

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de 08 Mai 1945-Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Madi Bouchra

Stockage de l'hydrogène dans les matériaux bidimensionnel (2D)

Sous la Direction de :

Mme Benamara Ouarda

Juin 2025

Résumé

Le stockage de l'hydrogène représente l'un des défis majeurs dans le développement des technologies d'énergie propre, ce qui a suscité un intérêt croissant pour les matériaux bidimensionnels (2D) en raison de leurs propriétés structurales et électroniques uniques. Dans ce cadre, le présent travail porte sur une étude théorique de l'adsorption des molécules d'hydrogène sur le diséleniure de molybdène (MoSe), un matériau appartenant à la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMDs), en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'implémentée dans le code open source Quantum ESPRESSO. Les calculs ont été réalisés à l'aide d'un pseudo-potentiel de type norm-conserving et se sont déroulés en deux étapes : l'étude de la surface du MoSe pur, puis celle de la structure modifiée par décoration atomique via la substitution d'un atome de sélénium par un atome de cuivre (Cu). Cette approche vise à améliorer la capacité d'adsorption du matériau en création de nouveaux sites actifs plus réactifs. Les résultats obtenus montrent que la décoration métallique améliore nettement le comportement d'adsorption, permettant d'atteindre des conditions proches de la gamme idéale pour un stockage réversible, ceci souligne le potentiel du MoSe modifié comme candidat prometteur pour les applications de stockage solide de l'hydrogène.

Mots-clés :

Abstract

Hydrogen storage is a major challenge in developing clean energy technologies, leading to growing interest in two-dimensional (2D) materials due to their unique structural and electronic properties. This work presents a theoretical study of hydrogen molecule adsorption on molybdenum diselenide (MoSe₂), a material from the transition metal dichalcogenide (TMD) family. We used density functional theory (DFT) as implemented in the open-source Quantum ESPRESSO code. Calculations were performed using a norm-conserving pseudopotential in two steps : first, studying the pure MoSe₂ surface, and then examining the structure modified by atomic decoration through substituting a Selenium atom with a copper (Cu) atom. This approach aims to enhance the material's adsorption capacity by generating new, more reactive active sites. The results show that metallic decoration significantly improves the adsorption behavior, reaching conditions close to the ideal range for reversible storage. This highlights the potential of modified MoSe₂ as a promising candidate for solid-state hydrogen storage applications.

الملخص

يُعد تخزين الهيدروجين من أبرز التحديات في تطوير تقنيات الطاقة النظيفة، مما دفع إلى الاهتمام المتزايد بالمواد ثنائية الأبعاد 2D نظرًا لخصائصها البنيوية والإلكترونية الفريدة. في هذا السياق، تناول هذا العمل دراسة نظرية لسلوك امتزاز جزيئات الهيدروجين على مادة ثنائي سيلينيد الموليبدنوم (MoSe₂)، المنتمة إلى عائلة ثنائيات الكالكوجينيد الانتقالية (TMDs)، باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) كما هي مدججة في البرنامج مفتوح المصدر Quantum ESPRESSO. اعتمدت الحسابات على جهد كامن من نوع Norm-Conserving Pseudopotential، واشتملت على مرحلتين: دراسة سطح MoSe₂ النقي، ثم دراسة البنية المعدلة عبر تزيين السطح بذرة نحاس (Cu) باستبدال موضعي لذرة سيلينيوم. تهدف هذه المقارنة إلى تعزيز قدرة المادة على الامتزاز من خلال خلق مواقع نشطة أكثر فعالية. أظهرت النتائج أن التزيين المعدني حسن بشكل واضح من سلوك الامتزاز، وسمح بتحقيق شروط قريبة من النطاق المثالي لتخزين القابل للعكس مما يبرز فعالية مادة سيلينيد الموليبدنوم المعدل كمرشح واعد التطبيقات تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة.

Remerciement

Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a donné le courage, la santé et la volonté pour réaliser ce travail. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame Dr. Benamara Ouarda, mon encadrante, pour son accompagnement tout au long de ce travail. Son expertise, sa disponibilité ont grandement contribué à la réalisation de ce mémoire.

Je souhaite également adresser mes remerciements les plus sincères au Professeur Zanat Kamal, qui a agi comme un véritable co-encadrant. Sa grande générosité intellectuelle, sa disponibilité constante et la pertinence de ses remarques ont eu un impact significatif sur l'avancement et la qualité de ce travail. Son implication, sa pédagogie et son écoute attentive ont été pour moi une source d'inspiration et de motivation. Mes remerciements les plus vifs s'adressent également à l'ensemble des enseignants du département de physique, ainsi qu'aux membres du laboratoire de physique (LPG) de l'université 08 Mai 1945.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes collègues : Sana, Chayma, Imen et Meriem pour leur soutien indéfectible, leur encouragement constant et leur précieuse collaboration.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

À ma mère et à mon père, Pour votre amour inconditionnel, votre patience et vos sacrifices. Merci de m'avoir donné la force de croire en moi, même dans les moments les plus difficiles. Ce mémoire est le fruit de vos encouragements et de votre présence constante à mes côtés.

À mon frère Abd Rahman, Frère de cœur et d'âme, Mon pilier silencieux, ma force tranquille. Merci pour ton soutien dans la tempête, et ton amour discret mais constant. Ce mémoire t'est dédié, avec respect, tendresse et gratitude.

À mon petit frère Rahim, Petit par l'âge, mais grand par le cœur. Merci d'être toi, tout simplement. Que ton chemin soit toujours éclairé par l'amour, la curiosité et le courage.

À mes chères sœurs, Aïcha, Imen, Meryem et Amina, Quatre étoiles qui ont illuminé mon parcours. Par vos gestes, vos mots, votre foi en moi, vous avez été mes repères. Merci d'avoir toujours été là, chacune à votre manière. Votre présence dans ma vie est un trésor.

À mon oncle Ben kirat Mahmoud (professeur de physique), Votre exemple m'a inspiré tout au long de ce parcours. Ce mémoire vous est dédié, en signe de respect et de profonde gratitude.

À Chayma, Tu es une sœur que la vie m'a donnée. Merci d'avoir été là, dans les moments durs comme dans les plus beaux. Que Dieu te récompense pour ton amitié sincère, ta patience et ta présence inestimable.

À Sana, Mon amie fidèle et précieuse. Merci pour ton soutien, ton écoute et ta présence dans les moments importants.

À Youssra et Imen, Merci d'avoir été là dans les hauts comme dans les bas. Votre amitié m'a portée et soutenue plus que vous ne l'imaginez.

Bouchra

Contents

Remerciement	v
Dédicace	vii
Contents	ix
List of Figures	xi
List of Tables	xiii
Introduction générale	1
Bibliography	3
1 Généralité sur le stockage de l'hydrogène dans les matériaux 2D	5
1.1 Introduction	5
1.2 L'hydrogène	5
1.2.1 Pourquoi l'hydrogène comme vecteur énergétique ?	5
1.2.2 Propriétés de l'hydrogène	6
1.2.3 Classification de l'hydrogène	6
1.2.4 Production de l'hydrogène	6
1.2.5 Transport de l'hydrogène	7
1.2.6 Stockage de l'hydrogène	7
1.3 Les matériaux bidimensionnels 2D	9
1.3.1 Caractéristiques des matériaux 2D	9
1.3.2 Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs)	10
1.3.3 Molybdène diséléniure (MoSe_2)	11
1.4 Conclusion	12
Bibliography	15
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	17
2.1 Introduction	17
2.2 L'équation de Schrödinger	17
2.3 l'approximation de Born-Oppenheimer	18
2.4 l'approximation de Hartree-Fock	19
2.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
2.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	19
2.5.2 Les équations de Kohn-Sham	20
2.5.3 Principe du cycle auto-cohérent	21

2.5.4	Le potentiel d'échange et de corrélation	21
2.6	Pseudo-Potentiel (PP)	22
Bibliography		23
3	Résultats et discussions	25
3.1	Introduction	25
3.2	Détail de calcul	25
3.2.1	Structure 2D du MoSe ₂	25
3.2.2	Test de convergence d'énergie de coupure et nombre de points K	26
3.3	Propriétés structurales du MoSe ₂ pur	27
3.4	Propriétés électroniques	27
3.5	L'adsorption de l'hydrogène	28
3.5.1	Étude de l'adsorption de H ₂ sur MoSe ₂ pur	29
3.5.2	Amélioration de l'adsorption de l'hydrogène via la décoration par un atome de cuivre (Cu) sur la structure de MoSe ₂	30
3.5.3	Capacité de stockage de l'hydrogène	32
Bibliography		35
Conclusion générale		37

List of Figures

1.1	Méthodes de production d'hydrogène	7
1.2	Comparaison des potentiels d'interaction entre les molécules et les surfaces pour les phénomènes de physisorption et chimisorption.	9
1.3	Le graphite et le graphène	10
1.4	Identification des métaux de transition et des éléments chalcogènes du tableau périodique qui se combinent pour former des structures lamellaires	11
1.5	Le cristal de MoSe_2 (molybdène disélénure).	12
1.6	Structure 2D du MoSe_2	12
3.1	Structure atomique du MoSe_2 2D. Cellule unitaire (à gauche), supercellule 3×3 vue latérale (au milieu) et supercellule 3×3 vue de haut (à droite).	26
3.2	Énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.	26
3.3	Énergie totale en fonction de K-meshes.	27
3.4	Structure de bande d'énergie du MoSe_2	28
3.5	H_2 sur BOX.	28
3.6	Représentation de l'adsorption des molécules d'hydrogène par MoSe_2 pur.	29
3.7	L'énergie d'adsorption (en eV) en fonction du nombre de molécules d'hydrogène adsorbées (n_{H_2}).	30
3.8	Adsorption des molécules d'hydrogène sur une structure de MoSe_2 dopé avec un atome de cuivre; vue de haut (à gauche); vue latérale (à droite).	32

List of Tables

1.1	Propriétés thermodynamiques de l'hydrogène (à 25 °C et 1 atm)	6
1.2	Classification des méthodes de production d'hydrogène gazeux.	6
3.1	Gap énergétique E_g du MoSe ₂	28
3.2	Comparaison de la distance entre H–H et énergie.	29
3.3	Comparaison de l'énergie de liaison.	31
3.4	Résultats de l'énergie d'adsorption E_{ads} de molécules d'hydrogène après décoration de la structure MoSe ₂ par un atome de cuivre (Cu).	32

Introduction générale

L'énergie constitue l'élément vital des civilisations modernes, alimentant tous les aspects de notre vie quotidienne, des transports au confort domestique. Toutefois, notre dépendance croissante aux combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) a généré d'importants défis environnementaux, dont le plus marquant est le réchauffement climatique induit par les émissions de gaz à effet de serre. La résolution de ces problèmes représente un objectif crucial d'urgence grandissante, réalisable grâce au développement des énergies renouvelables et de technologies de stockage écologiques et économiques. Dans ce contexte, l'hydrogène (H_2) émerge comme une source d'énergie alternative prometteuse. En tant que vecteur énergétique, il présente plusieurs avantages distinctifs, notamment sa propreté environnementale [1, 2], sa haute densité énergétique et son applicabilité à de nombreux domaines tels que le transport, la production d'électricité et le stockage d'énergie. Toutefois, l'un des principaux obstacles limitant son utilisation à grande échelle réside dans le stockage : en tant que gaz extrêmement léger, l'hydrogène exige que soient développées des technologies avancées pour un stockage à la fois efficace et sécurisé. Parmi les différentes méthodes de stockage de l'hydrogène, le stockage à l'état solide figure parmi les approches les plus prometteuses, notamment lorsqu'il est réalisé à l'aide de matériaux avancés à l'échelle nanométrique [3].

