

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

ÉTUDE DES ALLIAGES CUBIQUES CENTRÉS RICHES EN VANADIUM POUR LE
STOCKAGE D'HYDROGÈNE

STUDY OF RICH VANADIUM BODY CENTERED CUBIC - ALLOYS FOR
HYDROGEN STORAGE

THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU
DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
FRANCIA RAVALISON SOLOARIVELO

FÉVRIER 2024

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

COMITÉ D'ÉVALUATION DE LA THÈSE

Cette thèse a été dirigée par :

Jacques Huot
Directeur de recherche

Université du Québec à Trois-Rivières

Jury d'évaluation de la thèse :

Jacques Huot
Directeur de recherche

Université du Québec à Trois-Rivières

Jacques Goyette
Président du Jury

Université du Québec à Trois-Rivières

Maxime Charlebois
Évaluateur interne

Université du Québec à Trois-Rivières

Claudia Zlotea
Évaluateur externe

Université Paris – Est

À mes garçons Ethan et Loann,

À mon mari,

À Dada et Neny,

REMERCIEMENTS

J'aimerai tout d'abord remercier mon Directeur de recherche, Professeur Jacques Huot qui a joué un rôle déterminant dans l'accomplissement de mon parcours de doctorat. Merci de m'avoir accompagnée tout au long de cette aventure. Votre expérience, vos connaissances et votre appétence pour le domaine ont très fortement contribué à la réussite de ma thèse. Merci d'être un si bel exemple autant professionnellement qu'humainement. Travailler avec vous m'a permis d'agrandir mes connaissances, d'améliorer ma rigueur scientifique, d'acquérir une autonomie tout au long de ce processus. Merci de votre flexibilité et de votre compréhension m'ayant permis de jouer mon rôle de maman tout le long de mon parcours académique.

Je tiens à remercier les membres de jury de cette thèse, de prendre le temps de lire le manuscrit et d'apporter vos précieux avis scientifiques. Merci au Professeur Jacques Goyette de présider la soutenance. Merci aux professeurs Claudia Zlotea et Maxime Charlebois de siéger en tant qu'examineurs.

Un grand merci à mes collègues de travail pour les bons moments passés ensemble : les lunchs sous le soleil, le tea – time, les moments au gym, le sushi – time qu'on aime tant. « C'est le fun » travailler avec vous. Une belle grande famille de chercheurs venant de partout dans le monde! Un merci particulier à Dr. Maria Moussa qui est ma sœur de cœur.

J'adresse mes sincères remerciements à Sensei André Pronovost qui m'a accueillie à cœur ouvert dans son dojo, m'ayant permis de travailler ma patience, de forger mon caractère et d'avoir du fun. Ce qui m'a permis d'avoir un équilibre tout le long de mon parcours académique.

Mes sincères reconnaissances et remerciements s'adressent à mes parents. Merci de m'avoir toujours soutenue, d'avoir cru en moi et en mes rêves. Merci d'être une grande source d'inspiration dans ma vie.

Et le dernier mais le plus important, merci à Fanilo Andriaminahy, mon partenaire de vie qui a montré beaucoup de patience et un support indéfectible tout le long de ce parcours. Comme je dis toujours, mon nom va être écrit sur le diplôme mais en vrai, on a fait le travail en famille. Je ne serai jamais arrivée sans vous trois. Merci de tout cœur. Et par la même occasion, un énorme merci à mes deux grands fans : Ethan et Loann. Merci d'être le boost d'énergie de maman à chaque jour. Cet accomplissement est pour vous et en grande partie grâce à vous mes amours!

RÉSUMÉ

Cette thèse porte sur l'étude des propriétés de stockage d'hydrogène d'un alliage riche en vanadium, ayant une structure cubique centrée : $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$. Le projet se concentre principalement sur la première hydrogénation et les propriétés thermodynamiques. Tous les alliages ont été synthétisés par fusion simple au four à arc. Les études de la microstructure ont été faites par microscopie électronique à balayage et la structure cristalline, par diffraction à rayons X. Les tests d'hydrogénation ont été effectués sous 30 bars et à 298 K, à l'aide d'un appareil de titration de type Sievert.

Trois méthodes ont été étudiées pour améliorer la première hydrogénation, aussi appelée activation: l'ajout de 4% massique de zirconium, le laminage à froid et le broyage mécanique. Initialement, l'alliage $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$ présente une microstructure monophasée avec une structure cristalline cubique centrée. Après le laminage et le broyage mécanique, on a retrouvé ces mêmes caractéristiques. Par contre, l'alliage dopé avec du zirconium a montré une phase secondaire riche en zirconium. Après la première hydrogénation, les diffractogrammes mettent en évidence que tous les hydrures cristallisent dans une phase quadratique centrée. Par ailleurs, l'alliage $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$ a absorbé initialement 3.8% massique d'hydrogène, après une exposition d'environ 24h à l'hydrogène. Les trois méthodes testées ont réduit drastiquement le temps d'incubation. L'alliage dopé avec 4% massique de zirconium a absorbé sans perte de capacité par rapport à l'alliage sans additif. Le laminage et le broyage ont aussi conduit à une cinétique plus rapide, cependant, la capacité d'hydrogène maximale a diminué suite au laminage. L'effet de l'exposition à l'air sur la première hydrogénation aussi a été étudié. Il a été constaté que l'exposition à l'air augmente le temps d'incubation. On a pu réduire ce temps d'incubation grâce au laminage, mais une baisse de la capacité d'hydrogène maximale a été observée. Enfin, les courbes Pression Concentration Température (PCT) ont été mesurées à 297, 308 et 323 K. La droite Van't Hoff obtenue de ces mesures donne une enthalpie et entropie de formation de -41 ± 5 kJ/mol et -134 ± 14 J/mol/K respectivement.

Les effets de la substitution du chrome par le fer ont été étudiés dans les alliages $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x$ avec $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$. Chaque alliage a été dopé par 4% massique de zirconium étant donné que cette méthode a été prouvée (dans la première partie) comme étant la plus avantageuse pour la première hydrogénation. La microstructure de chaque alliage est

composée d'une matrice ayant une composition chimique proche de la nominale et une phase secondaire riche en zirconium. Les diffractogrammes ont montré que la matrice correspond à une phase cubique centrée tandis que la phase secondaire est une phase de Laves de type C14. Le paramètre de maille diminue linéairement avec x conformément à la loi de Végard. La première hydrogénation a été mesurée à 298 K sous 30 bars, on a observé une baisse de capacité maximale d'hydrogène : 3.8% pour $x = 0$, 3.1% pour $x = 4$ et autour de 2% pour $x = 8$ à 24. Après hydrogénation, tous les alliages ont montré une phase quadratique centrée, avec une phase C14 pour $x = 4, 8, 12$ et avec C14 + C15 pour $x = 20, 24$.

Les propriétés thermodynamiques des alliages $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ ($x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$) ont été étudiées. Les courbes PCT ont été mesurées à 298, 308 et 323 K. En augmentant la quantité de fer, on a observé une augmentation de la pression d'équilibre et une diminution de la capacité d'hydrogène désorbée. Les droites de Van't Hoff ainsi que les enthalpies et entropies correspondantes ont été déduites : l'enthalpie varie entre -44 et -21 kJ/mol H_2 tandis que l'entropie varie entre -150 et -57 J/K/mol H_2 . Les deux paramètres ont diminué avec l'augmentation de la quantité de fer. Le tracé de ΔS en fonction de ΔH a révélé une variation linéaire qui semble indiquer une compensation enthalpie-entropie.

ABSTRACT

This thesis focuses on the study of the hydrogen storage properties of a vanadium-rich alloy, having a centered cubic structure: $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$. The project mainly focuses on first hydrogenation and thermodynamic properties. All alloys were synthesized by simple arc furnace fusion. The microstructure studies were carried out by scanning electron microscopy and the crystal structure by X-ray diffraction. The hydrogenation tests were carried out at 30 bars and at 298 K, using a Sievert type titration apparatus.

Three methods were studied to improve the kinetics of the first hydrogenation, also called activation: the addition of 4 wt.% of zirconium, cold rolling and ball milling. Initially, the $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$ alloy presents a single-phase microstructure with a centered cubic crystal structure. After cold rolling and ball milling, these same characteristics were found. However, the alloy doped with zirconium showed a secondary phase rich in zirconium. After the first hydrogenation, the diffractograms show that all the hydrides crystallize in a body centered tetragonal phase. Furthermore, the $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$ alloy initially absorbed 3.8% by mass of hydrogen, after exposure to hydrogen for approximately 24 hours. The three methods tested drastically reduced the incubation time. The alloy doped with 4 wt.% of zirconium absorbed the greatest capacity of 3.8 wt.%. Rolling and grinding also led to faster kinetics, however, the maximum hydrogen capacity decreased following rolling. The effect of air exposure on the first hydrogenation was also studied. Exposure to air has been found to increase incubation time. We were able to reduce this incubation time thanks to lamination but a drop in the maximum hydrogen capacity was observed. Finally, the PCT curves were measured at 297, 308 and 323 K. The enthalpy and entropy are -41 ± 5 kJ/mol and -134 ± 14 J/mol/K, respectively.

The effects of the substitution of chromium by iron were studied on $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x$ for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$ alloys. Each alloy was doped with 4 wt.% of zirconium as this method was proven (in the first part) to be the most advantageous for the first hydrogenation. The microstructure of each alloy is composed of a matrix having a chemical composition close to the nominal and a secondary phase rich in zirconium. The diffractograms showed that the matrix corresponds to a body centered cubic phase while the secondary phase consists of a C14-type Laves phase. The lattice parameter decreases linearly with x according to Vegard's law. The first hydrogenation was measured at 298 K under 30 bars, a decrease of the maximum hydrogen

capacity was observed: 3.8% for $x = 0$, 3.1% for $x = 4$ and around 2% for $x = 8$ to 24. After hydrogenation, all alloys showed a body centered tetragonal phase, with a C14 phase for $x = 4, 8, 12$ and with C14 + C15 for $x = 20, 24$.

The thermodynamic properties of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x$ alloys ($x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$) were studied. The PCT curves were measured at 298, 308 and 323 K. By increasing the amount of iron, an increase in the equilibrium pressure and a decrease in the desorbed hydrogen capacity was observed. The Van't Hoff plots as well as the corresponding enthalpies and entropies have been deduced: the enthalpy varies between -44 and -21 kJ/mol H_2 while the entropy varies between -150 and -57 J/K/mol H_2 . Both parameters decreased with increasing iron quantity. Plotting ΔS versus ΔH revealed a linear variation that appears to indicate enthalpy-entropy compensation.

TABLE DES MATIÈRES

COMITÉ D'ÉVALUATION DE LA THÈSE	i
REMERCIEMENTS	ii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES FIGURES	xi
CHAPITRE I : INTRODUCTION.....	1
1.1 Stockage de l'hydrogène	1
1.2 Hydrures métalliques.....	2
1.3 Propriétés thermodynamiques	3
1.4 Stabilité des hydrures	5
1.5 Alliages Ti-V-Cr	5
1.5.1 Hydrure de vanadium.....	5
1.5.2 Première hydrogénation	6
1.5.2.1 Métaux de transition : une phase secondaire.....	6
1.5.2.2 Déformations mécaniques: laminage à froid et broyage mécanique.....	9
1.5.3 Paramètres thermodynamiques : enthalpie et entropie	10
1.6 Objectifs de la recherche	12
1.7 Structure de la thèse	12
CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTAUX.....	14
2.1 Préparation des échantillons : synthèse par four à arc électrique.....	14
2.2 Traitements mécaniques.....	16
2.2.1 Laminage à froid.....	16
2.2.2 Broyage mécanique.....	17

2.3	Caractérisation des matériaux	18
2.3.1	Microscopie électronique à balayage.....	18
2.3.2	Diffraction de rayons X	21
2.4	Hydrogénation.....	23
CHAPITRE III : METHODES POUR AMELIORER LA PREMIERE HYDROGENATION DE L'ALLIAGE RICHE EN VANADIUM $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$		26
3.1	Résumé de l'article.....	26
3.2	Contenu de l'article no.1	27
CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA MICROSTRUCTURE ET DE LA PREMIÈRE HYDROGÉNATION DES ALLIAGES $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ POUR $x=0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$....		37
4.1	Résumé de l'article.....	37
4.2	Contenu de l'article no.2	38
CHAPITRE V : ÉTUDE DE LA THERMODYNAMIQUE DES ALLIAGES $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ pour $x=0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$.....		52
5.1	Résumé de l'article.....	52
5.2	Contenu de l'article no.3	53
CHAPITRE VI : CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....		64
6.1	Conclusions	64
6.2	Perspectives.....	66
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		68

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1	Variation de la capacité d'hydrogène réversible de quelques exemples d'alliages Ti-V-Cr en fonction de la teneur en vanadium.	6
2	Revue de la littérature : effets de l'ajout d'additifs sur les propriétés de stockage d'hydrogène des alliages Ti-V-Cr.	8
3	Effets du laminage sur la capacité maximale d'hydrogène absorbée par le Ti ₁ V _{0.9} Cr _{1.1} [63].	10
4	Capacité d'hydrogène réversible, enthalpie et entropie de quelques hydrures.	12
5	Pureté et description des éléments chimiques utilisés.	15
6	Pourcentage atomique de chaque élément chimique constituant des alliages.	15

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	Processus d'hydruration.	2
2	Représentation schématique d'une courbe PCT et le graphe de Van't Hoff correspondant.	3
3	Four à arc électrique.	16
4	Représentation schématique du laminage.	17
5	Appareil de broyage mécanique.	18
6	Schéma du principe d'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés ou de photons X	19
7	Variation du coefficient de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique.	20
8	Microscope électronique à balayage.	21
9	Schéma de diffraction de rayons X [82].	22
10	Schéma de la configuration Bragg – Brentano θ - 2θ .	23
11	Interface du logiciel Labview.	24
12	Procédure expérimentale de la partie I.	26
13	Procédure expérimentale de la partie II.	37
14	Procédure expérimentale de la partie III	52

CHAPITRE I : INTRODUCTION

1.1 Stockage de l'hydrogène

L'effort mondial pour réduire le réchauffement climatique nécessite une restructuration du système énergétique. Dans cette optique, le remplacement graduel des énergies fossiles par des sources d'énergie écologiques et abordables doit être envisagé. La transition vers une société basée sur l'hydrogène constitue une solution à long terme qui aborde à la fois la question du réchauffement climatique et de la réserve d'énergie. L'hydrogène possède une densité d'énergie gravimétrique élevée par rapport aux autres carburants [1]. Cependant, sa densité volumétrique est faible à température et pression atmosphérique. D'autre part, le stockage d'hydrogène à haute densité d'énergie est difficile [2]. C'est d'ailleurs l'un des principaux obstacles, nécessitant encore beaucoup d'efforts de recherche, qui empêchent la transition vers une société basée sur l'hydrogène [3–6].

Il existe différentes méthodes de stockage. La façon la plus simple est sous forme gazeuse dans des réservoirs à haute pression (350 – 700 bars). Cependant, l'utilisation d'une si grande pression exige que la paroi du réservoir utilisé soit épaisse pour de raisons de sécurité. Par conséquent, le matériau de stockage occupe un poids important réduisant la densité de stockage gravimétrique. Par ailleurs, cette compression d'hydrogène implique un coût énergétique important [7]. La liquéfaction de l'hydrogène permet d'augmenter la densité volumique de stockage d'un facteur deux. Mais le processus de liquéfaction exige une énergie allant jusqu'à 40% du contenu énergétique de l'hydrogène. De plus, les réservoirs d'hydrogène liquide nécessitent une grande isolation thermique, car le point d'ébullition de l'hydrogène est très bas [8]. Il est aussi possible de stocker l'hydrogène dans des matériaux. Parmi ces matériaux, on distingue d'une part, ceux dans lesquels l'hydrogène est adsorbé (physisorption) à la surface par les interactions de Van der Waals. Et d'autre part, ceux dans lesquels l'hydrogène est absorbé pour former des hydrures (chimisorption) [9]. Pendant la chimisorption, la liaison H – H est rompu et une liaison entre les atomes d'hydrogène et le matériau se crée. Le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques est largement exploré et est jugé approprié pour plusieurs applications dans des conditions de température et de pression favorables [10–12]. Même si la capacité de stockage d'hydrogène des hydrures métalliques est en dessous du niveau souhaité qui est de 6% massique,

l'hydrogénation-déshydrogénation à température ambiante semble prometteuse pour diverses applications stationnaires [13].

Dans ce chapitre nous allons principalement parler des hydrures métalliques. Le sujet principal de cette thèse étant les alliages riches en vanadium, à structure cubique centrée Ti-V-Cr, des études pertinentes sur le sujet seront incluses afin de fournir une idée globale sur ce type de matériaux.

1.2 Hydrures métalliques

La réaction entre l'hydrogène et un métal est exothermique, et peut être décrite comme suit :



Où Q est la chaleur dégagée au cours de la réaction. L'hydrogène gazeux réagit directement avec un métal pour former un hydrure [14]. Le processus d'hydruration se résume en quelques étapes [15–17], selon la Figure 1 : (a) adsorption des molécules d'hydrogène à la surface du métal; (b) dissociation de H_2 en atomes H et absorption de ces derniers à la surface du matériau; (c) diffusion des atomes H en profondeur.

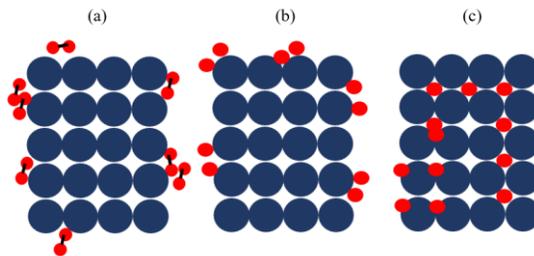


Figure 1. Processus d'hydruration

La diffusion de l'hydrogène s'effectue à travers des sites vacants, des défauts cristallins (joints de grains, dislocations ou interfaces) ou bien dans des sites interstitiels de la maille élémentaire.

Pour la déshydrogénation, le processus est inverse, c'est-à-dire que la phase hydrure se décompose et que les atomes d'hydrogène se diffusent vers la surface, se recombinent et désorbent sous forme de H_2 [18].

Selon la localisation de l'atome d'hydrogène, on distingue deux groupes d'hydrures : les hydrures interstitiels et les hydrures non interstitiels.

- Les hydrures non interstitiels forment des liaisons ioniques ou covalentes avec ses voisins. Dans les hydrures ioniques, l'hydrogène agit comme l'ion négatif. Il s'agit des hydrures des métaux alcalins et alcalino-terreux du calcium au baryum. Dans les hydrures covalents, l'hydrogène forme un lien covalent avec un atome plus électropositif.
- Les hydrures interstitiels forment des liaisons métalliques avec les atomes d'hydrogène. Les hydrures métalliques viennent des éléments de transitions, des terres rares et des actinides qui sont la majorité des matériaux utilisés pour le stockage d'hydrogène.

1.3 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques peuvent être obtenues à partir des courbes « Pression-Composition-Isotherme ou Température », aussi appelées PCI ou PCT et la courbe de Van't Hoff qui en résulte. La Figure 2 illustre une courbe PCT ayant un comportement idéal.

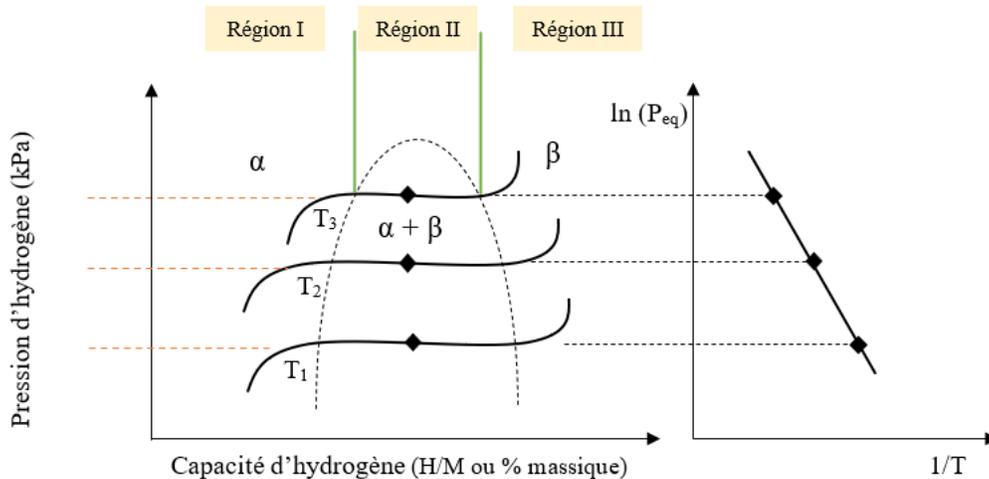


Figure 2. Représentation schématique d'une courbe PCT et le graphique de Van't Hoff correspondant.

Dans la région I, on a la phase « α » pendant laquelle les atomes d'hydrogène se dissolvent à faible concentration dans la maille élémentaire, en solution solide. La concentration d'hydrogène augmente à mesure que la pression augmente, jusqu'à ce que l'interaction attractive M-H devienne importante. La condition d'équilibre thermodynamique est donnée par :

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2}(p, T) = \mu_H(p, T, c_H) \quad (1.2)$$

Où μ_{H_2} est le potentiel chimique de la molécule d'hydrogène, μ_H est le potentiel chimique de l'atome d'hydrogène en solution dans le métal et c_H est la concentration d'hydrogène [19].

Dans la région II, lorsque la phase α est saturée en hydrogène, la phase β apparaît. Dans cette région, les phases α et β coexistent et l'isotherme présente un plateau dont la longueur détermine la capacité d'hydrogène réversible du matériau [20–22]. La pression d'hydrogène reste constante, c'est ce qu'on appelle « pression d'équilibre ». La présence du plateau s'explique par le degré de liberté du système selon la règle de phase de Gibbs :

$$P + n = C + 2 \quad (1.3)$$

P étant le nombre de phases, C le nombre de constituants dans un alliage donné et n le nombre de degrés de liberté thermodynamiques dans le système [23]. Les degrés de liberté désignent le nombre de propriétés indépendantes qu'il faut spécifier pour fixer l'état d'un système pour chaque phase. Dans la région II, trois phases sont présentes : α , β et l'hydrogène gazeux ($P = 3$) et on a deux constituants ($C = 2$) dont l'hydrogène et le métal. D'après la règle de phase de Gibbs, $n = 1$. Ce qui signifie qu'une seule propriété intensive doit être spécifiée pour déterminer l'état du système à chaque phase.

Dans la région III, lorsque la phase α disparaît complètement et la phase β -pure est atteinte, le plateau disparaît et la pression augmente à nouveau avec la concentration d'hydrogène. Dans cette région, le degré de liberté devient donc 2 [24].

Chaque isotherme est décrit par la loi de Van't Hoff [25]:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.4)$$

P est la pression mesurée à mi-capacité, ΔH et ΔS sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la réaction. Comme l'entropie correspond au passage de l'hydrogène moléculaire à de l'hydrogène dissout dans le métal, elle est généralement constante et est de l'ordre de $-130 \text{ J/molH}_2/\text{K}$ [14]. La figure de droite de la Figure 2 présente l'application graphique de la loi de Van't Hoff. Le graphique représente $\ln(P_{\text{eq}})$ en fonction de l'inverse de la température. D'après l'équation 4, on peut déterminer ΔH en considérant la pente de la droite obtenue $\Delta H/R$; et ΔS en fonction de l'ordonnée à l'origine $-\Delta S/R$.

1.4 Stabilité des hydrures

Les éléments chimiques peuvent être classés en deux catégories : ceux formant un hydrure stable (A) et ceux formant un hydrure instable (B). La plupart des composés intermétalliques sont constitués de la combinaison des deux : A_xB_y . Les éléments de type A (terres rares, actinides, Ti, Zr, Hf, ...) forment des hydrures très stables à température et pression standard, dues à leur enthalpie de formation d'hydrure très négative. La désorption nécessite une pression très faible et/ou une température très élevée. Tandis que les éléments de type B (métaux de transition comme Fe, Ni, ...) forment des hydrures peu stables pour lesquels l'absorption nécessite des pressions et températures élevées. On distingue, selon la stœchiométrie : AB (TiFe), AB_2 (ZrMn₂), A_2B (Mg₂Ni), AB_5 (LaNi₅).

1.5 Alliages Ti-V-Cr

1.5.1 Hydrure de vanadium

L'hydrure de vanadium a été caractérisé pour la première fois par Reilly et al. [26]. Il possède une structure cubique centrée, avec une capacité gravimétrique théorique d'environ 4% massique et une capacité réversible proche de 2% massique [27], ce qui est 2-3 fois plus grand que celle des intermétalliques traditionnels tels que TiFe et LaNi₅ [12]. De plus, la cinétique d'hydrogénation et de déshydrogénation est rapide à température ambiante [28]. De façon générale, l'hydrogénation d'un alliage à structure cubique centrée se produit en deux étapes. D'abord, la transition de la phase cubique centrée solide (phase α) vers un monohydrure à structure quadratique centrée (phase β) associée à un plateau faible (<1 Pa). Ensuite, la formation d'une phase cubique à faces centrées (phase γ) qui est liée à un plateau de pression plus élevée avec $H/M \approx 2$ [29]. Plusieurs alliages riches en vanadium de type Ti-V-Cr ont été étudiés. Et en variant la quantité de vanadium, il a été conclu que la teneur en vanadium est un élément clé pour maintenir la stabilité cyclique [30–36]. Quelques-uns de ces alliages sont présentés dans le Tableau 1 avec leurs capacités réversibles respectives. Dans ces exemples, la quantité de titane et celle de chrome impactent légèrement la capacité d'hydrogène réversible.

Tableau 1 Variation de la capacité d'hydrogène réversible de quelques exemples d'alliages Ti-V-Cr en fonction de la teneur en vanadium.

Alliages	Capacité d'hydrogène réversible (% massique)	Références
$V_{0.35}Ti_{0.25}Cr_{0.40}$	1.79	[37]
$V_{0.50}Ti_{0.16}Cr_{0.34}$	2.24	[38]
$V_{0.65}Ti_{0.12}Cr_{0.23}$	2.5	[39]
$V_{0.7}Ti_{0.1}Cr_{0.2}$	2.43	[37]
$V_{0.80}Ti_{0.08}Cr_{0.12}$	2.4	[35]

1.5.2 Première hydrogénation

Bien que prometteurs, les alliages ternaires Ti-V-Cr à structure cubique centrée présentent une contrainte majeure : la première hydrogénation (aussi appelée activation) est souvent lente à la température ambiante [40]. Ce phénomène est dû à la présence d'oxyde en surface qui agit comme une barrière et retarde l'absorption d'hydrogène [41]. Pour résoudre ce problème, un traitement thermique à haute température (entre 500 et 1000°C) est généralement nécessaire [42–44]. Cette technique résulte en une bonne homogénéité de l'alliage et donc de meilleures propriétés de sorption d'hydrogène [45]. Cependant, ce processus prend du temps et augmente le coût industriel de l'hydrure et du réservoir qui le contiendrait. Ainsi, d'autres approches ont été utilisées pour améliorer l'activation des alliages Ti-V-Cr telles que l'addition ou la substitution par d'autres éléments (métaux de transition) [46,47] et l'utilisation des méthodes de déformation plastique sévère [48].

