained internal energy E and entropy S. The calculated

**Table 3 – Desorption temperatures and storage capacities for MgCoH<sub>3</sub>, MgNiH<sub>3</sub> and MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub>.**

Systems	Desorption temperatures (K)	Cv (g.H <sub>2</sub> /l)	Cg (wt %)
MgCoH <sub>3</sub>	560.97 this work; 482.42 [52]	137.38	3.483
MgNiH <sub>3</sub>	76.61 this work; 66.80 [52]	130.01	3.478
MgCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> H <sub>3</sub>	351.33 this work	133.73	3.488



**Fig. 3 –  $\Delta V/V$  (%) percentages of the volume variation as function of desorption temperature for MgCoH<sub>3</sub>, MgNiH<sub>3</sub> and MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub>.**

values at temperature from 0 K to 1000 K are illustrated in Fig. 4 and Fig. 5.

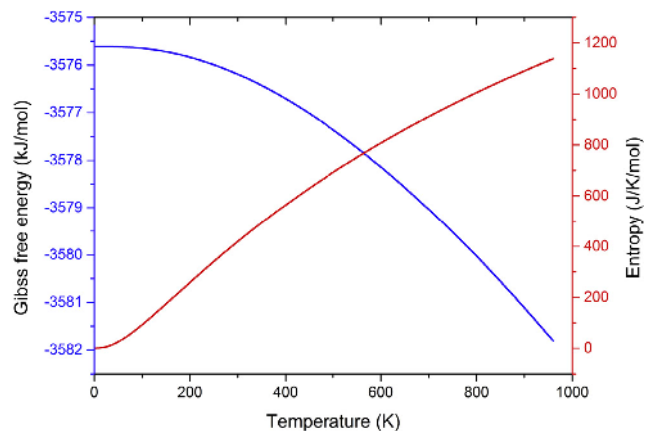
The thermodynamic stability of a crystal structure depends on the Gibbs free energy. This is the minimum free energy of a crystal structure where the unit cell is allowed to change in response to temperature. The smaller the values of Gibbs free energy, the better the thermal stability of material will be.

In our case, the free energy is found to be negative and decreases with increasing temperature while the entropy increases in same temperature range, see Fig. 4.

The coefficient of thermal expansion (CTE) is another important thermodynamic quantity. It relates the change in volume of a material to change in temperature and it is given by:

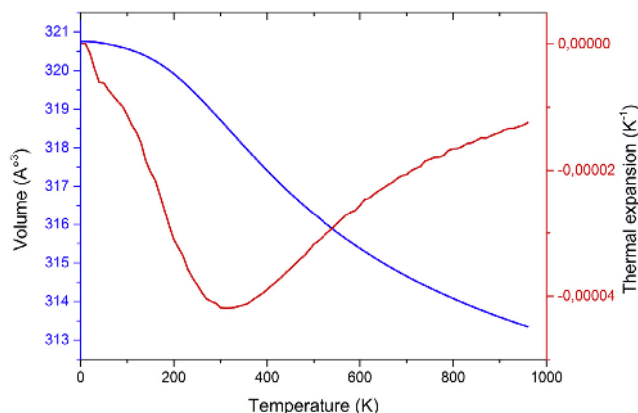
$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (9)$$

A negative value for CTE indicates a contraction on negative thermal expansion (NTE) while a positive value indicates



**Fig. 4 – Gibbs free energy and entropy for MgCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub> as function of temperature.**





**Fig. 5 – Volume variation and thermal expansion for  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  as function of temperature.**

a positive thermal expansion (PTE). From Fig. 5, it is found to be dependent on temperature and remains negative in the whole range of temperature. This results is confirmed by the volume decrease as function of temperature which indicates a contraction of cell parameters.

#### Absorption time by kinetic Monte Carlo simulation

As is well known, the first principles calculations are limited to  $T = 0$  K. It can inform us about the structural parameters, the total energies of the systems then the energy of formation and desorption temperature are computed through the obtained energies. But the kinetic absorption properties could be derived by using Kinetic Monte Carlo simulation at temperature different to 0 K.

To study the absorption kinetic of our hydride systems by KMC simulation, a large number of energy barriers are computed in a  $2 \times 2 \times 2$  supercell for each studied systems and regrouped by range in Table 4.

Our calculations show that energies depend on the surrounding H and host atoms. When the number of hydrogen atoms increases in the system, the barriers get enlarged. For the same ath of diffusion, the H diffusion barrier energies decrease in the following order:  $\text{MgCoH}_3$ ,  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  and  $\text{MgNiH}_3$ . This means that H atoms can move more easily inside  $\text{MgNiH}_3$  than  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  and  $\text{MgCoH}_3$ . In other words, the interaction between interstitial H atoms and Mg–Ni host is less strong than the interaction in  $\text{MgCoH}_3$ . Moreover, incorporation of Ni with Mg–Co–H weakens the interaction between interstitial H atoms and Mg–Co and thus enhances the stability of the systems, which is in agreement with the results reported in sections *Stability of intermetallic hydrides: formation energy and Desorption temperatures*. This will be

**Table 4 – Activation energies intervals for H diffusion process in  $\text{MgCoH}_3$ ,  $\text{MgNiH}_3$ , and  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$ .**

Systems	Activation range energies
$\text{MgCoH}_3$	0.065_0.67
$\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$	0.064_0.66
$\text{MgNiH}_3$	0.056_0.65

confirmed later by the analysis of electronic structures in sections *Electronic structure*.

Having determined the activation energies, the KMC method can be applied to study the kinetic properties of  $\text{MgNiH}_3$ ,  $\text{MgCoH}_3$  and  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$ . The absorption times at 400 K and 10 bar are represented for each system cited above in Fig. 6.

It can be noticed from Fig. 6 that the  $\text{MgNiH}_3$  has a fast charging kinetic even at a temperature of 400 K. This can be explained on one hand by the low stability of the system (see sections *Stability of intermetallic hydrides: formation energy*) and on another hand by the fact that the calculated diffusion barriers for  $\text{MgNiH}_3$  are very small compared to those of  $\text{MgCoH}_3$  and  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$ . The fast absorption time could have a great advantage for hydrogen storage but the low stability ( $-9.96$  kJ/mol. $\text{H}_2$ ) and the low desorption temperature (76.61 K) which exhibits  $\text{MgNiH}_3$  hinders its application.

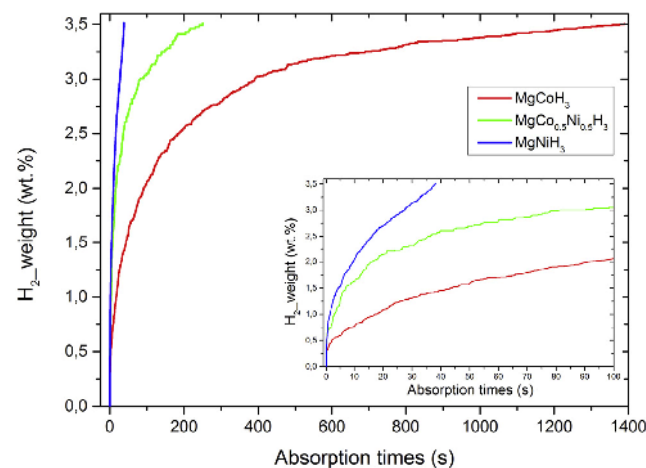
However, in previous sections we have shown that the mixture between  $\text{MgNiH}_3$  and  $\text{MgCoH}_3$  has great effect in enhancing its hydrogen storage properties. Thus, that increases the charging time but the absorption kinetic is still fast enough to fill the tank in only 4.6 min at 400 K and 10bar (see Fig. 6). This finding is pretty much similar to results of L. Xie et al. [71]. They show that the nanostructured  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$  compounds present superior sorption kinetics than  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ .

The effect of the temperature on the charging kinetic is represented in Fig. 7 for  $\text{MgCoH}_3$  for 10 bar and a temperatures ranging from 410 K to 450 K with a step of 10 K. It showed clearly that the reaction speed increases significantly by increasing the temperature.

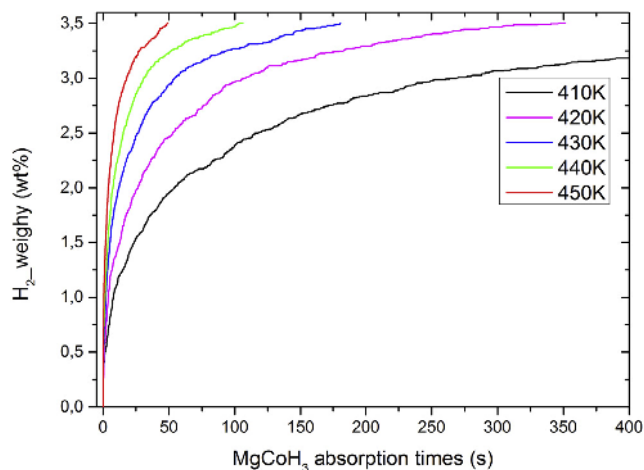
For a temperature of 430 K the system already reaches the rate of saturation in only a period equivalent to 4.5 min.

In order to emphasize the fact that the  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  is one of the potential candidates for mobile application, we summarize in Table 5 [26] the absorption times for Mg based alloys obtained in our previous works.

We observe from Table 5 that the studied system in this paper  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  presents the shortest charging kinetic time compared to our previous work results.



**Fig. 6 – Charging kinetic for  $\text{MgNiH}_3$ ,  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  and  $\text{MgCoH}_3$  at 400 K and 10 bar.**



**Fig. 7 – Charging kinetic for  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  at different temperatures and 10bar.**

**Table 5 – The charging kinetic times at 400 K and 10bar of our previous work results.**

System at 400 K and 10bar	Absorption times (s)
$\text{MgH}_2$ ( $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$ ) at 633 K	4175.54004
$\text{Mg}_{15}\text{AlH}_{32}$	2532.40894
$\text{Mg}_{15}\text{TiH}_{32}$	1948.09314
$\text{Mg}_{15}\text{VH}_{32}$	1695.13867
$\text{Mg}_{15}\text{FeH}_{32}$	1461.11255
$\text{Mg}_{15}\text{NiH}_{32}$	740.96338
$\text{Mg}_8\text{Co}_4\text{Ni}_4\text{H}_{24}$ This work	276.52100

### Electronic structure

The electronic structure calculations are performed to obtain density of states (DOS) which is the main tool used to elucidate the chemical bonding characteristics of the

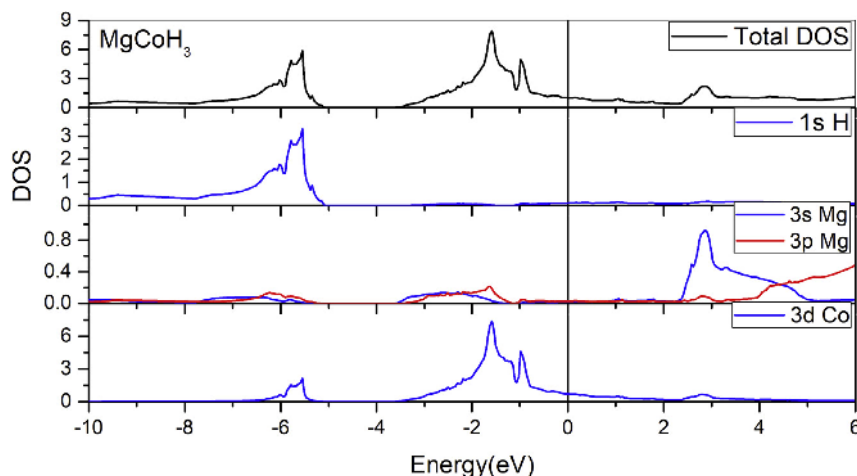
studied systems. For this purpose, it is interesting to study the effects of doping  $\text{MgCoH}_3$  by Ni on the stability of this hydride.