Les matériaux bidimensionnels (2D) suscitent un grand intérêt dans ce domaine en raison de leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, telles qu'un rapport surface/volume élevé, un comportement électronique particulier et une grande flexibilité structurelle et de surface, ce qui en fait des candidats idéaux pour les applications de stockage de l'hydrogène.

Dans ce cadre, ce travail porte sur l'étude du diséléniure de molybdène ($MoSe_2$), un matériau appartenant à la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMDs – Transition Metal Dichalcogenides). Il est connu pour ses propriétés électroniques semi-conductrices, ainsi que pour sa capacité à être modifié facilement par des procédés de décoration (décoration d'atomes) ou de dopage, ce qui lui confère un potentiel considérable dans les applications liées au stockage. L'objectif de cette étude est d'examiner en profondeur le comportement d'adsorption de l'hydrogène (H_2) à la surface du matériau bidimensionnel $MoSe_2$, dans laquelle un atome de sélénium est substitué par un atome de cuivre (Cu). Cette stratégie de décoration atomique vise à augmenter l'énergie d'adsorption des molécules d'hydrogène. Une telle amélioration pourrait significativement accroître la capacité du $MoSe_2$ à stocker l'hydrogène, ouvrant ainsi des perspectives prometteuses pour les applications dans le domaine de l'énergie propre et du stockage hydrogène à haute performance.

Pour atteindre cet objectif, une approche computationnelle basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été adoptée. Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel open-source Quantum ESPRESSO, un outil puissant pour la modélisation des propriétés électroniques et structurales des matériaux solides.

La présentation du manuscrit va s'articuler autour de trois chapitres détaillés comme suit:

- Le premier chapitre est une généralité sur l'hydrogène, incluant ses propriétés physiques, ses méthodes de production (telles que l'électrolyse ou le reformage du gaz naturel), ainsi que les

méthodes de transport et les différentes stratégies de stockage basant sur le stockage solide via les matériaux bidimensionnels TMDs comme MoSe₂.

- Le second chapitre est consacré à l'aspect théorique de l'étude exposant les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec le logiciel open source Quantum ESPRESSO présenté comme outil de modélisation des propriétés électroniques et structurales.
- Enfin, Le troisième chapitre comprend les résultats obtenus et leur analyse approfondie. Incluant le calcul de l'énergie d'adsorption des molécules d'hydrogène (H₂) sur la surface du MoSe₂ pur, puis sur celle du MoSe₂ décoré par un atome de cuivre (Cu), obtenu par substitution d'un atome de sélénium (Se). L'impact de cette décoration sur l'énergie d'adsorption est étudié en détail, ainsi que le calcul de la densité gravimétrique de stockage de l'hydrogène. L'ensemble des résultats est étayé par des tests de convergence et une analyse de la structure électronique locale du matériau étudié.

Finalement, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe l'essentiel de nos résultats.

Bibliography

- [1] Ali Keçebaş and Muhammet Kayfeci. Hydrogen properties. In *Solar hydrogen production*, pages 3–29. Elsevier, 2019.
- [2] S Shiva Kumar and VJMSfET Himabindu. Hydrogen production by pem water electrolysis—a review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3):442–454, 2019.
- [3] Richa Kothari, D Buddhi, and RL Sawhney. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2):553–563, 2008.

Chapter 1

Généralité sur le stockage de l'hydrogène dans les matériaux 2D

1.1 Introduction

L'essor des énergies renouvelables et la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre ont placé l'hydrogène au centre des enjeux énergétiques actuels. En tant que vecteur énergétique propre et polyvalent, l'hydrogène offre des perspectives prometteuses pour la décarbonisation de divers secteurs, notamment les transports, l'industrie et le stockage d'énergie.

Le stockage de l'hydrogène, en particulier sous forme gazeuse ou liquide, présente des contraintes significatives en termes de densité énergétique, de sécurité et de coût. C'est dans ce contexte que l'exploration de matériaux solides pour le stockage de l'hydrogène suscite un intérêt croissant. Parmi ces matériaux, les structures bidimensionnelles (2D) telles que le diséniure de molybdène (MoSe_2) émergent comme des candidats prometteurs.

1.2 L'hydrogène

1.2.1 Pourquoi l'hydrogène comme vecteur énergétique ?

- L'élément le plus léger (1.0078 g/mol) et le plus abondant dans l'univers (92 %), se trouve principalement lié dans l'eau et les hydrocarbures sur Terre. Le dihydrogène (H_2) est un gaz incolore, inodore et non toxique de faible densité (0.08 g/L), avec des points de fusion et d'ébullition extrêmement bas (-259.3°C et -252.9°C). Existant naturellement sous deux formes isomères (ortho- et para-hydrogène), il est rare dans l'atmosphère (< 1 ppm).
- Excellent combustible (120.140 MJ/kg), il présente cependant une faible densité énergétique volumique (2 MJ/L to 8 MJ/L). Sa combustion propre avec l'oxygène ne produit que de l'eau ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$), sans émissions de CO_2 .
- Vecteur énergétique plutôt que source primaire, l'hydrogène nécessite une production (électrolyse) avant stockage et utilisation, soit par combustion directe, soit via des piles à combustible. Ces dernières, convertissant l'énergie chimique en électricité, utilisent des électrodes catalytiques et un électrolyte. Les piles à oxyde solide (jusqu'à 100 MW) sont particulièrement prometteuses.

1.2.2 Propriétés de l'hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus simple (1 proton + 1 électron) et le plus léger de l'univers. Bien qu'extrêmement abondant sur Terre (dans l'eau et les combustibles fossiles), il n'existe jamais à l'état libre. Sa forme la plus stable est la molécule H_2 gazeuse à température ambiante, connue pour son potentiel énergétique. L'hydrogène peut aussi exister :

- À l'état liquide (70.8 kg/m^3 à -253°C).
- À l'état solide (70.6 kg/m^3 à très basses températures).

Ses propriétés détaillées sont présentées dans le tableau 1.1.

Propriété	Hydrogène (H_2)
Masse volumique (gaz)	0.089 kg/m^3 (0, 1 bar)
Masse volumique (liquide)	70.79 kg/m^3 (-253°C , 1 bar)
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	141.88 MJ/kg
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	120.1 MJ/kg
Volume massique	$12.1 \text{ m}^3/\text{kg}$
Chaleur spécifique (C_p)	14.310 kJ/kg/K
Constante des gaz (R)	$4.126 \text{ kJ/kg/}^\circ\text{C}$
Conductivité thermique	$0.182 \text{ W/m/}^\circ\text{C}$
Chaleur latente de fusion	$58\,000 \text{ J/kg}$
Chaleur de combustion	$144\,000 \text{ kJ/kg}$

Table 1.1: Propriétés thermodynamiques de l'hydrogène (à 25°C et 1 atm) [1].

1.2.3 Classification de l'hydrogène

L'hydrogène peut être classé de plusieurs manières : par ses isotopes, par sa méthode de production (souvent codée par couleur), ou par sa phase et ses formes moléculaires. La classification la plus courante de l'hydrogène aujourd'hui repose sur sa méthode de production et son impact environnemental (comme indiqué dans le tableau 1.2).

Type d'hydrogène	Méthode de production	Impact environnemental
Hydrogène vert	Électrolyse de l'eau alimentée par des énergies renouvelables	Émissions nulles de carbone
Hydrogène bleu	Production à partir de gaz naturel par reformage du méthane à la vapeur (SMR), avec capture et stockage du carbone	Faibles émissions grâce à la capture du carbone, mais dépendance persistante aux combustibles fossiles
Hydrogène gris	Production à partir de gaz naturel par SMR sans capture du carbone	Émissions importantes de carbone

Table 1.2: Classification des méthodes de production d'hydrogène gazeux.

1.2.4 Production de l'hydrogène

L'hydrogène, bien qu'étant un vecteur énergétique prometteur, n'existe pas à l'état pur en grande quantité sur Terre. Il doit donc être produit à partir d'autres sources d'énergie. Actuellement, les techniques de production d'hydrogène reposent majoritairement sur les énergies fossiles, représentant environ 96% de la production mondiale :

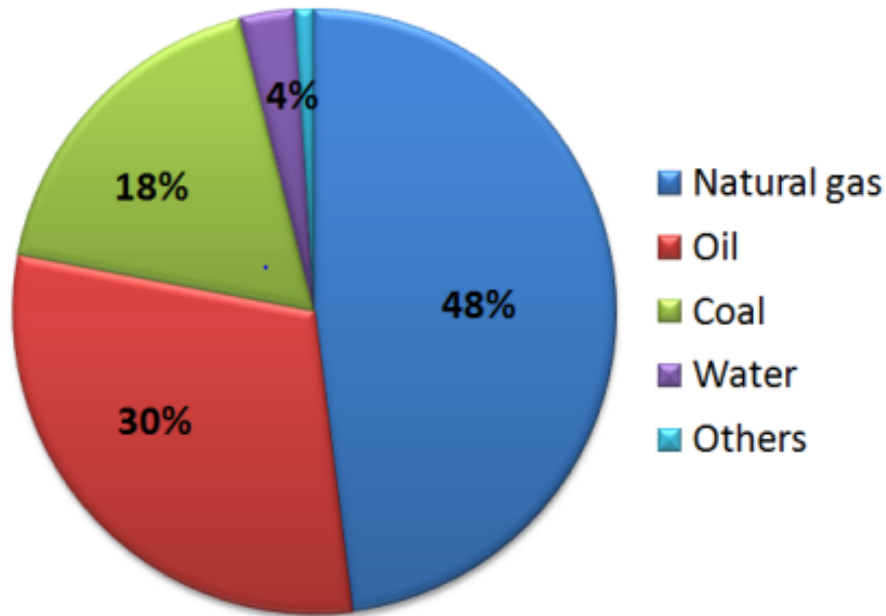


Figure 1.1: Méthodes de production d'hydrogène [2].