1.5.2.1 Métaux de transition : une phase secondaire

L'ajout d'un ou plusieurs autres éléments dans l'alliage est un moyen d'améliorer l'activation. Cela permet d'obtenir une phase secondaire qui résulte en une cinétique plus rapide [49]. Par exemple, Sleiman et al. ont étudié l'alliage $Ti_1V_{0.9}Cr_{1.1}$. Initialement l'alliage a une structure cubique centrée. En ajoutant 4% massique de Zr, ils ont obtenu un alliage multiphasé

dont une phase principale cubique centrée, une première phase secondaire de Laves de type C14 et une deuxième phase secondaire de Laves de type C15. En augmentant graduellement la proportion de zirconium, celle de la phase secondaire augmente. Ils ont démontré que l'addition de 4% massique de Zr a conduit à une cinétique rapide et une grande capacité d'hydrogène maximale. Au-delà de 4% massique, la capacité d'hydrogène diminue [50].

Kamble et al. ont [51] étudié les effets de l'addition de Zr, Ni et Zr_7Ni_{10} sur la microstructure et la propriété d'absorption d'hydrogène du 52Ti-12V-36Cr. Ils ont trouvé que l'ajout de Zr et/ou Ni résulte en la formation d'une phase riche en Zr ou Ni, qui accélère la cinétique de la première hydrogénation. L'ajout de zirconium a eu une influence positive sur le temps d'incubation intrinsèque tandis que le nickel a amélioré la capacité d'hydrogène. Parmi les additifs testés, le Zr_7Ni_{10} est le meilleur pour une cinétique et une capacité d'hydrogène optimisées [51].

Bibienne et al. [52] ont rapporté les effets du dopage par le Zr_7Ni_{10} sur les propriétés de stockage d'hydrogène des alliages 42Ti-21V-37Cr et 52Ti-12V-36Cr. Dans les deux cas, ils ont utilisé deux méthodes de dopage : la fusion simple pendant laquelle les éléments, y compris l'additif, ont été synthétisés ensemble et la co-fusion pendant laquelle, l'alliage principal et l'additif ont été synthétisés séparément et ensuite refondus ensemble. Pour le 42Ti-21V-37Cr, les deux alliages dopés, obtenus par les deux différentes méthodes de fusion, ont montré une cinétique plus rapide, la première hydrogénation a été complétée en trois minutes. De plus, leurs paramètres thermodynamiques sont similaires [52]. Pour le 52Ti-12V-36Cr, l'alliage dopé obtenu par fusion simple a montré une cinétique plus rapide avec une capacité d'hydrogène maximale de 3.4 % massique tandis que celui obtenu par co-fusion a montré une capacité d'hydrogène plus basse de 3.2% massique [53].

Hang et al. ont investigué l'effet du zirconium sur la microstructure et les propriétés de stockage d'hydrogène des alliages $Ti_{10}V_{84-x}Fe_6Zr_x$ ($x = 1, 2, 4, 6, 8$). Ils ont trouvé que pour $x = 1$, l'alliage est monophasé tandis que pour $x = 2$ à 8, on distingue deux phases dont une phase principale cubique centrée et une phase secondaire de Laves de type C14 dont la proportion augmente avec l'augmentation de la proportion de zirconium. La première hydrogénation est améliorée en présence du zirconium, cependant, les capacités d'hydrogène absorbée et désorbée diminuent graduellement [30].

Dixit et al. [54] ont aussi démontré une cinétique rapide de la première hydrogénation de l'alliage $Ti_xV_{70-x}Cr_{30}$ ($x = 10$ à 50) grâce à l'ajout de 4% massique de zirconium. Cependant, cette activation n'est pas plus performante que celle d'un alliage dopé de l'additif Zr_7Ni_{10} [54].

Un résumé de la revue de la littérature sur les effets des additifs est représenté dans le tableau 2.

Tableau 2 Revue de la littérature : effets de l'ajout d'additifs sur les propriétés de stockage d'hydrogène des alliages Ti-V-Cr.

No.	Alliages	Additifs	Points importants	Références
1	$Ti_1V_{0.9}Cr_{1.1}$	Zr	<ul style="list-style-type: none"> - Les alliages qui contiennent du zirconium sont multiphasés (phase cubique centrée avec une phase secondaire de Laves). - La cinétique d'activation est améliorée et la capacité d'hydrogène maximale est de 3.8% massique par l'ajout de 4% massique de zirconium. - La capacité maximale diminue lorsqu'on augmente la proportion de zirconium. 	[50]
2	52Ti-12V-36Cr	Zr ou Ni	<ul style="list-style-type: none"> - Le zirconium et le nickel améliorent la cinétique d'activation. - La présence du zirconium réduit le temps d'incubation tandis que celle du nickel améliore la capacité d'hydrogène. 	[51]
3	42Ti-21V-37Cr 52Ti-12V-36Cr	Zr_7Ni_{10}	<ul style="list-style-type: none"> - Le dopage a été fait de deux façons : fusion simple et co-fusion. - Les deux méthodes ont amélioré la cinétique de la première hydrogénation. 	[52], [53]
4	$Ti_{10}V_{84-x}Fe_6Zr_x$ ($x = 1, 2, 4, 6, 8$)	Zr	<ul style="list-style-type: none"> - L'alliage avec $x = 1$ est monophasé et présente une première hydrogénation rapide. - Pour $x \geq 2$, les alliages sont multiphasés et plus la proportion de zirconium augmente, 	[30]

			plus la capacité d'hydrogène absorbée diminue.	
5	Ti _x V _{70-x} Cr ₃₀ (x = 10 à 50)	Zr	- La première hydrogénation est améliorée, mais la cinétique n'est pas autant rapide que pour les alliages dopés avec du Zr ₇ Ni ₁₀ .	[54]

1.5.2.2 Déformations mécaniques: laminage à froid et broyage mécanique

L'utilisation de techniques de déformation mécanique est aussi une autre méthode qui permet d'améliorer la première hydrogénation. Ces techniques permettent d'obtenir des matériaux nanométriques et créent des déformations à la surface ou au cœur du matériau, favorisant la formation de noyaux et la croissance de la phase hydrure [55]. Dans le cadre de cette thèse, le laminage à froid et le broyage mécanique sont les deux techniques utilisées.

Plusieurs études sur l'effet du laminage sur les propriétés de stockage d'hydrogène de différents hydrures métalliques ont été rapportées [56–60]. De façon générale, le laminage à froid pourrait modifier la microstructure conduisant à l'amélioration de l'activation et de la cinétique d'hydrogénation [61]. Quant au broyage mécanique, c'est une méthode qui permet de synthétiser des alliages et obtenir des matériaux nanostructurés. La taille réduite des particules réduit les distances de diffusion entre les composants accélérant ainsi la diffusion de l'hydrogène et résultant d'une cinétique plus rapide [62]. Quelques études ont comparé les effets du laminage et du broyage mécanique sur différents hydrures métalliques [63–65].

Sleiman et al. ont étudié les effets du laminage et du broyage sur la composition Ti₁V_{0.9}Cr_{1.1} [66]. Initialement, l'alliage avait une structure cubique centrée et la première hydrogénation à température de la pièce, sous 20 bars a été pratiquement impossible. En effectuant différentes séries de laminage, ils ont observé une absorption d'hydrogène très rapide. Cependant, en augmentant le nombre de laminages, la capacité d'hydrogène maximale diminue [66]. Ces résultats sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3 Effets du laminage sur la capacité maximale d'hydrogène absorbée par le $Ti_{11}V_{0.9}Cr_{1.1}$ [66].

Nombre de laminage	Temps pour atteindre la capacité maximale (minutes)	Capacité maximale d'hydrogène (% massique)
1X	12	3.6
3X	-	3.3
6X	4	2.9

Par ailleurs, le broyage mécanique a réduit la taille des particules qui résulte en une activation très rapide. Par contre, les alliages broyés plus longtemps ont aussi montré une capacité d'hydrogène plus faible. Les auteurs ont rapporté que les deux techniques ont grandement amélioré l'activation, mais que le laminage a été plus efficace puisque l'échantillon laminé a atteint une capacité d'hydrogène maximale plus rapidement [66].

À part l'amélioration de l'activation, le laminage et le broyage mécanique ont aussi été prouvés comme étant des méthodes qui permettent de régénérer des alliages après une longue exposition à l'air. Selon une étude faite par Khajavi et al., après 10 jours, les alliages $Ti_{0.5}Zr_{0.5}(Mn_{1-x}Fe_x)Cr_1$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) sont devenus complètement inertes, l'absorption d'hydrogène a été impossible [65]. Les deux méthodes ont permis d'accélérer la cinétique d'absorption. Toutefois, le broyage a conduit à une perte de capacité plus considérable que le laminage [65].

1.5.3 Paramètres thermodynamiques : enthalpie et entropie

L'hydrogénation des hydrures métalliques ayant une structure cubique centrée se déroule généralement en deux étapes. Premièrement, la transition de phase de la solution solide à structure cubique centrée (phase α) vers un monohydrure à structure quadratique centrée intermédiaire (phase β) associée à une faible pression de plateau. Deuxièmement, la formation d'une phase cubique à faces centrées (phase γ) liée à une pression de plateau plus élevée avec $H/M \approx 2$ [29]. Pour le cas du vanadium, à température ambiante, le premier plateau apparaît à moins de 1 Pa ($\alpha \rightarrow \beta$) et le second apparaît près de 0.3 MPa ($\beta \rightarrow \gamma$). La phase β est thermiquement stable, ce qui nécessite une température élevée pour la déshydrogénation tandis que la phase γ est instable et elle désorbe de l'hydrogène à température ambiante [13]. La déshydrogénation de l'hydrure de

vanadium s'écrit comme suit : $VH_2 (\gamma) \rightarrow V_2H (\beta) \rightarrow V(H) (\alpha) \rightarrow V (H)$ et la capacité d'hydrogène réversible à une pression supérieure à 0.3 MPa correspondra à la réaction $VH_2 \leftrightarrow VH + \frac{1}{2} H_2$ [67]. Ainsi, la capacité réversible en hydrogène est réduite d'environ la moitié dans le vanadium métallique, ce qui n'est pas suffisant pour des applications pratiques [68]. Ce problème a été partiellement résolu par l'ajout d'éléments d'alliage [69–73]. Par exemple, Aoki et al. ont rapporté que, dans le système $Ti_{12}Cr_{23}V_{65}$, lorsque le vanadium est substitué par le fer, la cyclabilité est améliorée : $Ti_{12}Cr_{23}V_{64}Fe_1$ libère 97 % de sa capacité initiale tandis que l'alliage sans Fe n'en désorbe que 88 % [39]. Towata et al. ont étudié l'effet de la substitution partielle du niobium et du fer sur la durabilité du cycle à court terme des alliages Ti-V-Cr de stockage d'hydrogène. La substitution partielle du fer a amélioré la cyclabilité de l'alliage $Ti_{16}V_{50}Cr_{34}$, mais a réduit sa capacité de stockage d'hydrogène. La substitution partielle du niobium était non seulement favorable à la cyclabilité de l'alliage $Ti_{25}Cr_{50}V_{25}$, mais elle n'affectait pas non plus la capacité en hydrogène [38]. De plus, l'étude de la substitution du titane par le zirconium sur les caractéristiques d'absorption-désorption d'hydrogène de $Ti_{1-x}Zr_xCrV$ ($x = 0, 0,05, 0,1$ et $0,1$) a révélé que la présence d'une petite quantité de zirconium a des effets avantageux sur les propriétés d'absorption d'hydrogène du $TiCrV$, car il supprime la séparation des phases TiH_2 et diminue l'hystérèse [74].

Par ailleurs, les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie et l'entropie permettent de déterminer la stabilité des hydrures [75–79]. Généralement, l'entropie est d'environ -130 J/molH₂/K tandis que l'enthalpie de formation d'un hydrure doit être de l'ordre de -30 kJ/mol H₂ pour une opération à la température de la pièce. Le tableau 4 présente quelques alliages Ti-V-Cr avec leurs capacités d'hydrogène réversible, enthalpie et entropie respectives. Sachant que l'entropie et l'enthalpie de formation de l'hydrure de vanadium sont -140 J/K/mol H₂ et -40 kJ/mol.H₂, respectivement [26].

Tableau 4 Capacité d'hydrogène réversible, enthalpie et entropie de quelques hydrures.

Composition	Capacité réversible (% massique)	ΔS (J/mol H ₂ /K)	ΔH (kJ/ mol H ₂)	Références
52Ti-12V-36Cr + 4% massique Zr ₇ Ni ₁₀	1	-169	-60.6	[53]
42Ti-21V-37Cr + 4% massique Zr ₇ Ni ₁₀	0.8	-130	-38	[52]
(V _{0.9} Ti _{0.1}) _{0.95} Cr _{0.05}	1	138	49	[80]
33Ti-30V-37Cr	-	-84	-27	[47]

1.6 Objectifs de la recherche

Le but principal de cette thèse était d'étudier les propriétés de stockage d'hydrogène de l'alliage Ti₁₆V₆₀Cr₂₄. Les objectifs peuvent être répartis comme suit :

- Comparer les effets de trois différentes méthodes, dont le laminage, le broyage mécanique et l'ajout de 4% massique, de zirconium, sur la première hydrogénation.
- Étudier les effets de la substitution du chrome par le fer sur la microstructure, la structure cristalline et la première hydrogénation.
- Étudier les propriétés thermodynamiques des alliages contenant du fer.

1.7 Structure de la thèse

Cette thèse est divisée en six chapitres :

- Le premier chapitre a couvert, dans un premier temps, une introduction générale sur les hydrures métalliques. On a abordé principalement la cinétique et la thermodynamique. Ensuite, une revue de la littérature sur les alliages Ti-V-Cr a été présentée.
- Le Chapitre II présente une description de chaque méthode expérimentale utilisée dans la thèse.
- Le Chapitre III présente les méthodes pour améliorer la première hydrogénation de l'alliage Ti₁₆V₆₀Cr₂₄. Il s'agit d'une étude comparative du laminage à froid, du broyage mécanique et du dopage par du zirconium.

- Dans le Chapitre IV, les résultats de l'étude sur les effets de substitution du chrome par le fer, dans les alliages $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ pour $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$ sont présentés. La structure cristalline, la microstructure et la première hydrogénation ont été examinées.
- Le Chapitre V présente les résultats de l'étude des propriétés thermodynamiques des alliages $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ pour $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$. Dans cette partie, les courbes PCT de chaque composition sont mesurées et comparées afin de déduire les valeurs des enthalpies et entropies. Ensuite, l'investigation de l'existence de la compensation enthalpie entropie est aussi discutée.
- Enfin, le Chapitre VI résume les conclusions relatives aux chapitres III, IV, V et propose des perspectives.

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2.1 Préparation des échantillons : synthèse par four à arc électrique

La composition d'un alliage est spécifiée par le pourcentage atomique ou le pourcentage massique de chaque élément chimique qui le constitue. Pour savoir la masse de chaque élément d'un échantillon, il est important d'utiliser les équations suivantes :

$$\% \textit{massique}_j = \frac{\% \textit{atomique}_j \times M_j}{\sum \% \textit{atomique}_i \times M_i} \quad 2.1$$

$$\% \textit{atomique}_j = \frac{\% \textit{massique}_j / M_j}{\sum \% \textit{massique}_i / M_i} \quad 2.2$$

$$m_j = \frac{\% \textit{atomique}_j \times M_j}{\sum \% \textit{atomique}_i \times M_i} \times m_{\text{échantillon}} \quad 2.3$$

Avec M la masse atomique et m la masse de chaque élément. La masse de l'échantillon est égale à 3 dans notre cas (équation 2.3) parce qu'on synthétise 3g d'échantillon à chaque préparation. Les éléments chimiques utilisés dans cette thèse ont été achetés chez Alfa Aesar. Leurs pureté et description respectives sont données dans le tableau 5. Par ailleurs, les pourcentages atomiques relatifs aux différents éléments présents dans les échantillons utilisés sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 5 Pureté et description des éléments chimiques utilisés.

Élément	Pureté	Description
Ti	99,95 %	Éponges
V	99,7 %	Pièces
Cr	99 %	Pièces
Fe	99,99 %	Pièces
Zr	99,5 %	Éponges

Tableau 6 Pourcentage atomique de chaque élément chimique constituant des alliages.

Composition	Pourcentage atomique des éléments chimiques				
	Ti	V	Cr	Fe	Zr
Ti ₁₆ V ₆₀ Cr ₂₄	16	60	24	-	-
Ti ₁₆ V ₆₀ Cr ₂₄ + 4% Zr	15.7	58.7	23.5	-	2.1
Ti ₁₆ V ₆₀ Cr ₂₀ Fe ₄ + 4% Zr	15.7	58.7	19.3	3.9	2.2
Ti ₁₆ V ₆₀ Cr ₁₆ Fe ₈ + 4% Zr	15.6	58.7	15.6	7.8	2.2
Ti ₁₆ V ₆₀ Cr ₁₂ Fe ₁₂ + 4% Zr	15.6	58.7	11.7	11.7	2.2
Ti ₁₆ V ₆₀ Cr ₈ Fe ₁₆ + 4% Zr	15.6	58.7	7.8	15.6	2.2
Ti ₁₆ V ₆₀ Cr ₄ Fe ₂₀ + 4% Zr	15.6	58.7	3.9	19.6	2.2
Ti ₁₆ V ₆₀ Fe ₂₄ + 4% Zr	15.6	58.7		23.5	2.2

Avant d'engager un coût de production à échelle industrielle, il est primordial d'effectuer des tests à petite échelle afin d'évaluer la performance d'un matériau en terme de stockage d'hydrogène. Dans ce contexte, la synthèse par four à arc électrique a été utilisée pour la préparation des échantillons. En effet, c'est une technique qui permet d'effectuer des synthèses simples, rapides et en quantités convenables pour des tests à l'échelle du laboratoire [81].

Le montage est présenté sur la Figure 3. Le principe du four à arc repose sur une différence de potentiel entre une pointe en tungstène et le creuset en cuivre, les deux jouant le rôle d'électrodes. Un courant d'intensité de 50 A est appliqué pour provoquer un arc électrique entre les deux électrodes. Tout d'abord, les éléments bruts sont pesés au préalable en proportion stœchiométrique.

Ensuite, ils sont placés au centre du creuset. Pour éviter l'oxydation, on purge le système trois fois avant de commencer la synthèse. Cela consiste à effectuer un vide de 5 minutes et ensuite, un remplissage par de l'argon. Après la fusion, l'échantillon obtenu prend la forme d'une pastille. Afin d'assurer l'homogénéité de chaque échantillon, il est retourné et refondu trois fois. Un système de refroidissement est mis en place pour refroidir le creuset entre chaque fusion. Les points de fusion des éléments sont : 1668°C pour le titane, 1910°C pour le vanadium, 1907°C pour chrome, 1538°C pour le fer et 1855°C pour le zirconium.

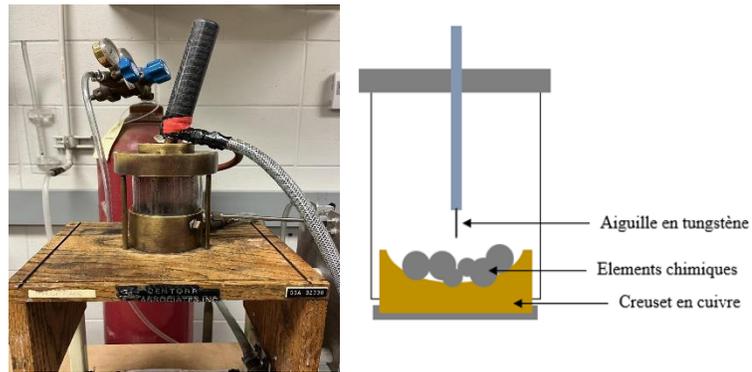


Figure 3. Four à arc électrique.

2.2 Traitements mécaniques

2.2.1 Laminage à froid

Le laminage est un traitement mécanique des métaux qui consiste à déformer un matériau. On distingue le laminage à froid et le laminage à chaud. On parle de laminage à chaud lorsque la température de laminage excède celle de la recristallisation. Dans le cas contraire, on parle de laminage à froid [62]. Le laminage à froid est une technique qui consiste à comprimer le matériau, généralement de la poudre pour le cas des hydrures métalliques, entre deux cylindres d'axe parallèle et tournant en sens inverse l'un de l'autre pour produire une plaque. On utilise deux plaques d'acier entre lesquelles on met la poudre à laminier. Le processus peut se faire autant verticalement qu'horizontalement, comme illustré sur la figure 4. Le laminage a été effectué à l'air avec une version modifiée de Durston DRM modèle 130. L'échantillon a été laminé une fois.

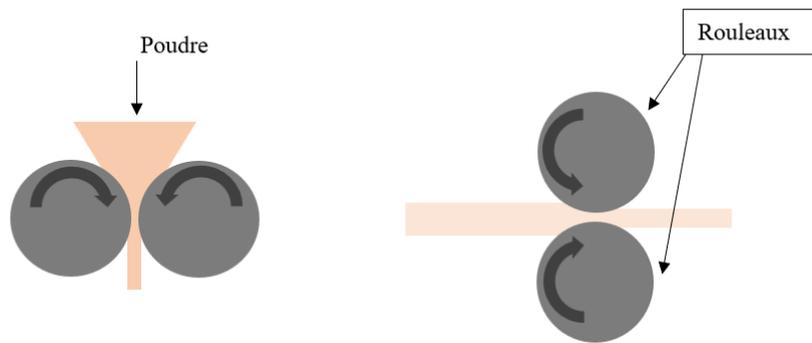


Figure 4. Représentation schématique du laminage.

2.2.2 Broyage mécanique

Le broyage mécanique est une technique qui permet de réduire les tailles des cristallites. Dans notre cas, un broyeur vibrant de type SPEX 8000M Mixer-Mill (Figure 5) a été utilisé. Son principe repose sur un mouvement de vibration dans les trois dimensions, avec une fréquence de vibration de 1600 cycles par minute. La poudre est placée dans un creuset de broyage contenant des billes en acier inoxydable (la préparation est effectuée dans une boîte à gants remplie d'argon). Le ratio masse de billes sur masse de poudre est de 10 : 1. Pendant le processus de broyage, les billes entrent en collision avec les parois du creuset et/ou entre elles. Des successions de fracture et/ou soudure vont casser et souder les particules de poudres entre elles. Plusieurs défauts de surface, des microcontraintes, et l'augmentation de la surface spécifique sont engendrés pendant le broyage. Dans notre cas, le temps de broyage a été de 5 minutes.

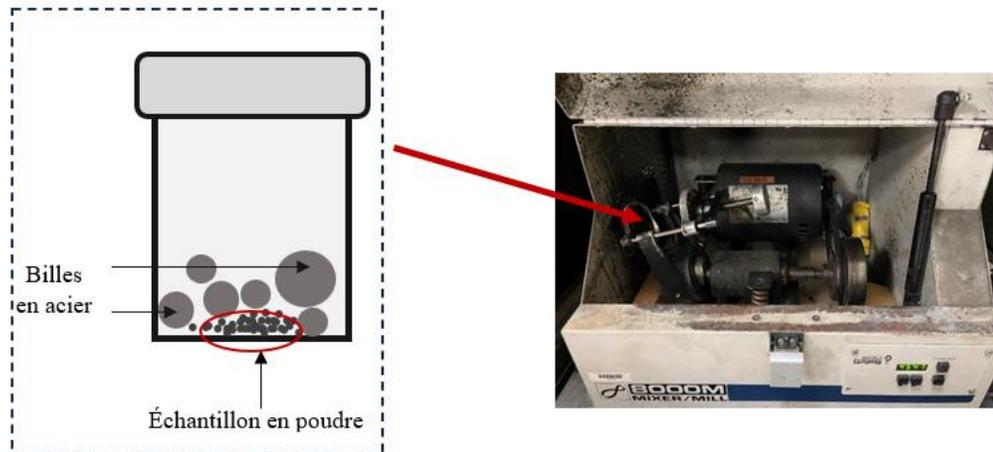


Figure 5. Appareil de broyage mécanique.

2.3 Caractérisation des matériaux

2.3.1 Microscopie électronique à balayage

Après la synthèse de l'échantillon, on en prend un morceau pour étudier la microstructure en microscopie. La surface de celui-ci est préalablement polie avec une série de disques abrasifs et une suspension d'oxyde d'aluminium jusqu'à l'obtention d'une surface miroir.

L'analyse de la microstructure des matériaux a été réalisée par microscopie électronique à balayage avec un appareil Hitachi Su151. Dans cette technique, un faisceau d'électrons est accéléré sous une tension entre 0.2 et 40 kV et est focalisé sur la surface de l'échantillon. L'interaction entre le faisceau et le nuage électronique des atomes produit des particules détectables, tels des rayons X, des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. Le principe d'émission est illustré sur la Figure 6. Les électrons rétrodiffusés sont plus énergétiques et pénètrent plus en profondeur du matériau que les électrons secondaires, alors que ces derniers interagissent principalement en surface.

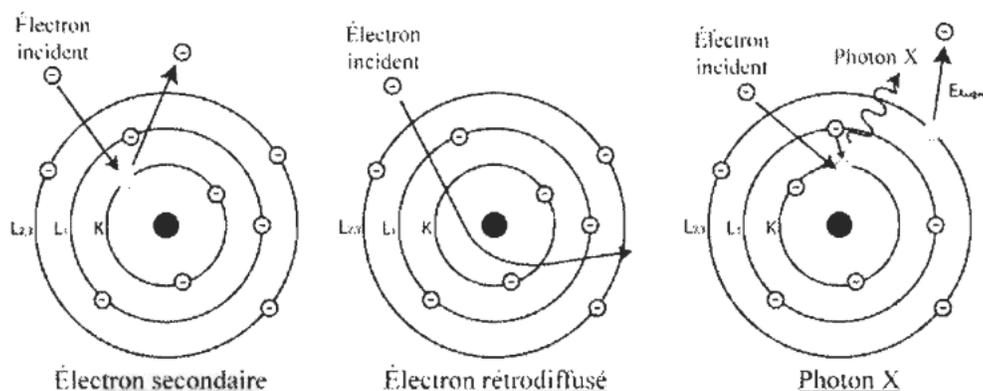


Figure 6. Schéma du principe d'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés ou de photons X.

On obtient dans un premier temps des informations qualitatives sur le matériau. L'analyse des électrons secondaires met en évidence les topologies au sein de l'échantillon tandis que l'analyse des électrons rétrodiffusés met en évidence la répartition des éléments chimiques constituant le matériau. Les électrons rétrodiffusés résultent de la diffusion élastique des électrons incidents dans l'échantillon et répondent aux variations de la composition chimique [82]. Le coefficient de rétrodiffusion est corrélé avec le numéro atomique des éléments par la relation 2.4 [83]. La Figure 7 montre ce coefficient pour les éléments chimiques étudiés dans cette thèse.

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.8 \times 10^{-4}Z^2 + 8.3 \times 10^{-7}Z^3 \quad 2.4$$

Il est donc facile de distinguer deux éléments chimiques s'ils possèdent des numéros atomiques suffisamment différents. Dans notre cas, le zirconium est facile à distinguer des autres éléments présents.

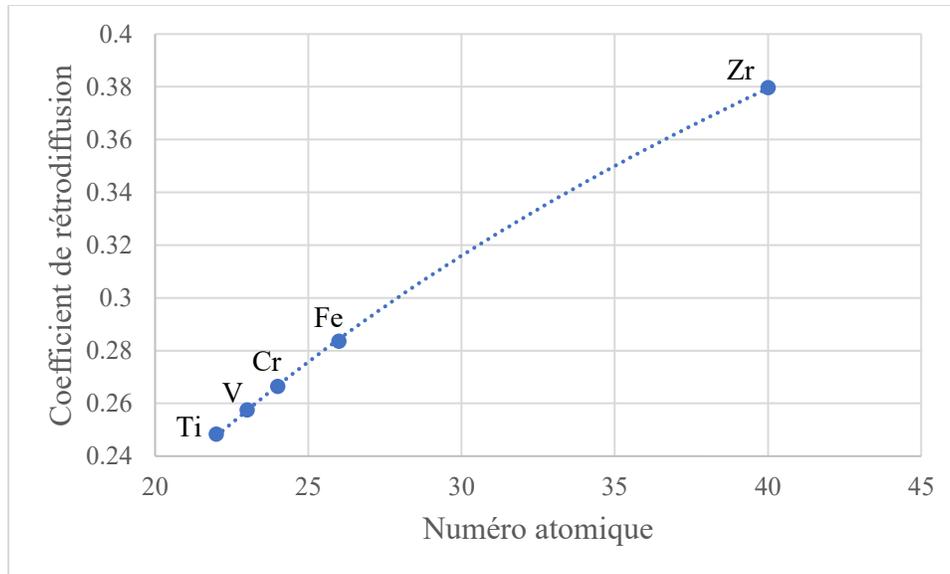


Figure 7. Variation du coefficient de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique.