The total DOS and the partial density of states (PDOS) of  $\text{MgCoH}_3$  and  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  are plotted in Fig. 8 and Fig. 9, respectively.

It follows from Fig. 8 that there are two parts in the valence band (VB). The first part covers the band energy range from  $-10.00$  to  $-5.00$  eV, which is called the “lower VB” and is composed of a strong hybridization between H-s, Mg (s,p) and Co-3d states. The second part, with an energy ranging from  $-4.00$  to  $0.00$  eV, is called the “high VB”, originating almost exclusively from Mg (s,p) and Co-3d states.

However, the DOS of  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  exhibits a VB divided into the following three distinct regions (see Fig. 9): a lower VB with a band energy ranging from  $-10.00$  to  $-5.00$  eV composed of H (1,2,3)-s, Mg (s,p) and the 3d states of Co(1,2) and Ni(1,2); the second part with an energy range from  $-4.0$  to  $-2.5$ eV is called the “middle VB” and presents a weak hybridization between Mg(s,p), Co1-3d, Co2-3d and the  $\text{Ni}_1$ -3d,  $\text{Ni}_2$ -3d states; and the last part is the “high VB” (from  $-2.50$  eV to  $0.00$  eV), which exhibits strong hybridization between the Co-3d and Ni-3d states. Beyond the Fermi level, the DOS is dominated by the Mg(s,p) states. Moreover, the analysis of the  $\text{MgCoH}_3$  DOS reveals the occurrence of the following three bonds: a weak bond between Mg–Co, another very weak bonding between Mg–H, and a strong bond between H–Co that reinforces the stability of this system. In addition to the above mentioned bonds, the DOS of  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  exhibits a new very strong bond between Co–Ni, whereas the Co–H form a very weak bond because the hybridization between the orbital of Co and H atoms is not relevant.

Thus, the H atoms are trapped more stably inside  $\text{MgCoH}_3$  than  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  alloys because the strong hybridization between Co and Ni weakens the H–Co bond. In other words, incorporation of 50% of Ni into intermetallic hydride can efficiently reduce the interactions between interstitial H atoms and the Mg–Co host, which leads to a reduction in the system stability; this observation may explain the results reported in previous sections.



**Fig. 8 – Total and partial DOS of  $\text{MgCoH}_3$  compound.**

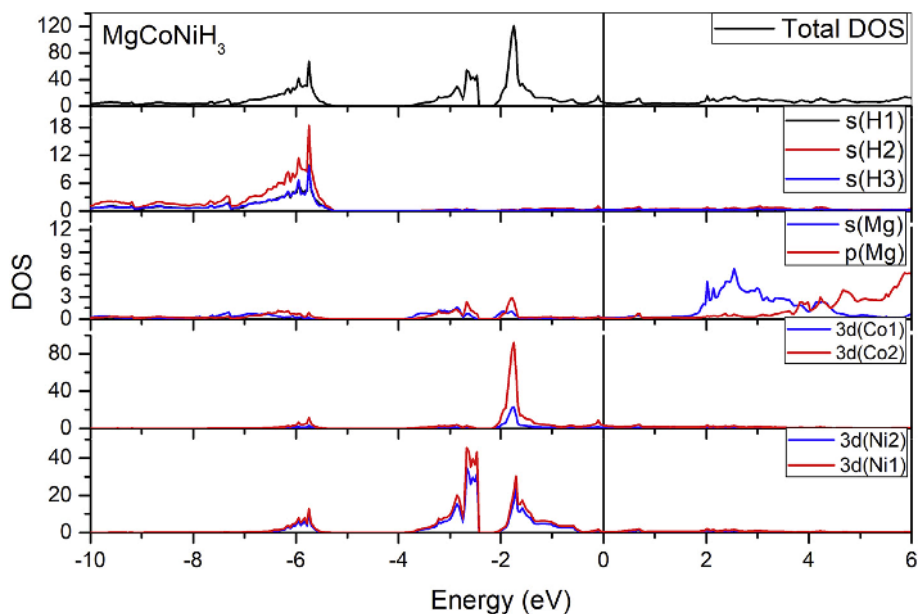


Fig. 9 – Total and partial DOS of the  $\text{MgCo}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{H}_3$  compound.

## Conclusion

First-principle calculations and kinetic Monte-Carlo simulations are performed to study the hydrogen storage properties of the intermetallic hydrides  $\text{MgNiH}_3$ ,  $\text{MgCoH}_3$  and  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$ . Based on KMC simulations, heat of formation and desorption temperature, we have shown that the fast absorption kinetic of  $\text{MgNiH}_3$  could have been a great advantage for hydrogen storage but its low stability ( $-9.96 \text{ kJ/mol.H}_2$ ) and its low temperature (76.61 K) hinders its use. However, preparing a mixture between  $\text{MgNiH}_3$  and  $\text{MgCoH}_3$  has great effect in enhancing its hydrogen storage properties. Thus, we have shown that mixture enhances the stability ( $\Delta H = -45.92 \text{ kJ/mol.H}_2$ ) and desorption temperature ( $T = 351.33 \text{ K}$ ) of  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$  without decreasing its high volumetric capacity  $133.73 \text{ g.H}_2/\text{l}$  and the absorption kinetic that exhibits is still fast enough to fill the tank in only 4.6 min at 400 K and 10 bar. Finally, thermodynamic properties including entropy  $S$ , Gibbs free energy  $G$  and thermal expansion coefficient are obtained and analyzed.

## REFERENCES

- [1] Cabo M, Garroni S, Pellicer E, Milanese C, Girella A, Marini A, et al. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(9):5400–10.
- [2] Liu C, Li F, Ma LP, Cheng HM. *Adv Mater* 2010;22:E28–62.
- [3] Aguey-Zinsou K, Ares-Fernández J. *Energy Environ Sci* 2010;3:526–43.
- [4] Jain I, Lal C, Jain A. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:5133–44.
- [5] Zhang F, Zhao P, Niu M, Maddy J. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:14535–52.
- [6] Wu Z, Zhu L, Yang F, Jiang Z, Zhang Z. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:18550–61.
- [7] Belkbir L, Joly E, Gerard N. *Int J Hydrogen Energy* 1981;6:2145–56.
- [8] Zheng J, Li X, Akiba E. *Nano Energy* 2012;1:590.
- [9] Kurko S, Matovic L, Novakovic N, Matovic B, Jovanovic Z, Paskas Mamula B, et al. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:1184–9.
- [10] Bogdanovic B, Bohmhammel K, Christ B, Reiser A, Schlichte K, Vehlen R, et al. *J Alloy Compd* 1999;84:282.
- [11] Wu Z, Yang F, Zhu L, Feng P, Zhang Z, Wang Y, et al. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:16108–21.
- [12] Boncour VP. *J Adv Sci* 2007;9:16–21.
- [13] Rusman NAA, Dahari M. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:12108–26.
- [14] Hyunjeong K, Nakamur J, Huaiyu S, Yumiko N, Akiba E, Chapman KW, et al. *J Phys Chem C* 2011;115:20335–41.
- [15] Chubin W, Antonov VE, Denys RV, Kulakov VI, Yartys VA. *J Prog Nat Sci Mater Int* 2017;27:74–80.
- [16] Takamura H, Kakuta H, Goto Y, Watanabe H, Kamegawa A, Okada M, et al. *J. Alloys Compd* 2005;404–406:372–6.
- [17] Chou HS, Huang JC, Lai YH, Chang LW, Du XH, Chu JP, et al. *J Alloys Compd* 2009;483:341–5.
- [18] Van Mal H, Buschow K, Miedema A. *J Less-Common Met* 1974;35:65–76.
- [19] Mezbahul-Islam M, Kevorkov D, Meradj M. *J Chem Thermodynamics* 2008;40:1064–76.
- [20] Bhihi M, Lakhall M, Labrim H, Benyoussef A, El Kenz A, Mounkachi O, et al. *J Chin Phys B* 2012;21:097501.
- [21] Bhihi M, El Khatabi M, Lakhall M, Naji S, Labrim H, Benyoussef A, et al. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:8356–61.
- [22] El Khatabi M, Bhihi M, Naji S, Labrim H, Benyoussef A, El Kenz A, et al. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:4712–8.
- [23] Bhihi M, Lakhall M, Naji S, Labrim H, Belhaj A, Benyoussef A, et al. *Bull Mater Sci* 2014;37:731–6.
- [24] Abdellaoui M, Lakhall M, Bhihi M, El Khatabi M, Benyoussef A, El Kenz A, et al. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41(45):20908–13.
- [25] Reule H, Hirscher M, Weißhardt A, Krönmüller H. *J Alloys Compd* 2000;305:246–52.
- [26] Lakhall M, Bhihi M, Benyoussef A, El Kenz A, Loulidi M, Naj S. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40(18):6137–44.
- [27] Kamata Y, Kuriwa T, Kamegawa A, Okada M. *Mater Trans* 2009;50(8):2064–8.
- [28] Orimo S, Ikeda K, Fujii H, Saruki S, Fukunaga T, Zuttel A. *J Acta Mater* 1998;46:4519.