- 48 % provient du vaporeformage du méthane (gaz naturel).
- 30% est issu du reformage d'hydrocarbures.
- 18% est produit par gazéification du charbon.

Seulement 4% de l'hydrogène est fabriqué par des méthodes alternatives, comme l'électrolyse de l'eau et d'autres procédés émergents [3, 4, 5] (voir Figure 1.1).

1.2.5 Transport de l'hydrogène

L'hydrogène, une fois produit, doit être transporté jusqu'à son lieu d'utilisation. S'il est sous forme gazeuse, les méthodes de transport dépendent de son mode de production. S'il est liquéfié, il peut être acheminé par camion. Selon plusieurs études, transporter de l'hydrogène ne serait pas plus compliqué que de transporter du gaz naturel.

1.2.6 Stockage de l'hydrogène

Une fois l'hydrogène transporté sur site, il est nécessaire de le stocker dans les meilleures conditions de sécurité, à faible coût et avec un minimum de pertes. L'hydrogène peut être stocké sous différentes formes (liquide, gaz comprimé, ou contenu dans des matériaux). Grâce à des moyens de stockage efficaces, l'hydrogène peut être utilisé dans des applications très variées pour répondre à des exigences extrêmement différentes.

Pour les applications stationnaires, la facilité de recharge, le coût et la durée de stockage sans perte sont des critères cruciaux, tandis que le poids et le volume de l'installation sont moins importants. À l'inverse, pour les applications mobiles, le poids, le volume, la vitesse de recharge, la sécurité et la robustesse sont des facteurs essentiels, alors que la durée de stockage sans perte devient moins importante.

Stockage d'hydrogène sous forme gazeuse comprimée

Dans cette méthode, l'hydrogène est stocké à des pressions (allant de 200 bar to 700 bar) dans des réservoirs spécialisés fabriqués à partir de matériaux avancés [6]. Cette technique est largement utilisée en raison de sa simplicité et de sa maturité technologique. Cependant, sa densité énergétique volumique plus faible par rapport à l'hydrogène liquide nécessite des volumes de stockage plus importants. La haute pression soulève également des préoccupations en matière de sécurité, ce qui exige des normes d'ingénierie strictes pour prévenir les fuites et les explosions potentielles. En outre, les coûts associés aux matériaux haute résistance et à la fabrication des réservoirs peuvent être élevés, ce qui a un impact sur l'économie globale du stockage de l'hydrogène.

Stockage d'hydrogène liquide (Stockage cryogénique)

Une autre approche consiste à refroidir l'hydrogène à des températures extrêmement basses (-252.87°C ou -423.17) pour le convertir à l'état liquide. Cette stratégie de stockage cryogénique augmente considérablement la densité énergétique par rapport au gaz comprimé, le rendant particulièrement adapté au stockage et au transport à grande échelle.

Toutefois, le processus de liquéfaction s'avère extrêmement énergivore, consommant approximativement 30 à 40 % de l'énergie totale contenue dans l'hydrogène rien que pour atteindre et maintenir son état liquide. De plus, le phénomène d'évaporation (boil-off) constitue un défi majeur, car toute infiltration de chaleur provoque la vaporisation progressive de l'hydrogène liquide au fil du temps.

Stockage d'hydrogène solide

Le stockage à l'état solide représente une solution innovante pour conserver l'hydrogène, remplaçant avantageusement les méthodes traditionnelles comme les réservoirs haute pression ou la liquéfaction à très basse température. Ce système combine trois atouts majeurs : une sécurité accrue, une meilleure efficacité énergétique et une densité de stockage optimisée. Son fonctionnement repose sur deux mécanismes complémentaires — l'adsorption physique (physisorption) où les molécules d'hydrogène adhèrent faiblement à la surface du matériau, et l'adsorption chimique (chimisorption) impliquant des liaisons plus stables [7].

Physisorption (adsorption physique) La physisorption, également appelée adsorption physique, implique la fixation faible des molécules d'hydrogène à la surface d'un matériau par des forces de van der Waals (les forces de van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance). Ce processus se produit généralement à basse température et est entièrement réversible, permettant une libération aisée de l'hydrogène stocké.

Les principaux avantages de la physisorption résident dans sa cinétique rapide et sa réversibilité complète. La surface spécifique constitue le facteur fondamental déterminant la capacité d'adsorption de l'hydrogène par un matériau. Une surface plus étendue permet l'adsorption d'un nombre accru de molécules, tandis qu'une surface réduite limite le nombre de sites disponibles pour l'adsorption, diminuant ainsi la quantité totale de molécules adsorbées.

Les adsorbants les plus étudiés comprennent les matériaux poreux inorganiques, les charbons actifs (AC) et les réseaux métallo-organiques (MOF).

Chimisorption (adsorption chimique) Contrairement à la physisorption, la chimisorption implique la formation de liaisons chimiques entre les atomes d'hydrogène et le matériau de stockage. Ce processus se produit généralement à des températures plus élevées et entraîne une fixation plus stable de l'hydrogène, rendant sa libération plus énergivore et potentiellement moins réversible dans certains cas.

De plus, la cinétique de la chimisorption est souvent plus lente, car la formation et la rupture des liaisons chimiques nécessitent plus de temps et d'énergie comparativement aux interactions faibles caractéristiques de la physisorption. Ces facteurs peuvent compliquer l'application pratique de la chimisorption pour le stockage d'hydrogène, nécessitant une sélection rigoureuse des matériaux et des conditions opératoires dans les systèmes de stockage.

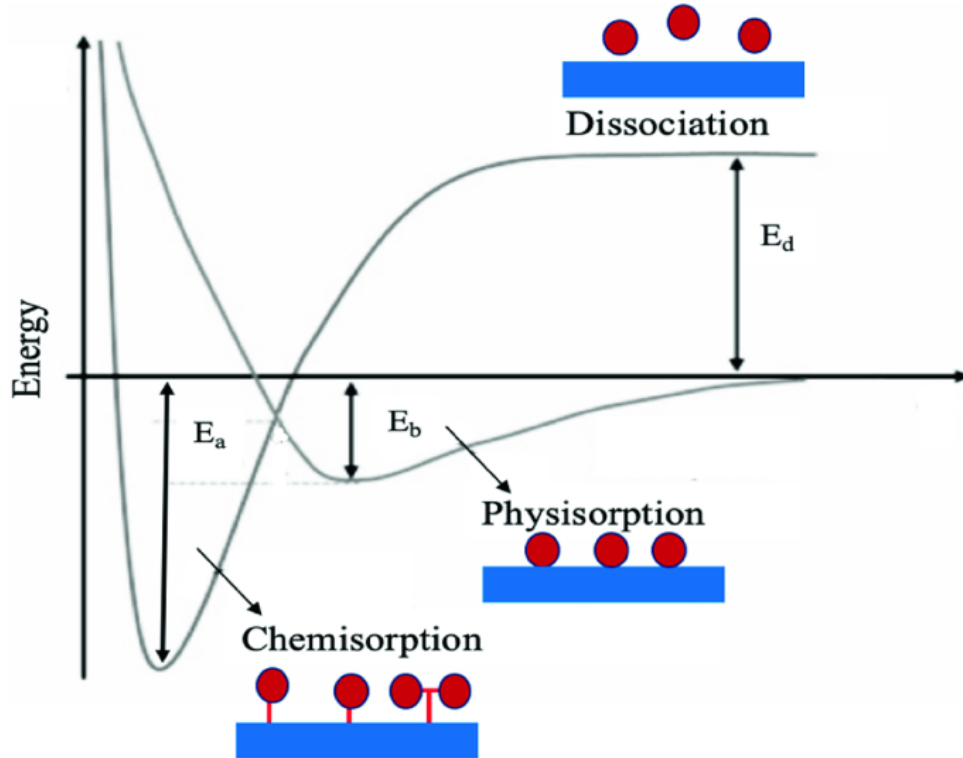


Figure 1.2: Comparaison des potentiels d'interaction entre les molécules et les surfaces pour les phénomènes de physisorption et chimisorption. E_a : énergie d'adsorption, E_b : énergie de liaison (binding), E_d : énergie de dissociation [8].

1.3 Les matériaux bidimensionnels 2D

Les matériaux 2D, ou bidimensionnels, se définissent par l'alignement de toutes leurs liaisons covalentes au sein d'un même plan, sans aucune liaison covalente dans la direction perpendiculaire, et par une épaisseur infime. À l'opposé des matériaux tridimensionnels conventionnels (métaux, plastiques, céramiques) dont la structure occupe les trois dimensions de l'espace, les matériaux 2D se singularisent par leur épaisseur à l'échelle nanométrique.

1.3.1 Caractéristiques des matériaux 2D

- **Taille et poids réduits** : Les matériaux bidimensionnels sont extrêmement minces, avec une épaisseur de seulement quelques atomes ou quelques nanomètres. Cela signifie qu'ils sont extrêmement légers et prennent peu de place. Ces caractéristiques sont particulièrement intéressantes pour les applications nécessitant des dispositifs miniaturisés, tels que l'électronique portable, les capteurs, les dispositifs médicaux implantables, etc.
- **Flexibilité et pliabilité** : Les matériaux bidimensionnels se distinguent souvent par leur flexibilité et leur pliabilité remarquables, leur offrant une adaptabilité considérable. Ils peuvent

être courbés, tordus et pliés sans rupture, contrairement aux matériaux tridimensionnels conventionnels. Cette propriété favorise leur intégration dans des applications flexibles et extensibles, telles que les écrans souples, les vêtements intelligents et l'électronique flexible.