Un microscope électronique à balayage (MEB) est composé de plusieurs composantes (Figure 8) réparties en trois principaux groupes selon leur fonction : la colonne électronique, responsable de la création et de l’alignement du faisceau électronique ; la chambre à spécimens, où les électrons interagissent avec l’échantillon et sont détectés ; et le système de contrôle informatique, dans lequel le traitement d’image est effectué et le balayage du faisceau est commandé [84].

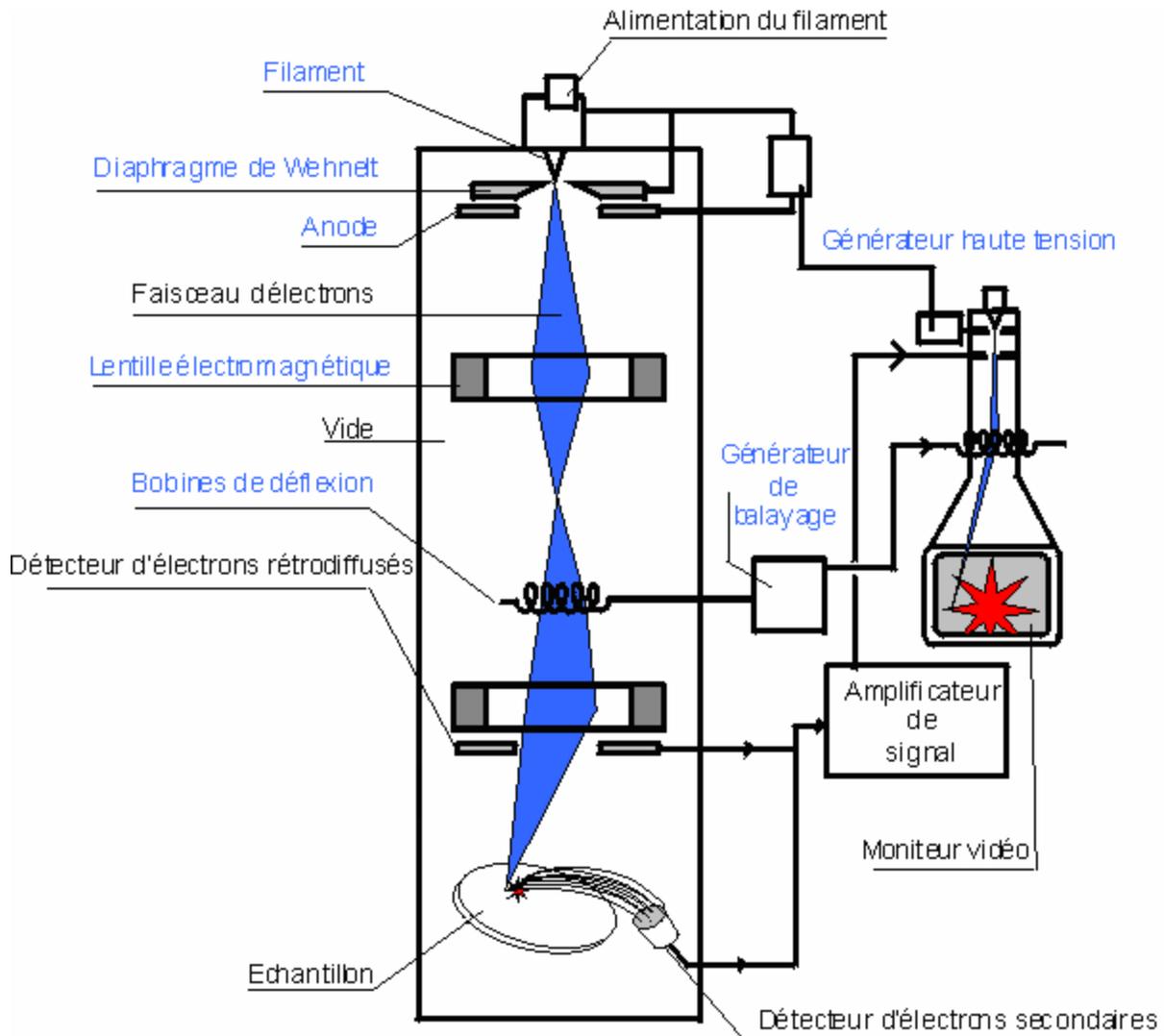


Figure 8. Microscope électronique à balayage.

Par ailleurs, le MEB est équipé d'un spectroscope à énergie dispersive (EDS) où le spectre d'énergie des rayons X émis est comparé à une bibliothèque de données. Ainsi, on peut identifier les éléments présents (informations qualitatives) dans chaque phase qui constitue l'échantillon ainsi que leurs proportions respectives (informations quantitatives).

2.3.2 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est une technique permettant d'étudier la structure cristalline des matériaux. À chaque structure cristalline correspond un ensemble de raies de diffraction unique.

La position des pics de diffraction est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.5)$$

Où n est un entier naturel, λ la longueur d'onde incidente, d l'espacement entre les plans atomiques et θ l'angle de diffraction. Le principe de base est présenté sur la Figure 9.

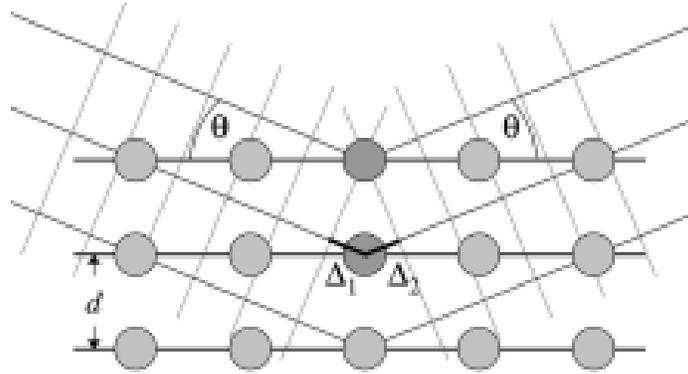


Figure 9. Schéma de diffraction de rayons X [85].

En utilisant la relation de Bragg, on peut déduire l'espacement d pour déterminer les structures cristallines présentes, car chaque structure possède un ensemble d'espacement unique.

Dans notre cas, le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Focus avec un tube de rayon X à anticathode de cuivre $\lambda_{K\alpha_1} = 1.5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha_2} = 1.5445 \text{ \AA}$. La géométrie est de type Bragg-Brentano et un montage $\theta - 2\theta$ est utilisé (Figure 10). Dans cette configuration, le faisceau incident fait un angle θ avec la surface de l'échantillon et le détecteur est en position 2θ par rapport au faisceau incident. Dans notre cas, le faisceau incident est fixe tandis que l'échantillon et le détecteur sont mobiles.

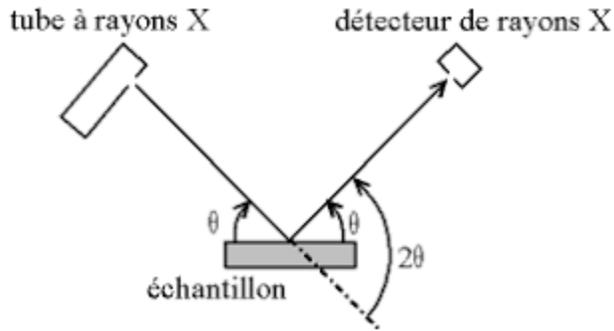


Figure 10. Schéma de la configuration Bragg – Brentano θ - 2θ .

On obtient un diffractogramme « intensité des pics de diffraction » en fonction de « 2θ ». Par la suite, on effectue un affinement de type Rietveld avec le logiciel TOPAS. C'est une technique qui consiste à comparer un diffractogramme expérimental avec un diffractogramme théorique par la méthode des moindres carrés [86]. Une fois l'affinement terminé et la structure cristalline identifiée, on peut extraire : le paramètre de maille, le pourcentage de phase, la taille des cristallites et la microdéformation.

2.4 Hydrogénation

Les mesures d'absorption et désorption d'hydrogène ont été faites avec un appareil de type Sievert. Cet appareil permet de calculer la quantité d'hydrogène absorbée/désorbée par méthode volumétrique. Il s'agit de mesurer la différence de pression dans un volume fixe et connu. L'absorption entraîne une diminution de pression tandis que la désorption entraîne une augmentation [87]. Le nombre de moles d'atomes d'hydrogène absorbé par l'alliage s'écrit :

$$n = \frac{2V_{H_2}}{RT} \cdot \Delta P \quad (2.6)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T la température, V_{H_2} le volume du réservoir. Ensuite, pour calculer le pourcentage massique d'hydrogène, on utilise la formule :

$$\% \text{ *massique absorbé* } = \frac{\text{*masse H*}}{\text{*masse alliage + masse H*}} \quad (2.7)$$

Le contrôle de l'appareil se fait avec le logiciel Labview. Son interface est présentée sur la Figure 11. Le système comprend plusieurs valves (en rouge), un réservoir de compensation (celui relié à V Ballast), ainsi que des indicateurs de pression et de température.

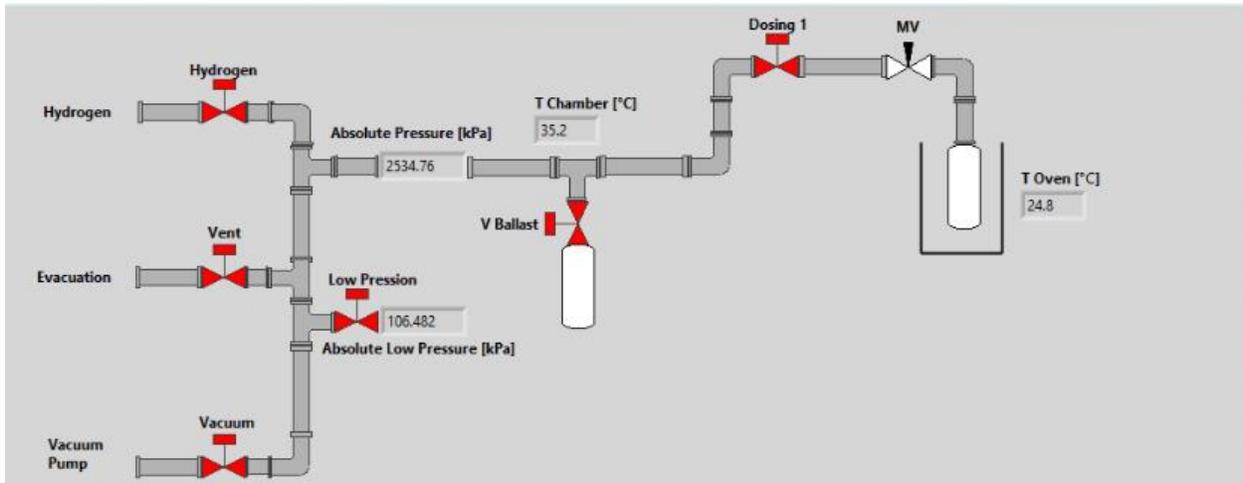


Figure 11. Interface du logiciel Labview.

Après la synthèse par four à arc électrique, l'échantillon est broyé manuellement dans une boîte à gants sous argon. Pour ce faire, on utilise un mortier et un pilon. L'échantillon est ensuite pesé et mis dans le porte-échantillon. Après que ce dernier soit installé sur l'appareil, on met l'échantillon sous vide pendant quelques minutes.

Pour la mesure de la première hydrogénation, l'échantillon est placé sous 3000 kPa et à température d'environ 25°C. Le logiciel enregistre ainsi la variation de la pression en fonction du temps.

Pour les courbes d'isotherme de pression-composition, trois différentes températures ont été utilisées : 25, 35 et 50 °C. La plage de pression est de 10 kPa à 2000 kPa, avec un pas de 20 kPa et le temps d'équilibre entre deux points est de 5 minutes. Étant donné qu'on a juste mesuré les courbes PCI de désorption, les étapes suivantes ont été suivies :

- On effectue une première hydrogénation à 25°C sous 3000 kPa
- On ferme la valve manuelle pendant la mesure des PCI d'absorption (on laisse l'échantillon sous pression)
- On réouvre la valve lorsque la désorption commence

Dans ce cas, le logiciel enregistre la variation de la pression en fonction de la capacité d'hydrogène. Entre deux différentes températures, l'échantillon est mis sous vide dynamique pendant deux heures. Ensuite, on refait un remplissage d'hydrogène (à 25°C sous 3000 kPa) avant de commencer les autres mesures de PCI pour une autre température.

CHAPITRE III : MÉTHODES POUR AMÉLIORER LA PREMIÈRE HYDROGÉNATION DE L'ALLIAGE RICHE EN VANADIUM $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$

Le contenu du Chapitre III a été publié dans le journal *Hydrogen* 2022, 3, 303-311, 22 juillet 2022.

L'article est disponible sur <https://doi.org/10.3390/hydrogen3030018>.

Les auteurs de cet article sont : Francia Ravalison, Pr Eugen Rabkin et Pr Jacques Huot.

3.1 Résumé de l'article

Ce premier article porte sur l'amélioration de la cinétique d'activation (première hydrogénation) de l'alliage $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$. Trois méthodes ont été utilisées : le laminage à froid, le broyage mécanique et le dopage par le zirconium. La partie expérimentale est résumée dans le diagramme suivant (Figure 12) :

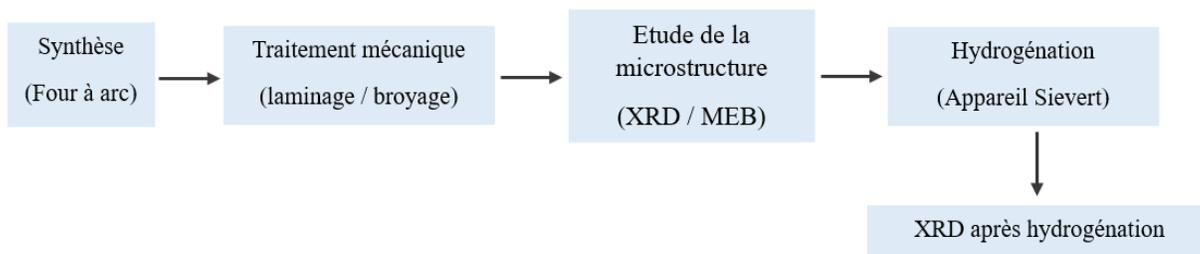


Figure 12. Procédure expérimentale de la partie I.

L'alliage $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$ a initialement une structure cubique centrée (CC) et une microstructure monophasée. Il absorbe une capacité maximale d'hydrogène de 3.8 % massique après un temps d'incubation de plus de 20 heures. L'ajout de 4 % massique de zirconium n'a pas changé la structure cristalline. Par contre, la microstructure a révélé la présence d'une phase secondaire riche en zirconium qui est responsable de l'amélioration de la cinétique d'activation : après quelques minutes, l'échantillon a commencé à absorber de l'hydrogène et la pleine capacité de 3.8% a été

atteinte en moins d'une heure. Après une passe de laminage à froid, l'alliage $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$ a gardé la même structure CC. Cette technique a aussi grandement amélioré la cinétique de la première hydrogénation. Cependant, on a constaté une légère baisse de la capacité maximale. Le broyage mécanique a montré une cinétique plus lente que les deux autres méthodes avec une capacité maximale similaire à celle de l'alliage non traité mécaniquement. Les effets de l'exposition à l'air sur l'activation ont aussi été étudiés. On a observé un temps d'incubation qui augmente avec la durée d'exposition. Le laminage a permis de réactiver l'échantillon. Toutefois on a remarqué une baisse de la capacité d'hydrogène absorbée.

Pour clore ce premier article, des courbes PCI ont été mesurées. Ce qui a permis de déduire les paramètres thermodynamiques : l'enthalpie et l'entropie.

3.2 Contenu de l'article no.1

Article

Methods to Improve the First Hydrogenation of the Vanadium-Rich BCC Alloy $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$

Francia Ravalison ¹, Eugen Rabkin ² and Jacques Huot ^{1,*} 

¹ Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Des Forges, Three Rivers, QC G9A 5H7, Canada; francia.ravalison@irh.ca

² Department of Materials Science and Engineering, Technion-Israel Institute of Technology, Technion City, Haifa 3200003, Israel; erabkin@technion.ac.il

* Correspondence: jacques.huot@irh.ca; Tel.: +1-819-376-5011 (ext. 3576)

Abstract: In this paper we report the effect of three different preparation methods on the first hydrogenation of the vanadium-rich BCC alloy $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$: one-time cold rolling, 5 min ball milling and addition of 4 wt.% of Zr. All samples were synthesized by arc melting. Without Zr addition the alloy was single phase, but when 4 wt.% Zr was added, a secondary zirconium-rich phase was present. However, X-ray diffraction patterns only showed a single-body-centred cubic phase before hydrogenation for all samples. The crystal structure of the fully hydrogenated samples was body-centred tetragonal. The highest hydrogen capacity (3.8 wt.%) was measured for the Zr-doped alloy. The ball-milled alloy also exhibited a high storage capacity and fast kinetics. However, the maximum hydrogen storage capacity slightly decreased after cold rolling. It was found that air exposure increases incubation time for the first hydrogenation. The incubation time was shortened by cold rolling which, however, reduced the hydrogen storage capacity. The Pressure-Composition isotherms of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24} + 4$ wt.% Zr at 297, 303 and 323 K were determined. The determined enthalpy and entropy of hydrides formation were -41 ± 5 kJ/mol and -134 ± 14 J/mol/K, respectively.

Keywords: BCC alloys; ball milling; cold rolling; kinetics; hydrogen storage; thermodynamics



Citation: Ravalison, F.; Rabkin, E.; Huot, J. Methods to Improve the First Hydrogenation of the Vanadium-Rich BCC Alloy $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$. *Hydrogen* **2022**, *3*, 303–311. <https://doi.org/10.3390/hydrogen3030018>

Academic Editor: Maurizio Peruzzini

Received: 23 June 2022

Accepted: 21 July 2022

Published: 22 July 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Vanadium-based body centred cubic (BCC) alloys are interesting materials for hydrogen storage because of their relatively high gravimetric storage capacity (~4 wt.%) and fast hydrogenation-dehydrogenation kinetics at room temperature [1–5]. However, the first hydrogenation (the so-called activation) is slow and usually necessitates high pressure/temperature [6]. Heat treatment is usually required before the first hydrogenation. This annealing results in good homogeneity, which is claimed to result in better hydrogen sorption properties [7–9]. Since this method is expensive for industrial production, investigations have been carried out to find alternatives. Techniques such as alloying with additives [10–12] and mechanical processing [13–16] have been found to improve the hydriding/dehydriding of vanadium based BCC alloys.

The addition of Zr in a Ti-V-Cr system leads to the formation of a secondary phase that acts as a gateway for hydrogen [17–19]. An amount of 4 wt.% of Zr seems to be the optimum for obtaining a high capacity and fast kinetics. Higher Zr content results in faster kinetic but decreases the hydrogen storage capacity [20]. Additionally, mechanical processing such as cold rolling and ball milling create defects that change the kinetics of hydrogen absorption/desorption. For example, one-time cold rolling or ball milling for 5 min drastically shortens the activation time [14]. As there are many ways to improve the first hydrogenation, it is interesting to compare them in order to see which one is the most efficient. For this investigation, the BCC alloy $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$ was selected. The effect of Zr addition and mechanical deformations by cold rolling or ball milling on the first

hydrogenation were studied. We further examined the effect of air exposure on the first hydrogenation and how mechanical deformation could regenerate the alloy.

2. Materials and Methods

All elements were purchased from Alfa-Aesar (Tewksbury, MA, USA) and had the following purities: Ti (99.95%), V (99%), Cr (99%) and Zr (99.95%). The alloys (~3 g each) were prepared by arc melting under argon atmosphere. Each pellet was melted, turned over and melted again three times to ensure homogeneity. The pellet was then hand-crushed using a hardened steel mortar and pestle in an argon-filled glove box.

Cold rolling was performed with a Durston DRM 130 (High Wycombe, UK) by inserting the hand-crushed powder between two 316 stainless steel plates. Ball milling was carried out on a Spex 8000 high-energy ball (SPEX Sample Prep, Metuchen, NJ, USA) in a hardened 55 cc steel crucible and balls (powder/ball mass ratio was 1/10).

Hydrogenation was performed at room temperature under 30 bars of hydrogen pressure using a homemade Sievert's apparatus. After full absorption, the desorption pressure-composition isotherms (PCI) were determined at 297, 303 and 323 K. For the kinetics measurements, the reactor was first vacuumed for about 1 h. Thereafter, hydrogen gas at a pressure of 30 bar was rapidly introduced into the reactor. The change of pressure with time gives the amount of hydrogen absorbed by the sample. For the determination of entropy and enthalpy from the Van't Hoff plot, the equilibrium pressure at mid-range was selected for each isotherm. In the present case, it means the equilibrium pressure was at a capacity of 0.75 wt.%. Morphology was studied using Hitachi Su1510 scanning electron microscope (Hitachi High-Tech Canada, Inc., Toronto, ON, Canada). Crystal structures before and after hydrogenation were investigated with a Bruker D8 Focus X-ray diffractometer (Madison, WI, USA) using the Cu K α radiation. Crystal structure parameters were then evaluated from Rietveld refinement using Topas software (Bruker, Madison, WI, USA) [21].

3. Results

3.1. Microstructure

Figure 1 shows the backscattered electron micrographs of as-cast Ti₁₆V₆₀Cr₂₄ and Ti₁₆V₆₀Cr₂₄ + 4 wt.% Zr alloys.

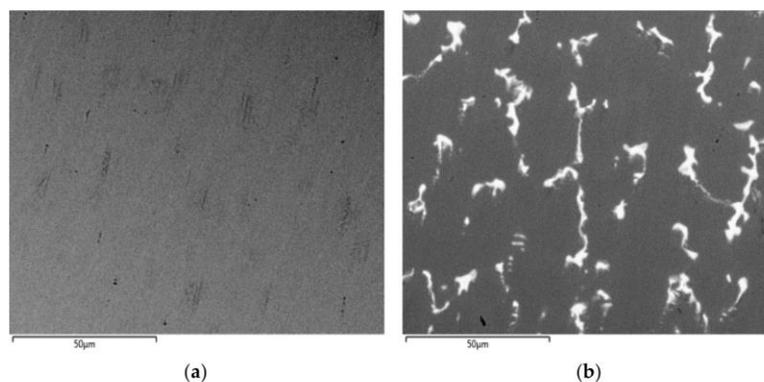


Figure 1. Backscattered electron micrographs of as-cast (a) Ti₁₆V₆₀Cr₂₄ alloy; (b) Ti₁₆V₆₀Cr₂₄ + 4 wt.% Zr alloy.

One can notice that the alloy without Zr addition is single phase while the one with zirconium is made up of two phases: a matrix (grey) and a secondary phase (bright). Using Image J software (Wayne Rasband, National Institute of Mental Health, Bethesda, MD, USA) the area fraction of the bright phase is found to be around 7%.

From EDX bulk measurement, it was confirmed that the composition of the of $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$ alloy was close to the nominal one. In the case of $Ti_{16}V_{60}Cr_{24} + 4$ wt.% Zr, the average elemental composition of each phase is presented in Table 1. In the matrix phase, the concentrations of Ti, V and Cr are relatively close to the nominal values, but very small for zirconium. The zirconium is essentially found in the bright phase. It is known that titanium is totally miscible in zirconium while chromium and vanadium solubility in zirconium are small [22]. This may be the reason why the concentration of titanium is high in the bright phase, while the concentrations of vanadium and chromium are low.

Table 1. EDX analysis showing the elemental composition of phases of $Ti_{16}V_{60}Cr_{24} + 4$ wt.% Zr alloy.

Element	Matrix Phase	Bright Phase
Ti	14.2	33.8
V	62.4	5.1
Cr	22.9	1.8
Zr	0.5	59.3

Figure 2 represents the micrographs of the cold-rolled (a) and the ball-milled (b) $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$ alloys. Cold rolling leads to the formation of a plate, whereas ball milling results in fine powder.

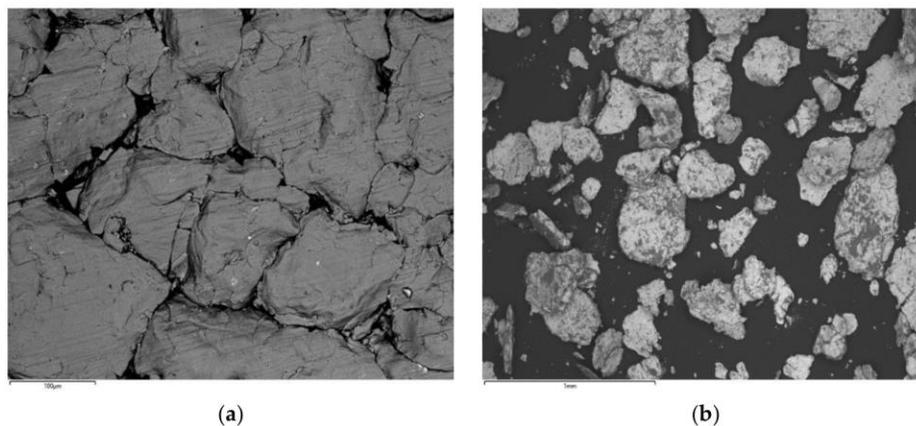


Figure 2. Backscattered electron micrographs of (a) one-time cold-rolled $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$ alloy; (b) 5-min ball-milled $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$ alloy.

X-ray diffraction (XRD) patterns of as-cast $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$ alloys in various states are shown in Figure 3. All patterns show a BCC structure. Their crystal parameters are presented in Table 2.

We see that the differences of lattice parameters between the various states are small. The as-cast $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$ with and without Zr have similar crystallite size and microstrains but mechanical deformation by cold rolling or ball milling reduced the crystallite size.

For the alloy doped with 4 wt.% Zr, peaks corresponding to the secondary phase (seen in SEM micrographs) were expected. However, the XRD pattern only showed a pure BCC phase. As the phase fraction is quite low (only 7%), the Bragg peaks of this phase should have low intensities. Moreover, as the crystallite size of the BCC phase is quite small, the peaks are quite broad. Consequently, the combination of low peak intensities and their high width makes the secondary phase practically invisible in XRD spectra.

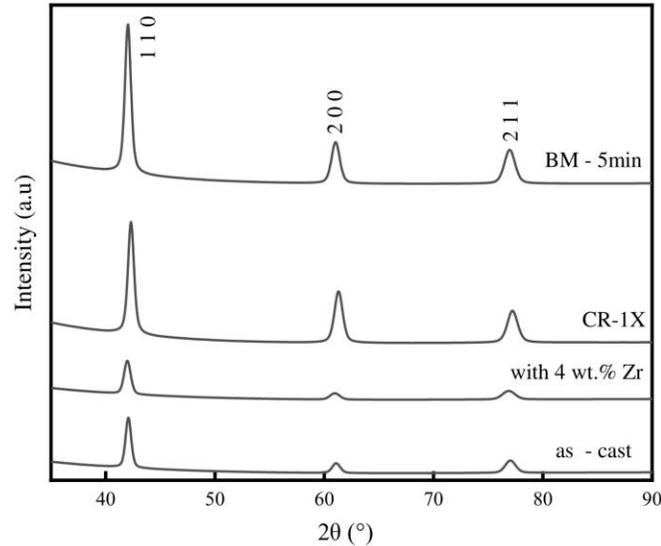


Figure 3. X-ray diffraction patterns of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$ (with and without Zr addition) in various initial states.