- [29] Lei YQ, Wu YM, Yang QM, Wu J, Wang QD. *Z J Phys Chem* 1994;183:379.
- [30] Sun DL, Lei YQ, Liu WH, Jiang JJ, Wu J, Wang QD. *J Alloys Compd* 1995;231:621.
- [31] Orimo S, Ikeda K, Fujii H, Yamamoto K. *J Alloys Compd* 1997;260:143.
- [32] Orimo S, Ikeda K, Fujii H. *J Alloys Compd* 1998;266:L1.
- [33] Ikeda K, Orimo S, Zuttel A, Schlapbach L, Fujii H. *J Alloys Compd* 1998;280:279–83.
- [34] Tsushio Y, Enoki H, Akiba E. *J Alloys Compd* 1998;281(9):301–5.
- [35] Zolliker P, Yvon K, Fischer P, Schefer J. *Inorg Chem* 1985;24:4177–80.
- [36] Reiser A, Bogdanovi B, Schlichte K. *Int J Hydrogen Energy* 2000;25:425–30.
- [37] Chen J, Sakai T, Kitamura N, Takeshita Hiroyuki T, Kuriyama N. *J Am Chem Soc* 2001;123:6193–4.
- [38] Matar Samir F, Al Alam Adel F, Ouaini Naim. *J Chem Sci* 2013;68b:44–50.
- [39] Veróna MG, Gennari FC, Meyer GO. *J Power Sources* 2010;195:546–52.
- [40] Verón MG, Gennari FC. *J Alloy Compd* 2014;614:317–22.
- [41] Lynch JF, Maeland AJ, Libowitz GGZ. *J Phys Chem* 1985;145:305.
- [42] Iba H, Akiba E. *J Alloys Compd* 1997;21:253–4.
- [43] Akiba E, Iba H. *Intermetallics* 1998;6:461.
- [44] Yoshida M, Bonhomme F, Yvon K. *J Alloys Compd* 1993;190:45–6.
- [45] Maeland AJ, Tanner LE, Libowitz GG. *J Less Common Met* 1980;74:279–85.
- [46] Yu XB, Yang ZX, Feng SL, Wu Z, Xu NX. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(9):1176–81.
- [47] Yu XB, Feng SI, Wu Z, Xia BJ, Xu NX. *J Alloys Compd* 2005;393:128–34.
- [48] Shao Huaiyu, Asano Kohta, Enoki Hirotooshi, Akiba Etsuo. *J Mater Sci Forum* 2007;561–565:1625–8.
- [49] Kamata Y, Kataoka R, Kyoji D, Kamegawa A, Okada M. *J Mater Trans* 2008;49:457–60.
- [50] Shao H, Asano K, Enoki H, Akiba E. *J Alloys Compd* 2009;477:301–6.
- [51] Toyoto S, Dag N, Hiroyuki T, Ulrich H. *J Solid State Chem* 2005;178:3381–8.
- [52] Vegge Tejs, Hedegaard-Jensen Lise S, Bonde Jacob, Munter Ture R, Nørskov Jens K. *J Alloys Compd* 2005;386:1–7.
- [53] Kratzer P. Monte Carlo and kinetic Monte Carlo methods. 2009. arXiv:0904.2556.
- [54] Lakhal M, Bhihi M, Labrim H, Benyoussef A, Naji S, Belhaj A, et al. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:8350–6.
- [55] Emami H, Edalati K, Staykov A, Hongo T, Iwaoka H, Horitaab Z, et al. *J The R Soc Chem* 2016;6:11665–74.
- [56] <http://www.fplo.de>.
- [57] Koepernik K, Eschrig H. *J Phys Rev B* 1999;59:1743.
- [58] Togo A, Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scr Mater* 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>.
- [59] Miedema AR, de Châtel PF, de Boer FR. *J Physica B* 1980;100:1–28.
- [60] Miedema AR. *J. Less Common Metals* 1973;32:117–36.
- [61] Nakamura H, Nguyen-Manh D, Pettifor DG. *J Alloys Compd* 1998;281:81.
- [62] Gremaud R, Broedersz C, Borsa DM, Borgschulte A, Mauron P, Schreuders H, et al. *J Adv Mater* 2007;19:2813.
- [63] Zeng Q, Su K, Zhang L, Xu Y, Cheng L, Yan X, et al. *J Phys Chem Ref Data* 2006;35:1385.
- [64] Shao H, Wang Y, Xu H, Li X. *Mater Sci Eng* 2004;110:221–6.
- [65] Züttel A, Wenger P, Rentsch S, Sudan P, Mauron P, Emmenegger C. *J Power Sources* 2003;118:1–7.
- [66] Willems JJG. *Suppl Philips J Great Lakes Res* 1984;39:1.
- [67] Satyapal S, Petrovic J, Read C, Thomas G, Ordaz G. *Catal Today* 2007;120:246–56.
- [68] Klebanoff LE, Keller JO. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:4533.
- [69] Department of Energy. Technical system targets: onboard hydrogen storage. Washington: US DRIVE; 2014. <http://hydpark.ca.sandia.gov/DBFrame.html>.
- [70] <http://hydpark.ca.sandia.gov/DBFrame.html>.
- [71] Xie L, Shao HY, Wang YT, Li Y, Li XG. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1949–53.



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he)

# First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides $Mg_5MH_{12}$ ( $M = B, Li$ ) and $Mg_4BLiH_{12}$

M. Abdellaoui<sup>a</sup>, M. Lakhal<sup>a</sup>, M. Bhihi<sup>a</sup>, M. El Khatabi<sup>a</sup>,  
A. Benyoussef<sup>a,b,c,\*</sup>, A. El Kenz<sup>a</sup>, M. Loulidi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> LMPHE, (URAC), Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat, Morocco

<sup>b</sup> Institute of Nanomaterials and Nanotechnology, MAScIR, Rabat, Morocco

<sup>c</sup> Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 13 March 2016

Received in revised form

10 April 2016

Accepted 10 April 2016

Available online xxx

### Keywords:

Magnesium hydride

Formation energy

Hydrogen storage capacity

First principal calculation

Desorption temperature

## ABSTRACT

The effect of single and double substitution with lightweight elements Boron (B) and Lithium (Li) on the thermodynamic properties of  $MgH_2$  are investigated by using first principles calculations. Our results show an improvement of hydrogen storage properties of double substituted  $MgH_2$ , in contrast to the case of single substitution, along with a remarkable increase of its gravimetric and volumetric capacities which exceed those of pure  $MgH_2$ . Given that  $Mg_4LiBH_{12}$  exposes a heat of formation around  $-32.03$  kJ/mol as well as a gravimetric and volumetric capacity of 9.45 wt% and 123.08  $gH_2/l$  respectively, it may be considered as a potential candidate for hydrogen storage transportation applications. A detailed analysis of the density of states and charge transfer, of the studied systems, is presented to understand the underlying mechanisms behind  $MgH_2$  thermodynamics improvements.

© 2016 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Introduction

Nowadays, Hydrogen is one of the most promising renewable energies that has emerged as a solution to overcome the rarity of fossil fuels and to protect the environment. It is the most abundant element on earth and its energy density is three times that of diesel. Moreover the outcome of its combustion is water. These qualities make hydrogen the ideal energy of tomorrow.

Hydrogen storage method should involve high volumetric, gravimetric capacity, a fast sorption rate at relatively low

temperatures, and a recycling high tolerance. Alternative methods have been proposed including high pressure gas cylinders, liquid hydrogen, physisorption of hydrogen on materials with a high specific surface area, and hydrogen storage through hydrides. Among the different methods for hydrogen storage, the solid storage proves to be the best.

The magnesium based hydride ( $MgH_2$ ) is one of the most promising materials for hydrogen storage applications due to its high gravimetric and volumetric capacities (7.65 wt% and 110  $gH_2/l$ , respectively) [1]. However, the rather slow hydrogen sorption properties, as well as the high desorption

\* Corresponding author.

E-mail address: [benyous.a@gmail.com](mailto:benyous.a@gmail.com) (A. Benyoussef).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.122>

0360-3199/© 2016 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

temperature (573–673 K) hinder its commercial applications [2]. That is why various attempts have been made in order to improve  $\text{MgH}_2$  hydrogen absorbing and desorbing characteristics.

Experimentally, Nobuko Hanada et al. (2003) clarified the correlation between hydrogen storage and crystallographic properties in nanostructural magnesium hydride  $\text{MgH}_2$  prepared by mechanical milling under hydrogen gaseous atmosphere. At the early stage of milling process, the rapid decrease in powder size leads to lowering the hydrogen desorption temperature (by 70 K), while the reduction of crystallite size of  $\text{MgH}_2$  during milling dominates and controls the decrease in hydrogen storage capacity from 7.3 to 6.1 wt% [3].

Recently, it has been reported that adding additives or catalysts is considered as one of the most effective strategy to decrease the metal-hydrogen bonds energy and reduce the stability and desorption temperature of  $\text{MgH}_2$  [4–19] by facilitating the Mg–H dissociation. Especially, the transition metals additive including their oxides.

Various theoretical calculations have been performed to understand the relevant mechanism dealing with the thermodynamic properties on magnesium hydride [20–22]. Combining the density functional theory (DFT) and Kinetic Monte Carlo simulation we have shown, in a previous work, that the pure  $\text{MgH}_2$  presents a high stability and a high decomposition temperature [23,24]. At high temperature and pressure, the results of simulations indicate that the hydride involves slow kinetics [24].

On the other hand alloying  $\text{MgH}_2$  with small amounts of transition metals mixture TM (TM = Ti, V and Fe, Sc, Zn) [23,25–27] or alkaline metal AM (AM = Ca, Sr and Ba) [28] or Al [25] improve the stability and the desorption temperature of hydrogen in Mg with decrease in the storage capacity from 7.65 wt% for the pure  $\text{MgH}_2$  to 6.97 wt% for  $\text{Mg}_{15}\text{ZnH}_2$  [26]. Also we have proposed a double substitution, with Al and Li as a second element due to their small weight, firstly to decrease the heat of formation and also the desorption temperature, and secondly to preserve the gravimetric storage capacity of  $\text{MgH}_2$  [26].

The aim of this paper is to improve the thermodynamic properties of  $\text{MgH}_2$  while increasing its storage capacities by studying the effect of substitution by lightweight metals like Li and B. This approach was proposed to overcome the drop of the gravimetric and volumetric capacities, which occurs in the large case cited above.

In the first part of the calculations we initiate a single substitution, where the system is doped by either Li or B ( $\text{Mg}_5\text{LiH}_{12}$ ,  $\text{Mg}_5\text{BH}_{12}$ ). The results show a decrease of  $\text{MgH}_2$  stability and desorption temperature, however the results were not sufficient to reach the optimum values of heat of formation [29] and desorption temperature for a PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells or Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells) [30]. In the second part we study the effect of double substitution with Li and B ( $\text{Mg}_4\text{LiBH}_{12}$ ) as an approach to improve the results already obtained. Indeed, such approach leads to an important improvement of the thermodynamic properties accompanied by an increase of the gravimetric and volumetric capacities from 7.65 to 9.45 wt% and from 110 to 123.08 g  $\text{H}_2/\text{l}$  respectively.

## Computational details

In this paper, we used ab initio calculations based on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis scheme FPLO9.00-34 [31,32]. This has been performed to solve the Kohn–Sham equations using the scalar-relativistic scheme. The parameterization of the exchange–correlation energy has been done within the generalized gradient approximations [33]. To ensure a high accuracy in our performed computations, we used both self-consistent criterions of the energy and the density together with a precision of  $10^{-8}$  Ha and  $10^{-6}$  Ha $^{-1}$  Å $^{-3}$  respectively. For an accurate Brillouin zone integration, we considered a  $12 \times 12 \times 4$  K-point mesh.