- **Découverte du graphène** : Le matériau 2D le plus célèbre et le plus étudié est le graphène, qui se compose d'une seule couche d'atomes de carbone arrangés dans une structure hexagonale. L'étude de la structure de bandes d'un plan ou feuillet de graphite a été initiée dès 1947 par Wallace. Sur le plan expérimental, l'isolation d'un plan atomique unique à partir d'un cristal de graphite a requis plus d'un demi-siècle. Notamment, en 2004, une équipe de Manchester réussit l'isolation d'une monocouche de graphène par exfoliation mécanique (figure 1.3).

Le graphène présente des propriétés uniques, telles qu'une conductivité électrique élevée, une résistance mécanique élevée, une transparence optique et une conductivité thermique élevée [9].

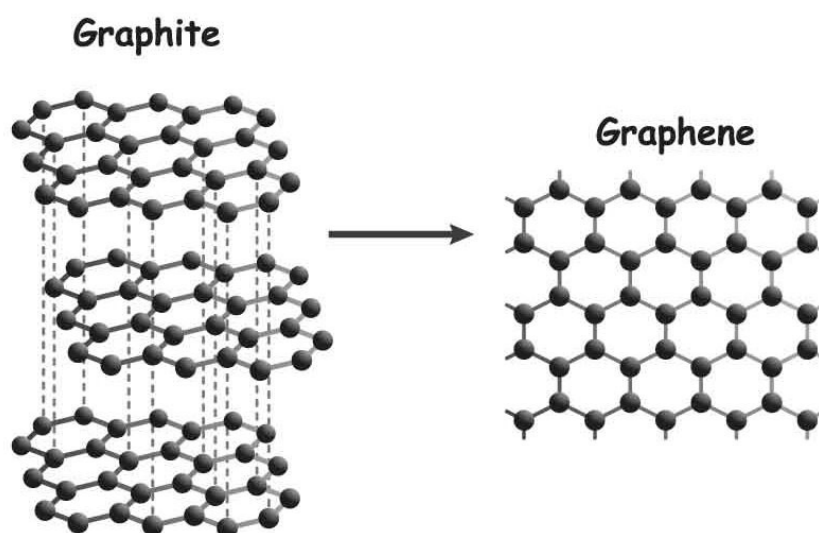


Figure 1.3: Le graphite et le graphène [10].

1.3.2 Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs)

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs) sont des composés lamellaires de formule générale MX_2 , où M représente un métal de transition (éléments des groupes IV à VII du tableau périodique) et X un chalcogène (soufre, sélénium ou tellure). Chaque couche monoatomique est constituée d'un plan d'atomes métalliques pris en sandwich entre deux plans d'atomes de chalcogènes, formant des liaisons covalentes fortes à l'intérieur de la couche. Ces monocouches sont assemblées entre elles par des forces de van der Waals relativement faibles, conférant à ces matériaux leur structure lamellaire caractéristique. Cette organisation particulière permet aisément l'exfoliation mécanique ou chimique de ces matériaux en feuillets mono- ou pluriatomiques, révélant ainsi des propriétés électroniques et optiques uniques qui font des candidats prometteurs pour diverses applications en nanoélectronique et optoélectronique.

- M : les métaux de transition (groupes 4 à 11).
- X : les chalcogènes (groupe 16 : S, Se, Te).

H																	He
Li	Be																
Na	Mg																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Figure 1.4: Identification des métaux de transition et des éléments chalcogènes du tableau périodique qui se combinent pour former des structures lamellaires [11].

1.3.3 Molybdène diséléniure (MoSe_2)

Le diséléniure de molybdène (MoSe_2) est un composé prometteur de la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMDs), qui sont des matériaux bidimensionnels possédant une structure cristalline en couches de type hexagonal. Chaque couche est constituée d'un atome de Mo entouré de deux atomes de Se, disposés en une couche triple (Se–Mo–Se) liés par de fortes liaisons covalentes à l'intérieur de la couche, tandis que les couches sont liées entre elles par de faibles forces de van der Waals, ce qui permet de les exfolier facilement en monocouches [12].

Le MoSe_2 possède des propriétés électroniques remarquables, car il passe d'un semi-conducteur avec une bande interdite indirecte ($\sim 1.1 \text{ eV}$ à l'état massif) à une bande interdite directe ($\sim 1.5 \text{ eV}$) lorsqu'il est réduit à une monocouche [13]. Ce changement de propriétés le rend approprié pour de multiples applications, notamment l'électronique flexible, la catalyse électrochimique, le stockage d'énergie, et en particulier le stockage de l'hydrogène.

Dans le contexte du stockage de l'hydrogène, le MoSe_2 se distingue par un rapport de surface élevé et une capacité d'adsorption via des sites actifs sur les bords ou en présence de défauts ou de fissures dans le réseau. Son activité de surface peut également être modifiée par l'introduction de catalyseurs tels que le cuivre (Cu) ou la création de lacunes atomiques (sites vacants), ce qui contribue à améliorer la chimisorption de l'hydrogène sans nuire à la réversibilité nécessaire pour les applications pratiques [14]. De plus, des études théoriques utilisant la DFT ont montré que l'énergie d'adsorption des molécules de H_2 sur la surface du MoSe_2 se situe dans une plage appropriée qui équilibre l'adsorption forte et la dissociation facile, ce qui en fait un bon candidat pour les applications de stockage d'hydrogène à l'état solide [15].

Caractéristiques du MoSe_2 pour le stockage de l'hydrogène

- 1. Structure bidimensionnelle à haute surface spécifique :** Le MoSe_2 possède une structure en couches similaire au graphène, ce qui lui confère une grande surface spécifique permettant l'absorption d'un grand nombre de molécules d'hydrogène. Cette surface offre de nombreux sites d'adsorption (particulièrement sur les bords et les défauts), ce qui est essentiel pour stocker des quantités importantes de H_2 .
- 2. Propriétés électroniques ajustables :** Lorsqu'il est exfolié en monocouche, le MoSe_2 devient un semi-conducteur à bande interdite directe ($\sim 1.5 \text{ eV}$), ce qui améliore l'interaction avec les molécules d'hydrogène. Son comportement électronique peut être facilement modifié par des altérations chimiques ou l'introduction d'impuretés telles que le Ni ou le Co.



Figure 1.5: Le cristal de MoSe₂ (molybdène diséléniure).

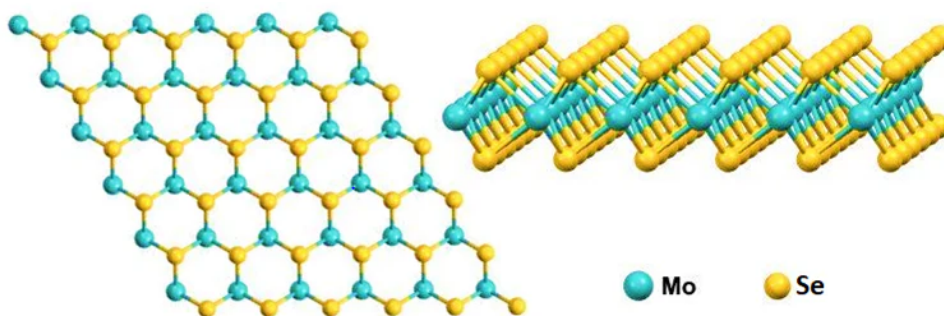


Figure 1.6: Structure 2D du MoSe₂ [16].

3. **Énergies d'adsorption appropriées** : Il possède des énergies d'adsorption modérées pour l'hydrogène, ce qui établit un équilibre entre une forte adsorption pour le stockage de l'hydrogène et sa libération facile en cas de besoin. Ceci est important pour obtenir une adsorption réversible, condition essentielle pour une application pratique.
4. **Stabilité chimique et thermique** : Le MoSe₂ est résistant à l'oxydation et à la dégradation dans les conditions ambiantes, ce qui le rend approprié pour des applications à long terme et sûres dans le stockage de l'énergie.
5. **Potentiel de fonctionnalisation** : Ses propriétés peuvent être améliorées par l'ajout d'éléments catalyseurs (tels que le cuivre Cu) afin d'optimiser l'efficacité de l'adsorption et de réduire l'énergie de réaction. De nombreuses études théoriques et expérimentales démontrent l'efficacité du MoSe₂ catalysé dans les réactions d'évolution de l'hydrogène.

1.4 Conclusion

Le MoSe₂ est un matériau prometteur pour le stockage de l'hydrogène car il combine une stabilité structurale, des propriétés électroniques appropriées et un fort potentiel de modification, permettant la

conception de systèmes de stockage efficaces, sûrs et pratiquement applicables.

Bibliography

- [1] Ali Keçebaş and Muhammet Kayfeci. *Hydrogen properties*. Elsevier, 2019.
- [2] S. Shiva Kumar and V. Himabindu. Hydrogen production by PEM water electrolysis—a review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3):442–454, 2019.
- [3] Richa Kothari, D. Buddhi, and R. L. Sawhney. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2):553–563, 2008.
- [4] Ibrahim Dincer and Canan Acar. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34):11094–11111, 2015.
- [5] Luqmanulhakim Baharudin and Matthew James Watson. Hydrogen applications and research activities in its production routes through catalytic hydrocarbon conversion. *Reviews in Chemical Engineering*, 34(1):43–72, 2017.
- [6] Louis Schlapbach and Andreas Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414(6861):353–358, 2001.
- [7] ChemLibreTexts. Catalysts and catalysis. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_\(Lower\)/17%3A_Chemical_Kinetics_and_Dynamics/17.06%3A_Catalysts_and_Catalysis](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_(Lower)/17%3A_Chemical_Kinetics_and_Dynamics/17.06%3A_Catalysts_and_Catalysis). Accessed 2023.
- [8] S. Farrukh, X. Fan, K. Mustafa, A. Hussain, M. Ayoub, and M. Younas. *Physisorption*. Green Energy and Technology. Springer, 2021.
- [9] G. Fiori et al. Electronics based on two-dimensional materials. *Nature Nanotechnology*, 9:768–779, 2014.
- [10] BioGraphene Solutions. Technology. <https://biographenesolutions.com/technology/>. Accessed 2023.
- [11] Damien Voiry, Aditya Mohite, and Manish Chhowalla. Phase engineering of transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*, 44(9):2702–2712, 2015.
- [12] M. Chhowalla et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5(4):263–275, 2013.
- [13] A. Splendiani et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Letters*, 10(4):1271–1275, 2010.
- [14] Y. Li et al. MoSe₂ nanoflakes as active sites for hydrogen evolution reaction: A DFT study. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(18):10289–10295, 2015.