Table 2. Crystal parameters of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$ at various initial states. Numbers in parentheses are the error on the last significant digit.

Sample	Lattice Parameter (Å)	Crystallite Size (nm)	Microstrain (%)
as-cast	3.0295 (4)	36.1 (2)	1.08 (2)
with 4 wt.% Zr	3.0331 (6)	35.0 (2)	1.36 (2)
CR-1X	3.0325 (4)	26.2 (1)	1.02 (2)
BM-5 min	3.0310 (4)	28.1 (1)	1.05 (2)

3.2. First Hydrogenation

The kinetic curves of the first hydrogenation of all samples are shown in Figure 4. Each hydrogenation was performed at room temperature and under 3 MPa of hydrogen. The as-cast $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$ alloy showed a very slow absorption, reaching full capacity only after 26 h. Alloying with 4 wt.% of zirconium significantly improved the activation time. Full capacity was achieved after only 20 min. Both alloys attained the same maximum capacity of 3.8 wt.%. This value agrees with the calculated theoretical full capacity ($H/M = 2$ or 3.94 wt.%). As seen for similar systems, the enhanced kinetic of the alloy with zirconium is explained by the presence of a zirconium-rich secondary phase that acts as a gateway for hydrogen [20,23,24].

Better activation kinetics could also be achieved by mechanical deformation. As seen in Figure 4, ball milling or cold rolling of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$ significantly improved the activation kinetics. The alloy that has been cold rolled once showed a fast kinetics, but a slightly reduced capacity compared to the unprocessed alloy. Ball milling for 5 min increased the kinetics, and the loss of capacity was minimal; however, it should be stressed that even though ball milling was for a very short duration, the whole process is much lengthier than cold rolling. Cold rolling was done in air, and hence, the processing time was very short (just placing the powder between the steel plates and passing them between the rolls once). To perform ball milling, the crucible must be loaded in an argon-filled glove box. The crucible is then taken out of the glove box, installed on the milling machine and when

the milling is terminated, the crucible has to be reintroduced inside the glove box to unload it. Another advantage of cold rolling is that it could be performed in a continuous manner while ball milling is a batch process.

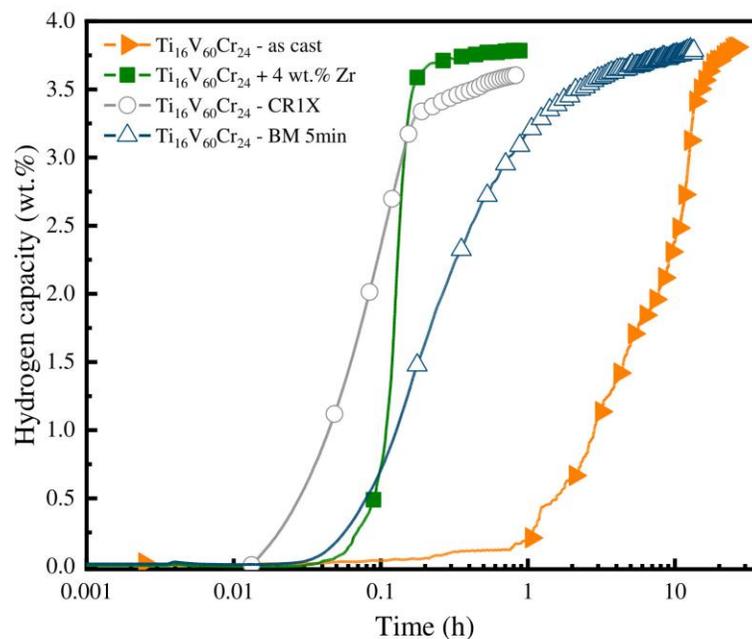


Figure 4. Activation curves of all samples at room temperature under hydrogen pressure of 30 bars.

The XRD patterns of the alloys after hydrogenation are shown in Figure 5. The hydrogenation transformed the BCC phase into a BCT structure for all alloys. Other unidentified peaks appear in all patterns. Since only one peak is unidentified in each XRD pattern, it is difficult to associate it with a particular crystal structure. Additionally, since the diffractograms were acquired in the air, the samples could partially desorb hydrogen and form oxides. The crystallographic parameters of activated samples are given in Table 3. We see that, for the BCT phase, the lattice parameter a is the same as the lattice parameter of the cubic phase in the as-received state while the c parameter is close to $a\sqrt{2}$.

Table 3. Crystal parameters of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$ alloys after hydrogenation.

	Lattice Parameters (Å)	Crystallite Size (nm)	Microstrain (%)
as-cast	$a = 3.0220$ (3) $c = 4.2408$ (9)	12 (2)	—
+4 wt.% Zr	$a = 3.0350$ (2) $c = 4.2640$ (5)	40 (1)	1.09 (1)
CR-1X	$a = 3.0258$ (2) $c = 4.2586$ (4)	39 (5)	1.01 (2)
BM 5 min	$a = 3.0136$ (1) $c = 4.2912$ (2)	28 (3)	1.00 (1)

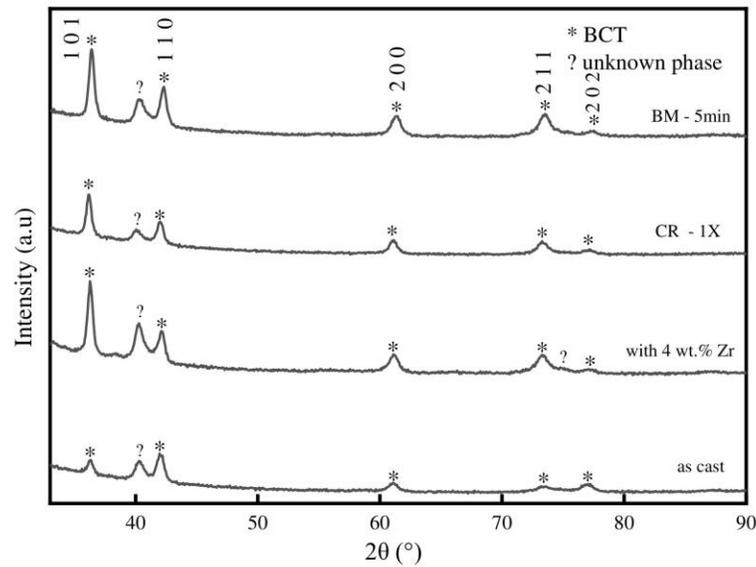


Figure 5. The XRD patterns of all studied $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$ alloys after hydrogenation (? is identified as the unknown phase).

3.3. Air Exposure Effect

For industrial production, it may be beneficial to have alloys that could be exposed to the air without losing their hydrogen storage properties. As the alloy with 4 wt.% Zr showed both good kinetics and high hydrogen storage capacity, we decided to study the effect of air exposure and subsequent cold rolling on it. Figure 6 shows the activation curves of $Ti_{16}V_{60}Cr_{20} + 4$ wt.% Zr crushed in air and after different times of air exposure. The sample crushed in the air has practically the same incubation time (~1 min) as the sample crushed in argon, shown in Figure 4. It also has a good hydrogen capacity of 3.8 wt.%. After 1 day of air exposure, the incubation time is longer, the sample starts absorbing hydrogen after 65 min, but the hydrogen capacity remains 3.8 wt.%. To reduce this incubation time, one cold rolling pass has been done. That process shortens the incubation time to 3 min, but the hydrogen capacity slightly decreases to 3.7 wt.%. After 1 week of air exposure, the sample did not absorb hydrogen even after a few hours. However, cold rolling made the sample absorb in a few minutes but with a slight loss of capacity. For the sample exposed to the air for 1 month, one cold rolling pass was not sufficient to reach activation. However, five cold rolling passes resulted in an incubation time of about 20 min and total absorption of 3.4 wt.% of hydrogen in about 1 h.

3.4. PCI Curves of $Ti_{16}V_{60}Cr_{20} + 4$ wt.% Zr

The thermodynamic properties of the alloy were determined by measuring the desorption pressure composition isotherms (PCI) at 298, 308 and 323 K. The corresponding Van't Hoff plot is presented in Figure 7. The matching pressures are chosen by considering the half-desorbed capacity (0.75 wt.%) of each PCI curve. The three PCI curves have the same shape and exhibit a sloping plateau. This is due to the random solid solution nature of the alloy which is associated with the distribution of the hydrogen binding energies in the interstitial sites. The desorbed capacity goes from 1.4 to 1.6 wt.% with increasing temperature. Knowing that those samples absorbed 3.8 wt.% of hydrogen means that between 2.2 and 2.4 wt.% of hydrogen is left in this compound. It closely corresponds to

the monohydride. The studied temperature range is small, but the pressure difference is noticeable. Thus, the thermodynamic parameters can be deduced.

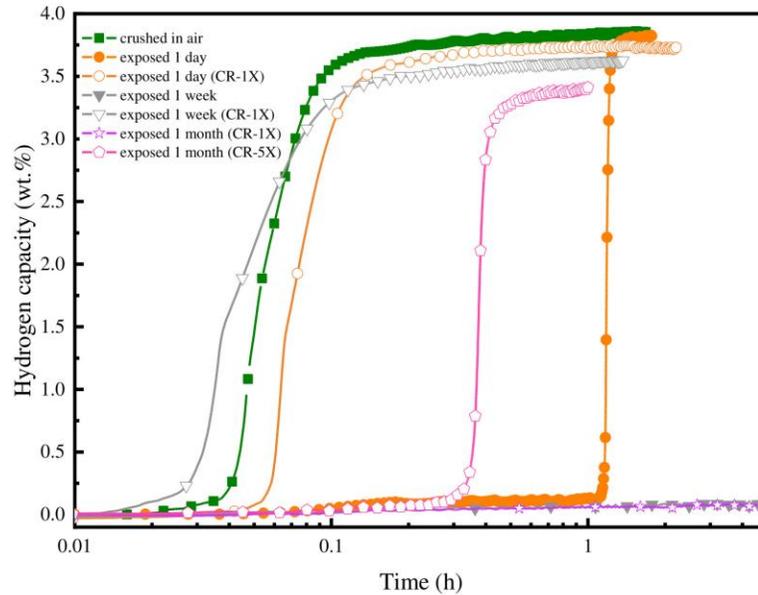


Figure 6. First hydrogenation at room temperature and 3 MPa of hydrogen of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{20} + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloy crushed in air and after different times of air exposure.

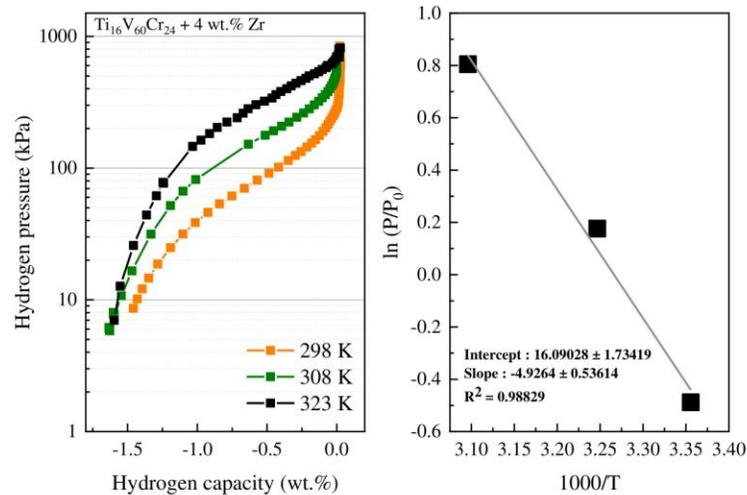


Figure 7. Desorption PCI curves of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24} + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ at 298, 308 and 323 K.

The Van't Hoff plot gives the enthalpy and entropy values of $(-41 \pm 5) \text{ kJ/mol}$ and $(-134 \pm 14) \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, respectively. The isotherm at 323 K is similar to the one reported by Tamura et al. [25]. The entropy value of -41 kJ/mol is also in agreement with the one given by Kazumi et al. [2]. Compared to other vanadium-based ternary

alloys, such as $\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.75}\text{Mo}_{0.15}$ ($\Delta H = 31 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S = 130 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$) and $(\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9})_{0.95}\text{Cr}_{0.05}$ ($\Delta H = 49 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S = 138 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$) [6], the enthalpy and the entropy tend to be in the same range. These values are also similar to the ones of the pure vanadium ($\Delta H = 40 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S = 140 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$) [26].

4. Conclusions

The following conclusions can be drawn from our study of the hydrogen storage properties of the vanadium-rich BCC $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{20}$ alloy:

- The addition of 4 wt.% Zr is effective in improving the kinetics of the first hydrogenation of the alloy. It results in a fast absorption kinetic and a maximum hydrogen capacity of 3.8 wt.%.
- Air exposure results in an incubation time which increases with the air exposure time. Cold rolling helps regenerate the alloy by decreasing the incubation time, but it leads to a reduction of capacity.
- Enthalpy and entropy of hydride formation are $-41 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ $-134 \pm 14 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, respectively.

Author Contributions: All experiments, except electron microscopy, were performed by F.R. under the supervision of J.H. J.H., E.R. and F.R. analyzed the results and wrote the paper. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: We would like to thank Agnes Lejeune for the electron microscopy experiments.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Kumar, S.; Krishnamurthy, N. Synthesis of V-Ti-Cr Alloys by Aluminothermy Co-Reduction of Its Oxides. *Process. Appl. Ceram.* **2011**, *5*, 181–186. [\[CrossRef\]](#)
2. Kazumi, T.; Tamura, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H.; Okada, M. Effect of Absorption-Desorption Cycles on Structure and Stability of Protides in Ti-Cr-V Alloys. *Mater. Trans.* **2002**, *43*, 2748–2752. [\[CrossRef\]](#)
3. Dekhtyarenko, V.A.; Pryadko, T.V.; Savvakin, D.G.; Bondarchuk, V.I.; Mogylnyy, G.S. Hydrogenation Process in Multiphase Alloys of Ti-Zr-Mn-V System on the Example of $\text{Ti}_{42.75}\text{Zr}_{27}\text{Mn}_{20.25}\text{V}_{10}$ Alloy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 8040–8047. [\[CrossRef\]](#)
4. Mazzolai, G.; Coluzzi, B.; Biscarini, A.; Mazzolai, F.M.; Tuissi, A.; Agresti, F.; Lo Russo, S.; Maddalena, A.; Palade, P.; Principi, G. Hydrogen-Storage Capacities and H Diffusion in Bcc TiVCr Alloys. *J. Alloys Compd.* **2008**, *466*, 133–139. [\[CrossRef\]](#)
5. Xiping, S.; Pei, P.; Peilong, Z.; Guoliang, C. Effect of Vanadium Content on Hydrogen Storage Property in Ti-V-Cr Alloys. *Rare Met.* **2006**, *25*, 374–377. [\[CrossRef\]](#)
6. Kumar, S.; Jain, A.; Ichikawa, T.; Kojima, Y.; Dey, G.K. Development of Vanadium Based Hydrogen Storage Material: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *72*, 791–800. [\[CrossRef\]](#)
7. Tsukahara, M.; Takahashi, K.; Mishima, T.; Isomura, A.; Sakai, T. Heat-Treatment Effects of V-Based Solid Solution Alloy with TiNi-Based Network Structure on Hydrogen Storage and Electrode Properties. *J. Alloys Compd.* **1996**, *243*, 133–138. [\[CrossRef\]](#)
8. Cho, S.W.; Yoo, J.H.; Chang, H.K.; Kim, W.B.; Kil, D.S.; Ahn, J.G. Changes in the Microstructure and Hydrogen Storage Properties of Ti-Cr-V Alloys by Ball Milling and Heat Treatment. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 5545–5550. [\[CrossRef\]](#)
9. Seo, C.Y.; Kim, J.H.; Lee, P.S.; Lee, J.Y. Hydrogen Storage Properties of Vanadium-Based b.c.c. Solid Solution Metal Hydrides. *J. Alloys Compd.* **2003**, *348*, 252–257. [\[CrossRef\]](#)
10. Miraglia, S.; De Rango, P.; Rivoirard, S.; Fruchart, D.; Charbonnier, J.; Skryabina, N. Hydrogen Sorption Properties of Compounds Based on BCC $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Cr}_{1+x+y}$ Alloys. *J. Alloys Compd.* **2012**, *536*, 1–6. [\[CrossRef\]](#)
11. Cho, S.W.; Han, C.S.; Park, C.N.; Akiba, E. Hydrogen Storage Characteristics of Ti-Cr-V Alloys. *J. Alloys Compd.* **1999**, *288*, 294–298. [\[CrossRef\]](#)
12. Yoo, J.H.; Shim, G.; Park, C.N.; Kim, W.B.; Cho, S.W. Influence of Mn or Mn plus Fe on the Hydrogen Storage Properties of the Ti-Cr-V Alloy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 9116–9121. [\[CrossRef\]](#)
13. Huot, J.; Tournant, M. Effect of Cold Rolling on Metal Hydrides. *Mater. Trans.* **2019**, *60*, 1571–1576. [\[CrossRef\]](#)

14. Sleiman, S.; Aliouat, A.; Huot, J. Enhancement of First Hydrogenation of Ti 1 V 0.9 Cr 1.1 BCC Alloy by Cold Rolling and Ball Milling. *Materials* **2020**, *13*, 3106. [[CrossRef](#)]
15. Lyu, P. Effect of Mechanical Deformation on Hydrogen Storage Properties of TiFe-Based Alloys. Ph.D. Thesis, Université du Québec à Trois, Rivières, QC, Canada, 2018.
16. Khajavi, S.; Rajabi, M.; Huot, J. Effect of Cold Rolling and Ball Milling on First Hydrogenation of Ti0.5Zr0.5 (Mn1-XFex) Cr1, X = 0, 0.2, 0.4. *J. Alloys Compd.* **2019**, *775*, 912–920. [[CrossRef](#)]
17. Shashikala, K.; Kumar, A.; Betty, C.A.; Banerjee, S.; Sengupta, P.; Pillai, C.G.S. Improvement of the Hydrogen Storage Properties and Electrochemical Characteristics of Ti 0.85 VFe 0.15 Alloy by Ce Substitution. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 9079–9083. [[CrossRef](#)]
18. Bibienne, T.; Razafindramanana, V.; Bobet, J.L.; Huot, J. Synthesis, Characterization and Hydrogen Sorption Properties of a Body Centered Cubic 42Ti-21V-37Cr Alloy Doped with Zr7Ni10. *J. Alloys Compd.* **2015**, *620*, 101–108. [[CrossRef](#)]
19. Dixit, V.; Huot, J. Investigation of the Microstructure, Crystal Structure and Hydrogenation Kinetics of Ti-V-Cr Alloy with Zr Addition. *J. Alloys Compd.* **2019**, *785*, 1115–1120. [[CrossRef](#)]
20. Sleiman, S.; Huot, J. Microstructure and Hydrogen Storage Properties of Ti1V0.9Cr1.1 Alloy with Addition of x Wt % Zr (x = 0, 2, 4, 8, and 12). *Inorganics* **2017**, *5*, 86. [[CrossRef](#)]
21. Bruker, A.X.S. TOPAS V3: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. In *User's Manual*; Bruker AXS: Karlsruhe, Germany, 2005.
22. Yau, T.-L.; Annamalai, V.E. Corrosion of Zirconium and Its Alloys. *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* **2010**, *3*, 2094–2134. [[CrossRef](#)]
23. Kamble, A.; Huot, J.; Sharma, P. Effect of Addition of Zr, Ni, and Zr-Ni Alloy on the Hydrogen Absorption of Body Centred Cubic 52Ti-12V-36Cr Alloy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 7424–7429. [[CrossRef](#)]
24. Kamble, A. Effect of Additives, Heat Treatment and Mechanical Deformations on Hydrogen Storage Properties of BCC Alloys. Ph.D. Thesis, Université du Québec à Trois, Rivières, QC, Canada, 2018.
25. Tamura, T.; Kazumi, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H.; Okada, M. Effects of Protide Structures on Hysteresis in Ti-Cr-V Protium Absorption Alloys. *Mater. Trans.* **2002**, *43*, 2753–2756. [[CrossRef](#)]
26. Reilly, J.J.; Wiswall, R.H. The Higher Hydrides of Vanadium and Niobium1. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1678–1682. [[CrossRef](#)]

CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA MICROSTRUCTURE ET DE LA PREMIÈRE HYDROGÉNATION DES ALLIAGES $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ POUR $x=0, 4, 8, 12, 16, 20,$ 24

Le contenu du Chapitre IV a été publié dans le journal *Energies* 2023, 16, 5360, 14 juillet 2023.

L'article est disponible sur <https://doi.org/10.3390/en16145360>.

Les auteurs de cet article sont : Francia Ravalison et Pr Jacques Huot.

4.1 Résumé de l'article

Dans ce deuxième article, les effets de la substitution du chrome par le fer ont été étudiés : $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ pour $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$. Chaque alliage a été dopé par 4% massique de zirconium étant donné que cette méthode a été prouvée, dans le premier article, comme étant la plus avantageuse pour la première hydrogénation. La Figure 13 montre la procédure expérimentale.

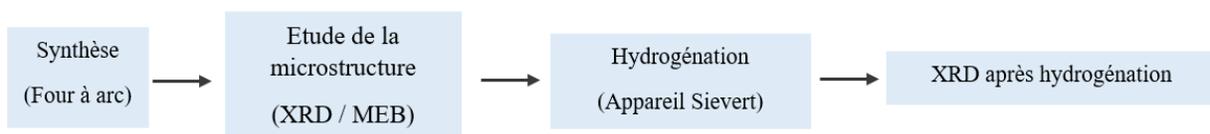


Figure 13. Procédure expérimentale de la partie II.

La microstructure de chaque alliage est composée d'une matrice ayant une composition chimique proche de la nominale et qui correspond à une phase cubique centrée et d'une phase secondaire riche en zirconium dont la composition chimique concorde avec une phase de Laves de type C14. L'étude de la structure cristalline a montré : d'une part, la réduction linéaire du paramètre de maille avec x conformément à la loi de Végard; d'autre part, la diminution de la proportion de la phase cubique centrée. La première hydrogénation a été mesurée à 298 K sous 3000 kPa, on a observé une baisse de la capacité maximale d'hydrogène : 3.8% pour $x = 0$, 3.1% pour $x = 4$ et environ 2%

pour $x = 8$ à 24 . Cette diminution de la capacité s'explique par la diminution du paramètre de maille et de la proportion de la phase cubique centrée, mais aussi de l'augmentation du ratio électron/atome due à la présence du fer. Après hydrogénation, tous les alliages ont montré une phase quadratique centrée, avec une phase C14 pour $x = 4, 8, 12$ et avec C14 + C15 pour $x = 20, 24$.

4.2 Contenu de l'article no.2

Article

Microstructure and First Hydrogenation Properties of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ Alloy for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$

Francia Ravalison and Jacques Huot * 

Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, QC G9A5H7, Canada; francia.ravalison.soloarivelo@uqtr.ca

* Correspondence: jacques.huot@uqtr.ca; Tel.: +1-819-376-5011 (ext. 3576); Fax: +1-819-376-5164

Abstract: In body-centered cubic (BCC) alloys of transition elements, elemental addition or substitution in the vanadium-based alloys can be beneficial for improving the hydrogen storage properties and for reducing the production cost. In this context, the current study focused on the effect of the substitution of Cr by Fe in $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloys where $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$. The microstructure of each alloy was composed of a matrix having a chemical composition close to the nominal one and a Zr-rich region. From X-ray diffraction patterns, it was found that the matrix has a BCC structure, and the Zr-rich regions present the C14 Laves phase structure. The lattice parameter of BCC phases decreased linearly with x , in accordance with Vegard's law. The measurement of the first hydrogenation at 298 K under 3 MPa of hydrogen revealed a decrease in the maximum hydrogen capacity: 3.8 wt.% for $x = 0$, 3.1 wt.% for $x = 4$ and around 2 wt.% for $x = 8$ to 24. The XRD patterns after hydrogenation showed a BCT phase for all alloys, with a C14 phase for $x = 4, 8, 12$ and with C14 and C15 for $x = 16, 20$ and 24.

Keywords: hydrogen storage; vanadium-rich alloy; BCC alloys; kinetics



Citation: Ravalison, F.; Huot, J. Microstructure and First Hydrogenation Properties of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ Alloy for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$. *Energies* **2023**, *16*, 5360. <https://doi.org/10.3390/en16145360>

Academic Editors: Adam Revesz and Praveen Cheekatamarla

Received: 3 June 2023

Revised: 4 July 2023

Accepted: 11 July 2023

Published: 14 July 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

When addressing the use of hydrogen as an energy carrier, it is crucial to consider its transportation and safe storage. Several studies have been conducted to investigate the effectiveness of metal hydrides for storing hydrogen [1–5]. Metal hydrides are attractive due to their high volumetric hydrogen density at ambient temperature and moderate pressures [6]. Vanadium-based alloys with body-centered cubic (BCC) structures are considered promising metal hydrides because of their high hydrogen storage capacity of ~4 wt.%, which is better than AB_2 and AB_5 alloys [7–13]. However, there are still major issues that prevent their practical use: poor first hydrogenation, complex thermodynamics, low cyclic hydrogen capacity and high cost [14]. Several studies, mainly based on elemental addition or substitution, have been done to solve these drawbacks [5,15–19]. Additives such as Fe, Zr and Mn have been found to be effective in lowering cost and enhancing the overall performance of the Ti-V-Cr system [20–26].

Yoo et al. have studied the influence of Mn and Fe on the hydrogen storage properties of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25}$ alloy. A fraction of the Cr was replaced with Mn or a combination of Mn and Fe. They reported that the addition of Mn alone increased the effective hydrogen storage capacity while the plateau pressure showed no significant change. However, when Fe was added with Mn, both the effective hydrogen storage capacity and the plateau pressure increased [27]. Aoki et al. have investigated the improvement of cyclic durability of $\text{Ti}_{12}\text{Cr}_{23}\text{V}_{65}$ alloy by Fe substitutions. They found out that the unsubstituted alloy desorbed 2.19 wt.% of hydrogen while the one with a small amount of Fe ($\text{Ti}_{12}\text{Cr}_{23}\text{V}_{64}\text{Fe}_1$) desorbed 2.34 wt.%. The X-ray diffraction profiles of the alloys suggest that Fe substitution inhibits the increase in the lattice strain and the decrease in the crystallite size accompanied by hydrogen absorption and desorption. This inhibition is most likely the reason

for the improvement of cyclability by Fe substitution [28]. Cho et al. have studied the hydrogen storage characteristics of $(\text{Ti}_{0.16}\text{Zr}_{0.05}\text{Cr}_{0.22}\text{V}_{0.57})_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0$ to 0.10) at 303 K . They reported that the maximum hydrogen storage capacity decreased with increasing Fe quantity while the second plateau pressures in the pressure composition isotherms (PCI) increased. However, the first plateau was not observed in all alloys under their measuring conditions [29]. While studying the influence of Fe on the structure and hydrogen sorption properties of Ti-V-based metal hydrides, Nygard et al. reported that the addition of iron reduced the unit cell, consequently, the hydrogen capacity decreased for $(\text{Ti}_{0.7}\text{V}_{0.3})_{1-z}\text{Fe}_z$ alloys for $z \in \{0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.2, 0.3\}$ [30]. This reduction in both lattice parameters and hydrogen capacity was also observed while studying the hydrogen storage properties of Ti-Zr-Cr-Fe-V based alloys rich in titanium [31].