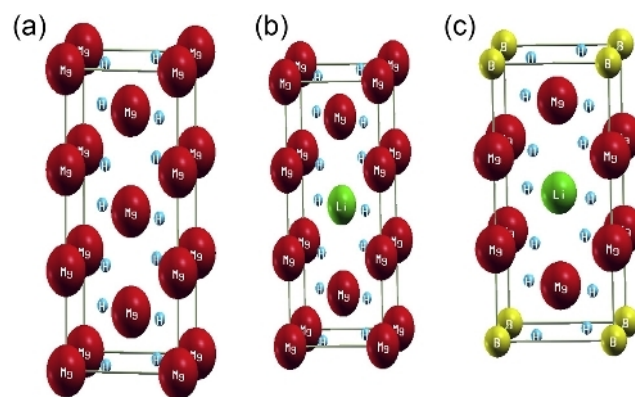
$\text{MgH}_2$  has a tetragonal symmetry ( $P4_2/mnm$ , Group No.136). Mg and H atoms occupy the Wyckoff positions (0, 0, 0) and (0.304, 0.304, 0) respectively.  $\text{MgH}_2$  lattice parameters are  $a = b = 4.501$  Å and  $c = 3.010$  Å [34]. A supercell of  $1 \times 1 \times 3$  of  $\text{MgH}_2$  unit cell has been used for this study. For the case of single substitution 1 Mg atom was substituted by either B or Li ( $\text{Mg}_5\text{LiH}_{12}$ ,  $\text{Mg}_5\text{BH}_{12}$ ), whereas for double substitution two Mg atoms were substituted by B and Li respectively ( $\text{Mg}_4\text{BLiH}_{12}$ ). The different systems are presented in Fig. 1.

## Results and discussion

First of all, we relax the lattice parameters using the relaxation method, then we calculate the total energies and deduce the heat of formation and desorption temperature for each system. Finally, based on the charge exchange values and the density of states, we discuss the effect of doping on the stability of the systems.

### Equilibrium structure and storage capacities

The systems relaxed lattice parameters are listed in Table 1, our calculated values are in fair agreement with other works results [23,35].



**Fig. 1 – Crystal structures of (a) pure, (b) M-doped  $\text{MgH}_2$  where  $M = \text{B}$  or  $\text{Li}$ ; (c) Co-doped  $\text{MgH}_2$ . Red, blue, green and yellow balls represent respectively Mg, H, Li and B atoms. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)**

**Table 1 – Relaxed lattice parameters, equilibrium volumes (V) and gravimetric and volumetric capacities.**

System	a = b(Å)	c (Å)	Volume V (Å <sup>3</sup> )	Gravimetric capacity (wt%)	Volumetric capacity (g H <sub>2</sub> /l)
Mg <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	4.545	9.006	186.037	7.65	107.11 (110.00)
	4.585 [23]				
	4.465 [35]				
Mg <sub>5</sub> BH <sub>12</sub>	4.435	8.78	172.696	8.31	115.38
Mg <sub>5</sub> LiH <sub>12</sub>	4.462	9.112	181.415	8.54	109.84
Mg <sub>4</sub> BLiH <sub>12</sub>	4.373	8.466	161.896	9.45	123.08

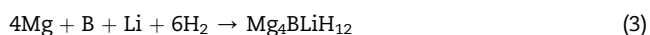
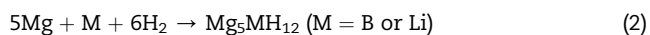
As the atomic radius of atoms decreases in this order Mg (159.9 pm) > Li (152 pm) > B (79.5 pm), the lattice parameters decrease in the same order when we replace one or two Mg by Li, B and Li–B. As a consequence, a reduction in the cell volume leads to an increase in the volumetric capacity from 110 g H<sub>2</sub>/l for MgH<sub>2</sub> (pure MgH<sub>2</sub>) to 123.08 g H<sub>2</sub>/l for the co-doped system.

Along the increase of the volumetric capacity, a remarkable increase of the gravimetric capacity from 7.65 to 9.45 wt% is noticed, which is mainly due the lightweight nature of the doping elements B and Li.

### Thermodynamic properties

The heat of formation  $\Delta H$  is the most important thermodynamic parameter used to identify and classify materials for hydrogen storage. This is due to the fact that it allows both determining the heat of the hydrogenation reaction (if  $\Delta H < 0$  the hydride is stable and vice versa), and deducing the desorption temperature of hydrogen. This quantity  $\Delta H$  could be defined as the difference between the sum of total energy of products and reactants [36]. However for an ideal material, for hydrogen storage transportation applications, the heat of formation  $\Delta H$  should be in the range 20–40 kJ/mol (H<sub>2</sub>) [37].

The reactions related to the formation of hydrides in our study are:



Based on these reactions, we have calculated the heat of formation of pure, single doped and co-doped MgH<sub>2</sub> according to the following formulas:

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_6\text{H}_{12}) - 6E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - 6E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (4)$$

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_5\text{MH}_{12}) - 5E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{M}) - 6E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (5)$$

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{Mg}_4\text{BLiH}_{12}) - 4E_{\text{tot}}(\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{B}) - E_{\text{tot}}(\text{Li}) - 6E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (6)$$

The value of the total energy of the H<sub>2</sub> molecule is  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2) = -2.320$  Ry, was taken from Refs. [38,39]. The total energies of pure elements have been calculated using their lattice parameters given in Ref. [40]. And the temperature of dehydrogenation can be estimated by Refs. [23–28,44]:

$$T_d = \Delta H / \Delta S \quad (7)$$

The heats of formation and desorption temperatures of the studied systems are listed in Table 2.

The calculated heat of formation and decomposition temperature of MgH<sub>2</sub> are comparable to those obtained in previous works [23–28]. MgH<sub>2</sub> exhibits high stability and also high decomposition temperature. The single substitution of Mg by Li and B increases the heat of formation for Mg<sub>5</sub>LiH<sub>12</sub> and Mg<sub>5</sub>BH<sub>12</sub> (Table 2), which reduces the stability and the decomposition temperature of the hydride. The obtained value for the substitution of Mg by Li is in good agreement with the measured value –48.3449 kJ/mol H<sub>2</sub> given in Ref. [43]. Unfortunately, such performances are not satisfying according to the optimum values of heat of formation and desorption temperature advised by the department of energy DOE ( $\Delta H = 20\text{--}40$  kJ/mol H<sub>2</sub>,  $T \approx 300$  K). We remark that the substitution with Li element doesn't lead to a significant decreasing of the desorption temperature since the heat of formation doesn't get a significant decreasing (Table 1) and then the system keeps a relatively high stability.

Thus, as an approach to improve these results, we propose to study the effect of double substitution with Li and B (Mg<sub>4</sub>LiBH<sub>12</sub>). It can be stated that the system exhibits a significant improvement of the dehydrogenation thermodynamics, for a co-doping by B, Li as compared to the single doping (Table 1), accompanied by a remarkable increase of the gravimetric capacity due the lightweight nature of the doping elements (Table 2) (Table 3).

In order to assert the approach used in this work, some of the best results obtained in different studies on hydrogen

**Table 2 – Heat of formation and desorption temperature for pure, single and double substituted MgH<sub>2</sub>.**

System	Heat formation (kJ/mol H <sub>2</sub> )	Desorption temperature (k)
Mg <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	–62.95	475.83
	–79.577 [23]	482.52 [24,25]
	–63.018 [24,25]	460.12 [26–28]
	–62.57 [26–28]	
Mg <sub>5</sub> BH <sub>12</sub>	–15.95	122.03
Mg <sub>5</sub> LiH <sub>12</sub>	–56.17	429.83
Mg <sub>4</sub> BLiH <sub>12</sub>	–32.03	271.64

**Table 3 – Summary of our previous work results.**

System		Gravimetric capacity (wt%)	Heat of formation (kJ/mol H <sub>2</sub> )
Mg <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	This work	7.65	–62.95
Mg <sub>14</sub> AlZnH <sub>32</sub>	[26]	6.94	–38.87
Mg <sub>14</sub> AlTiH <sub>32</sub>	[26]	7.21	–37.26
Mg <sub>14</sub> LiZnH <sub>32</sub>	[26]	7.25	–38.27
Mg <sub>14</sub> Sr <sub>2</sub> H <sub>32</sub>	[28]	7.07	–33.85
Mg <sub>15</sub> VH <sub>32</sub>	[25]	7.20	–43,601
Mg <sub>15</sub> NiH <sub>32</sub>	[25]	7.08	–42,625
Mg <sub>15</sub> CrH <sub>32</sub>	[27]	7.19	–38.79
Mg <sub>15</sub> NbH <sub>32</sub>	[27]	6.59	–40.96
Mg <sub>5</sub> BH <sub>12</sub>	This work	8.31	–15.95
Mg <sub>5</sub> LiH <sub>12</sub>	This work	8.54	–56.17
Mg <sub>4</sub> BLiH <sub>12</sub>	This work	9.45	–32.03

storage in MgH<sub>2</sub> are collected, for comparison, in Table 4. Throughout these different studies [25–28], MgH<sub>2</sub> was either doped or co-doped by a variety of elements of the periodic table. It was proved that single substitution as well as double substitution improved MgH<sub>2</sub> thermodynamics properties. However the nature of the doping atoms, which mostly are heavy elements, affects negatively the system gravimetric capacities which may increase considerably if the MgH<sub>2</sub> is co-doped by lightweight elements B and Li without losing the performances of the thermodynamic properties of the hydride. Thus, we show that Mg<sub>4</sub>BLiH<sub>12</sub> exhibits the best hydrogen storage properties.

### Density of states

To understand the co-doping effect on the hydrogenation performances, we calculated the density of states of MgH<sub>2</sub> and Mg<sub>4</sub>BLiH<sub>12</sub>. The total and partial density of state (TDOS and PDOS) of both pure and double substituted MgH<sub>2</sub> are shown in Fig. 2 and Fig. 3 respectively.

From the total and partial DOS of the pure MgH<sub>2</sub> (Fig. 2), we can see that the hydride exhibits a strong orbital hybridization between Mg(3s-3p) and H(1s) orbitals which explains its high heat formation obtained in Section Thermodynamic properties and consequently its high stability. On the other hand, the PDOS and TDOS of Mg<sub>4</sub>BLiH<sub>12</sub> (Fig. 3) show the creation of a new orbital hybridization between Li(2p)-Mg(3p), B(2s,2p)-Mg(3s,3p) and Li(2p)-H(1s) in addition to a weak orbital hybridization between B(2p)-Li(2p). The apparition of new bonding between the different elements weakens the strong bonding between Mg and H which may explain the destabilization of the system and as a result the decrease of

heat of formation and desorption temperature previously mentioned.