- [15] C. Ataca et al. Stable, single-layer MX₂ transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(27):13303–13311, 2011.
- [16] Wadha Alfalasi, Yuan Ping Feng, and Nacir Tit. Enhancement of hydrogen storage using functionalized MoSe₂/graphene monolayer and bilayer systems: DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50:1189–1203, 2024.

Chapter 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont profondément interconnectées par l'étude et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques. Cette relation remonte aux bases de la mécanique quantique, comme l'a formulé Dirac en 1929 [1]. Les électrons et les noyaux, qui composent les matériaux, forment un système à plusieurs corps fortement corrélés, rendant la résolution exacte de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile [2]. Pour contourner cette complexité, plusieurs approximations, méthodes et théories ont été développées. Parmi celles-ci, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) occupe une place centrale.

Dans ce chapitre, nous explorerons les différents niveaux d'approximation nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le contexte des systèmes complexes.

2.2 L'équation de Schrödinger

Considérons un système physique composé de n électrons situés aux positions $\{\mathbf{r}_i\}$ et de N noyaux atomiques situés aux positions $\{\mathbf{R}_j\}$, l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour ce système s'écrit :

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

Où :

- $\hat{H}$: est l'opérateur Hamiltonien du système $\{N \text{ noyaux} + n \text{ électrons}\}$ qui représente l'énergie totale du système (énergie cinétique + énergie potentielle).
- E : est la valeur propre de l'énergie de l'état propre.
- Ψ : la fonction d'onde.

L'expression de l'Hamiltonien $\hat{H}$ est donnée par l'équation :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{N,N} + \hat{V}_{N,e} \quad (2.2)$$

En développant chaque terme de l'équation :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k^N \Delta_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (2.3)$$

Avec les termes $T_e, T_N, V_{e,e}, V_{N,N}, V_{N,e}$ correspondent respectivement aux termes suivants :

- $\hat{T}_e$: est l'énergie cinétique des n électrons de masse m_e .

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.4)$$

- $\hat{T}_N$: est l'énergie cinétique des N noyaux de masse M_N .

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{k=1}^N \nabla_k^2 \quad (2.5)$$

- $\hat{V}_{e,e}$: interaction coulombienne répulsive électron-électron.

$$V_{e,e} = +\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.6)$$

- $\hat{V}_{N,N}$: interaction coulombienne répulsive noyaux-noyaux.

$$V_{N,N} = +\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (2.7)$$

- $\hat{V}_{N,e}$: interaction coulombienne attractive noyaux-électron.

$$V_{N,e} = -\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (2.8)$$

où:

- M et m sont respectivement les masses du noyau et de l'électron.
- r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j .
- R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l .
- Z_k et Z_l : les numéros atomiques des noyaux k et l .

La résolution de l'équation de Schrödinger avec cet hamiltonien est extrêmement complexe. Par conséquent, des approximations sont nécessaires pour traiter les systèmes complexes.

2.3 l'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, publiée en 1927 par Born et Oppenheimer [2], repose sur l'observation que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ce qui rend leur mouvement nettement plus lent. Ainsi, les noyaux peuvent être considérés comme immobiles, c'est-à-dire que leur énergie cinétique (T_n) est nulle, et leur énergie potentielle, résultant de l'interaction répulsive entre eux (V_{n-n}), est constante. En d'autres termes, les mouvements nucléaire et électronique sont découplés.

- Suite à ces nouvelles considérations, l'hamiltonien complet prend la forme suivante :

$$H = \hat{T}_e + \hat{V}_{N,e} + \hat{V}_{e,e} \quad (2.9)$$

Alors :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.10)$$

Ainsi, la complexité du problème a été réduite, mais la résolution de l'équation (1.10) reste difficile, nécessitant d'autres approximations pour parvenir à une solution.

2.4 l'approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est décrit de manière incomplète. Étant donné que l'électron est un fermion, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques, une condition négligée dans l'approche de Hartree. Pour remédier à cette lacune, Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli. Ainsi, la fonction d'onde électronique est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater [3, 4, 5].

La fonction d'onde sous forme de déterminant de Slater s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

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

Malgré des résultats satisfaisants, l'approche de Hartree-Fock présente une limite majeure : elle néglige la corrélation instantanée entre les électrons en remplaçant l'interaction inter-électronique par un champ moyen. Cette méthode est couramment utilisée en chimie quantique pour les atomes et les molécules, mais elle est moins précise pour les solides.

Pour remédier à ces limitations, une méthode plus moderne et puissante a été développée : la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT).

2.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) vise à calculer l'énergie totale d'un système en se basant non pas sur la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ (dépendant de toutes les coordonnées électroniques), mais sur la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Cette approche simplifie radicalement la résolution de l'équation de Schrödinger, réduisant les degrés de liberté de $3N$ (pour N électrons) à seulement 3 variables spatiales, tout en conservant l'essentiel de l'information physique.

2.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6]

Première théorème :

Le potentiel externe V_{ext} dans l'hamiltonien d'un système est déterminé à une constante additive près par la densité électronique de son état fondamental. Ainsi, l'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de cette densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Soit :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.12)$$

Deuxième théorème :

Cette fonctionnelle est minimale pour la densité d'électrons correspondant à l'état fondamental Ψ_0 . Donc pour déterminer l'énergie totale du système, il suffit de déterminer une densité qui minimise l'énergie.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HF}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.13)$$

Où :

$$F_{\text{HF}}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho] \quad (2.14)$$

$F_{\text{HF}}[\rho(\mathbf{r})]$: Est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$E_{e-e}[\rho]$: L'énergie potentielle due à l'interaction électron-électron.

Malheureusement, il est très difficile d'approximer $F_{\text{HF}}[\rho(\mathbf{r})]$, en particulier la partie de l'énergie cinétique $T[\rho]$.

2.5.2 Les équations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [7] proposent une méthode pratique : ils remplacent le système réel d'électrons en interaction dans un potentiel externe par un autre système sans interaction dans un potentiel effectif, les deux systèmes possédant la même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

Ainsi, la fonctionnelle d'énergie peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.15)$$

Kohn et Sham ont proposé de décomposer la fonctionnelle universelle $F[\rho]$ en :

$$F[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.16)$$

avec :

- $E_H[\rho]$: la fonctionnelle de l'énergie de Hartree.
- $E_{XC}[\rho]$: la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation.

Le potentiel effectif de Kohn-Sham s'exprime en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ comme suit :

$$V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = V_{n-e}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

Avec :

- $V_H(\mathbf{r})$: le potentiel de Hartree,

- $V_{XC}(\mathbf{r})$: le potentiel d'échange et de corrélation.

L'équation de Schrödinger est alors formulée sous la forme de ce qu'on appelle l'**équation de Kohn-Sham**. Cette dernière correspond en réalité à une équation de Schrödinger comportant un **potentiel effectif** :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

Elle permet de représenter le système à N électrons comme un ensemble de N équations de Schrödinger monoélectroniques indépendantes, dont les solutions donnent les N états électroniques $\varphi_i(\mathbf{r})$ de Kohn-Sham.

- ε_i : représente les énergies de Kohn-Sham.

La densité électronique du système est définie comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.19)$$

2.5.3 Principe du cycle auto-cohérent

- Choisir une densité électronique initiale ρ_0 pour démarrer les itérations.
- Déterminer le potentiel effectif $V_{\text{eff}}[\rho]$ correspondant à la densité actuelle.
- Résoudre les équations de Kohn-Sham pour ce potentiel.
- Calculer la nouvelle densité électronique ρ_{new} à partir des solutions obtenues.
- Comparer ρ_{new} avec la densité précédente et vérifier si le critère de convergence est satisfait :
 - Si oui : passer à l'étape suivante (6)
 - Si non : mixer ρ_{new} avec la densité d'entrée et retourner à l'étape (2).
- Une fois la convergence atteinte, la densité finale représente l'état fondamental.
- Utiliser cette densité pour calculer les autres propriétés du système.

2.5.4 Le potentiel d'échange et de corrélation

La précision de la DFT dépend entièrement du potentiel d'échange-corrélation, dont la forme exacte reste inconnue. Les approximations LDA (locale) et GGA (avec gradients) constituent aujourd'hui les solutions les plus utilisées en pratique.

Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA, pour *Local Density Approximation*) repose sur le modèle du gaz d'électrons uniforme de Thomas-Fermi. Il s'agit de l'approche la plus simple pour décrire l'énergie d'échange et de corrélation.

Son principe fondamental est que, localement, la densité électronique d'un système inhomogène peut être assimilée à celle d'un gaz d'électrons uniforme de même densité.

L'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ s'exprime alors sous la forme intégrale:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (2.20)$$

Dans le cadre de la LDA, l'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est traitée comme une quantité purement locale, se décomposant en deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.21)$$

où :

- $\varepsilon_x(\rho)$ représente l'énergie d'échange.
- $\varepsilon_c(\rho)$ correspond à l'énergie de corrélation.

En prenant en compte le spin électronique, une version étendue de l'approximation de la densité locale (LDA) a été développée, appelée **approximation de la densité locale de spin** (LSDA).

Dans ce cadre, l'énergie d'échange-corrélation s'exprime sous la forme :

$$E_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] \quad (2.22)$$

où : $\rho^\uparrow$ et $\rho^\downarrow$ représentent les densités électroniques pour les spins up et down, respectivement.

2.6 Pseudo-Potentiel (PP)

Le principe des pseudo-potentiels repose sur la séparation des électrons en deux parties: les électrons de valence et les électrons de cœur. Les électrons du cœur d'un atome sont coûteux en calcul avec des ensembles de base d'onde plan car ils sont très localisés. Cela signifie qu'un très grand nombre d'onde planes sont nécessaires pour étendre leurs fonctions d'onde. De plus, les contributions des électrons du cœur à la liaison sont généralement négligeable par rapport à celles des électrons de valence. En fait, le rôle principale des fonctions d'onde électronique centrale est d'assurer une orthogonalité appropriée entre les électrons de valence et les états du cœur. Par conséquence, il est souhaitable de remplacer le potentiel atomique du aux électrons du cœur par un pseudo-potentiel qui a le même effet sur les électrons de valence.