In this study, the effects of gradually replacing Cr with Fe on hydrogen storage properties on vanadium-rich Ti-V-Cr alloys are reported. The work focused on the microstructure, the crystal structure and the first hydrogenation behavior. In a previous investigation, we found that adding 4 wt.% of zirconium to the alloy $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$ made the first hydrogenation at room temperature possible [32]. Therefore, 4 wt.% Zr has been added to all alloys in the present study.

2. Materials and Methods

All elements used in this investigation were purchased from Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA): Ti sponge (99.95%), V pieces (99.7%), Cr pieces (99.97%), Fe pieces (99.9) and Zr sponge (99.5%). After mixing raw materials in the desired amount, each alloy was synthesized by arc melting under argon to avoid any oxidation of the material. Each ingot of 3 g was turned over and melted three times to ensure homogeneity. Each pellet was hand-crushed in an argon-filled glovebox, using a hardened steel mortar and a pestle. The chemical compositions were $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x + 4\text{ wt.}\% \text{ Zr}$ where $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20$ and 24 .

A little piece of each sample is mounted in epoxy, polished with a series of abrasive discs until a mirror surface is obtained. Then, the alloys microstructure was studied using a Hitachi Su1510 (Mississauga, QN, Canada) scanning electron microscopy equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) apparatus. The fraction of each region appearing in the micrographs was determined by ImageJ software (version 1.50i) [33].

X-ray diffraction patterns before and after hydrogenation were acquired using a Bruker D8 Focus (Madison, WI, USA) diffractometer with Cu radiation. Each pattern was refined with Topas software (Version 6) to determine the crystallographic parameters such as the lattice parameter, crystallite size and microstrain [34].

Hydrogenation measurements were carried out by using a homemade Sievert-type apparatus based on the volumetric method. It is a gas sorption measurement device (with a fixed known volume) where the quantity of hydrogen absorbed or desorbed by a sample is determined by the change in pressure [35]. The first hydrogenation was done at room temperature, under 3 MPa of hydrogen pressure. Before hydrogenation, the powder was first filled in the reactor and then kept under dynamic vacuum for 30 min at room temperature before measurement.

3. Results and Discussion

3.1. Microstructure

A previous investigation showed that the alloy $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}$ is composed of a matrix of BCC phase and a bright secondary phase [32]. Figure 1 shows the micrographs of the $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x + 4\text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloys for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$. The chemical composition of each alloy was confirmed by EDX measurements to be equal to the nominal value. The abundance of each phase was measured by ImageJ and listed in Table 1. The proportion of the secondary phase increased with an increasing proportion of Fe.

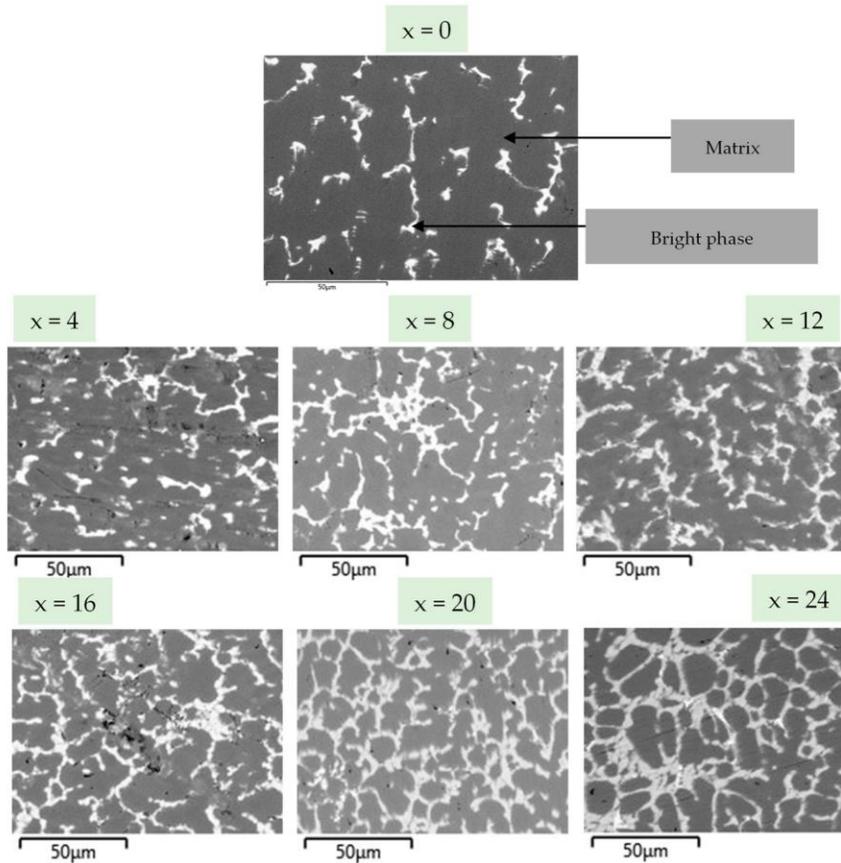


Figure 1. Backscattered electron micrographs of the $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x + 4$ wt.% Zr alloys for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$.

Table 1. Proportion of each phase in all alloys as measured by ImageJ software.

x	0	4	8	12	16	20	24
Matrix	93	87	82	83	81	66	72
Secondary phase	7	13	18	17	19	34	28

Figure 2 presents the maps of all alloys, highlighting the repartition of each element. All compositions containing Fe show two regions: a gray shade matrix (Point 1) and bright regions. The elemental maps indicate that the bright region is inhomogeneous, being composed of two levels of brightness which differ mainly in the zirconium concentration. They are identified as secondary phase 1 (Point 2) and secondary phase 2 (Point 3). This contrast may be explained by the fact that in arc melting, the pellet is mainly cooled from the bottom up. Therefore, there may be some differences in the cooling rate from one place in the ingot to another one. For $x = 8$ and 16, Ti precipitates (Point 4) are observed. From $x = 4$, the secondary phase is forming islands within the matrix. At $x = 16$, the percolation point is reached.

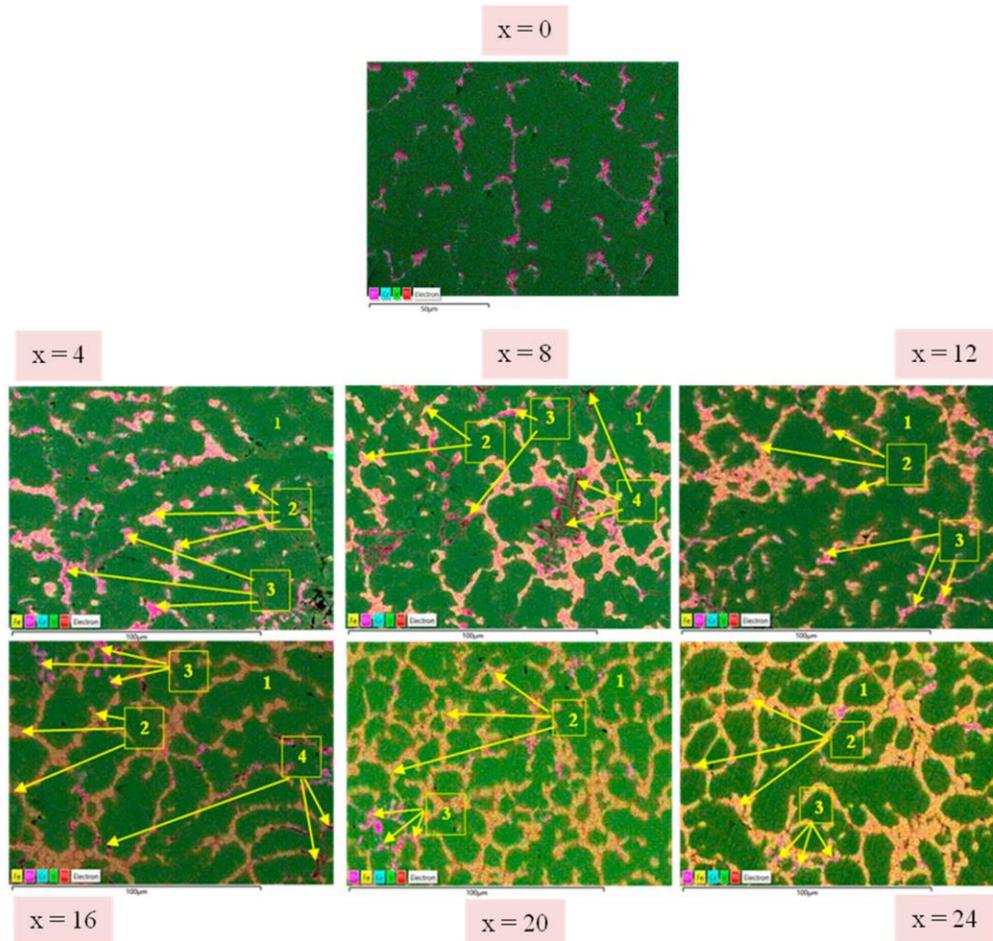


Figure 2. Elemental maps of the $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloys for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$. Points number 1 indicate the matrix, points 2 are the secondary phase 1, points 3 are the secondary phase 2 and points 4 are Ti precipitates.

EDS analysis has been performed to measure the chemical composition of each phase. The chemical compositions of Points 1–4 are listed in Tables 2–5, respectively. From $x = 0$ to $x = 20$, the matrix phase (Point 1, Table 1) has a composition very close to the nominal one except for zirconium which is lower than 0.6 at.% while the nominal value is around 2 at.%. For $x = 24$ the amount of titanium is lower than the nominal and vanadium is higher.

Table 2. EDX analysis showing the elemental composition of the matrix (Point 1) of $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x + 4$ wt.% Zr alloys for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$. The error on each value is ± 0.1 at.%.

x	Ti (at.%)	V (at.%)	Cr (at.%)	Fe (at.%)	Zr (at.%)
0	14.2	62.4	22.9	-	0.5
4	15.9	60.2	19.3	4.1	0.5
8	15.2	60.2	16.1	7.9	0.6
12	14.1	60.2	13.1	12.4	0.2
16	13.5	61.7	8.3	16.2	0.3
20	14.2	60.7	4.2	20.6	0.3
24	10.4	70.4	-	19	0.2

Table 3. EDX analysis showing the elemental composition of the secondary phase 1 (Point 2) of $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x + 4$ wt.% Zr alloys for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$. The error on each value is ± 0.1 at.%.

x	Ti (at.%)	V (at.%)	Cr (at.%)	Fe (at.%)	Zr (at.%)
0	33.8	5.1	1.8	-	59.3
4	32.9	20.1	7.1	1.8	38.1
8	32.5	17.0	5.1	10.4	35.0
12	32.2	15.7	3.6	12.5	36.0
16	32.3	11.5	1.8	8.4	46.0
20	28.9	20.7	1.3	6.3	42.8
24	31.3	13.4	-	10	45.3

Table 4. EDX analysis showing the elemental composition of the secondary phase 2 (Point 3) of $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x + 4$ wt.% Zr alloys for $x = 4, 8, 12, 16, 20, 24$. The error on each value is ± 0.1 at.%.

x	Ti (at.%)	V (at.%)	Cr (at.%)	Fe (at.%)	Zr (at.%)
4	19.2	28.7	16.5	15.4	20.2
8	23.7	27.9	10.4	20.5	17.5
12	33.7	20.6	7.5	25.6	12.6
16	28	29.3	4.1	28.2	10.4
20	25.1	30.8	2.3	32.4	9.4
24	26.1	31.5	-	33.8	8.6

Table 5. EDX analysis showing the elemental composition of Ti- precipitates (Point 4) of $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x + 4$ wt.% Zr alloys for $x = 8, 16$. The error on each value is ± 0.1 at.%.

x	Ti (at.%)	V (at.%)	Cr (at.%)	Fe (at.%)	Zr (at.%)
8	64	14.9	3.9	1.3	15.9
16	63.4	14.8	1.8	4.4	15.6

Regarding the bright phase with a higher Zr proportion (Point 2, Table 3), titanium and zirconium are its main elements. Vanadium, chromium, and iron are in much smaller proportions. Titanium proportion is relatively constant with x while zirconium proportion somewhat changes. But together, zirconium and titanium count for between 70% and 92% of this phase. Considering that zirconium and titanium are totally miscible, a variation in the relative proportion of titanium and zirconium may not be surprising.

The bright phase with a lower Zr proportion (Point 3, Table 4) has a high concentration of titanium, vanadium, and iron. The zirconium content is decreasing with an increasing amount of iron.

Ti precipitates (Table 5) are made of a high concentration of titanium, an equal proportion of vanadium and zirconium and a low content of chromium and iron.

In the matrix and secondary phases, the proportion of Zr changes with the x value despite the fact that the amount of Zr in the bulk is constant at 4 wt.%. This could be explained by the proportion of Zr that decreases in some phases and increases in others. The relative amount of the phases also changes; therefore, all these phenomena compensate each other and the total amount of Zr is constant. Still, the general observation about zirconium is that it does not associate with the matrix phase and “prefer” to be in the secondary phases.

3.2. Crystal Structure

Figure 3 shows XRD patterns of as-cast $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloys for $x = 0$ to 24. For $x = 0, 4$ and 8, they all consist of a single BCC phase. From $x = 12$, two phases are present in the diffraction patterns: a BCC phase and a C14-type Laves phase appeared. Moreover, the diffraction peaks of alloys containing Fe slightly shifted toward higher angles. For all alloys, we were expecting peaks that correspond to the secondary phase seen in SEM. However, the XRD patterns of $x = 4$ and $x = 8$ only showed a pure BCC phase. This may be due to the low abundance of the secondary phase that makes it difficult to detect by X-ray diffraction. Further investigation such as neutron diffraction measurements needs to be done to better understand the crystal structure of the secondary phase.

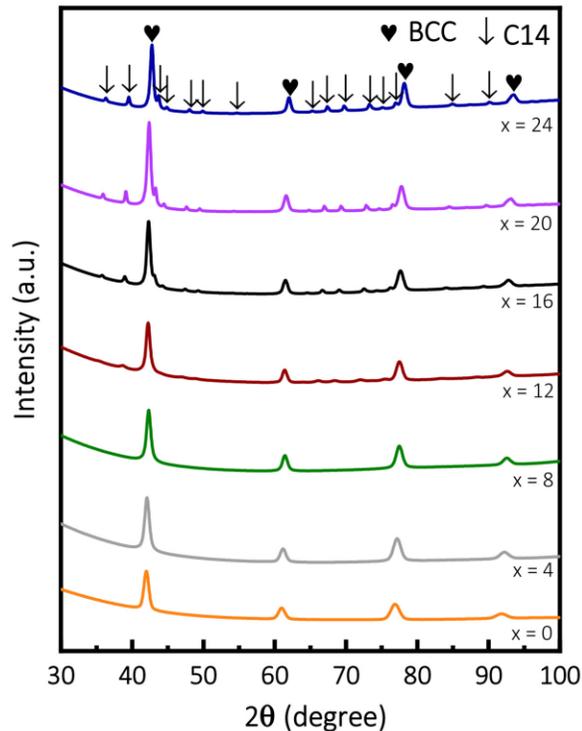


Figure 3. XRD patterns of as-cast $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloys for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20$ and 24.

The abundance of each phase structure is given in Table 6. Referring to the SEM results, the BCC phase is related to the matrix while the C14 phase could be associated with the low-Zr concentration secondary phase. Compared to Table 1, $x = 12$ and 16 have a higher proportion of the secondary phase.

Table 6. Phase abundance from Rietveld refinement. Error on the last significant digit is indicated in parentheses.

x	0	4	8	12	16	20	24
BCC	100	100	100	79 (2)	77 (3)	74 (2)	72 (3)
C14	-	-	-	21 (4)	23 (3)	26 (2)	28 (3)

The crystallographic parameters of the BCC phase of all compositions are summarized in Table 7. With increasing Fe content, the lattice parameter of the BCC decreased linearly as seen in Figure 4. This reduction is in accordance with Vegard's law and can be explained by the fact that the metallic radius of Fe (1.274 Å) is smaller than that of Cr (1.36 Å) [36]. The microstrain is also decreasing with increasing x .

Table 7. Crystallographic parameters of the BCC phase of all $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloys. Error on the last significant digit is indicated in parentheses.

BCC	Lattice Parameter (Å)	Crystallite Size (nm)	Microstrain (%)	Cell Volume (Å ³)
$x = 0$	3.0331 (4)	36 (2)	1.08 (2)	27.90 (2)
$x = 4$	3.0207 (1)	23 (1)	0.98 (3)	27.56 (1)
$x = 8$	3.0162 (1)	21 (1)	0.71 (3)	27.43 (2)
$x = 12$	3.0105 (1)	22 (1)	0.60 (4)	27.28 (2)
$x = 16$	3.0052 (1)	33 (2)	0.78 (3)	27.14 (1)
$x = 20$	2.9943 (1)	29 (1)	0.66 (3)	26.98 (2)
$x = 24$	2.9990 (2)	30 (1)	0.46 (2)	26.97 (5)

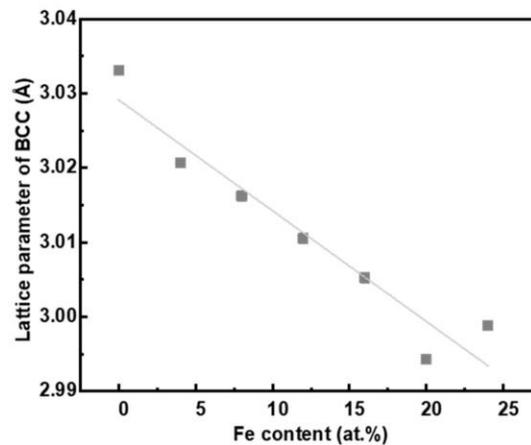


Figure 4. Variation of the lattice parameters of the BCC phase with Fe content for $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloys. The squares are the experimental lattices parameters as determined by X-ray diffraction.

A C14 Laves phase was identified in the patterns for $x = 12$ to 24. This phase should have an AB_2 stoichiometry where the ideal atomic radius ratio $r_A/r_B = 1.225$ [37]. However, the range of stability is $1.19 < r_A/r_B < 1.32$ [38]. The atomic radius of all elements are: Ti (1.462 Å), V (1.346 Å), Cr (1.36 Å), Fe (1.274 Å) and Zr (1.602 Å) [36]. Thus, we see that zirconium is certainly on the A site with vanadium, chromium and iron certainly on the B site. The case of Ti is more complicated because, as it has an intermediate atomic radius, it could occupy both A and B sites in a quaternary Laves phase [39]. From the EDS results, only the secondary phase 2 (Table 4) has stoichiometry that could fit the AB_2 scheme. However, for $x = 12$ and 16 the sum of Ti and Zr abundance is more than 33 at.%. Therefore, Ti atoms should be on the B site. This will most likely make this phase metastable. This metastability is probably the reason for the different chemical compositions of Points 2 and 3 seen by EDS. We intend to submit these alloys to heat treatment and also to perform neutron diffraction in order to check the metastability and the exact nature of the C14 phase.

Crystallographic parameters of the C14 phase are given in Table 8. The lattice parameter of the C14 is also decreasing with an increasing Fe proportion. This is probably due to the fact that the proportion of Zr atom is decreasing with x .

Table 8. Crystallographic parameters of the C14 phase of as-cast $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ alloys for $x = 12, 16, 20$ and 24. Error on the last significant digit is indicated in parentheses.

C14	Lattice Parameter (Å)	Crystallite Size (nm)	Cell Volume (Å ³)
$x = 12$	a = 5.0280 (3) c = 8.1850 (2)	22 (1)	179.42 (4)
$x = 16$	a = 4.9833 (2) c = 8.1426 (2)	25 (2)	175.10 (2)
$x = 20$	a = 4.9629 (1) c = 8.1033 (2)	46 (4)	172.84 (2)
$x = 24$	a = 4.9610 (1) c = 8.0987 (2)	38 (2)	172.62 (5)

3.3. First Hydrogenation

The activation process was done at 298 K, under 3 MPa of hydrogen pressure. The results are given in Figure 5. The $Ti_{16}V_{60}Cr_{24} + 4$ wt.% Zr alloy absorbed 3.8 wt.% of hydrogen. For $x = 4$, the maximum hydrogen capacity dropped to 3.1 wt.%. Then, for $x = 8$ to 24, the hydrogen capacity decreased again and remained at around 2 wt.%. By increasing the Fe proportion, SEM results of these alloys showed a close network of secondary phases within the matrix that may have blocked the hydrogen uptake by the matrix. Cho et al. reported that the decrease in the hydrogen capacity in the presence of Fe can be caused by three main factors: the decrease in the lattice parameter of the BCC phase as mentioned earlier, the reduction in the amount of BCC phase in the alloy (seen in Table 6) and the excess of the e/a value over 5.1 [29]. The e/a ratio of the BCC phase in each alloy was calculated: $x = 4$ (5.11), $x = 8$ (5.16), $x = 12$ (5.24), $x = 16$ (5.27), $x = 20$ (5.31) and $x = 24$ (5.27). Note that for $x = 0$, e/a ratio is equal to 5.08.

The XRD patterns after the hydrogenation of all alloys are presented in Figure 6. For $x = 0$, the XRD pattern shows a BCT phase with a few unknown peaks. For $x = 4$ to 24, the major diffraction peaks of all hydride alloys are identified as the BCT phase. Small peaks appeared with increasing the iron proportion. They are surely related to the secondary phases seen in SEM but they could not be indexed to a Laves phase. The crystallographic parameters of the hydride phase are summarized in Table 9.

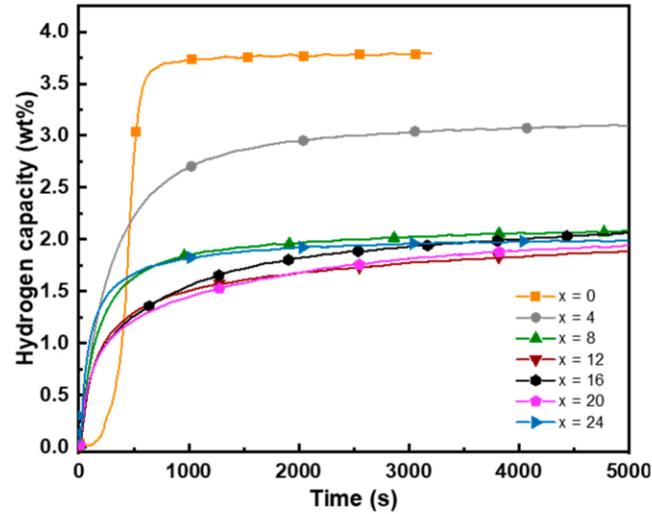


Figure 5. First hydrogenation curves of $Ti_{16}V_{60}Cr_xFe_{24-x}$ alloys at 298 K under 3 MPa.

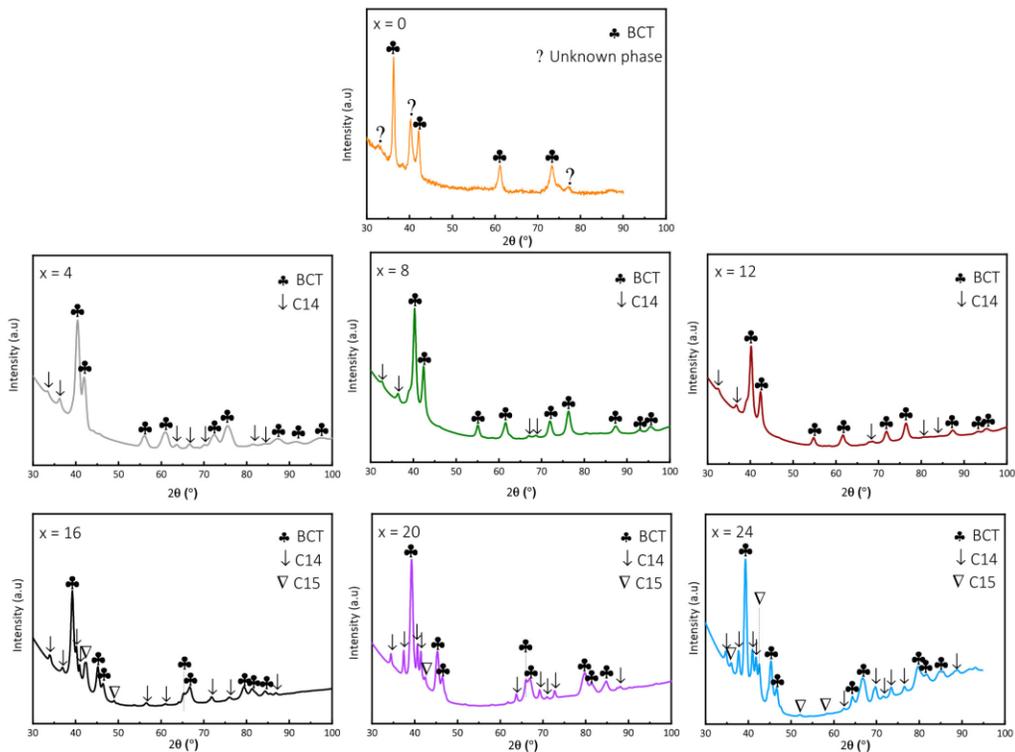


Figure 6. XRD patterns of $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ alloys for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20$ and 24 after hydrogenation.

Table 9. Crystallographic parameters of hydrogenated Ti16V60Cr_xFe24−_x alloys for x = 0 to 24. Error on the last significant digit is indicated in parentheses.

Sample	Phase	Lattice Parameter (Å)	Crystallite Size (nm)	Microstrain (%)	Cell Volume (Å ³)	Abundance (%)
x = 0	BCT	a = 3.0350 (1) c = 4.2640 (2)	40 (1)	1.09	39.28 (3)	100
x = 4	BCT	a = 3.0557 (1) c = 3.2896 (2)	40 (1)	1.09	30.64 (3)	80 (2)
	C14	a = 5.3355 (1) c = 8.8310 (1)	11 (1)	-	217.72 (2)	20 (1)
x = 8	BCT	a = 3.0068 (1) c = 3.2896 (2)	17 (1)	0.70 (1)	30.08 (3)	78 (1)
	C14	a = 5.3355 (1) c = 8.8310 (1)	13 (1)	-	222.85 (3)	22 (1)
x = 12	BCT	a = 2.9943 (1) c = 3.3338 (1)	15 (1)	0.70 (1)	29.89 (1)	76 (1)
	C14	a = 5.4525 (2) c = 8.4845 (1)	12 (1)	-	218.45 (2)	24 (1)
x = 16	BCT	a = 2.8302 (1) c = 3.9134 (2)	20 (1)	1.07 (1)	31.35 (2)	58 (3)
	C14	a = 5.2568 (2) c = 8.600 (4)	24 (1)	-	205.81 (2)	24 (2)
	C15	a = 7.060 (2)	16 (1)	0.40 (2)	352 (3)	18 (2)
x = 20	BCT	a = 2.8279 (1) c = 3.9014 (2)	28 (2)	1.30 (2)	31.20 (2)	64 (3)
	C14	a = 5.1957 (2) c = 8.497 (3)	30 (1)	-	198.65 (1)	23 (2)
	C15	a = 7.159 (2)	10 (2)	-	367 (2)	13 (3)
x = 24	BCT	a = 2.8292 (1) c = 3.8906 (2)	40 (4)	1.39 (4)	31.14 (2)	53 (4)
	C14	a = 5.1957 (2) c = 8.497 (3)	30 (1)	-	194.47 (5)	37 (4)
	C15	a = 7.042 (2)	20 (3)	-	349.2 (3)	11 (2)

For x = 4, 8 and 12, two phases were identified: BCT and C14. They correspond, respectively, to the matrix (Point 1) and the low-Zr bright phase (Point 3) seen in SEM and EDS.