### Charge analysis

Given that, the bonding nature between elements is defined from their charge density. Hence, MgH<sub>2</sub> exhibits a mixture of an ionic-covalent bond [26], which is in agreement with our results, Mg<sup>1.509+</sup> and H<sup>0.754-</sup> (Table 4). In the present study MgH<sub>2</sub> is either doped or co-doped with Boron and Lithium, thus we observe a decrease of the charge density of both Mg and H (Table 4). This result may be explained by the charge transfer between the elements forming the systems. Especially, between Hydrogen and Magnesium (Mg–H), Hydrogen and Boron or Lithium (B–H or H–Li).

We note that the stability and also the desorption temperature of the systems depend on the charge quantity received by the hydrogen [41]. When the charge received by H decreases, the stability and decomposition temperature decrease. As shown clearly from Table 4, the charge decreases as follows: Mg<sub>6</sub>H<sub>12</sub> → Mg<sub>5</sub>LiH<sub>12</sub> → Mg<sub>4</sub>BLiH<sub>12</sub> → Mg<sub>5</sub>BH<sub>12</sub> which is the same order of the system's destabilisation. The charge decreases, particularly for Hydrogen atoms located near Boron and Lithium atoms, indicating that MgH<sub>2</sub> ionic bonding becomes weaker, which therefore explains the improvement of its dehydrogenation performances [42].

### Conclusion

First-principles calculations have been performed to investigate the heat of formation, temperature of desorption of the pure MgH<sub>2</sub>, Mg<sub>5</sub>MH<sub>12</sub> (M = B and Li) and Mg<sub>4</sub>BLiH<sub>12</sub> systems. We have shown that the co-doping improves considerably the thermodynamic properties and the storage capacities of the material since the co-doping with B and Li weakens the Mg–H bonds due to the strong hybridization between Mg and M p orbitals. The analysis of the charge transfer between different elements shows that the charge received by H decreases leading to a decrease of stability and desorption temperature. The study we performed shows that the double substitution with Li and B (Mg<sub>4</sub>BLiH<sub>12</sub>) leads to an important improvement in the thermodynamic properties accompanied by an increase of the gravimetric and volumetric capacities from 7.65 to 9.45 wt% and from 110 to 122.65 gH<sub>2</sub>/l respectively. In addition, the obtained values of heat of formation (–32.03 kJ/mol H<sub>2</sub>) and desorption temperature (271.64 K) are in concordance with those advised by the department of energy DOE (ΔH = 20–40 kJ/

**Table 4 – Heat of formation and the charge density of the different elements in the studied systems. The +(-) sign indicates that charge is transferred (received).**

System	Mg <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		Mg <sub>5</sub> LiH <sub>12</sub>		Mg <sub>4</sub> BLiH <sub>12</sub>		Mg <sub>5</sub> BH <sub>12</sub>	
ΔH (kJ/mol H <sub>2</sub> )	–62.95		–56.17		–32.03		–15.95	
Charge	Mg	1.509 <sup>+</sup>	Mg	1.478 <sup>+</sup>	Mg	1.486 <sup>+</sup>	Mg	1.449 <sup>+</sup>
			Li	0.852 <sup>+</sup>	Li	0.872 <sup>+</sup>		
	H	0.754 <sup>-</sup>	H <sub>closest-Li</sub>	0.607 <sup>-</sup>	H <sub>closest-B</sub>	0.549 <sup>-</sup>	H <sub>closest-B</sub>	0.535 <sup>-</sup>
			H	0.736 <sup>-</sup>	H	0.715 <sup>-</sup>	H	0.757 <sup>-</sup>



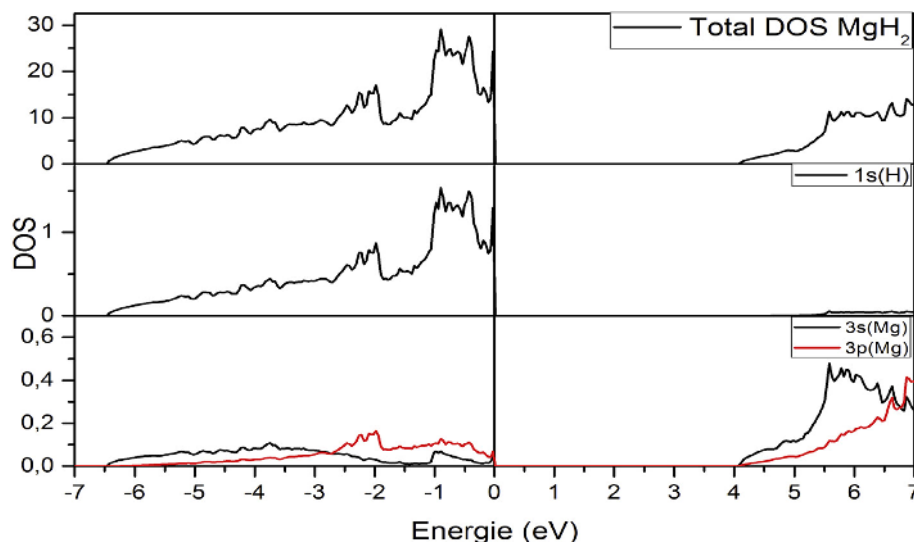


Fig. 2 – Total and partial density of states for  $\text{MgH}_2$ .

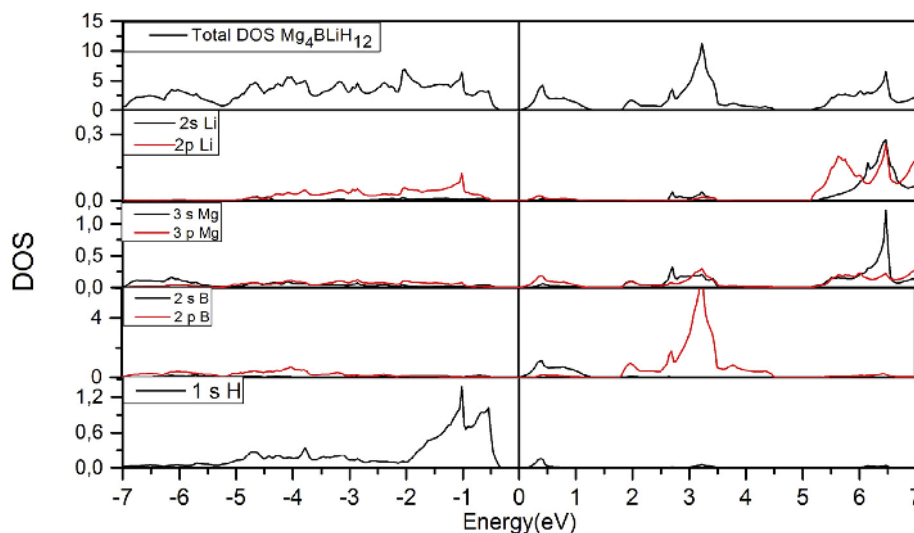


Fig. 3 – Total and partial density of states for  $\text{Mg}_4\text{BLiH}_{12}$ .

mol  $\text{H}_2$ ,  $T \approx 300$  K). Thus, it appears that  $\text{Mg}_4\text{LiBH}_{12}$  stands as one of the best material for hydrogen storage due to its outstanding characteristics. To the best of our knowledge, such compound haven't yet implemented and synthesized. It is worth to achieve an experimental analysis of its thermodynamics properties and test its potential applications.

#### REFERENCES

- [1] Shang CX, Bououdina M, Guo ZX. Structural stability of mechanically alloyed ( $\text{Mg}+10\text{Nb}$ ) and ( $\text{MgH}_2+10\text{Nb}$ ) powder mixtures. *J Alloys Compd* 2003;349:217.
- [2] Liang G, Huot J, Boily S, Van Neste A, Schulz R. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled  $\text{MgH}_2\text{-Tm}$  ( $\text{Tm}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$  and  $\text{Ni}$ ) systems. *J Alloys Compd* 1999;292:247.
- [3] Hanada Nobuko, Ichikawa Takayuki, Orimo Shin-Ichi, Fujii Hironobu. Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride  $\text{MgH}_2$ . *J Alloys Compd* 2004;366:269–73.
- [4] Tanniru Mahesh, Slattery Darlene K, Ebrahimi Fereshteh. A study of stability of  $\text{MgH}_2$  in  $\text{Mg-8at\%Al}$  alloy powder. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:3555–64.
- [5] Chourashiya MG, Yang Dong-Cheol, Kim Sae-Youn, Park Choong-Nyeon, Park Chan-jin. Comparison of commercial and hydriding-combustion-synthesized  $\text{Mg}$ -hydride. *Mater Lett* 2012;66:42–5.
- [6] Wei Lingjun, Zhu Yunfeng, Li Liquan. Effect of  $\text{SiC}$  on hydrogen storage properties of  $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$  prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling. *J Alloys Compd* 2012;539:215–20.
- [7] Gasan H, Celik ON, Aydinbeyli N, Yaman YM. Effect of V, Nb, Ti and graphite additions on the hydrogen desorption temperature of magnesium hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:1912–8.
- [8] Song Myoung Youp, Kwak Young Jun, Lee Seong Ho, Song Jiyoung, Mumm Daniel R. Enhancement of hydrogen-storage performance of  $\text{MgH}_2$  by  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  formation and