Il existe plusieurs types de pseudo-potentiels, notamment :

- **Pseudo-potentiels norm-conserving (NC)**
- **Pseudo-potentiels ultra-mous (USPP - Ultrasoft Pseudopotentials)**
- **Méthode des potentiels de PAW (Projector Augmented-Wave)**

Bibliography

- [1] P. A. M. Dirac. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 123(792):714–733, 1929.
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der moleküle. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [3] F. Zerarga. *Introduction à la chimie quantique*. Office des Publications Universitaires, Alger, 2008.
- [4] B. Silvi. *Chimie quantique: Concepts et calculs*. EDP Sciences, 2006.
- [5] V. Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2):126–148, 1930.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.

Chapter 3

Résultats et discussions

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons utilisé des calculs basés sur la théorie des fonctionnelles de la densité (DFT) pour étudier l'interaction de l'hydrogène avec la surface du MoSe_2 bidimensionnel, à l'aide du logiciel Quantum ESPRESSO. Une supercellule (3×3) a été construite pour modéliser la surface, et l'effet de l'ajout d'un atome de cuivre (Cu) a été également pris en compte. Ce travail vise à mieux comprendre le comportement de ce matériau et son potentiel pour le stockage dans des applications énergétiques propres.

3.2 Détail de calcul

Dans cette partie, nous avons réalisé l'étude de l'adsorption de la molécule d'hydrogène (H_2) sur la surface du MoSe_2 pur en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'implémentée dans le code Quantum ESPRESSO. Pour décrire les interactions entre les électrons et les noyaux, nous avons employé des pseudopotentiels de type Norm-Conserving, en association avec l'approximation GGA-PBE pour le traitement des effets d'échange-corrélation.

Afin d'assurer une bonne description des effets de surface et d'éviter les interactions artificielles entre les couches périodiques, un vide de 20 Å a été introduit le long de l'axe z . Par ailleurs, une supercellule étendue du MoSe_2 a été construite, permettant une meilleure modélisation de la surface d'adsorption. Cette configuration de calcul permet ainsi une description fidèle du comportement de la molécule d'hydrogène à proximité de la surface de MoSe_2 , en vue d'évaluer l'énergie d'adsorption ainsi que les interactions de liaison à l'échelle atomique.

3.2.1 Structure 2D du MoSe_2

À cette étape du travail, le système étudié a été préparé à partir de la structure cristalline connue du MoSe_2 , un matériau appartenant à la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMD).

Ce matériau est constitué d'une couche atomique hexagonale où chaque atome de molybdène (Mo) est entouré de six atomes de sélénium (Se), formant une structure en trois couches arrangées en Se–Mo–Se. La version monocouche (une seule couche) a été choisie pour étudier les propriétés de surface et l'adsorption d'hydrogène en deux dimensions 2D.

Sur le plan électronique, le molybdène (Mo) possède une configuration électronique de $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$ à l'état fondamental, tandis que le sélénium (Se) a une configuration de $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$.

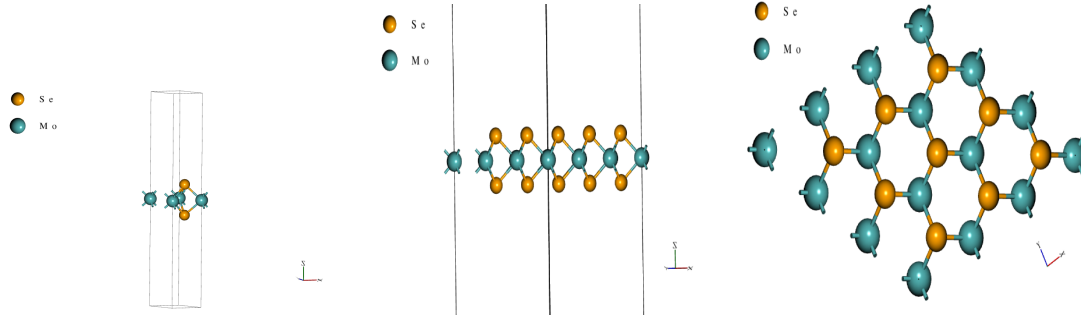


Figure 3.1: Structure atomique du MoSe₂ 2D. Cellule unitaire (à gauche), supercellule 3×3 vue latérale (au milieu) et supercellule 3×3 vue de haut (à droite).

L'interaction entre les orbitales d du Mo et p du Se est cruciale pour former des liaisons covalentes au sein de la couche, influençant directement les propriétés électroniques et physiques du matériau.

Pour les simulations, une supercellule de dimensions (3×3) a été construite, contenant 9 atomes de Mo et 18 de Se. Un espace vide de $15\text{\AA}$ à $20\text{\AA}$ a été ajouté le long de l'axe vertical pour éviter les interactions parasites entre les couches périodiques (figure 3.1).

Avant de calculer, il faut commencer par une optimisation structurale avec les paramètres de convergence tels que l'énergie de coupure et l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

3.2.2 Test de convergence d'énergie de coupure et nombre de points K

Dans la pratique, il est toujours nécessaire de tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure ainsi qu'à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée points K. Afin d'obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure et du nombre de points K assurant la convergence de l'énergie totale du système avec précision, on fait varier l'énergie dans une plage allant de 50 eV to 650 eV. Pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.

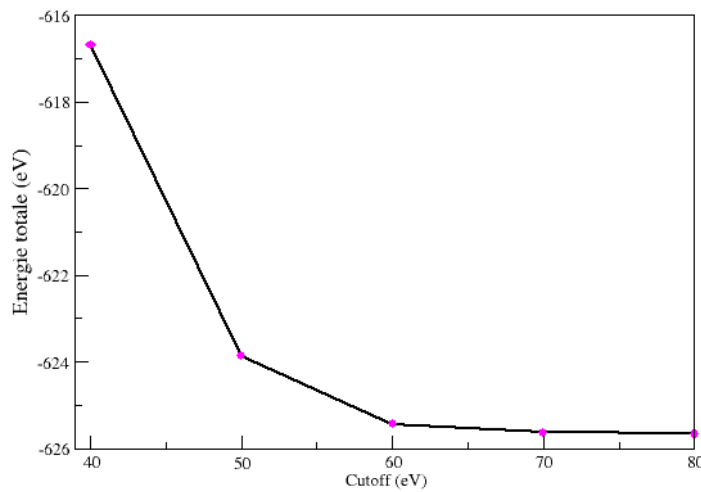


Figure 3.2: Énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.

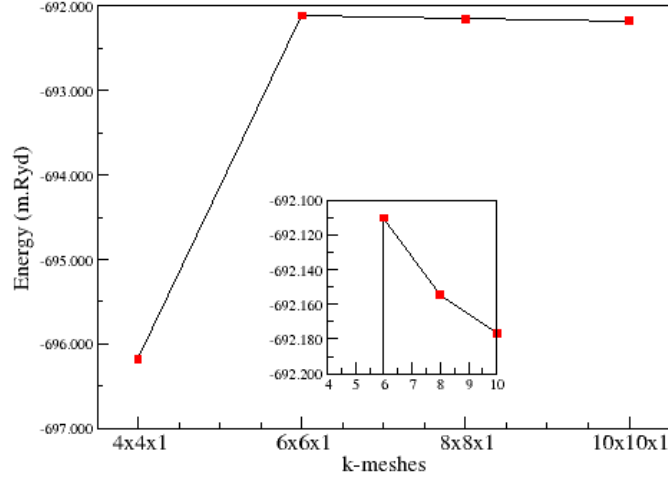


Figure 3.3: Énergie totale en fonction de K-meshes.

Après avoir réalisé l'expérience, on a constaté que la valeur optimale et stable de l'énergie de coupure est 60 eV. À partir de cette valeur, l'énergie totale du système devient stable, ce qui indique une bonne convergence.

Une fois cette valeur fixée, nous avons procédé à l'échantillonnage de la zone de Brillouin. En suivant la même procédure de convergence, en faisant varier la grille des points K de $(4 \times 4 \times 1)$ à $(10 \times 10 \times 1)$ afin de calculer l'énergie totale pour chaque cas.

Les résultats ont montré que la grille $(6 \times 6 \times 1)$ permet d'obtenir une stabilité de l'énergie totale, indiquant une convergence adéquate et un choix pertinent des points d'échantillonnage dans la première zone de Brillouin.

3.3 Propriétés structurales du MoSe₂ pur

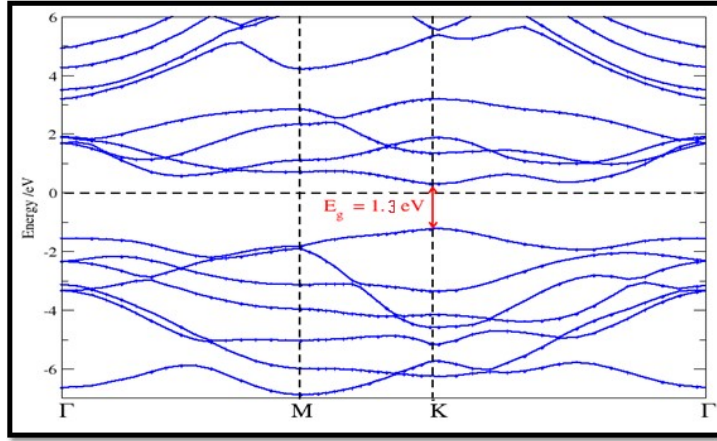
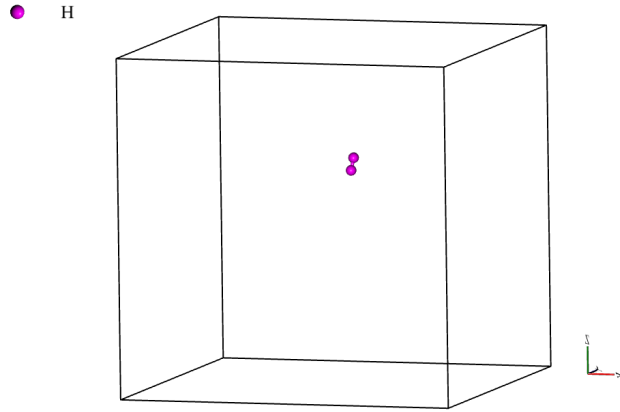
Les constantes de réseau relaxées de la structure ont été estimées à $a = b = 3.2932 \text{ \AA}$. Les longueurs des liaisons Se–Se et Se–Mo sont respectivement de $3.3458 \text{ \AA}$ et $2.5325 \text{ \AA}$, une dimension qui confère à ce matériau une surface spécifique accrue et une diffusion de l'hydrogène optimisée. Ces caractéristiques structurales se traduisent par une capacité de stockage d'hydrogène supérieure et une cinétique d'adsorption/désorption rapide, essentielle pour des applications énergétiques efficaces.