For x = 16, 20 and 24, three phases were found: BCT, C14 and C15. The appearance of C15 is unclear because in the third existing phase (referred to Table 3), the ration A/B = 2 required for a Laves phase is not fulfilled. Moreover, C15 peaks have small abundances. Using the C15 phase led to a better fit for the refinement; however, we cannot bring any conclusion concerning that phase.

As the volume of the unit cell increased after hydrogenation, the hydrogen absorbed capacity can be estimated. For x = 0, as the BCC phase turned into a single BCT phase after hydrogenation, the hydrogen capacity can be calculated. However, for x = 4 to 24, it could not be estimated since the C14 and C15 were not visible in the as-cast patterns.

Considering that a hydrogen atom produces a volume expansion between 2 and 3 Å³, the estimated hydrogen capacity of the BCT phase of x = 0 was calculated. It was estimated to be between 3.68 Å and 5.53 wt.%. Compared with the hydrogen capacity of 3.8 wt.%, measured upon activation, the volume of the hydrogen atom is 2.95 Å³. This value matches

with the volume expansion of 2.9 \AA^3 of a hydrogen atom for a wide range of materials according to Peisl [40].

4. Conclusions

The investigation of the microstructure and first hydrogenation properties of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloys for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$ leads to the following conclusion:

- All alloys presented a two-phase microstructure: a matrix and a secondary phase.
- The as-cast XRD patterns showed a single BCC phase for $x = 0$ to 8 and a BCC with a C14 Laves phase for $x = 12$ to 24. The lattice parameter of the BCC phase linearly decreased with increasing Fe proportion. This is in accordance with Vegard's law.
- The first hydrogenation of all alloys at 298 K under 3 MPa revealed a decrease in the hydrogen capacity with an increasing proportion of Fe. This trend is explained by the reduction in the BCC lattice parameter and the increase in the electron-to-atom ratio due to the presence of Fe.
- The XRD patterns of hydride alloys revealed a C14 phase in addition to the BCC phase for $x = 4$ and 8, and a C15 phase in addition to BCC and C14 for $x = 16, 20, 24$. The absence of Laves in the as-cast state is still misunderstood but neutron diffraction measurements are planned to better investigate and understand the crystal structure of all studied alloys.
- According to the present work on the vanadium-rich $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x$ for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$ alloys, we found that the presence of Fe enhanced the kinetic but lowered the maximum hydrogen capacity. For x higher than 4 at.%, there is a loss of almost 50% of the hydrogen capacity. Consequently, the reversible capacity will also be low. In the future, it would be interesting to only focus on $x \leq 4$ alloys. Just using a small proportion of iron will stabilize the hydride while maintaining a high hydrogen capacity. Thermodynamics will be studied in a future investigation.

Author Contributions: All experiments were performed by F.R., except electron microscopy. J.H. and F.R. analyzed the results and wrote the paper. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: Data available by contacting authors.

Acknowledgments: We would like to thank A. Lejeune and K. Milette for the electron microscopy experiments.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Akiba, E. Hydrogen-Absorbing Alloys. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 267–272. [\[CrossRef\]](#)
2. Edalati, K.; Akiba, E.; Horita, Z. High-Pressure Torsion for New Hydrogen Storage Materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2018**, *19*, 185–193. [\[CrossRef\]](#)
3. Akiba, E.; Okada, M. M Etallic Hydrides III: Cubic Solid-Solution Alloys. *MRS Bull.* **2002**, *27*, 699–703. [\[CrossRef\]](#)
4. Møller, K.T.; Jensen, T.R.; Akiba, E.; Li, H. wen Hydrogen—A Sustainable Energy Carrier. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2017**, *27*, 34–40. [\[CrossRef\]](#)
5. Bibienne, T.; Bobet, J.L.; Huot, J. Crystal Structure and Hydrogen Storage Properties of Body Centered Cubic 52Ti-12V-36Cr Alloy Doped with $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$. *J. Alloys Compd.* **2014**, *607*, 251–257. [\[CrossRef\]](#)
6. Towata, S.I.; Noritake, T.; Itoh, A.; Aoki, M.; Miwa, K. Cycle Durability of Ti-Cr-V Alloys Partially Substituted by Nb or Fe. *J. Alloys Compd.* **2013**, *580*, S226–S228. [\[CrossRef\]](#)
7. Selvaraj, S.; Ichikawa, T.; Jain, A.; Kumar, S.; Zhang, T.; Miyaoka, H.; Kojima, Y.; Isobe, S. Study of Cyclic Performance of V-Ti-Cr Alloys Employed for Hydrogen Compressor. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 2881–2889. [\[CrossRef\]](#)
8. Lototsky, M.V.; Yartys, V.A.; Zavalii, I.Y. Vanadium-Based BCC Alloys: Phase-Structural Characteristics and Hydrogen Sorption Properties. *J. Alloys Compd.* **2005**, *404–406*, 421–426. [\[CrossRef\]](#)
9. Shashikala, K.; Kumar, A.; Betty, C.A.; Banerjee, S.; Sengupta, P.; Pillai, C.G.S. Improvement of the Hydrogen Storage Properties and Electrochemical Characteristics of $\text{Ti}_{0.85}\text{VFe}_{0.15}$ Alloy by Ce Substitution. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 9079–9083. [\[CrossRef\]](#)

10. Cao, Z.; Ouyang, L.; Wang, H.; Liu, J.; Sun, L.; Zhu, M. Composition Design of Ti-Cr-Mn-Fe Alloys for Hybrid High-Pressure Metal Hydride Tanks. *J. Alloys Compd.* **2015**, *639*, 452–457. [[CrossRef](#)]
11. Cho, S.W.; Han, C.S.; Park, C.N.; Akiba, E. Hydrogen Storage Characteristics of Ti-Cr-V Alloys. *J. Alloys Compd.* **1999**, *288*, 294–298. [[CrossRef](#)]
12. Yu, X.B.; Yang, Z.X.; Feng, S.L.; Wu, Z.; Xu, N.X. Influence of Fe Addition on Hydrogen Storage Characteristics of Ti-V-Based Alloy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 1176–1181. [[CrossRef](#)]
13. Luo, L.; Bian, X.; Wu, W.-Y.; Yuan, Z.-M.; Li, Y.-Z.; Zhai, T.-T.; Hu, F. Influence of annealing on microstructure and hydrogen storage properties of V₄₈Fe₁₂Ti₁₅Cr₂₅ alloy. *J. Iron Steel Res. Int.* **2020**, *27*, 217–227. [[CrossRef](#)]
14. Kumar, S.; Jain, A.; Ichikawa, T.; Kojima, Y.; Dey, G.K. Development of Vanadium Based Hydrogen Storage Material: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *72*, 791–800. [[CrossRef](#)]
15. Shashikala, K.; Banerjee, S.; Kumar, A.; Pai, M.R.; Pillai, C.G.S. Improvement of Hydrogen Storage Properties of TiCrV Alloy by Zr Substitution for Ti. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 6684–6689. [[CrossRef](#)]
16. Towata, S.I.; Noritake, T.; Itoh, A.; Aoki, M.; Miwa, K. Effect of Partial Niobium and Iron Substitution on Short-Term Cycle Durability of Hydrogen Storage Ti-Cr-V Alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 3024–3029. [[CrossRef](#)]
17. Bibienne, T.; Gosselin, C.; Bobet, J.L.; Huot, J. Replacement of Vanadium by Ferrovandium in a Ti-Based Body Centred Cubic (BCC) Alloy: Towards a Low-Cost Hydrogen Storage Material. *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 1151. [[CrossRef](#)]
18. Dixit, V.; Huot, J. Investigation of the Microstructure, Crystal Structure and Hydrogenation Kinetics of Ti-V-Cr Alloy with Zr Addition. *J. Alloys Compd.* **2019**, *785*, 1115–1120. [[CrossRef](#)]
19. Sleiman, S.; Huot, J. Microstructure and Hydrogen Storage Properties of Ti₁V_{0.9}Cr_{1.1} Alloy with Addition of x Wt % Zr (x = 0, 2, 4, 8, and 12). *Inorganics* **2017**, *5*, 86. [[CrossRef](#)]
20. Abdul, J.M.; Chown, L.H.; Odusote, J.K.; Nei, J.; Young, K.H.; Olayinka, W.T. Hydrogen Storage Characteristics and Corrosion Behavior of Ti₂₄V₄₀C₃₄Fe₂ Alloy. *Batteries* **2017**, *3*, 19. [[CrossRef](#)]
21. Tamura, T.; Tominaga, Y.; Matsumoto, K.; Fuda, T.; Kuriwa, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H.; Okada, M. Protium Absorption Properties of Ti-V-Cr-Mn Alloys with a b.c.c. Structure. *J. Alloys Compd.* **2002**, *330–332*, 522–525. [[CrossRef](#)]
22. Taizhong, H.; Zhu, W.; Jinzhou, C.; Xuebin, Y.; Baojia, X.; Naixin, X. Dependence of Hydrogen Storage Capacity of TiCr_{1.8-x}(VFe)_x on V-Fe Content. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *385*, 17–21. [[CrossRef](#)]
23. Yu, X.B.; Wu, Z.; Xia, B.J.; Xu, N.X. Enhancement of Hydrogen Storage Capacity of Ti-V-Cr-Mn BCC Phase Alloys. *J. Alloys Compd.* **2004**, *372*, 272–277. [[CrossRef](#)]
24. Hang, Z.; Xiao, X.; Tan, D.; He, Z.; Li, W.; Li, S.; Chen, C.; Chen, L. Microstructure and Hydrogen Storage Properties of Ti₁₀V_{84-x}Fe₆Zr_x (x = 1–8) Alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 3080–3086. [[CrossRef](#)]
25. Li, J.; Guo, Y.; Jiang, X.; Li, S.; Li, X. Hydrogen Storage Performances, Kinetics and Microstructure of Ti_{1.02}Cr_{1.0}Fe_{0.7-x}Mn_{0.3}Al_x Alloy by Al Substituting for Fe. *Renew. Energy* **2020**, *153*, 1140–1154. [[CrossRef](#)]
26. Charbonnier, V.; Enoki, H.; Asano, K.; Kim, H.; Sakaki, K. Tuning the Hydrogenation Properties of Ti_{1+y}Cr_{2-x}Mn_x Laves Phase Compounds for High Pressure Metal-Hydride Compressors. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 36369–36380. [[CrossRef](#)]
27. Yoo, J.H.; Shim, G.; Park, C.N.; Kim, W.B.; Cho, S.W. Influence of Mn or Mn plus Fe on the Hydrogen Storage Properties of the Ti-Cr-V Alloy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 9116–9121. [[CrossRef](#)]
28. Aoki, M.; Noritake, T.; Ito, A.; Ishikiriyama, M.; Towata, S.I. Improvement of Cyclic Durability of Ti-Cr-V Alloy by Fe Substitution. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 12329–12332. [[CrossRef](#)]
29. Cho, S.W.; Enoki, H.; Akiba, E. Effect of Fe Addition on Hydrogen Storage Characteristics of Ti_{0.16}Zr_{0.05}Cr_{0.22}V_{0.57} Alloy. *J. Alloys Compd.* **2000**, *307*, 304–310. [[CrossRef](#)]
30. Nygård, M.M.; Sørby, M.H.; Grimenes, A.A.; Hauback, B.C. The Influence of Fe on the Structure and Hydrogen Sorption Properties of Ti-V-Based Metal Hydrides. *Energies* **2020**, *13*, 2874. [[CrossRef](#)]
31. Cao, Z.; Zhou, P.; Xiao, X.; Zhan, L.; Li, Z.; Wang, S.; Chen, L. Investigation on Ti-Zr-Cr-Fe-V Based Alloys for Metal Hydride Hydrogen Compressor at Moderate Working Temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 21580–21589. [[CrossRef](#)]
32. Ravalison, F.; Rabkin, E.; Huot, J. Methods to Improve the First Hydrogenation of the Vanadium-Rich BCC Alloy Ti₁₆V₆₀Cr₂₄. *Hydrogen* **2022**, *3*, 303–311. [[CrossRef](#)]
33. Collins, T.J. ImageJ for Microscopy. *BioTechniques* **2007**, *43*, S25–S30. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Bruker, A.X. TOPAS V3: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. In *User's Manual Bruker AXS*; Bruker: Karlsruhe, Germany, 2005.
35. Broom, D.P. *Hydrogen Storage Materials The Characterisation of Their Storage Properties*, 1st ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011; ISBN 9780857292209.
36. Pearson, W.B. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*; Wiley Interscience: Hoboken, NJ, USA, 1972.
37. Stein, F.; Leineweber, A. Laves Phases: A Review of Their Functional and Structural Applications and an Improved Fundamental Understanding of Stability and Properties. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 5321–5427. [[CrossRef](#)]
38. Hynninen, A.P.; Filion, L.; Dijkstra, M. Stability of LS and L S2 Crystal Structures in Binary Mixtures of Hard and Charged Spheres. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 064902. [[CrossRef](#)]

39. Grytsiv, A.; Chen, X.Q.; Witusiewicz, V.T.; Rogl, P.; Podloucky, R.; Pomjakushin, V.; Maccio, D.; Saccone, A.; Giester, G.; Sommer, F. Atom Order and Thermodynamic Properties of the Ternary Laves Phase $Ti(Ti_yNi_xAl_{1-x-y})_2$. *Z. Fur Krist.* **2006**, *221*, 334–348. [[CrossRef](#)]
40. Peisl, H. Lattice Strains Due to Hydrogen in Metals. In *Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1978; Volume 28, ISBN 978-3-540-08705-2.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

CHAPITRE V : ÉTUDE DE LA THERMODYNAMIQUE DES ALLIAGES $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x$ pour $x=0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$

Le contenu du Chapitre IV a été publié dans le journal *Hydrogen* 2024, 5, 29 – 38, 26 janvier 2024.

L'article est disponible sur <https://doi.org/10.3390/hydrogen5010003>.

Les auteurs de cet article sont : Francia Ravalison et Pr Jacques Huot.

5.1 Résumé de l'article

Dans ce troisième article, les propriétés thermodynamiques des alliages $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$) ont été rapportées. La procédure expérimentale est présentée sur la Figure 14.

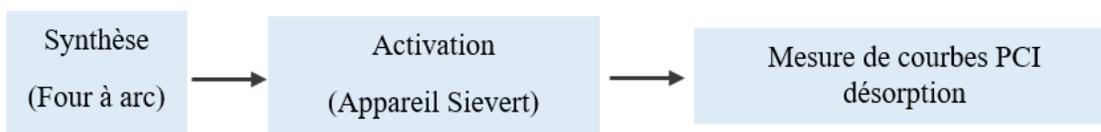


Figure 14. Procédure expérimentale de la partie III.

Les courbes PCI ont été mesurées à 298, 308 et 323 K. En augmentant la quantité de fer, on a observé une augmentation de la pression d'équilibre et de la capacité d'hydrogène désorbée. Les droites de Van't Hoff ainsi que les enthalpies et entropies correspondantes ont été déduites : l'enthalpie varie entre - 44 et - 21 kJ/mol H_2 tandis que l'entropie varie entre -150 et -57 J/K/mol H_2 . Les deux paramètres ont diminué avec l'augmentation de la quantité de fer. Par ailleurs, le tracé de ΔS en fonction de ΔH a révélé une variation linéaire qui semble indiquer une compensation enthalpie-entropie. Sur la base des calculs faits par Griessen et Dam, on a pu évaluer les deux paramètres (K, CQF) permettant de déterminer si de la compensation enthalpie-entropie est d'origine statistique ou non.

5.2 Contenu de l'article no.3

Article

Hydrogenation Thermodynamics of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x$ Alloys ($x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$)

Francia Ravalison and Jacques Huot * 

Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, QC G9A5H7, Canada; francia.ravalison.soloarivelo@uqtr.ca

* Correspondence: jacques.huot@uqtr.ca; Tel.: +1-819-376-5011 (ext. 3576); Fax: +1-819-376-5164

Abstract: The effect of the partial substitution of Cr with Fe on the thermodynamic parameters of vanadium-rich $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x$ alloys ($x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$) was investigated. For each composition, a pressure–concentration isotherm (PCI) was registered at 298, 308, and 323 K. The PCI curves revealed a reduction in plateau pressure and a decrease in desorbed hydrogen capacity with an increasing amount of Fe. For all alloys, about 50% or less of the initial hydrogen capacity was desorbed for all chosen temperatures. Entropy (ΔS) and enthalpy (ΔH) values were deduced from corresponding Van't Hoff plots of the PCI curves: the entropy values ranged from -150 to -57 J/K·mol H_2 , while the enthalpy values ranged from -44 to -21 kJ/mol H_2 . They both decreased with an increasing amount of Fe. Plotting ΔS as function of ΔH showed a linear variation that seems to indicate an enthalpy–entropy compensation. Moreover, a quality factor analysis demonstrated that the present relationship between entropy and enthalpy is not of a statistical origin at the 99% confidence level.

Keywords: hydrogen storage; vanadium-rich alloy; BCC alloys; thermodynamics; pressure composition isotherm enthalpy; entropy; EEC compensation



Citation: Ravalison, F.; Huot, J. Hydrogenation Thermodynamics of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x$ Alloys ($x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$). *Hydrogen* **2024**, *5*, 29–38. <https://doi.org/10.3390/hydrogen5010003>

Academic Editor: Jin-Yoo Suh

Received: 10 November 2023

Revised: 13 December 2023

Accepted: 25 January 2024

Published: 26 January 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

For the full implementation of hydrogen as an energy vector, safe and low-cost means of storing hydrogen should be available. Many ways to store hydrogen are available such as high-pressure, cryogenic liquid hydrogen, porous materials, liquid hydrogen carriers (e.g., ammonia), complex metal hydrides and intermetallic hydrides [1]. Metal hydrides are promising candidates for many stationary and mobile hydrogen storage applications. Because of their high volumetric densities and relatively low pressures of operation under mild temperatures, metal hydrides are ideally suited for a broad range of applications [2].

There are many families of hydride-forming intermetallic compounds. Usually, they are formed by a combination of elements that have a high affinity for hydrogen (A) and elements with a low affinity for hydrogen (B). The most usual A/B combinations are AB_5 (e.g., LaNi_5), AB_2 (ZrV_2), AB_3 (CeNi_3), A_2B_7 (Y_2Ni_7), AB (TiFe) and A_2B (Mg_2Ni) [3]. These families have been extensively studied using different combinations of A and B elements, the partial substitution of an A (or B) element by another A (or B) element, the addition of a catalyst, mechanical deformation, etc.

Another interesting family of metal hydrides is the solid solution Body-Centered Cubic (BCC) alloys. These alloys are frequently based on vanadium, and they have attracted attention due to their high maximum hydrogen capacity (~4 wt.%) [1–8]. The process of the hydrogenation of pure vanadium occurs two steps. In the first step, the monohydride VH is formed at a very low hydrogen pressure (<1 Pa), while the formation of the dihydride VH_2 occurs at much higher pressure (0.4 MPa at 313 K) [4]. The monohydride is so stable that it can only be desorbed at a very high temperature (750 K). The high stability of the monohydride means that the effective capacity of vanadium hydride is about 2 wt.%. The

thermodynamics of hydrogenation could be changed by alloying vanadium with other elements to create binary, ternary or quaternary alloys. This modification of thermodynamics is due to the change in the electronic density of state, ionicity and the lattice's expansion [4]. As Ti forms a solid solution with V for a large range of compositions, it was the first binary system to be investigated for the formation of hydrides [5]. It was found that alloying V with Ti increases the stability of the hydride (with a lower plateau pressure), while alloying Cr with V leads to a less stable dihydride [6,7]. As we will see below, by choosing the right proportion of elements, a ternary alloy could have attractive hydrogen storage characteristics.

However, to meet the commercial needs for hydrogen storage, two aspects should be taken into consideration. The first one is the first hydrogenation, the so-called activation. For vanadium-based metal hydrides, activation is usually slow, requiring a high temperature and/or pressure [9]. Previous studies have solved these drawbacks by using additives [10–13] or mechanical processing [14–19]. The second aspect is thermodynamics. To be commercially attractive, the alloy should have a plateau pressure of a few bars near room temperature. By alloying vanadium with other metals, the plateau pressure and reversibility could be improved [18].

As mentioned previously, the hydrogenation of BCC metal hydrides usually occurs in two stages. First, the phase transition of a BCC solid solution (α -phase) to an intermediate Body-Centered Tetragonal (BCT) monohydride (β -phase) that is associated with a low plateau pressure occurs. Second, the formation of a Face-Centered Cubic (FCC) phase (γ -phase) that is related to a higher plateau pressure with a ratio of hydrogen atoms over metallic atoms (H/M) of approximately two (H/M \approx 2) occurs [19]. The hydrogen absorption and desorption reactions can occur at moderate temperatures and pressures since the γ -phase is usually not very stable. Consequently, the reversible hydrogen capacity is reduced by approximately half in vanadium metal, which is not sufficient for practical applications [20]. This issue has been partially resolved by adding alloying elements [21–29]. For example, Aoki et al. have reported that in the system $\text{Ti}_{12}\text{Cr}_{23}\text{V}_{65}$, when V is substituted with Fe, the cyclability is improved: $\text{Ti}_{12}\text{Cr}_{23}\text{V}_{64}\text{Fe}_1$ released 97% of its initial capacity, while the Fe-free alloy only desorbed 88% [30]. Towata et al. studied the effect of partial niobium and iron substitution on the short-term cycle durability of hydrogen storage Ti-V-Cr alloys [31]. Partial iron substitution enhanced the cyclability of the $\text{Ti}_{16}\text{V}_{50}\text{Cr}_{34}$ alloy but reduced its hydrogen storage capacity. Partial niobium substitution was not only favorable for the $\text{Ti}_{25}\text{Cr}_{50}\text{V}_{25}$ alloy's cyclability; it also did not affect the hydrogen capacity [31]. Moreover, the study of Zr substitution for Ti on the hydrogen absorption-desorption characteristics of $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{CrV}$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ and 0.1) revealed that the presence of a small amount of Zr has advantageous effects on the hydrogen absorption properties of Ti-Cr-V as it suppresses TiH_2 phase separation and decreases hysteresis [32].

The hydrogenation/dehydrogenation enthalpy and entropy are obtained from Van't Hoff plots that are generated from a series of PCI (pressure-composition isotherm) measurements at different temperatures [33]. The enthalpy (ΔH) and the entropy (ΔS) of the metal hydride formation are calculated from the equation $\ln(p_{\text{eq}}/p_0) = (\Delta H/RT) - (\Delta S/R)$, where R is the gas constant. In general, the entropy change ΔS is mainly due to the hydrogen gas. It is approximately -130 J/mol-K and is considered invariant and independent of the nature of the metal hydride. The enthalpy should be of the order of -30 kJ/mol H_2 to desorb hydrogen under normal temperature and pressure conditions [34]. However, it was found that enthalpies and entropies derived from Van 't Hoff or Arrhenius plots exhibit strong linear correlations in many thermodynamic or kinetic experiments for a series of similar reactions [35–38]. This so-called enthalpy-entropy compensation (EEC) has been the subject of investigations [39–42]. Griessen and Dam have reported an accurate verification scheme that allows one to determine the nature of EEC using the so-called K-CQF method [43]. This method permits one to distinguish if the EEC measured is a true effect or just an artefact due to the limited number and range of data points.

In this paper, the effect of Fe substitution on the thermodynamic properties of $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ alloys for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$ is reported. Firstly, PCI curves of all alloys will be compared. Then, enthalpies and entropies will be deducted from Van't Hoff plots. Finally, since we have a series of measurements with a systematic change in composition, we will address the correlation between enthalpy and entropy for this composition system.

2. Materials and Methods

All alloys were synthesized by arc melting under argon to avoid any oxidation. The elements were purchased from Alfa-Aesar (Tewksbury, MA, USA) with the following purities: Ti (99.95%), V (99%), Cr (99%), Zr (99.95) and Fe (99.9%). They alloys were re-melted several times to ensure homogeneity. Then, they were hand-crushed in an argon-filled glove box. Hydrogenation measurements were carried out with a homemade Sievert-type apparatus. Each sample was first fully hydrogenated at room temperature under 3 MPa of hydrogen. Then, it was kept under pressure while the temperature was raised to the desired PCI temperature. Only desorption PCIs were recorded. The PCI measurements were performed at 298, 308 and 323 K.

3. Results and Discussion

3.1. Microstructure, Crystal Structure and First Hydrogenation

The microstructure, crystal structure and first hydrogenation were reported in our previous paper [44]. It was found that the microstructure consisted of two main phases: a matrix with a chemical composition close to the nominal one and a Zr-rich region. The crystal structure of the main phases of all as-cast alloys was BCC. For $x \geq 12$, the BCC phase abundance decreased, and a C14 Laves phase appeared. The lattice parameter of the BCC phase decreased linearly with an increasing Fe proportion. After hydrogenation, the BCC phase was converted into a BCT phase for all hydrides, and a C14 phase appeared for $x = 4$ and 8. For $x \geq 16$, a C15 phase was present. Table 1 shows the hydrogen capacity and the crystal structure in the as-cast and hydrogenated states of all investigated alloys.

Table 1. Maximum hydrogen capacity upon activation and crystal structure of hydrides [44].

x	Maximum Hydrogen Capacity (wt.%)	Crystal Structure	
		As-Cast	After Hydrogenation
0	3.78	BCC (100%)	BCT (100%)
4	3.09	BCC (100%)	BCT (80%) + C14 (20%)
8	2.08	BCC (100%)	BCT (78%) + C14 (22%)
12	1.89	BCC (79%) + C14 (21%)	BCT (76%) + C14 (24%)
16	2.06	BCC (77%) + C14 (23%)	BCT (58%) + C14 (24%) + C15 (18%)
20	1.94	BCC (74%) + C14 (26%)	BCT (64%) + C14 (23%) + C15 (13%)
24	1.99	BCC (72%) + C14 (28%)	BCT (53%) + C14 (37%) + C15 (11%)

3.2. Pressure Composition Isotherms (PCIs)

Figure 1 shows the desorption PCI curves of all alloys at temperatures of 298, 308 and 323 K. All isotherms show incomplete desorption and a sloping plateau pressure. This is a common behaviour of BCC alloys that indicates that these alloys desorb hydrogen in two steps: at high pressures, a dihydride-to-monohydride transformation occurs, and at low pressures, a monohydride dehydrogenation occurs [18,45]. In our case, as the lowest measurable pressure was 10 kPa, we could only register the dihydride-to-monohydride transformation.

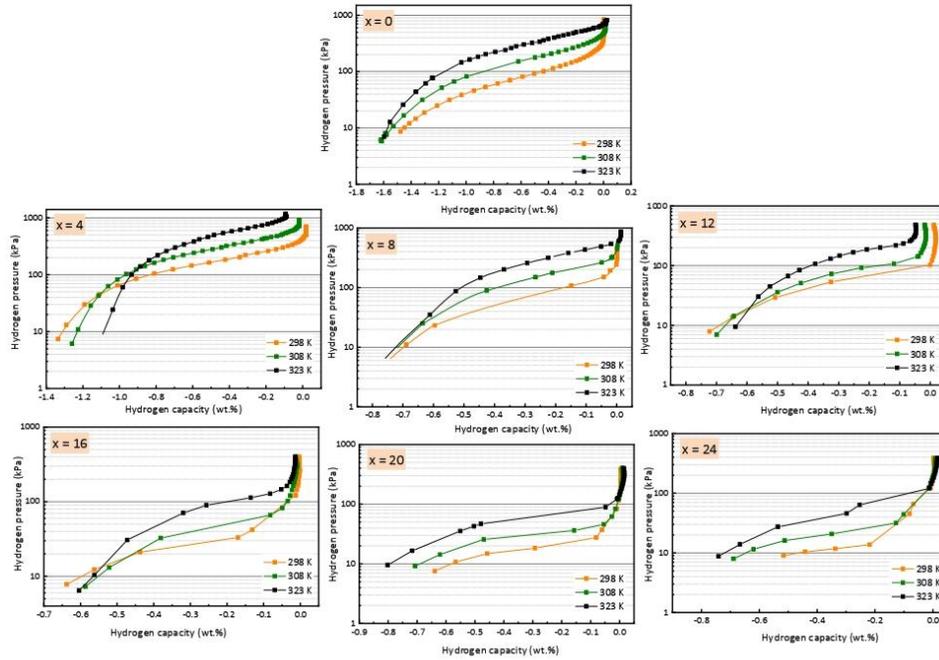


Figure 1. PCI desorption curves of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x$ alloy for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$, at 298, 308 and 323 K.