- hydride-forming Ti addition. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:18133–9.
- [9] Bambhaniya KG, Grewal GS, Shrinet V, Singh NL, Govindan TP. Fast hydriding Mg–Zr–Mn–Ni alloy compositions for high capacity hydrogen storage application. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:3671–6.
- [10] Pighin SA, Capurso G, Lo Russo S, Peretti HA. Hydrogen sorption kinetics of magnesium hydride enhanced by the addition of Zr<sub>8</sub>Ni<sub>21</sub> alloy. *J Alloys Compd* 2012;530:111–5.
- [11] Liu Guang, Qiu Fangyuan, Li Jia, Wang Yijing, Li Li, Yan Chao, et al. NiB nanoparticles: a new nickel-based catalyst for hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:17111–7.
- [12] Li Ping, Wan Qi, Li Ziliang, Zhai Fuqiang, Li Yunlong, Cui Liqun, et al. MgH<sub>2</sub> dehydrogenation properties improved by MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J Power Sources* 2013;239:201–6.
- [13] Laversenne Laetitia, Andrieux Jerome, Plante Damien, Lyard Laurence, Miraglia Salvatore. In operando study of TiVCr additive in MgH<sub>2</sub> composites. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:11937–45.
- [14] Pourabdoli Mehdi, Raygan Shahram, Abdizadeh Hossein, Uner Deniz. Determination of kinetic parameters and hydrogen desorption characteristics of MgH<sub>2</sub>-10 wt% (9Ni–2Mg–Y) nano-composite. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:11910–9.
- [15] Song Wenjie, Li Jinshan, Zhang Tiebang, Kou Hongchao, Xue Xiangyi. Microstructure and tailoring hydrogenation performance of Y-doped Mg<sub>2</sub>Ni alloys. *J Power Sources* 2014;245:808–15.
- [16] Leng Haiyan, Pan Yanbiao, Li Qian, Chou Kuo-Chih. Effect of LiH on hydrogen storage property of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:13622–7.
- [17] Ismail M. Effect of catalyst LaCl<sub>3</sub> on hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *Energy* 2015;79:177–88.
- [18] Zhang Bao. Hydrogen storage properties of the mixtures MgH<sub>2</sub>–Li<sub>3</sub>N with different molar ratios. *J Alloys Compd* 2015;645:S464–7.
- [19] Zhang Jun, Shan Jiawei, Li Ping, Zhai Fuqiang, Wan Qi, Liu Zhaojiang, et al. Dehydrogenation mechanism of ball-milled MgH<sub>2</sub> doped with ferrites (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. *J Alloys Compd* 2015;643:174–80.
- [20] Novaković Nikola, Novaković Jasmina Grbović, Matović Ljiljana, Manasijević Miodrag, Radisavljević Ivana, Mamula Bojana Paskaš, et al. Ab initio calculations of MgH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>:Ti and MgH<sub>2</sub>:Co compounds. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:598–608.
- [21] Klyukin K, Shelyapina MG, Fruchart D. Hydrogen induced phase transition in magnesium: an Ab initio study. *J Alloys Compd* 2013;580:S10–2.
- [22] Zhang J, Zhou YC, Ma ZS, Sun LQ, Peng P. Strain effect on structural and dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub> hydride from first-principles calculations. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:3661–9.
- [23] Bhihi M, Lakhal M, Labrim H, Benyoussef A, El Kenz A, Mounkachi O, et al. Hydrogen storage of Mg<sub>1-x</sub>MxH<sub>2</sub> (M = Ti, V, Fe) studied using first-principles calculations. *Chin Phys B* 2012;21:097501.
- [24] Lakhal M, Bhihi M, Labrim H, Benyoussef A, Naji S, Belhaj A, et al. Kinetic Monte Carlo and density functional study of hydrogen diffusion in magnesium hydride MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:8350–6.
- [25] Lakhal M, Bhihi M, Benyoussef A, El Kenz A, Loulidi M, Naji S. The hydrogen ab/desorption kinetic properties of doped magnesium hydride MgH<sub>2</sub> systems by first principles calculations and kinetic Monte Carlo simulations. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:6137–44.
- [26] Bhihi M, El Khatabi M, Lakhal M, Naji S, Labrim H, Benyoussef A, et al. First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:8356–61.
- [27] El Khatabi M, Bhihi M, Naji S, Labrim H, Benyoussef A, El Kenz A, et al. Study of doping effects with 3d and 4d-transition metals on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:4712–8.
- [28] Bhihi M, Lakhal M, Naji S, Labrim H, Belhaj A, Benyoussef A, et al. First principle calculations for improving desorption temperature in Mg<sub>16</sub>H<sub>32</sub> doped with Ca, Sr and Ba elements. *Bull Mater Sci* 2014;37:731–6.
- [29] Gremaud R, Broedersz CP, Borsa DM, Borgschulte A, Mauron Ph, Schreuders H, et al. Hydrogenography: an optical combinatorial method to find new light-weight hydrogen-storage. *Adv Mater* 2007;19:2813–7.
- [30] Satyapal Sunita, Petrovic John, Read Carole, Thomas George, Ordaz Grace. The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catal Today* 2007;120:246–56.
- [31] <http://www.fplo.de>.
- [32] Koepernik Klaus, Eschrig Helmut. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. *Phys Rev B* 1999;59:1743.
- [33] Nesbet RK. Full-potential revision of coherent-potential-approximation alloy theory. *Phys Rev B* 1992;45:13244.
- [34] Bortz M, Bertheville B, Böttger G, Yvon K. Structure of the high pressure phase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> by neutron powder diffraction. *J Alloys Compd* 1999;287:L4–6.
- [35] Kurko S, Paskaš-Mamula B, Matović Lj, Grbović Novaković J, Novaković N. The influence of boron doping concentration on MgH<sub>2</sub> electronic structure. *Acta Phys Pol A* 2011;120:238–41.
- [36] Xiao Xiao-Bing, Zhang Wei-Bing, Yu Wei-Yang, Wang Na, Tang Bi-Yu. Energetics and electronic properties of Mg<sub>7</sub>TMH<sub>16</sub> (TM=Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb): an ab initio study. *Phys B* 2009;404:2234.
- [37] Maark Tuhina Adit, Hussain Tanveer, Ahuja Rajeev. Structural, electronic and thermodynamic properties of Al- and Si-doped  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, and  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>: density functional and hybrid density functional calculations. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:9112–22.
- [38] Shang CX, Bououdina M, Song Y, Guo ZX. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH<sub>2</sub>+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:73.
- [39] Nakamura H, Nguyen-Manh D, Pettifor DG. Electronic structure and energetics of LaNi<sub>5</sub>,  $\alpha$ -La<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>H and  $\beta$ -La<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. *J Alloys Compd* 1998;281:81.
- [40] Kittel C. Introduction to solid state physics. New York: Wiley; 1986.
- [41] Tsuda M, Dino WA, Nakanishi H, Kasai H. Ab initio study of H<sub>2</sub> desorption from magnesium hydride MgH<sub>2</sub> cluster. *J Phys Soc Jpn* 2004;73:2628.
- [42] Li HW, Kikuchi K, Nakamori Y, Ohba N, Miwa K, Towata S, et al. Dehydriding and rehydriding processes of wellcrystallized Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> accompanying with formation of intermediate compounds. *Acta Mater* 2008;56:1342.
- [43] Deniz K. Ab initio design of novel magnesium alloys for hydrogen storage [M.S. Thesis]. 2008-07-01. Q General Science 1–385.
- [44] Abdellaoui M, Mounkachi O, El Kenz A, Loulidi M, Benyoussef A, Hlil EK. Stability study of Mg and Al doped and Co doped ZnO hydrides by Ab initio calculations. *J Supercond Nov Magn* 2012;25:2025–31.



## Enhanced hydrogen sorption kinetics of co-doped MgH<sub>2</sub> hydrides

M. El Khatabi<sup>a,\*</sup>, M. Bhihi<sup>a</sup>, M. Lakhali<sup>a</sup>, M. Abdellaoui<sup>a</sup>, A. Benyoussef<sup>b,c</sup>, A. El Kenz<sup>a</sup>, M. Loulidi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCSi), Faculty of Sciences, University Mohammed V-Agdal, Rabat, Morocco

<sup>b</sup> Institute of Nanomaterials and Nanotechnology, MASiR, Rabat, Morocco

<sup>c</sup> Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

MgH<sub>2</sub>  
Double substitution  
Density functional theory calculations  
Kinetic Monte Carlo simulations  
Activation energy  
Hydrogen ab/desorption kinetic

### ABSTRACT

Double substituted MgH<sub>2</sub> sorption kinetic is studied by combining density functional theory (DFT) and Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations. The DFT calculations were performed to compute the energy barriers of the relevant elementary processes, which will be used as a database for the KMC simulations. The study provides a discussion of the mechanism behind the hydrogen reaction path on magnesium hydride (adsorption, dissociation, surface migration, penetration, and diffusion) as we took into account the density distribution of hydrogen atoms as well as the filling ratios, the diffusion time and finally the temperature. Based on the obtained results, the double substitution not only improves MgH<sub>2</sub> stability and desorption temperature but also its adsorption and desorption kinetics. Among the studied systems Mg<sub>14</sub>ZnLiH<sub>32</sub> exhibits the best results with the fastest ab/desorption kinetic, in addition to its ideal heat of formation  $\Delta H = -38.27$  kJ/mol and high gravimetric capacity 7.25 wt%.

### 1. Introduction

The need for an alternative, -sustainable and clean- energy, source is becoming more pressing, as the world faces serious challenges such as global warming, depleted energy sources (i.e. fossil fuels) and overpopulation. Hydrogen, as an energy carrier, has attracted researchers' attention for its exceptional characteristics, like its high energy density, abundance and environmental friendliness. Although hydrogen appears as the most versatile and viable alternative; its storage remains the biggest hurdle to its practical applications.

Magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>) is one of the promising candidates for on-board hydrogen storage, due mainly to its high gravimetric capacity 7.65 wt% [1]. However its industrial application is hindered by its high stability, desorption temperature as well as slow hydrogenation/dehydrogenation kinetics [2]. Many experimental and theoretical researches, have been carried out to assess MgH<sub>2</sub> hydrogen, storage properties improvement, through different approaches like "Mechanical alloying [3,4]; alloying with transition metals oxides [5,6]; simple substitution [7–11]; double substitution with transition metals [12,13]. In addition to these works, other studies investigated hydrogen sorption kinetic improvement [14,15].

In our previous studies [9–12] we investigated the influence of single and double substitution, with different elements from the periodic table, on MgH<sub>2</sub> hydrogen storage properties. The improvement of MgH<sub>2</sub> thermodynamic properties was very apparent, in all the studied

cases. However, it was shown that the stability is improved at the expense of the gravimetric capacity or vice versa. Yet in the case of double substitution, the stability was reduced and the gravimetric capacity was maintained around that of MgH<sub>2</sub>. For Mg<sub>14</sub>ZnLiH<sub>32</sub> and Mg<sub>14</sub>TiAlH<sub>32</sub> their heats of formation were  $\Delta H = -38.27$  kJ/mol and  $\Delta H = -37.26$  kJ/mol respectively [12], far below MgH<sub>2</sub> heat of formation  $\Delta H = -62.57$  and close to the heat of formation required for hydrogen storage materials  $\Delta H = -40$  kJ/mol (H<sub>2</sub>) [16], and their gravimetric capacities were 7.25 wt% and 7.21 wt% respectively, indeed below MgH<sub>2</sub> gravimetric capacity of 7.65 wt%, as the doping elements are heavier (Transition metals), however above the DOE target for 2017 (5.5 wt%) and around the DOE optimum target (7.5 wt%) [17]. Since the effect of double substitution, on MgH<sub>2</sub> thermodynamics, was displayed via the decrease of the stability and desorption temperature, its effect on MgH<sub>2</sub> kinetics remains to be identified.

The objective of this paper is to assess the effect of double substitution on the sorption kinetics of MgH<sub>2</sub>. This is through an investigation of the absorption/desorption kinetic of Mg<sub>14</sub>ZnLiH<sub>32</sub> and Mg<sub>14</sub>TiAlH<sub>32</sub> by combining density functional theory (DFT) and Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations. Throughout the DFT calculations, the energy barriers, of the elementary processes, were computed so to be later used as a database for the KMC simulations.

\* Corresponding author.

E-mail address: [elkhatabi.maryem@gmail.com](mailto:elkhatabi.maryem@gmail.com) (M. El Khatabi).