Pour la stabilité de notre structure cristalline étudiée, on a relaxé la structure et on trouve une énergie de relaxation de $E(\text{MoSe}_2) = -2018.95106 \text{ Ry}$.

3.4 Propriétés électroniques

Dans un cristal périodique, les électrons se répartissent en états d'énergie au sein de la première zone de Brillouin (espace réciproque), constituant des bandes d'énergie. La bande de valence regroupe les états occupés, tandis que la bande de conduction (généralement vide, caractéristique des métaux) contient les états inoccupés. Ces deux bandes peuvent être séparées par une bande interdite (gap), dont la largeur détermine la nature du matériau :

- 0 eV to 5 eV : semi-conducteur,
- $\geq 6 \text{ eV}$: isolant.


 Figure 3.4: Structure de bande d'énergie du MoSe₂.

 Figure 3.5: H₂ sur BOX.

On remarque également que le MoSe₂ est un semi-conducteur à gap direct au point K de valeur 1.3 eV (le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction).

	E_g (eV)
MoSe ₂	1.3 ; 1.48 [1]

 Table 3.1: Gap énergétique E_g du MoSe₂.

3.5 L'adsorption de l'hydrogène

Les constantes de réseau relaxées de la structure ont été estimées à $a = b = 3.2932$ Å. La longueur de liaison H–H est 0.74 Å. Une épaisseur de vide de 20 Å a été introduite dans la direction z pour isoler les couches adjacentes. Concernant l'énergie totale de la molécule isolée de H₂.

Pour la stabilité de notre structure cristalline étudiée, on a relaxé la structure et on trouve une énergie totale de $E(\text{H}_2) = -2.346$ Ry.

	Valeur
$d_{\text{H-H}} (\text{\AA})$	0.74 ; 0.75 [2]
$E(\text{H}_2)$	-2.346 Ry

Table 3.2: Comparaison de la distance entre H-H et énergie.

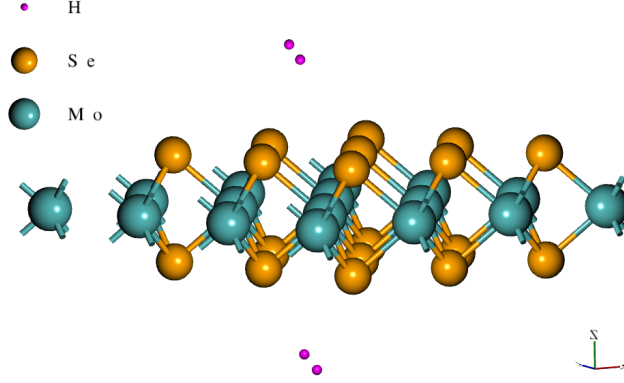


Figure 3.6: Représentation de l'adsorption des molécules d'hydrogène par MoSe₂ pur.

3.5.1 Étude de l'adsorption de H₂ sur MoSe₂ pur

L'énergie d'adsorption

L'énergie d'adsorption (E_{ads}) quantifie la stabilité d'un système adsorbé (ex. atome/molécule sur une surface). Elle compare l'énergie totale du système (E_{tot}) à celles du substrat isolé (E_{MoSe_2}) et de l'adsorbat libre (E_{H_2}). Une valeur négative indique une adsorption favorable, paramètre clé pour les études sur les matériaux 2D et leurs applications en catalyse ou stockage d'énergie, elle s'exprime par la relation :

$$E_{\text{ads}} = \frac{E_{\text{tot}} - E_{\text{MoSe}_2} - nE_{\text{H}_2}}{n} \quad (3.1)$$

Où E_{tot} , E_{MoSe_2} et E_{H_2} représentent respectivement :

- L'énergie totale du système (molécule de H₂ adsorbée sur MoSe₂).
- L'énergie de MoSe₂ pur.
- L'énergie de la molécule de H₂ isolée.
- n : nombre de molécules de l'hydrogène.

Les résultats de calculs de l'énergie d'adsorption sont représentés :

Le graphique illustre l'évolution de l'énergie d'adsorption (en eV) de molécules de dihydrogène (n_{H_2}) sur une surface de diséléniure de molybdène MoSe₂ bidimensionnelle.

Nos résultats révèlent que l'énergie augmente progressivement avec le nombre de molécules adsorbées, atteignant -0.06 eV, mais reste bien au-dessus de l'intervalle optimal (-0.6eV à -0.2eV) comme recommandé par l'IAEA (International Atomic Energy Agency)[3, 4, 5].

Cette valeur indique une adsorption trop faible, limitant l'efficacité du matériau pour des applications comme le stockage d'hydrogène.

Ces ajustements pourraient inclure la modification de la structure de la surface (par exemple, via dopage ou fonctionnalisation).

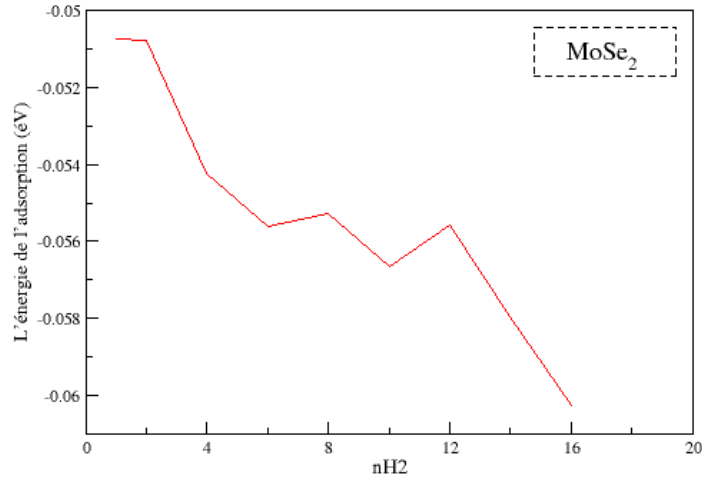


Figure 3.7: L'énergie d'adsorption (en eV) en fonction du nombre de molécules d'hydrogène adsorbées (n_{H_2}).

3.5.2 Amélioration de l'adsorption de l'hydrogène via la décoration par un atome de cuivre (Cu) sur la structure de MoSe₂

Le mécanisme de décoration (dopage) représente une stratégie efficace visant à surmonter les limitations structurales et électroniques des matériaux bidimensionnels, en modifiant leur surface afin de renforcer l'interaction avec les molécules d'hydrogène (H₂).

Dans cette étude, une décoration contrôlée a été effectuée sur la surface du MoSe₂, où un atome de sélénium (Se) a été retiré d'une supercellule de type 3×3 , et remplacé par un atome de cuivre (Cu).

Le cuivre, grâce à ses propriétés électroniques particulières, permet de créer de nouveaux sites actifs qui améliorent considérablement la capacité du matériau à adsorber l'hydrogène. Ce changement structural induit un transfert de charge localisé qui modifie la densité électronique autour des sites décorés, ce qui renforce l'interaction entre la surface et les molécules de H₂.

Contrairement aux faibles interactions de type van der Waals caractéristiques du MoSe₂ pur, l'ajout du Cu permet l'établissement d'interactions plus fortes et stables avec l'hydrogène.

L'objectif final de cette démarche est de régler finement l'énergie d'adsorption, afin qu'elle soit suffisamment négative pour garantir une adsorption efficace, mais pas trop forte pour permettre une désorption facile, critère essentiel pour un stockage réversible de l'hydrogène.

Énergie de liaison du dopant Cu

Dans le cadre de cette étude, et afin de garantir que l'atome de cuivre (Cu) reste solidement fixé à la surface du MoSe₂ même après le processus d'adsorption puis de désorption de l'hydrogène, nous avons calculé l'énergie de liaison du dopant, notée (E_{bind}). Cette énergie permet d'évaluer la stabilité chimique de l'atome de Cu inséré dans la matrice du MoSe₂, et donc de vérifier que le processus de stockage de l'hydrogène n'entraîne pas le détachement ou la perte du dopant.

L'énergie de liaison est donnée par la formule suivante :

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{MoSe}_2:\text{TM}} - E_{\text{MoSe}_2} - E_{\text{TM}} + E_{\text{Se}} \quad (3.2)$$

Où :

- $E_{\text{MoSe}_2:\text{TM}}$: énergie totale du système dopé (ici MoSe_2 décoré par Cu).
- E_{MoSe_2} : énergie totale du MoSe_2 pur.
- E_{TM} : énergie d'un atome de cuivre libre (dopant).
- E_{Se} : énergie d'un atome de sélénium libre (remplacé par Cu).

Cette expression quantifie l'énergie nécessaire pour substituer un atome de sélénium (Se) par un atome de cuivre (Cu) dans la matrice du MoSe_2 . Une valeur négative importante indique une forte liaison et une stabilité élevée du dopant au sein du réseau.

Le calcul réalisé a donné une valeur de $E_{\text{bind}} = -4.45 \text{ eV/atom}$, ce qui témoigne d'une forte interaction entre l'atome de Cu et la matrice MoSe_2 . Cette valeur confirme que le Cu reste solidement ancré à la structure, même après le départ des molécules d'hydrogène adsorbées. Cela constitue un atout important dans les applications de stockage réversible de l'hydrogène, car cela garantit la pureté de l'hydrogène désorbé sans contamination métallique.

	E_{bind} (eV/atom)
MoSe ₂ :Cu ML	-4.45 ; -4.96 [2]

Table 3.3: Comparaison de l'énergie de liaison.

La légère différence entre les valeurs de l'énergie de liaison peut être attribuée à la taille différente des supercellules utilisées dans les calculs : une supercellule de 3×3 dans cette étude contre une supercellule plus grande de 4×4 dans l'étude de référence, ce qui peut influencer la précision des énergies en raison de l'interaction entre les images périodiques.