As only the desorption isotherm was registered and the capacity is lowered at higher temperatures due to a low critical point, the isotherms were centered on their inflection points (i.e., middle of the plateau). It is also at this point that the equilibrium pressure was taken for the Van't Hoff plots.

3.3. Enthalpy and Entropy

The Van't Hoff plots constructed from the PCI curves of each alloy are presented in Figure 2.

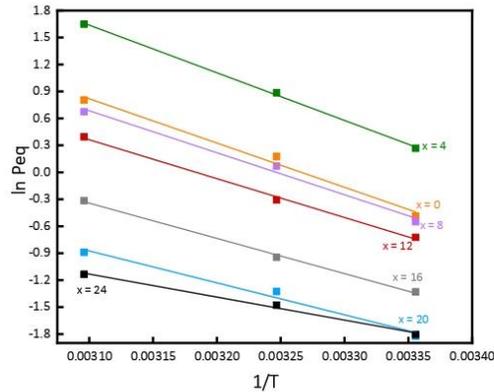


Figure 2. Van't Hoff curves of $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x$ alloy for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$, at 298, 308 and 323 K.

For each composition, the entropy (ΔS) and enthalpy (ΔH), were calculated from the intercept and slope. The results are given in Table 2. As a comparison, the enthalpy and the entropy of the formation of pure vanadium hydride are -40 kJ/mol H_2 and -140 J/K·mol H_2 , respectively [7]. Here, we can notice that from $x = 0$ to 8, the enthalpies and entropies are in the same ranges as those of the pure vanadium hydride.

Table 2. Entropy and enthalpy values of the formation of all hydrides.

x	ΔS (J/K·mol H_2)	ΔH (kJ/mol H_2)
0	-134 ± 14	-41 ± 5
4	-150 ± 12	-44 ± 4
8	-126 ± 12	-39 ± 4
12	-114 ± 6	-36 ± 2
16	-98 ± 5	-33 ± 2
20	-84 ± 12	-30 ± 4
24	-57 ± 5	-21 ± 2

Figure 3 displays variations in ΔS and ΔH as functions of the Fe content. We found a linear decrease in both enthalpy and entropy with an increasing iron content. Lynch et al. have reported the same trend [46]. They found that for the system $(V_{0.9}Ti_{0.1})_{1-x}Fe_x$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.075$), the enthalpy went from (-51.79 ± 0.36) to (-40.00 ± 2.70) kJ/mol H_2 , and the entropy changed from (-149.4 ± 1.0) to (-136.0 ± 8.1) J/K·mol H_2 . They attributed the reduction in enthalpy to a decrease in the binding energy of hydrogen to the metal. Moreover, the lattice parameter was also diminishing, causing a shrinkage of the size of the tetrahedral site occupied by hydrogen. Both effects were suspected to destabilize the dihydride and then qualitatively reduce the desorption enthalpy. They explained the drop in entropy by an increase in the vibrational entropy of the hydrogen in the hydride lattice. As mentioned earlier, the enthalpy can largely vary but, usually, the entropy value is around -130 J/K·mol H_2 . Here, there is a clear dependence of entropy on the composition.

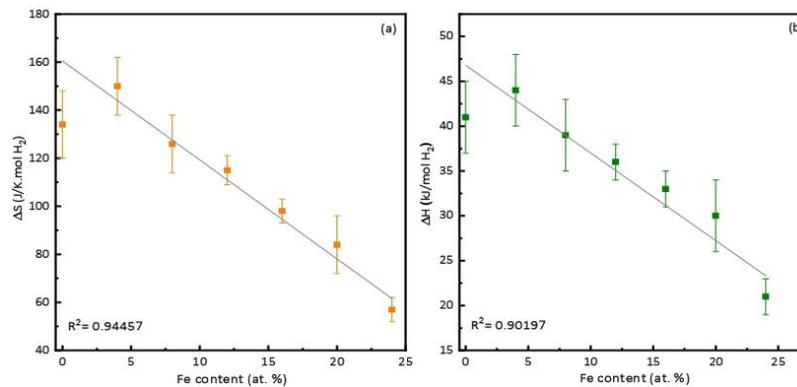


Figure 3. Variations in (a) ΔS and (b) ΔH with Fe content.

3.4. Enthalpy–Entropy Compensation

Figure 4 presents the variation in entropy (ΔS) as a function of enthalpy (ΔH) for the $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ alloy for $x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$. It shows a linear variation that seems to be a case of enthalpy–entropy compensation (EEC).

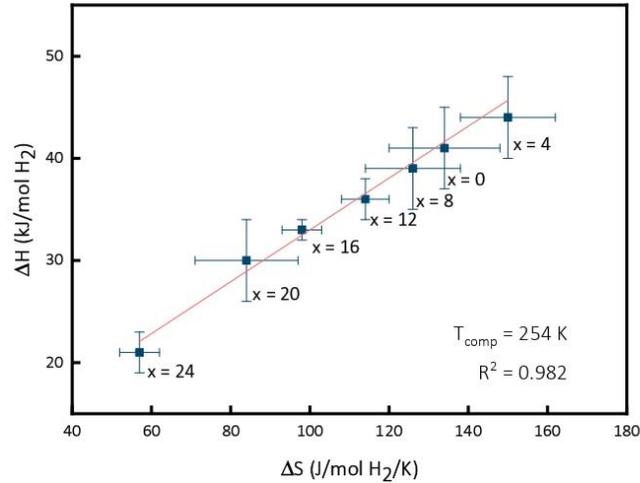


Figure 4. Variation in enthalpy (ΔH) as a function of entropy (ΔS) for $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24-x}\text{Fe}_x$ alloy for $x = 4, 8, 12, 16, 20, 24$.

As mentioned above, Griessen and Dam introduced a method called combined K-CQF to verify the nature of EEC. The parameter CQF is a dimensionless factor that is a compensation quality factor, while K is a parameter that indicates the position of the coalescence [43]. The steps for determining K and CQF are as follows:

Step 1

The first step consists of calculating the harmonic mean temperature T_{hm} using the following equation:

$$T_{hm} = \left(\frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{1}{T_j} \right)^{-1} \quad (1)$$

T_j with $j = 1, \dots, M$ is the temperature of the j -th measurement at which the equilibrium pressures of the N samples are determined [43]. In our case, $T_{low} = 298$ K and $T_{high} = 323$ K. Since we used three temperatures for measuring PCTs, $M = 3$, and we obtain $T_{hm} = 309$ K.

Step 2

The second step is to determine the temperature of compensation T_{comp} and the correlation coefficient R^2 . T_{comp} is the slope of the linear fit derived from the ΔH_i versus ΔS_i plot. The variation in the T_{comp} predictable from the change in the thermodynamic parameters is given by the R^2 value. An R^2 value of 1 means that T_{comp} is totally determined by the thermodynamic parameters. From Figure 4, we have $T_{comp} = 254$ K and $R^2 = 0.982$.

Step 3

The third step is finding T_{min} and calculating the coefficient K. There are two ways to determine T_{min} . Firstly, the following equation can be used:

$$T_{min} = \frac{T_{comp}}{R_{square}} \quad (2)$$

From Equation (2), the value of T_{min} is 258 K. Secondly, a graphical method may be used by extrapolating the Van't Hoff plots. Then, the temperature where the spread of the Van't Hoff curves is at a minimum is the T_{min} . Figure 5 presents this extrapolation for the Van't Hoff plots of Figure 2. The value of T_{min} in this case is 242 K.

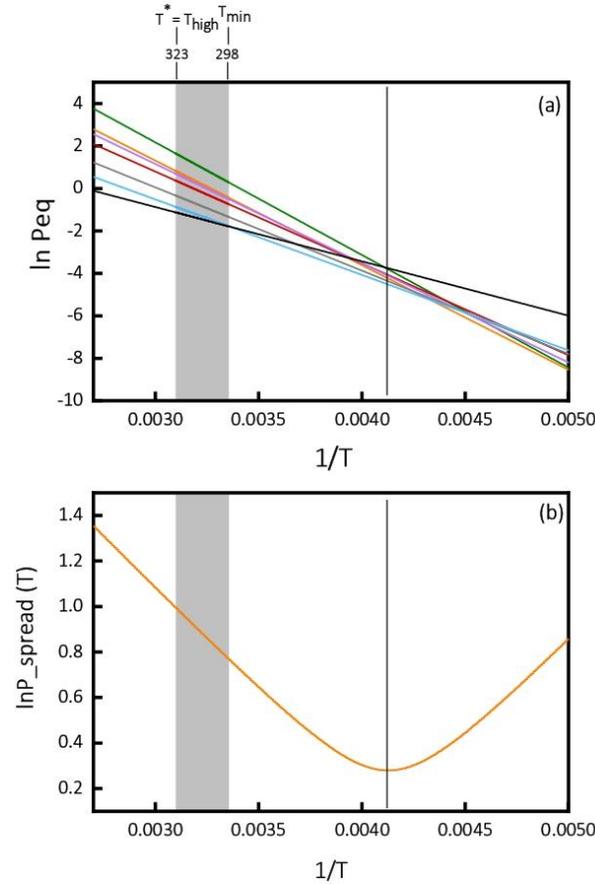


Figure 5. (a) Extrapolation of Van't Hoff plots. (b) Inverse temperature variation in the $\ln P_{spread}$ of the Van't Hoff plots in (a).

The coefficient K can be calculated using the following equation:

$$K = \frac{\frac{1}{T_{high}} - \frac{1}{T_{min}}}{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_{low}} - \frac{1}{T_{high}} \right)} \quad (3)$$

Step 4

The fourth step consists of calculating the CQF parameter. It is given by the following equation:

$$CQF = 1 - \sqrt{\frac{1 - R_{square}}{\left(\frac{1}{R_{square}}\right) \left(\frac{T_{comp}}{T^*}\right)^2 - 2 \left(\frac{T_{comp}}{T^*}\right) + 1}} \quad (4)$$

T^* is the temperature at which the measured $\ln P_{spread}$ is the largest. $T^* = T_{low}$ if $1/T_{min}$ is closer to $1/T_{high}$ or $T^* = T_{high}$ if $1/T_{min}$ is closer to $1/T_{low}$. In our case, as $1/T_{min}$ is closer to $1/T_{low}$, consequently, $T^* = T_{high} = 323$ K.

All useful parameters to determine K and CQF are summarized in Table 3. As specified, T_{min} can be either calculated from Equation (2) or deduced from the $\ln P_{spread}$ versus $1/T$ plot. As K is dependent on T_{min} , we obtained two different values of K. After completing all calculations, we obtained values of $K = -6.909$ (for $T_{min} = 242$ K), $K = -4.902$ (for $T_{min} = 258$ K) and $CQF = 0.44219$.

Table 3. Useful parameters for determining K and CQF according to [43].

T_{hm} (K)	T_{comp} (K)	R^2	T_{min} (K) (from Equation (2))	T_{min} (K) (from Figure 5)	T^* (K)
309	254	0.982	258	242	323

To draw a conclusion, Griessen and Dam proposed a graphical method (Figure 6), a 95% or 99% confidence level (CL) contour that depends only on the number of samples. If the (K, CQF) point lays outside the CL% contour, then the EEC is not of a statistical origin at this confidence level [43].

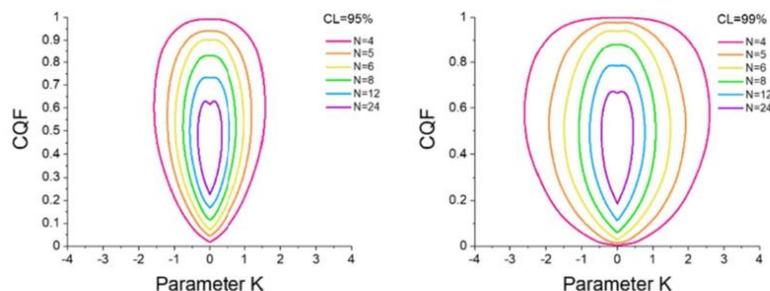


Figure 6. Confidence contours of 95% (left panel) and 99% (right panel) for $N = 4$ up to $N = 15$. From Ref. [43] with permission.

If we refer to Figure 6, for both values of K, the values of the pair (K, CQF) lie outside the 99% confidence contour. Thus, even though CQF is lower than 0.9, the EEC is not due to a statistical effect.

4. Conclusions

A study of the dehydrogenation thermodynamic properties of $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ ($x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$) alloys allowed us to draw the following conclusions: first of all, the plateau pressure and the desorbed hydrogen capacity decreased with an increasing Fe proportion. Enthalpy and entropy both diminished when increasing the amount of Fe. Moreover, ΔS , as function of the ΔH plot, showed a linear variation that indicates the possible existence of EEC with $T_{comp} = 254$ K. Finally, the values of (K, CQF) derived from ΔS and ΔH are outside the 99% confidence contour. This means that the origin of the EEC is not a statistical effect at the 99% confidence level.

Author Contributions: All experiments were performed by F.R. under the supervision of J.H. J.H. and F.R. analyzed the results and wrote the paper. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: All data and materials are available on request from the corresponding author. The data are not publicly available due to ongoing researches using a part of the data.

Acknowledgments: The authors would like to thank Ronald Griessen of VU University, Amsterdam, for useful discussion.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Tamura, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H.; Okada, M. Hydrogen Isotope Effects on Absorption Properties of Ti-Cr-V Alloys. *Mater. Trans.* **2003**, *44*, 641–644. [\[CrossRef\]](#)
2. Tamura, T.; Tominaga, Y.; Matsumoto, K.; Fuda, T.; Kuriwa, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H.; Okada, M. Protium Absorption Properties of Ti-V-Cr-Mn Alloys with a b.c.c. Structure. *J. Alloys Compd.* **2002**, *330–332*, 522–525. [\[CrossRef\]](#)
3. Fuda, T.; Matsumoto, K.; Tominaga, Y.; Tamura, T.; Kuriwa, T.; Kamegawa, A.; Okada, M. Effects of Additions of BCC Former Elements on Protium Absorbing Properties of Cr-Ti-V Alloys. *Mater. Trans. JIM* **2000**, *41*, 577–580. [\[CrossRef\]](#)
4. Tsukahara, M.; Takahashi, K.; Mishima, T.; Isomura, A.; Sakai, T. Heat-Treatment Effects of V-Based Solid Solution Alloy with TiNi-Based Network Structure on Hydrogen Storage and Electrode Properties. *J. Alloys Compd.* **1996**, *243*, 133–138. [\[CrossRef\]](#)
5. Itoh, H.; Arashima, H.; Kubo, K.; Kabutomori, T.; Ohnishi, K. Improvement of Cyclic Durability of BCC s Tructured Ti-Cr-V Alloys. *J. Alloys Compd.* **2005**, *404–406*, 417–420. [\[CrossRef\]](#)
6. Lototsky, M.V.; Yartys, V.A.; Zavalij, I.Y. Vanadium-Based BCC Alloys: Phase-Structural Characteristics and Hydrogen Sorption Properties. *J. Alloys Compd.* **2005**, *404–406*, 421–426. [\[CrossRef\]](#)
7. Reilly, J.J.; Wiswall, R.H. The Higher Hydrides of Vanadium and Niobium. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1678–1682. [\[CrossRef\]](#)
8. Seo, C.Y.; Kim, J.H.; Lee, P.S.; Lee, J.Y. Hydrogen Storage Properties of Vanadium-Based b.c.c. Solid Solution Metal Hydrides. *J. Alloys Compd.* **2003**, *348*, 252–257. [\[CrossRef\]](#)
9. Kamble, A. Effect of Additives, Heat Treatment and Mechanical Deformations on Hydrogen Storage Properties of BCC Alloys. Ph.D. Thesis, Université du Québec à Trois, Rivières, QC, Canada, 2018.
10. Sleiman, S.; Huot, J. Microstructure and First Hydrogenation Properties of TiHfZrNb1-XV1 + x Alloy for x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 and 1. *Molecules* **2022**, *27*, 1054. [\[CrossRef\]](#)
11. Kamble, A.; Huot, J.; Sharma, P. Effect of Addition of Zr, Ni, and Zr-Ni Alloy on the Hydrogen Absorption of Body Centred Cubic 52Ti-12V-36Cr Alloy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 7424–7429. [\[CrossRef\]](#)
12. Ravalison, F.; Rabkin, E.; Huot, J. Methods to Improve the First Hydrogenation of the Vanadium-Rich BCC Alloy Ti 16 V 60 Cr 24. *Hydrogen* **2022**, *3*, 303–311. [\[CrossRef\]](#)
13. Dixit, V.; Huot, J. Investigation of the Microstructure, Crystal Structure and Hydrogenation Kinetics of Ti-V-Cr Alloy with Zr Addition. *J. Alloys Compd.* **2019**, *785*, 1115–1120. [\[CrossRef\]](#)
14. Khajavi, S.; Rajabi, M.; Huot, J. Effect of Cold Rolling and Ball Milling on First Hydrogenation of Ti0.5Zr0.5 (Mn1-XFex) Cr1, X = 0, 0.2, 0.4. *J. Alloys Compd.* **2019**, *775*, 912–920. [\[CrossRef\]](#)
15. Sleiman, S.; Aliouat, A.; Huot, J. Materials Enhancement of First Hydrogenation of Ti 1 V 0.9 Cr 1.1 BCC Alloy by Cold Rolling and Ball Milling. *Materials* **2020**, *13*, 3106. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
16. Liu, S.; Cui, C.; Wang, X.; Li, N.; Shi, J.; Cui, S.; Chen, P. Effect of Cooling Rate on Microstructure and Grain Refining Behavior of in Situ CeB6/Al Composite Inoculant in Aluminum. *Metals* **2017**, *7*, 204. [\[CrossRef\]](#)
17. Lang, J.; Huot, J. A New Approach to the Processing of Metal Hydrides. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, L18–L22. [\[CrossRef\]](#)
18. Kumar, S.; Jain, A.; Ichikawa, T.; Kojima, Y.; Dey, G.K. Development of Vanadium Based Hydrogen Storage Material: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *72*, 791–800. [\[CrossRef\]](#)
19. Strozi, R.B.; Silva, B.H.; Leiva, D.R.; Zlotea, C.; Botta, W.J.; Zepon, G. Tuning the Hydrogen Storage Properties of Ti-V-Nb-Cr Alloys by Controlling the Cr/(TiV Nb) Ratio. *J. Alloys Compd.* **2023**, *932*, 167609. [\[CrossRef\]](#)
20. Yukawa, H.; Teshima, A.; Yamashita, D.; Ito, S.; Morinaga, M.; Yamaguchi, S. Alloying Effects on the Hydriding Properties of Vanadium at Low Hydrogen Pressures. *J. Alloys Compd.* **2002**, *337*, 264–268. [\[CrossRef\]](#)
21. Verbetsky, V.N.; Zotov, T.A.; Tatarintsev, A.V.; Movlaev, E.A. Hydrogen Sorption Properties of V1-x Crx (x = 0.1–0.5) Alloys. *Inorg. Mater.* **2013**, *49*, 149–152. [\[CrossRef\]](#)
22. Kazumi, T.; Tamura, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H.; Okada, M. Effect of Absorption-Desorption Cycles on Structure and Stability of Protides in Ti-Cr-V Alloys. *Mater. Trans.* **2002**, *43*, 2748–2752. [\[CrossRef\]](#)
23. Asano, K.; Hayashi, S.; Nakamura, Y. Enhancement of Hydrogen Diffusion in the Body-Centered Tetragonal Monohydride Phase of the V-H System by Substitutional Al Studied by Proton Nuclear Magnetic Resonance. *Acta Mater.* **2015**, *83*, 479–487. [\[CrossRef\]](#)
24. Kagawa, A.; Ono, E.; Kusakabe, T.; Sakamoto, Y. Absorption of Hydrogen by Vanadium-Rich VTi-Based Alloys. *J. Less-Common Met.* **1991**, *172–174*, 64–70. [\[CrossRef\]](#)
25. Lynch, J.F.; Reilly, J.J.; Millot, F. The Absorption of Hydrogen by Binary Vanadium-Chromium Alloys. *J. Phys. Chem. Solids* **1978**, *39*, 883–890. [\[CrossRef\]](#)
26. Wang, J.Y.; Jeng, R.R.; Nieh, J.K.; Lee, S.; Lee, S.L.; Bor, H.Y. Comparing the Hydrogen Storage Alloys-TiCrV and Vanadium-Rich TiCrMnV. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3959–3964. [\[CrossRef\]](#)
27. Tsukahara, M. Hydrogenation Properties of Vanadium-Based Alloys with Large Hydrogen Storage Capacity. *Mater. Trans.* **2011**, *52*, 68–72. [\[CrossRef\]](#)
28. Yan, Y.; Li, Z.; Wu, Y.; Zhou, S. Hydrogen Absorption-Desorption Characteristic of (Ti0.85Zr0.15)1.1Cr1-XMoxMn Based Alloys with C14 Laves Phase. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2022**, *32*, 143–149. [\[CrossRef\]](#)
29. Kumar, A.; Muthukumar, P.; Kumar, E.A. Absorption Based Solid State Hydrogen Storage System: A Review. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **2022**, *52*, 102204. [\[CrossRef\]](#)
30. Aoki, M.; Noritake, T.; Ito, A.; Ishikiriyama, M.; Towata, S.I. Improvement of Cyclic Durability of Ti-Cr-V Alloy by Fe Substitution. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 12329–12332. [\[CrossRef\]](#)

31. Towata, S.I.; Noritake, T.; Itoh, A.; Aoki, M.; Miwa, K. Effect of Partial Niobium and Iron Substitution on Short-Term Cycle Durability of Hydrogen Storage Ti-Cr-V Alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 3024–3029. [[CrossRef](#)]
32. Shashikala, K.; Banerjee, S.; Kumar, A.; Pai, M.R.; Pillai, C.G.S. Improvement of Hydrogen Storage Properties of TiCrV Alloy by Zr Substitution for Ti. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 6684–6689. [[CrossRef](#)]
33. C. Julien, J.P.; Pereira-Ramos, A.M. (Eds.) *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage NATO Science Series*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2003; ISBN 9781402005954.
34. Kohlmann, H. Metal Hydrides. *Encycl. Phys. Sci. Technol.* **2003**, 441–458. [[CrossRef](#)]
35. Schwarz, J.A.; Felton, L.E. Compensating Effects in Electromigration Kinetics. *Solid State Electron.* **1985**, *28*, 669–675. [[CrossRef](#)]
36. Widenhorn, R.; Mündermann, L.; Rest, A.; Bodegom, E. Meyer-Neldel Rule for Dark Current in Charge-Coupled Devices. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 8179–8182. [[CrossRef](#)]
37. Ullah, M.; Singh, T.B.; Sitter, H.; Sariciftci, N.S. Meyer-Neldel Rule in Fullerene Field-Effect Transistors. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2009**, *97*, 521–526. [[CrossRef](#)]
38. Andreasen, A.; Vegge, T.; Pedersen, A.S. Compensation Effect in the Hydrogenation/Dehydrogenation Kinetics of Metal Hydrides. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3340–3344. [[CrossRef](#)]
39. Griessen, R.; Boelsma, C.; Schreuders, H.; Broedersz, C.P.; Gremaud, R.; Dam, B. Single Quality Factor for Enthalpy-Entropy Compensation, Isoequilibrium and Isokinetic Relationships. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 1632–1643. [[CrossRef](#)]
40. Cornish-Bowden, A. Enthalpy-Entropy Compensation: A Phantom Phenomenon. *J. Biosci.* **2002**, *27*, 121–126. [[CrossRef](#)]
41. Patelli, N.; Calizzi, M.; Pasquini, L. Inorganics Interface Enthalpy-Entropy Competition in Nanoscale Metal Hydrides. *Inorganics* **2018**, *6*, 13. [[CrossRef](#)]
42. Perez-Benito, J.F.; Mulero-Raichs, M. Enthalpy-Entropy Compensation Effect in Chemical Kinetics and Experimental Errors: A Numerical Simulation Approach. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 7598–7609. [[CrossRef](#)]
43. Griessen, R.; Dam, B. Simple Accurate Verification of Enthalpy-Entropy Compensation and Isoequilibrium Relationship. *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 1774–1784. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Francia, R.; Huot, J. Microstructure and First Hydrogenation Properties of Ti₁₆V₆₀Cr₂₄–xFe_x + 4 Wt.% Zr Alloy for x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24. *Energies* **2023**, *16*, 5360. [[CrossRef](#)]
45. Akiba, E.; Okada, M. Metallic Hydrides III: Cubic Solid-Solution Alloys. *MRS Bull.* **2002**, *27*, 699–703. [[CrossRef](#)]
46. Lynch, J.F.; Maeland, A.J.; Libowitz, G.G. Lattice Parameter Variation and Thermodynamics of Dihydride Formation in the Vanadium-Rich V–Ti–Fe/H₂ System*. *Z. Für Phys. Chem.* **1985**, *145*, 51–59. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

CHAPITRE VI : CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La présente thèse portait sur l'étude de la première hydrogénation de l'alliage $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$ et de ses propriétés thermodynamiques. Les objectifs principaux ont été d'une part, d'améliorer la cinétique de la première hydrogénation et d'autre part, d'investiguer les effets de la substitution du chrome par le fer, sur l'activation et sur les propriétés thermodynamiques.

6.1 Conclusions

Trois différentes méthodes ont été testées pour améliorer la première hydrogénation du $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$: le laminage à froid, le broyage mécanique et l'ajout de 4 % poids de zirconium. Trois aspects ont été étudiés dont la microstructure, la structure cristalline et la première hydrogénation. L'étude par microscopie de l'alliage $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$ synthétisé par four à arc a montré une seule phase homogène dont la composition chimique correspond à la composition nominale. Le laminage à froid a conduit à la formation d'une plaque tandis que le broyage a donné de la poudre plus fine. Quant à l'ajout de zirconium, la microscopie a révélé d'une part, la présence d'une matrice dont la composition chimique est proche de celle de la nominale; et d'autre part, la présence d'une phase secondaire riche en zirconium avec une teneur élevée de titane. Comme le titane est totalement miscible dans le zirconium alors que la solubilité du chrome et du vanadium dans le zirconium est faible, cela peut expliquer sa concentration élevée comparée à celles du vanadium et du chrome dans la phase secondaire. L'étude par diffraction de rayons X a montré que tous les échantillons cristallisaient en une phase cubique centrée. Le paramètre de maille varie très légèrement entre les trois méthodes et on a remarqué une réduction de la taille des cristallites après les traitements mécaniques. Après l'hydrogénation, on a obtenu une structure cristalline quadratique centrée pour tous les alliages. La première hydrogénation a été mesurée à 298 K et sous 3 MPa. L'alliage $Ti_{16}V_{60}Cr_{24}$ tel que coulé a montré une absorption très lente, atteignant sa pleine capacité de 3.8% après 26 h. Les traitements mécaniques ont permis d'obtenir de meilleures propriétés d'activation : l'alliage laminé à froid a montré une cinétique rapide, mais une capacité légèrement réduite par rapport à l'alliage non traité. Le broyage pendant 5 minutes a augmenté la cinétique et la perte de capacité a été minime. Par ailleurs, l'ajout de 4% de zirconium a amélioré considérablement le temps d'activation et la capacité maximale de 3.8% a été atteinte en seulement 20 minutes. Cela

s'explique par la présence de la phase secondaire riche en zirconium qui agit comme une passerelle pour l'hydrogène.