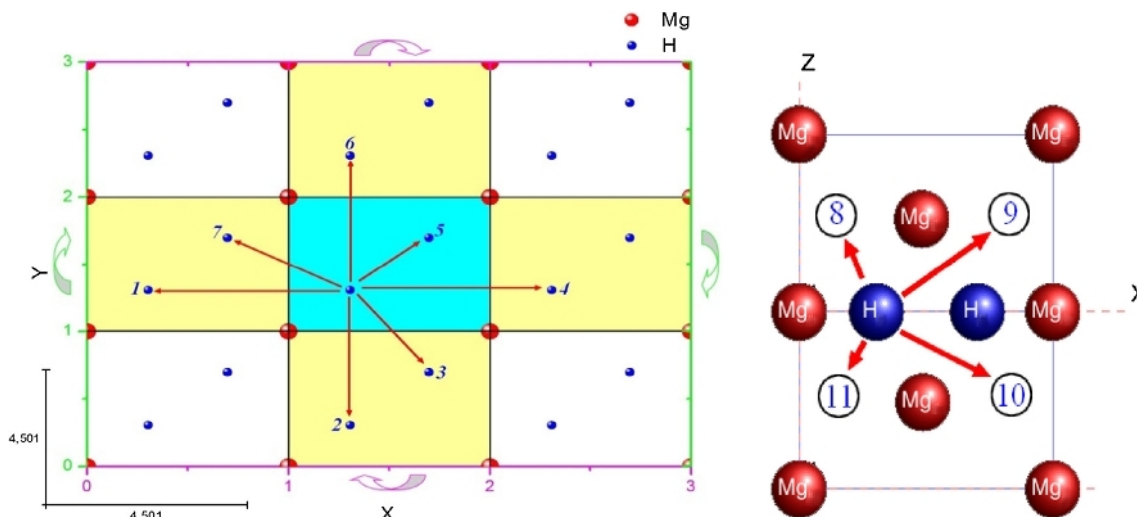


Fig. 1. Representative scheme of neighbor's sites. Left denotes the seven neighbors in the same plane; Right denotes the four neighbors in the upper and lower adjacent plane.

## 2. Computational method and model

MgH<sub>2</sub> crystallizes in a rutile structure. Its space group is (P42/mnm, N°136), and lattice parameters are:  $a = b = 4.501 \text{ \AA}$  and  $c = 3.01 \text{ \AA}$  [18]. Mg and H wyckoff positions are  $2a (0, 0, 0)$  and  $4f (0.304, 0.304, 0)$  respectively. In this study, a  $2 \times 2 \times 2$  supercell consisting of 16 Mg atoms and 32H atoms has been used. In this atomic representation, two Mg atoms are substituted by Li and Zn in the first system whereas in the second system they are substituted by Al and Ti, which correspond to a concentration of 12.6%. All lattices parameters are relaxed.

### 2.1. Kinetic Monte Carlo simulations

To investigate the hydrogen diffusion in our systems, we apply KMC method [19] to our model described in detail in the reference [14]. We consider a large super cell and periodic boundary conditions along X and Y-directions to simulate an infinite system. Each hydrogen atom has eleven nearest neighbors, seven in the same plane and four in the upper and lower adjacent plane Fig. 1.

Various possible events including processes of dissociation, adsorption, diffusion to the free neighbors and desorption are considered. At each KMC step one of the above processes is randomly selected with a probability:

$$P_i = \frac{R_i}{R} \quad (1)$$

The rate transition  $R_i$  associated to the  $i^{\text{th}}$  process and the total rate transition  $R$  are given respectively by:

$$R_i = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_i^a}{K_\beta T}\right) \quad (2)$$

$$R = \sum_{i=1}^N R_i \quad (3)$$

where  $\nu_0$  describes the jump frequency (usually set to  $10^{13} \text{ Hz}$ ),  $E_i^a$  the activation energy of  $i^{\text{th}}$  process taken from first principles calculations (see Section 3.1) and  $K_\beta$  the Boltzmann constant. The time of hydrogen atoms displacement is incremented by  $t$ , which is defined as the inverse of the total rate transition:

$$\Delta t = -\frac{\ln(u)}{R} \quad (4)$$

where  $u$  is a uniformly distributed random variable between  $0 < u < 1$ .

The adsorption of the hydrogen molecule, which is located at the surface (001) of a super-cell, containing initially only magnesium and (Li, Zn) for the first system and (Al, Ti) for the second, start by its decomposition into two H atoms that diffuse from an interstitial site to another according to the corresponding activation energies. These energies are obtained from the DFT calculations and implemented in the KMC algorithm.

### 2.2. Density functional theory calculations

For each material more than 300 configurations are required to determine the different energy barriers for the hydrogen diffusion. In order to compute such barriers, we have used ab initio calculations based on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis scheme FPLO9.00-34 [20,21] to solve the Kohn-Sham equations using the scalar-relativistic. The parameterization of the exchange–correlation energy has been done within the generalized gradient approximation GGA [22]. To ensure a high accuracy in our calculation, we used self-consistent criteria for both the energy and the density with precision of  $10^{-8} \text{ Ha}$  and  $10^{-6}$ , respectively. A mesh of  $(6 \times 6 \times 6)$  k-points in the Brillouin zone was used in our calculation. The total energy is calculated using the scalar-relativistic scheme, for all configurations.

## 3. Results and discussion

The DFT calculations are performed to compute the heat of formation as well as the energy barriers of the relevant elementary processes, so to be used as a database for the KMC simulations.

As previously mentioned this study is a follow up study. Based on our previous founding [12], double substituted MgH<sub>2</sub> systems exposed excellent thermodynamic improvement, as well as great gravimetric capacities, compared to pure and single substitution MgH<sub>2</sub> (Table 1). The aim of this study is to assess the effect of double substitution, as

**Table 1**  
Calculated heat of formation (kJ/mol H<sub>2</sub>) and gravimetric capacities (wt%).

System	Gravimetry (wt%)	Heat of formation (kJ/mol H <sub>2</sub> )
MgH <sub>2</sub>	7.65	–62.57
Mg <sub>15</sub> TiH <sub>32</sub>	7.25	–51.24
Mg <sub>14</sub> TiAlH <sub>32</sub>	7.21	–37.26
Mg <sub>15</sub> ZnH <sub>32</sub>	6.97	–53.04
Mg <sub>14</sub> ZnLiH <sub>32</sub>	7.25	–38.27



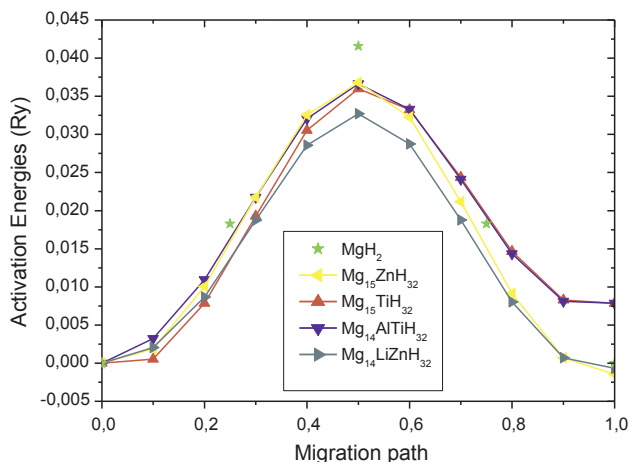


Fig. 2. Activation energy curves of hydrogen atom migration between two interstitial sites.

well, on the sorption kinetics of  $\text{MgH}_2$ .

### 3.1. Activation energy

According to our proposed model [14], each hydrogen atom has eleven nearest potential H vacancy sites: seven in the same plane, two in the upper adjacent plane whereas the remaining two are located at the lower adjacent plane. The migration of H atoms between interstitial sites, after dissociation, is done within the restraints of the activation energies. These energies vary according to the surrounding atoms and the target-interstitial sites.

From Fig. 2 we notice that, for the same hydrogen migration path,  $\text{MgH}_2$  exposes the highest activation energy compared to single and double substituted  $\text{MgH}_2$  systems. The material that exposes the lowest activation energy is  $\text{Mg}_{14}\text{ZnLiH}_{32}$ . Since  $\text{MgH}_2$  exposes the highest activation energy as well as the highest stability among the studied systems, while  $\text{Mg}_{14}\text{ZnLiH}_{32}$ , the closest system to the optimum heat of formation, features the lowest activation energy. We may conclude, from the obtained results (Table 1 and Fig. 2), that the activation energy is strongly linked to the stability of the system. In other words the existence of the doping elements in the system influence the bond's strength between Mg and H, the weakening of Mg-H bond gives more freedom to the hydrogen atoms and thereby reduces the activation energy.

For the present study the activation barrier for the pure  $\text{MgH}_2$  is 0.57 eV which is higher than the theoretical values (0.37 eV, 0.38 eV and 0.39 eV) listed in [23–25] respectively. As for the difference, between our activation barrier values, we assume that it may be mostly due to the difference in the used methods for the calculations; in our case we used the FPLO code based on “Full-potential”, whereas for the referenced articles, the code used is the VASP code based on “pseudo-potential”.

### 3.2. The sorption time by kinetic Monte Carlo simulation

Following the computation of the different heat of formations and activation barriers, we implement the obtained result in our KMC model, in order to plot the sorption kinetic curves of the studied systems. The kinetic curves are performed at 633 K and 400 K for the pure  $\text{MgH}_2$  and for the doped/co-doped systems respectively. The difference in the simulating temperatures is mainly due to the fact that the doped/co-doped systems release/uptake hydrogen at lower temperatures compared to the pure  $\text{MgH}_2$ .

Fig. 3 gives the different curves of the hydrogen absorption kinetic for the studied systems. As mentioned in the figure the KMC simulations

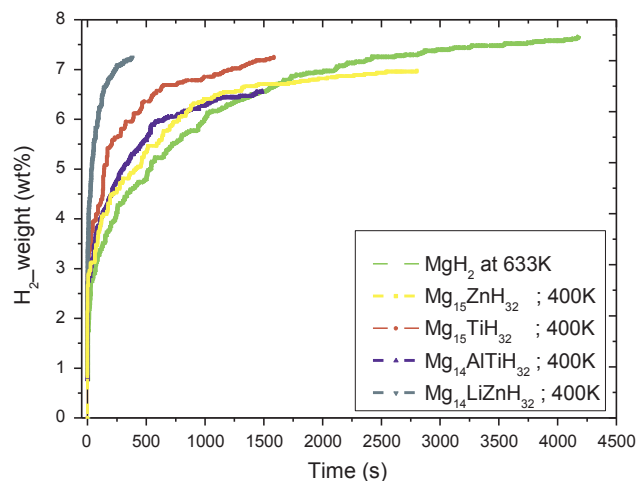


Fig. 3. Hydrogen absorption curves of pure  $\text{MgH}_2$  at 633 k and single/double substituted  $\text{MgH}_2$  at 400 k.

were performed under a pressure of 10 bar for all the systems and a temperature of 400 K except for  $\text{MgH}_2$  pure where the temperature equals 633 K. The curves can be divided into two distinct parts. The first part, in which starts the filling process of the system, exposes a fast rate of hydrogen absorption in function of time. This is mainly due the high availability of potential hydrogen vacancy sites in addition to the temperature and pressure applied on the adsorption surface. For the second part and as the gravimetric capacity of the systems increase, the number of hydrogen vacancy sites decrease causing an increase of the activation energies and therefore resulting in a slowdown of hydrogen absorption in function of time. As shown in the figure  $\text{MgH}_2$  pure exhibit the slowest absorption kinetic among the studied systems whereas  $\text{Mg}_{14}\text{ZnLiH}_{32}$  exposed the best absorption kinetic.