Équation de l'énergie d'adsorption après introduction de Cu

Dans un premier temps, nous avons étudié la capacité d'adsorption d'une molécule de H_2 sur le MoSe_2 bidimensionnel pur pour déterminer si ce matériau peut piéger efficacement une molécule de H_2 , en utilisant l'équation suivante :

$$E_{\text{ads}} = \frac{E(\text{MoSe}_2 - \text{Se} + \text{Cu} + n\text{H}_2) - E(\text{MoSe}_2 - \text{Se} + \text{Cu}) - nE_{\text{H}_2}}{n} \quad (3.3)$$

Où :

- $E(\text{MoSe}_2 - \text{Se} + \text{Cu} + n\text{H}_2)$: énergie totale du système décoré après adsorption de n molécules de H_2 ,
- $E(\text{MoSe}_2 - \text{Se} + \text{Cu})$: énergie du substrat décoré sans hydrogène,
- E_{H_2} : énergie de la molécule de H_2 isolée,
- n : nombre de molécules H_2 adsorbées.

À partir du tableau :

- Lorsque 1 molécule de H_2 est adsorbée, l'énergie d'adsorption est d'environ -0.3 eV . Cette valeur se situe dans la plage idéale d'énergie d'adsorption généralement, permettant le stockage de l'hydrogène dans des conditions ambiantes, estimée entre -0.2 eV to -0.6 eV .

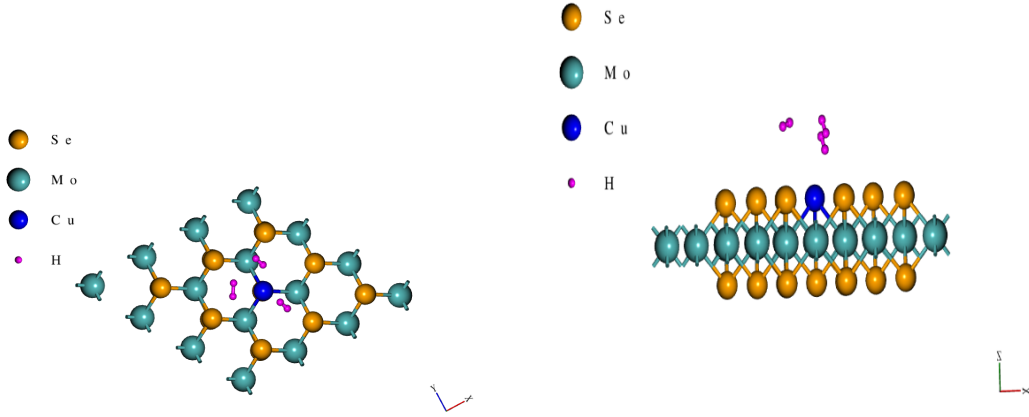


Figure 3.8: Adsorption des molécules d'hydrogène sur une structure de MoSe_2 dopé avec un atome de cuivre; vue de haut (à gauche); vue latérale (à droite).

n_{H_2}	E_{ads} (eV)
1 H_2	-0.266
2 H_2	-0.077

Table 3.4: Résultats de l'énergie d'adsorption E_{ads} de molécules d'hydrogène après décoration de la structure MoSe_2 par un atome de cuivre (Cu).

- Lorsque 2 molécules de H_2 sont adsorbées, l'énergie d'adsorption a diminué pour atteindre -0.077 eV. Cette valeur est plus faible et inférieure à la plage idéale, ce qui indique que l'interaction est devenue moins stable.
- Par rapport au MoSe_2 non modifié, qui a enregistré une énergie d'adsorption d'environ -0.050 eV, il est clair que la décoration de la surface avec un atome de Cu améliore considérablement la capacité du matériau à adsorber l'hydrogène, en particulier pour la première molécule. Cette modification est donc prometteuse pour améliorer les performances du matériau dans les applications de stockage de l'hydrogène.

3.5.3 Capacité de stockage de l'hydrogène

La capacité gravimétrique de stockage de l'hydrogène peut être exprimée sous différentes formes. Dans cette étude, nous avons utilisé l'expression suivante [6] :

$$\text{Capacité gravimétrique (wt\%)} = \frac{n_a M_{\text{H}_2}}{n_a M_{\text{H}_2} + n_{\text{host}} M_{\text{MoSe}_2}} \times 100 \quad (3.4)$$

Où :

- M_{H_2} : masse molaire d'une molécule d'hydrogène,
- M_{MoSe_2} : masse molaire de la cellule primitive de MoSe_2 ,
- n_a : nombre de molécules d'hydrogène H_2 adsorbées,
- n_{host} : nombre de cellules primitives du substrat (ou supercellule étudiée).

Dans cette étude, l'équation de la capacité gravimétrique a été appliquée pour évaluer l'aptitude du matériau étudié, MoSe_2 modifié par l'introduction d'un atome de cuivre (Cu), à stocker l'hydrogène. La

simulation a été réalisée sur une supercellule de type (3×3) , contenant initialement 9 atomes de molybdène (Mo) et 18 atomes de sélénium (Se). Une modification structurale a été introduite en remplaçant un atome de Se par un atome de Cu, ce qui donne la composition suivante : $\text{Mo}_9\text{Se}_{17}\text{Cu}$. Deux molécules de dihydrogène (2H_2) ont été adsorbées sur cette structure. Les paramètres utilisés pour le calcul sont les suivants :

- Masse molaire du H_2 : $M_{\text{H}_2} = 2.016 \text{ g/mol}$,
- Masse molaire du support modifié :
 - $9 \times 95.95 = 863.55 \text{ g/mol}$ (Mo),
 - $17 \times 78.96 = 1342.32 \text{ g/mol}$ (Se),
 - $1 \times 63.55 = 63.55 \text{ g/mol}$ (Cu),
 - D'où : $M_{\text{support}} = 2269.42 \text{ g/mol}$.

La capacité de stockage gravimétrique est alors donnée par :

$$\text{Capacité gravimétrique} = \frac{2 \times 2.016}{2 \times 2.016 + 2269.42} \times 100 \approx 0.18 \text{ wt\%} \quad (3.5)$$

Ce résultat indique que le pourcentage massique d'hydrogène stocké est d'environ 0.18 %, ce qui reste relativement faible par rapport à l'objectif fixé par le Department of Energy (DOE), soit 5.5 wt%. Néanmoins, cette valeur prouve qu'une adsorption effective de l'hydrogène est possible après la modification de la structure de MoSe_2 . Cela suggère un potentiel d'amélioration du matériau par d'autres ajustements structuraux ou chimiques afin d'augmenter la capacité de stockage.

Bibliography

- [1] S K Mahatha, K D Patel, and Krishnakumar S R Menon. Electronic structure investigation of MoS₂ and MoSe₂ using angle-resolved photoemission spectroscopy and ab initio band structure studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(47):475504, 2012.
- [2] Wadha Alfalasi, Yuan Ping Feng, and Nacir Tit. Enhancement of hydrogen storage using functionalized MoSe₂/graphene monolayer and bilayer systems: DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50:1189–1203, 2024.
- [3] C I Contescu, K Van Benthem, S Li, C S Bonifacio, S J Pennycook, P Jena, and N C Gallego. Single Pd atoms in activated carbon fibers and their contribution to hydrogen storage. *Carbon*, 49:4050–4058, 2011.
- [4] C M Ramos-Castillo, Ju Reveles, M E Cifuentes-Quintal, R R Zope, and R De Coss. Ti₄- and Ni₄-doped defective graphene nanoplatelets as efficient materials for hydrogen storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120:5001–5009, 2016.
- [5] H Cui, Y Zhang, W Tian, Y Wang, T Liu, Y Chen, P Shan, and H Yuan. A study on hydrogen storage performance of Ti decorated vacancies graphene structure on the first principle. *RSC Advances*, 11:13912–13918, 2021.
- [6] G Sandrock. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*, 293–295:877–888, 1999.

Conclusion générale

Les matériaux bidimensionnels (2D) suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés électroniques et de surface uniques, ce qui en fait des plateformes idéales pour les applications de stockage de l'hydrogène.

Partant de cette hypothèse, ce travail a mené une étude théorique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le programme Quantum ESPRESSO, avec un potentiel de type pseudo-potentiel norm-conserving, afin d'analyser la capacité du diséléniure de molybdène (MoSe_2), un matériau de la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMDs), à adsorber l'hydrogène.

Dans une première phase, les résultats de l'adsorption sur le MoSe_2 pur ont révélé des énergies d'adsorption très faibles (inférieures à -0.1 eV). Ces valeurs n'atteignaient même pas la limite minimale du domaine idéal pour le stockage réversible (-0.2 eV to -0.6 eV), ce qui témoigne d'interactions de surface de type van der Waals faibles et insuffisantes pour fixer efficacement les molécules d'hydrogène.

Pour surmonter cette limitation, le matériau a été décoré avec un atome de cuivre (Cu) par substitution atomique d'un atome de sélénium. Cette modification a entraîné une amélioration significative de la réactivité, l'énergie d'adsorption atteignant -0.266 eV pour une seule molécule de H_2 . Cette valeur place le système dans le domaine idéal pour le stockage réversible. L'énergie a ensuite diminué à -0.077 eV lors de l'adsorption de deux molécules, ce qui indique le début de la saturation des sites actifs.

Pour évaluer les performances du système d'un point de vue quantitatif, la densité gravimétrique (*Gravimetric Density*) a été calculée. Elle est définie comme le rapport entre la masse d'hydrogène adsorbée et la masse totale du matériau adsorbant, et constitue un indicateur essentiel pour comparer les capacités de stockage des matériaux aux normes internationales en vigueur.

Les résultats ont montré que la structure modifiée $\text{MoSe}_2\text{:Cu}$ atteint une densité gravimétrique de 0.177% , une valeur jugée acceptable dans le cadre d'une étude théorique préliminaire. Cette performance laisse entrevoir des perspectives d'amélioration, notamment par modification de la structure ou par la création de systèmes hybrides. Cette donnée renforce le potentiel d'utilisation de ce matériau dans les applications de stockage solide de l'hydrogène, en particulier dans les domaines de l'énergie portable et du transport.

Dans une perspective d'avenir, il a été proposé d'ajouter une couche de graphène sur la structure modifiée de $\text{MoSe}_2\text{:Cu}$. Cette architecture hybride devrait améliorer les performances électroniques et mécaniques du système, grâce à la conductivité élevée du graphène et à sa capacité à renforcer l'interaction avec l'hydrogène.