On a aussi investigué les effets de l'air sur la première hydrogénation de l'alliage $Ti_{16}V_{60}Cr_{24} + 4\% Zr$. On a comparé les effets sur différents temps d'exposition à l'air: un jour, une semaine et un mois. On a constaté que plus longtemps on a laissé l'échantillon à l'air, plus long a été le temps d'incubation. Le laminage a permis de réactiver l'échantillon et de réduire le temps d'incubation. Cependant, on a constaté une baisse de la capacité d'hydrogène maximale à cause du laminage. Les effets de la substitution du chrome par le fer sur la microstructure et la première hydrogénation ont été étudiés. L'investigation a été faite sur les alliages $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ ($x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$). Les micrographies ont révélé deux zones différentes : une matrice dont la composition chimique est proche de la nominale et une phase intergranulaire dont la composition chimique correspond à un système AB_2 . Les diffractogrammes ont montré une seule phase cubique centrée avant l'hydrogénation pour $x = 0, 4$ et 8 et $x = 12, 16, 20$ et 24 , des pics correspondant à une phase de Laves de type C14 ont apparu. En augmentant la quantité de fer, le paramètre de maille a diminué en accord à la loi de Vegard. On a aussi remarqué une réduction de la proportion de la phase cubique centrée. En effet, en augmentant la proportion de Fe, les résultats en microscopie de ces alliages ont montré un réseau étroit de phases secondaires au sein de la matrice qui pourraient avoir bloqué l'absorption d'hydrogène par la matrice. Par conséquent, la capacité d'hydrogène maximale absorbé est passée de 3.1% pour $x = 4$ à 2 % pour $x = 24$. Par ailleurs, puisque l'énergie d'activation pour la diffusion diminue lorsque le ratio électron/atome augmente, l'augmentation de ce paramètre dans notre cas résulte en la réduction de la diffusion d'hydrogène dans le métal.

La variation des propriétés thermodynamiques des alliages $Ti_{16}V_{60}Cr_{24-x}Fe_x$ ($x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$) a été étudiée. Les courbes PCI ont été mesurées à 298, 308 et 323 K. Elles ont révélé une augmentation du plateau de pression en fonction de la température. De plus, les valeurs de l'enthalpie et l'entropie ont diminué en augmentant la quantité de fer. On a aussi vu que les plateaux sont en pente, ce qui a compliqué la collecte de points pour tracer les diagrammes de Van't Hoff correspondants aux plateaux. Le tracé de la courbe de ΔH en fonction de ΔS a montré une variation linéaire qui semblait indiquer une compensation enthalpie-entropie. On a trouvé une

température de compensation égale à 253.85 K. Nous avons utilisé une méthode appelée K-CQF combiné qui permet à la fois de quantifier le degré de coalescence des droites expérimentales de Van't Hoff et de vérifier si la compensation enthalpie-entropie est ou non d'origine statistique à un niveau de confiance donné [88]. Le paramètre K indique la position (en température inverse) de la région de coalescence des droites de Van't Hoff et CQF est une mesure quantitative de la plus petite dispersion des droites de Van't Hoff. Les coefficients (K, CQF) ont montré que la compensation enthalpie-entropie n'est pas d'origine statistique à 99% de confiance. En effet, la position du couple (K, CQF) par rapport aux contours de confiance universels déterminés à partir d'un grand nombre de simulations de diagrammes de Van 't Hoff aléatoires indique clairement si la compensation $\Delta H-\Delta S$ n'est pas un artefact statistique [88][89].

6.2 Perspectives

Dans les alliages dont les micrographes ont montré deux différentes régions, on s'attendait à obtenir des diffractogrammes qui présentent au moins deux phases qui peuvent être corrélées aux deux régions. Cependant, pour $x = 4$ et 8 , on a observé seulement la phase cubique centrée. Cela peut être dû à la faible abondance de la phase secondaire qui la rend difficile à détecter par diffraction des rayons X. Des recherches plus approfondies, telles que des mesures de diffraction neutronique, doivent être effectuées pour mieux comprendre la structure cristalline de la phase secondaire. En effet, l'avantage des méthodes de diffraction neutronique par rapport à la technique des rayons X est sa plus grande profondeur de pénétration [90]. De plus, la diffraction neutronique permet de localiser des atomes légers en présence d'atomes lourds et de différencier des atomes avec une diffusion de rayons X similaire [91].

Par ailleurs, on a vu que la présence de Fe a amélioré la cinétique, mais a réduit la capacité maximale en hydrogène. Pour x supérieur à 4% at., on a constaté une perte de près de 50 % de la capacité d'hydrogène. Par conséquent, la capacité réversible est également faible. Dans le futur, il serait intéressant de se concentrer uniquement sur les alliages $x \leq 4$. L'utilisation d'une petite proportion de fer stabilisera l'hydrure tout en conservant une capacité élevée en hydrogène. De plus, il serait aussi intéressant de revoir la composition de l'alliage de manière à améliorer la

capacité d'hydrogène et les propriétés thermodynamiques. Comme par exemple, étudier la substitution avec d'autres éléments de transition à la place du fer pour voir si on peut réduire la pente au niveau des courbes PCI et avoir en même temps une plus grande capacité réversible.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Schlapbach, L.; Züttel, A. Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications. *Nature* **2001**, *414*, 353–358, doi:10.1038/35104634.
2. Greene, D.L.; Ogden, J.M.; Lin, Z. Challenges in the Designing, Planning and Deployment of Hydrogen Refueling Infrastructure for Fuel Cell Electric Vehicles. *eTransportation* **2020**, *6*, doi:10.1016/j.etrans.2020.100086.
3. Abe, J.O.; Popoola, A.P.I.; Ajenifuja, E.; Popoola, O.M. Hydrogen Energy, Economy and Storage: Review and Recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 15072–15086.
4. Marbán, G.; Valdés-Solís, T. Towards the Hydrogen Economy? *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1625–1637, doi:10.1016/j.ijhydene.2006.12.017.
5. Kayfeci, M.; Keçebaş, A. Hydrogen Storage. In *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*; Elsevier, 2019; pp. 85–110 ISBN 9780128148549.
6. Crabtree, G.W.; Dresselhaus, M.S.; Buchanan, M. V The Hydrogen Economy. *Citation: Physics Today* **2004**, *57*, 39, doi:10.1063/1.1878333.
7. Yartys, V.A.; Lototsky, M. V. An Overview of Hydrogen Storage Methods. **2004**, 75–104, doi:10.1007/1-4020-2669-2_7.
8. Jain, I.P. Hydrogen the Fuel for 21st Century. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 7368–7378, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.093.
9. Møller, K.T.; Jensen, T.R.; Akiba, E.; Li, H. wen Hydrogen - A Sustainable Energy Carrier. *Progress in Natural Science: Materials International* **2017**, *27*, 34–40, doi:10.1016/j.pnsc.2016.12.014.
10. Bannenberg, L.J.; Heere, M.; Benzidi, H.; Montero, J.; Dematteis, E.M.; Suwarno, S.; Jaroń, T.; Winny, M.; Orłowski, P.A.; Wegner, W.; et al. Metal (Boro-) Hydrides for High Energy Density Storage and Relevant Emerging Technologies. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 33687–33730, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.08.119.
11. Shelyapina, M.G. *Metal Hydrides for Energy Storage*; 2019; Vol. 2; ISBN 9783319682556.
12. Sakintuna, B.; Lamari-Darkrim, F.; Hirscher, M. Metal Hydride Materials for Solid Hydrogen Storage: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1121–1140, doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.

13. Kumar, S.; Jain, A.; Ichikawa, T.; Kojima, Y.; Dey, G.K. Development of Vanadium Based Hydrogen Storage Material: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *72*, 791–800, doi:10.1016/j.rser.2017.01.063.
14. Züttel, A. Hydrogen Storage Methods. *Naturwissenschaften* **2004**, *91*, 157–172, doi:10.1007/s00114-004-0516-x.
15. Schlapbach, L. Surface Properties and Activation. In; 1992; pp. 15–95.
16. Chen, G.; Audrey, T. Sources : Outline Why Hydrogen Economy? Hydrogen Storage Requirements / Challenges. *Technology*.
17. Asano, K.; Hayashi, S.; Nakamura, Y. Formation of Hydride Phase and Diffusion of Hydrogen in the V-H System Varied by Substitutional Fe. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 6369–6375, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.02.078.
18. Andreasen, A. *Hydrogen Storage Materials with Focus on Main Group I-II Elements Hydrogen Storage Materials with Focus on Main Group I-II Elements Preparation and Characterization*; 2005; Vol. 21; ISBN 8755034985.
19. Ashby, E.C. *Metal Hydrides*; 2007; Vol. 17; ISBN 9780470132487.
20. Rusman, N.A.A.; Dahari, M. A Review on the Current Progress of Metal Hydrides Material for Solid-State Hydrogen Storage Applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 12108–12126.
21. Dornheim, M. Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials. *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases* **2011**, doi:10.5772/21662.
22. Yang, F.; Zhang, Y.; Ciucci, F.; Wu, Z.; Wang, S.; Wang, Y.; Zhang, Z. Towards a Consistent Understanding of the Metal Hydride Reaction Kinetics: Measurement, Modeling and Data Processing. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *741*, 610–621, doi:10.1016/j.jallcom.2018.01.163.
23. Cantor, B. Multicomponent High-Entropy Cantor Alloys. *Progress in Materials Science* **2021**, *120*, 100754, doi:10.1016/j.pmatsci.2020.100754.
24. Kirchheim, R.; Pundt, A. *Hydrogen in Metals*; Fifth Edit.; Elsevier B.V., 2014; Vol. 1; ISBN 9780444537713.
25. Schlapbach, L., J. Anderson, J.P.B. Hydrogen in Metals. In *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part II*; Busehow, K.H.J., Ed.; 1994; pp. 271–331.

26. Reilly, J.J.; Wiswall, R.H. The Higher Hydrides of Vanadium and Niobium. *Inorganic Chemistry* **1970**, *9*, 1678–1682, doi:10.1021/ic50089a013.
27. Vanadium Series Products and Functional Materials. *Vanadium* **2021**, 395–413, doi:10.1016/B978-0-12-818898-9.00014-0.
28. Kazumi, T.; Tamura, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H.; Okada, M. Effect of Absorption-Desorption Cycles on Structure and Stability of Protides in Ti-Cr-V Alloys. *Materials Transactions* **2002**, *43*, 2748–2752, doi:10.2320/matertrans.43.2748.
29. Strozi, R.B.; Silva, B.H.; Leiva, D.R.; Zlotea, C.; Botta, W.J.; Zepon, G. Tuning the Hydrogen Storage Properties of Ti-V-Nb-Cr Alloys by Controlling the Cr/(TiVNb) Ratio. *Journal of Alloys and Compounds* **2023**, *932*, 167609, doi:10.1016/j.jallcom.2022.167609.
30. Hang, Z.; Xiao, X.; Tan, D.; He, Z.; Li, W.; Li, S.; Chen, C.; Chen, L. Microstructure and Hydrogen Storage Properties of Ti₁₀V_{84-x}Fe₆Zr_x (x = 1–8) Alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 3080–3086, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2009.07.019.
31. Mazzolai, G.; Coluzzi, B.; Biscarini, A.; Mazzolai, F.M.; Tuissi, A.; Agresti, F.; Lo Russo, S.; Maddalena, A.; Palade, P.; Principi, G. Hydrogen-Storage Capacities and H Diffusion in Bcc TiVCr Alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *466*, 133–139, doi:10.1016/j.jallcom.2007.11.040.
32. Young, K.H.; Ouchi, T.; Huang, B.; Nei, J. Structure, Hydrogen Storage, and Electrochemical Properties of Body-Centered-Cubic Ti 40 V 30 Cr 15 Mn 13 X 2 Alloys (X = B, Si, Mn, Ni, Zr, Nb, Mo, and La). *Batteries* **2015**, *1*, 74–90, doi:10.3390/BATTERIES1010074.
33. Tamura, T.; Kazumi, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H.; Okada, M. Effects of Protide Structures on Hysteresis in Ti-Cr-V Protium Absorption Alloys. *Materials Transactions* **2002**, *43*, 2753–2756, doi:10.2320/matertrans.43.2753.
34. Asano, K.; Hayashi, S.; Nakamura, Y. Enhancement of Hydrogen Diffusion in the Body-Centered Tetragonal Monohydride Phase of the V-H System by Substitutional Al Studied by Proton Nuclear Magnetic Resonance. *Acta Materialia* **2015**, *83*, 479–487, doi:10.1016/j.actamat.2014.10.019.
35. Itoh, H.; Arashima, H.; Kubo, K.; Kabutomori, T.; Ohnishi, K. Improvement of Cyclic Durability of BCC s Tructured Ti-Cr-V Alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, *404–406*, 417–420, doi:10.1016/j.jallcom.2004.12.175.

36. Xiping, S.; Pei, P.; Peilong, Z.; Guoliang, C. *Effect of Vanadium Content on Hydrogen Storage Property in Ti-V-Cr Alloys*; 2006; Vol. 25;.
37. Tsukahara, M. Hydrogenation Properties of Vanadium-Based Alloys with Large Hydrogen Storage Capacity. *Materials Transactions* **2011**, *52*, 68–72, doi:10.2320/matertrans.M2010216.
38. Towata, S.I.; Noritake, T.; Itoh, A.; Aoki, M.; Miwa, K. Effect of Partial Niobium and Iron Substitution on Short-Term Cycle Durability of Hydrogen Storage Ti-Cr-V Alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 3024–3029, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.12.100.
39. Aoki, M.; Noritake, T.; Ito, A.; Ishikiriya, M.; Towata, S.I. Improvement of Cyclic Durability of Ti-Cr-V Alloy by Fe Substitution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 12329–12332, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.07.019.
40. Akiba, E.; Okada, M. Metallic Hydrides III : Cubic Solid- Solution Alloys. *MRS Bulletin* **2002**, *27*, 699–703, doi:DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2002.225>.
41. Wolfram, Z.; Nowicka, E.; Duś, R. Surface Phenomena in the Process of Titanium Hydride Formation. *Czechoslovak Journal of Physics* **1993**, *43*, 1051–1055, doi:10.1007/BF01595302.
42. Tsukahara, M.; Takahashi, K.; Mishima, T.; Isomura, A.; Sakai, T. Heat-Treatment Effects of V-Based Solid Solution Alloy with TiNi-Based Network Structure on Hydrogen Storage and Electrode Properties. *Journal of Alloys and Compounds* **1996**, *243*, 133–138, doi:10.1016/S0925-8388(96)02372-9.
43. Seo, C.Y.; Kim, J.H.; Lee, P.S.; Lee, J.Y. Hydrogen Storage Properties of Vanadium-Based b.c.c. Solid Solution Metal Hydrides. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, *348*, 252–257, doi:10.1016/S0925-8388(02)00831-9.
44. Itoh, H.; Arashima, H.; Kubo, K.; Kabutomori, T. The Influence of Microstructure on Hydrogen Absorption Properties of Ti-Cr-V Alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, *330–332*, 287–291, doi:10.1016/S0925-8388(01)01530-4.
45. Okada, M.; Kuriwa, T.; Tamura, T.; Takamura, H.; Kamegawa, A. Ti-V-Cr b.c.c. Alloys with High Protium Content. *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, *330–332*, 511–516, doi:10.1016/S0925-8388(01)01647-4.
46. Yoo, J.H.; Shim, G.; Park, C.N.; Kim, W.B.; Cho, S.W. Influence of Mn or Mn plus Fe on

- the Hydrogen Storage Properties of the Ti-Cr-V Alloy. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 9116–9121, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.08.064.
47. Miraglia, S.; De Rango, P.; Rivoirard, S.; Fruchart, D.; Charbonnier, J.; Skryabina, N. Hydrogen Sorption Properties of Compounds Based on BCC Ti_{1-x}V_{1-y}Cr_{1+x+y} Alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *536*, 1–6, doi:10.1016/j.jallcom.2012.05.008.
 48. Edalati, K.; Akiba, E.; Botta, W.J.; Estrin, Y.; Floriano, R.; Fruchart, D.; Grosdidier, T.; Horita, Z.; Huot, J.; Li, H.W.; et al. Impact of Severe Plastic Deformation on Kinetics and Thermodynamics of Hydrogen Storage in Magnesium and Its Alloys. *Journal of Materials Science and Technology* **2023**, *146*, 221–239, doi:10.1016/j.jmst.2022.10.068.
 49. Abràmoff, M.D.; Magalhães, P.J.; Ram, S.J. Image Processing with ImageJ Part II. *Biophotonics International* **2005**, *11*, 36–43.
 50. Sleiman, S.; Huot, J. Microstructure and Hydrogen Storage Properties of Ti₁V_{0.9}Cr_{1.1} Alloy with Addition of x Wt % Zr (x = 0, 2, 4, 8, and 12). *Inorganics* **2017**, *5*, doi:10.3390/inorganics5040086.
 51. Kamble, A.; Huot, J.; Sharma, P. Effect of Addition of Zr, Ni, and Zr-Ni Alloy on the Hydrogen Absorption of Body Centred Cubic 52Ti-12V-36Cr Alloy. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.106.
 52. Bibienne, T.; Razafindramanana, V.; Bobet, J.L.; Huot, J. Synthesis, Characterization and Hydrogen Sorption Properties of a Body Centered Cubic 42Ti-21V-37Cr Alloy Doped with Zr₇Ni₁₀. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *620*, 101–108, doi:10.1016/j.jallcom.2014.08.156.
 53. Bibienne, T.; Bobet, J.L.; Huot, J. Crystal Structure and Hydrogen Storage Properties of Body Centered Cubic 52Ti-12V-36Cr Alloy Doped with Zr₇Ni₁₀. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *607*, 251–257, doi:10.1016/j.jallcom.2014.04.062.
 54. Dixit, V.; Huot, J. Investigation of the Microstructure, Crystal Structure and Hydrogenation Kinetics of Ti-V-Cr Alloy with Zr Addition. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *785*, 1115–1120, doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.292.
 55. Dornheim, M.; Doppiu, S.; Barkhordarian, G.; Boesenberg, U.; Klassen, T.; Gutfleisch, O.; Bormann, R. Hydrogen Storage in Magnesium-Based Hydrides and Hydride Composites. *Scripta Materialia* **2007**, *56*, 841–846, doi:10.1016/j.scriptamat.2007.01.003.
 56. Soyama, J.; Floriano, R.; Leiva, D.R.; Guo, Y.; Jorge Junior, A.M.; Pereira Da Silva, E.;

- Pinto, H.C.; Bolfarini, C.; Kiminami, C.S.; Botta, W.J. Severely Deformed ZK60 + 2.5% Mg Alloy for Hydrogen Storage Produced by Two Different Processing Routes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 11284–11292, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.031.
57. Jung, J.Y.; Fadonougbo, J.O.; Suh, J.Y.; Lee, Y.S.; Huh, J.Y.; Cho, Y.W. Synthesis of Mg₂FeH₆ by Hydrogenation of Mg/Fe Powder Mixture Prepared by Cold Roll Milling in Air: Effects of Microstructure and Oxygen Distribution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 16758–16765, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.03.129.
58. Márquez, J.J.; Leiva, D.R.; Floriano, R.; Soyama, J.; Silva, W.B.; Ishikawa, T.T.; Kiminami, C.S.; Botta, W.J. Hydrogen Storage in MgH₂–LaNi₅ Composites Prepared by Cold Rolling under Inert Atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 13348–13355, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.067.
59. Wen, J.; Allain, N.; Fleury, E. Hydrogen Evolution and Its Effects on Cold Rolling Behavior in Commercial Pure Titanium. *Materials Characterization* **2016**, *121*, 139–148, doi:10.1016/j.matchar.2016.10.002.
60. Pedneault, S.; Huot, J.; Roué, L. Nanostructured Mg₂Ni Materials Prepared by Cold Rolling and Used as Negative Electrode for Ni-MH Batteries. *Journal of Power Sources* **2008**, *185*, 566–569, doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.077.
61. Huot, J.; Tousignant, M. Effect of Cold Rolling on Metal Hydrides. *Materials Transactions* **2019**, *60*, 1571–1576, doi:10.2320/matertrans.MF201939.
62. Huot, J. *Enhancing Hydrogen Storage Properties of Metal Hydrides: Enhancement by Mechanical Deformations*; 2016; ISBN 9783319351070.
63. Lang, J.; Huot, J. A New Approach to the Processing of Metal Hydrides. *Journal of Alloys and Compounds* 2011, *509*, L18–L22.
64. Kamble, A. Effect of Additives, Heat Treatment and Mechanical Deformations on Hydrogen Storage Properties of BCC Alloys.
65. Khajavi, S.; Rajabi, M.; Huot, J. Effect of Cold Rolling and Ball Milling on First Hydrogenation of Ti_{0.5}Zr_{0.5} (Mn_{1-X}Fe_X) Cr₁, X = 0, 0.2, 0.4. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *775*, 912–920, doi:10.1016/J.JALLCOM.2018.10.179.
66. Sleiman, S.; Aliouat, A.; Huot, J. Materials Enhancement of First Hydrogenation of Ti 1 V 0.9 Cr 1.1 BCC Alloy by Cold Rolling and Ball Milling., doi:10.3390/ma13143106.

67. Kumar, S.; Tiwari, G.P.; Krishnamurthy, N. Tailoring the Hydrogen Desorption Thermodynamics of V₂H by Alloying Additives. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* **2015**, doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.246.
68. Yukawa, H.; Teshima, A.; Yamashita, D.; Ito, S.; Morinaga, M.; Yamaguchi, S. Alloying Effects on the Hydriding Properties of Vanadium at Low Hydrogen Pressures. *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, *337*, 264–268, doi:10.1016/S0925-8388(01)01936-3.
69. Verbetsky, V.N.; Zotov, T.A.; Tatarintsev, A. V.; Movlaev, E.A. Hydrogen Sorption Properties of V_{1-x}Cr_x (x = 0.1-0.5) Alloys. *Inorganic Materials* **2013**, *49*, 149–152, doi:10.1134/S0020168513020180.
70. Kazumi, T.; Tamura, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H.; Okada, M. Effect of Absorption-Desorption Cycles on Structure and Stability of Protides in Ti-Cr-V Alloys. *Materials Transactions* **2002**, *43*, 2748–2752, doi:10.2320/matertrans.43.2748.
71. J.F. Lynch, J.J. Reilly, F.M. The Absorption of Hydrogen by Binary Vanadium-Chromium Alloys. *J.Phys.Chem.Solids* **1978**, *39*, 883–890, doi:https://doi.org/10.1016/0022-3697(78)90150-6.
72. Wang, J.Y.; Jeng, R.R.; Nieh, J.K.; Lee, S.; Lee, S.L.; Bor, H.Y. Comparing the Hydrogen Storage Alloys-TiCrV and Vanadium-Rich TiCrMnV. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3959–3964, doi:10.1016/j.ijhydene.2007.05.025.
73. Kumar, A., Muthukumar, P., and Kumar, E.A. Absorption Based Solid State Hydrogen Storage System: A Review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2022**, *52*, Part C, doi:10.1016/j.seta.2022.102204.
74. Shashikala, K.; Kumar, A.; Betty, C.A.; Banerjee, S.; Sengupta, P.; Pillai, C.G.S. Improvement of the Hydrogen Storage Properties and Electrochemical Characteristics of Ti_{0.85}VFe_{0.15} Alloy by Ce Substitution. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 9079–9083, doi:10.1016/j.jallcom.2011.06.034.
75. Tamura, T.; Tominaga, Y.; Matsumoto, K.; Fuda, T.; Kuriwa, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H.; Okada, M. Protium Absorption Properties of Ti-V-Cr-Mn Alloys with a b.c.c. Structure. *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, *330–332*, 522–525, doi:10.1016/S0925-8388(01)01544-4.
76. Song, X.P.; Pei, P.; Zhang, P.L.; Chen, G.L. The Influence of Alloy Elements on the Hydrogen Storage Properties in Vanadium-Based Solid Solution Alloys. *Journal of Alloys*

- and Compounds* **2008**, 455, 392–397, doi:10.1016/j.jallcom.2007.01.145.
77. Balcerzak, M.; Wagstaffe, M.; Robles, R.; Pruneda, M.; Noei, H. Effect of Cr on the Hydrogen Storage and Electronic Properties of BCC Alloys: Experimental and First-Principles Study. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, 45, 28996–29008, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.07.186.
 78. Lin, H.C.; Lin, K.M.; Wu, K.C.; Hsiung, H.H.; Tsai, H.K. Cyclic Hydrogen Absorption-Desorption Characteristics of TiCrV and Ti_{0.8}Cr_{1.2}V Alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32, 4966–4972, doi:10.1016/j.ijhydene.2007.07.057.
 79. Selvaraj, S.; Ichikawa, T.; Jain, A.; Kumar, S.; Zhang, T.; Miyaoka, H.; Kojima, Y.; Isobe, S. Study of Cyclic Performance of V-Ti-Cr Alloys Employed for Hydrogen Compressor. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, 43, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.12.159.
 80. Kagawa, A.; Ono, E.; Kusakabe, T.; Sakamoto, Y. Absorption of Hydrogen by Vanadium-Rich VTi-Based Alloys. *Journal of The Less-Common Metals* **1991**, 172–174, 64–70, doi:10.1016/0022-5088(91)90433-5.
 81. Tyagi, A.K.; Raghmani S. Ningthoujam *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials*; 2021; ISBN 9789811618062.
 82. Republic, C. INVESTIGATIONS OF LAVES PHASE IN 9CrW STEELS USING FEGSEM AND IMAGE ANALYSIS . Leona Korcakova John Hald IPL-Materials Technology , Technical University of Denmark , DK-2800. **2001**, 1–10.
 83. Gunji Shinoda , Kazutake Kohra , Takeo Ichinokawa , Nihon Gakujutsu Kaigi, O.B.G. Reuter W. In *Proceedings of the Sixth International Conference on X-ray Optics and Microanalysis*; Tokyo, Japan, 1972; p. 121.
 84. Korchinski, D.; Duereth, J.; Mcneil, R.; Au, M.; Schmid, V. A Brief Introduction to SEM (Scanning Electron Microscopy). **2019**.
 85. Birkholz, M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*; 2006; ISBN 9783527310524.
 86. Bruker, A.X.. TOPAS V3: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. In *User's Manual Bruker AXS*; Karlsruhe, Germany, 2005.
 87. Broom, D.P. *Hydrogen Sorption Measurements on Potential Storage Materials*; 2008; ISBN 978-92-79-08345-7.
 88. Griessen, R.; Dam, B. Simple Accurate Verification of Enthalpy-Entropy Compensation and Isoequilibrium Relationship. *ChemPhysChem* **2021**, 22, 1774–1784,

doi:10.1002/cphc.202100431.

89. Griessen, R.; Boelsma, C.; Schreuders, H.; Broedersz, C.P.; Gremaud, R.; Dam, B. Single Quality Factor for Enthalpy-Entropy Compensation, Isoequilibrium and Isokinetic Relationships. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 1632–1643, doi:10.1002/cphc.202000390.
90. Olabi, A.G.; Lorza, R.L.; Benyounis, K.Y. *Quality Control in Welding Process*; Elsevier, 2014; Vol. 6; ISBN 9780080965338.
91. King, G. Neutron Diffraction and Comparison with X-Ray and Electron Diffraction. **2020**.