To assess the improvement in the absorption kinetic of  $\text{MgH}_2$ , we plotted in Fig. 4 the average filling time for the single and double substituted systems. For comparison, we included results from previous studies where  $\text{MgH}_2\text{-Ni}$  exhibited the best average filling time [15]. As shown in the Fig. 4,  $\text{Mg}_{14}\text{ZnLiH}_{32}$  exposed the fastest absorption kinetics with an average filling time under 500 s. It can also be seen that the double substituted system “ $\text{Mg}_{14}\text{ZnLiH}_{32}$ ” exposed an average filling time about 9 times faster than the single substituted system “ $\text{Mg}_{15}\text{ZnH}_{32}$ ”. From the obtained results, it can be concluded that double substitution with Li-Zn does greatly improve the absorption kinetics of  $\text{MgH}_2$ .

The curves of the hydrogen desorption kinetic for the different

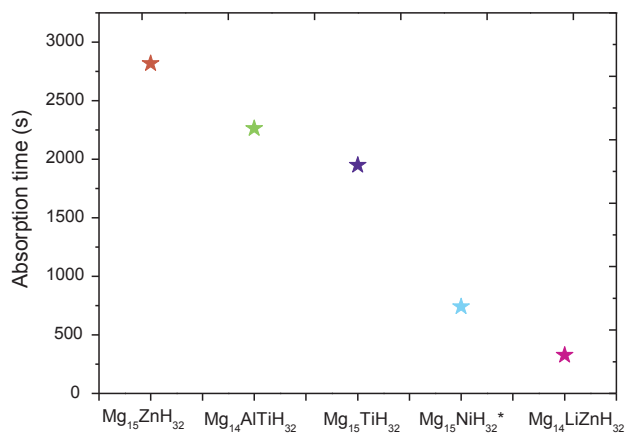


Fig. 4. The Average filling time of single and double substituted  $\text{MgH}_2$  at 400 k and 10 bar. Result from previous theoretical study is included for comparison. \*Reference [15].

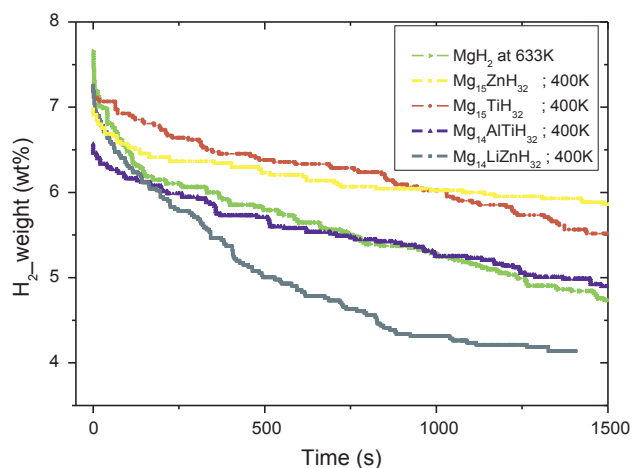


Fig. 5. Hydrogen desorption curves of pure  $\text{MgH}_2$  at 633 k and single/double substituted  $\text{MgH}_2$  at 400 k.

systems is plotted in the Fig. 5, the KMC simulations were performed under the same condition- pressure and temperature- as for the case of absorption kinetic. At the beginning of the desorption process, and as seen in the figure, we observe, a fast release of the hydrogen atoms in function of time. As time goes by the rate of hydrogen released decreases in function of time. We note that a certain amount of hydrogen remained in the materials. The unreleased hydrogen atoms move inside, by occupying the newly vacant sites, instead of leaving the materials. For a complete desorption of hydrogen, the systems should be put under high vacuum, the preformed KMC simulation could not meet with such extreme condition. Based on these results single and double substitution of  $\text{MgH}_2$  not only improved  $\text{MgH}_2$  thermodynamics but also its sorption kinetics.

Compared to single substituted systems, the double substituted systems exposed generally the best results taken into account the improvement of all properties: the thermodynamics, the sorption kinetic and also the gravimetric capacities.

The hydrogen absorption/desorption kinetic curves, in pure  $\text{MgH}_2$ , exhibits a behavior similar to the ones observed in experimental findings with a quantitative difference. The difference is due to Various factors, such as the difference in the operating pressures and temperatures and also to some specific conditions like (measurement in vacuum, under He flow, ...etc) [26,27].

#### 4. Conclusion

Combining density functional theory (DFT) and Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations, the effect of double substitution on  $\text{MgH}_2$  sorption kinetic was investigated. Throughout this study it was confirmed that, double substitution improves  $\text{MgH}_2$  thermodynamic properties as well as its sorption kinetic, in addition to preserve high gravimetric capacities. Among the studied system  $\text{Mg}_{14}\text{ZnLiH}_{32}$  exposed the best ab/desorption kinetic in addition to exposing the heat of formation,  $\Delta H = -38.27$  kJ/mol, and the gravimetric capacity 7.25 wt%.

#### Acknowledgments

This work was supported by the CNRST (RS/04) in the framework of the national program Dev-RS/04. The authors acknowledge its financial support.

#### Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot

be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

#### References

- [1] M. Hirscher, Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage, March;2010.
- [2] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled  $\text{MgH}_2\text{-Tm}$  (Tm = Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems, *J. Alloys Compd.* 292 (1999) 247.
- [3] J. Charbonnier, P. De Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, L. Pontonnier, S. Rivoirard, N. Skryabina, P. Vulliet, Hydrogenation of transition element additives (Ti, V) during ball milling of magnesium hydride, *J. Alloys Compd.* 383 (2004) 205.
- [4] X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Guo, Mechanical alloying and electronic simulations of ( $\text{MgH}_2 + \text{M}$ ) systems (M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 73.
- [5] M.Y. Song, J.-L. Bobet, B. Darriet, Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$ , *J. Alloys Compd.* 340 (2002) 256.
- [6] M. Cabo, S. Garroni, E. Pellicer, C. Milanese, A. Girella, A. Marini, et al., Hydrogen sorption performance of  $\text{MgH}_2$  doped with mesoporous nickel- and cobalt-based oxides, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 5400.
- [7] X.-B. Xiao, W.-B. Zhang, W.-Y. Yu, Na Wang and B-Y Tang, Energetics and electronic properties of  $\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}$  (TM = Cs, Ti, V, Y, Zr, Nb): An ab initio study, *Phys. B* 404 (2009) 2234.
- [8] M.G. Shelyapina, D. Fruchart, P. Wolfers, Electronic structure and stability of new FCC magnesium hydrides  $\text{Mg}_7\text{MH}_{16}$  and  $\text{Mg}_6\text{MH}_{16}$  (M [Ti, V, Nb]: An ab initio study, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 2025.
- [9] M. Bhihi, M. Lakkhal, H. Labrim, A. Benyoussef, A. El Kenz, O. Mounkachi, E.K. Hlil, Hydrogen storage of  $\text{Mg}_{1-x}\text{H}_x\text{H}_2$  (M = Ti, V, Fe) studied using first-principles calculations, *Chin. Phys. B* 21 (2012) 097501.
- [10] M. Bhihi, M. Lakkhal, S. Naji, H. Labrim, A. Belhaj, A. Benyoussef, A. EL Kenz, M. Loulidi, B. Khalil, O. Mounkachi, M. Abdellaoui, E.K. Hlil, First principle calculations for improving desorption temperature in  $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$  doped with Ca, Sr and Ba elements, *Bull. Mater. Sci.* 37 (2014) 1731.
- [11] M. El Khatabi, M. Bhihi, S. Naji, H. Labrim, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi, Study of doping effects with 3d and 4d-transition metals on the hydrogen storage properties of  $\text{MgH}_2$ , *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 4712.
- [12] M. Bhihi, M. El Khatabi, M. Lakkhal, S. Naji, H. Labrim, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi, First principal study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 8356.
- [13] M. Abdellaoui, M. Lakkhal, M. Bhihi, M. El Khatabi, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi, First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides  $\text{Mg}_5\text{MH}_{12}$  (M = B, Li) and  $\text{Mg}_4\text{BLiH}_{12}$ , *Int. J. Hydrogen Energy* (2016).
- [14] M. Lakkhal, M. Bhihi, H. Labrim, A. Benyoussef, S. Naji, A. Belhaj, B. Khalil, M. Abdellaoui, O. Mounkachi, M. Loulidi, A. El Kenz, Kinetic monte carlo and density functional study of hydrogen diffusion in magnesium hydride  $\text{MgH}_2$ , *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 8350.
- [15] M. Lakkhal, M. Bhihi, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi, S. Naji, The hydrogen ab/desorption kinetic properties of doped magnesium hydride  $\text{MgH}_2$  systems by first principles calculations and kinetic Monte Carlo simulations, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 6137.
- [16] M. Ramzan, S. Lebegue, R. Ahuja, Transition metal doped  $\text{MgH}_2$ : A material to potentially combine fuel-cell and battery technologies, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 10373.
- [17] L.E. Klebanoff, J.O. Keller, 5 Years of hydrogen storage research in the U.S. DOE Metal Hydride Center of Excellence (MHCoe), *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 4533.
- [18] M. Bortz, B. Bertheville, G. Bottger, K. Yvon, Structure of the high pressure phase  $-\text{MgH}_2$  by neutron powder diffraction, *J. Alloys Compd.* 287 (1999) L4.
- [19] Kratzer P. Monte Carlo and kinetic Monte Carlo methods, 2009. arXiv:0904.2556.
- [20] <http://www.fplp.de>.
- [21] K. Koepernik, H. Eschrig, Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1743.
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [23] S. Hao, D.S. Sholl, Hydrogen diffusion in Mg H 2 and Na Mg H 3 via concerted motions of charged defects, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 251901.
- [24] M.S. Park, A. Janotti, C.G. Van de Walle, Formation and migration of charged native point defects in  $\text{MgH}_2$ : First-principles calculations, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 064102.
- [25] V. Koteski, J. Belosevic-Cavor, K. Batalovic, J. Radakovic, A. Umicevic, Hydrogen diffusion in  $\text{MgH}_2$  doped with Ti, Mn and Fe, *RSC Adv.* 5 (2015) 34894–34899.
- [26] C.X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Guo, Mechanical alloying and electronic simulations of ( $\text{MgH}_2 + \text{M}$ ) systems (M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (1) (2004) 73e80..
- [27] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride  $\text{MgH}_2$  prepared by mechanical milling, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7188.