

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

MICROSTRUCTURES ET PROPRIÉTÉS DE PREMIÈRE HYDROGÉNATION DES  
ALLIAGES  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  POUR  $x= 0, 0,25, 0,5, 0,75$  ET 1

MÉMOIRE (OU THÈSE) PRÉSENTÉ(E)  
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA  
MAÎTRISE  
EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR  
TANIN BAKHTIARI

JUILLET 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.

## UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

### Ce mémoire a été dirigé par:

Professeur Jacques Huot

Université du Québec à Trois-Rivières

---

Research Director

### Jury d'évaluation du mémoire:

Professeur Jacques Huot

Université du Québec à Trois-Rivières

---

Directeur de recherche

Jacques Goyette

Université du Québec à Trois-Rivières

---

Professeur retraité

Julien Lang

Laboratoires Nucléaires Canadien

---

Chercheur

## Remerciement

Je voudrais remercier Dieu de m'avoir permis de surmonter toutes les difficultés. J'ai fait l'expérience de tes conseils jour après jour. C'est toi qui m'as permis de terminer mes études. Je continuerai à vous faire confiance pour mon avenir.

Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude envers mon superviseur, Jacques Huot, pour ses conseils et son soutien tout au long de mon programme de master. Son expertise et ses idées ont été d'une valeur inestimable dans l'élaboration de ma recherche et je lui suis reconnaissante pour son mentorat.

Je tiens à remercier mes parents, Lida et Mohammad, pour leur soutien financier, qui ont toujours été mes piliers. Leurs contributions ont joué un rôle crucial dans la réalisation de mon parcours universitaire.

Enfin, je voudrais remercier tous mes amis (Salma Sleiman, Faranak Hosseini, Sedigheh Shojae and Mona Madadian Bozorg), ma famille et mes collègues à la Pharmacie et à l'Université qui m'ont apporté leur soutien et leurs encouragements tout au long de mon parcours universitaire. Vos contributions ont été profondément appréciées, qu'elles soient grandes ou petites.

Le personnel et les services de l'IRH, et de l'UQTR méritent également nos remerciements pour leur soutien précieux dans la réalisation de cette thèse.

## Résumé

Cette thèse examine les effets de la substitution du zirconium (Zr) par le titane (Ti) dans les alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ , spécifiquement pour  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  et  $1$ . L'objectif est de comprendre l'impact de cette substitution sur la structure cristalline, la microstructure et les propriétés de stockage d'hydrogène des alliages. Les alliages ont été préparés par fusion à l'arc et caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage avec spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (MEB-EDX). Le comportement d'absorption de l'hydrogène a été analysé en mesurant les variations de pression pendant l'hydrogénation.

Les résultats clés indiquent que tous les alliages substitués se sont cristallisés dans la phase Laves C14 métastable, avec des microstructures similaires. Pour l'alliage sans Ti ( $x = 0$ ), l'hydrogénation était possible à température ambiante sous une pression de 2 MPa d'hydrogène. Cependant, l'augmentation de la teneur en Ti a conduit à une diminution de la capacité d'hydrogène. Les alliages avec une teneur en Ti plus élevée ( $x = 0,75$  et  $1$ ) n'ont pas pu réaliser la première hydrogénation dans les mêmes conditions.

L'étude révèle également que, bien que les alliages avec  $x = 0, 0,25$  et  $0,5$  puissent subir une hydrogénation initiale à température ambiante, l'alliage avec  $x = 0,5$  a montré une certaine instabilité à température ambiante.

# Table des Matières

Remerciement.....	3
Résumé.....	4
Liste des Figures.....	7
Liste des Tableaux.....	8
Préambule.....	9
Chapitre 1: Introduction.....	10
1.1 L'hydrogène comme vecteur d'énergie.....	10
1.1.1 Système de stockage d'hydrogène.....	12
1.1.1.1 Gaz hydrogène comprimé.....	13
1.1.1.2 Hydrogène liquide.....	13
1.1.1.3 Réservoirs à hydrure métallique.....	13
1.1.2 Processus d'hydrogénation.....	15
1.1.2.1 Aspects thermodynamiques.....	16
1.1.2.2 L'isotherme de composition de pression (PCI).....	17
1.1.2.3 Cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène.....	20
1.1.3 Processus d'activation.....	20
1.2 Objectifs de cette recherche.....	20
Chapitre 2: Partie expérimentale.....	22
2.1 Fusion à l'arc.....	22
2.2 Caractérisation des matériaux.....	23
2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	24
2.2.2 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	25
2.2.3 Diffraction des rayons X.....	26
2.2.4 Appareil de Sievert.....	28
Chapitre 3: Microstructure et premières propriétés d'hydrogénation de l'alliage $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ pour $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1.....	30
3.1 Introduction.....	30
3.2 Résultats et Discussion.....	30
3.2.1 Étude microstructurale.....	30
3.2.2 Structure cristalline.....	35
3.2.3 Première Hydrogénation.....	38

3.3. Conclusion .....	42
Chapitre 4: Travaux futurs et conclusion .....	43
Les références .....	45
Annexé 1 .....	48

# Liste des Figures

## Chapitre 1

Figure 1. 1 Comparaison des énergies spécifiques de différents carburants hydrocarbures avec celle de l'hydrogène a) gravimétrique.b) volumétrique .....	12
Figure 1. 2 Volume de 4 kg d'hydrogène stocké de différentes manières selon la taille de la voiture .....	14
Figure 1. 3 Isothermes de composition de pression idéale (PCI) en haut à gauche, la construction du tracé de VanIt Hoff correspondant en haut à droite et en bas une représentation schématique des atomes d'hydrogène (rouge) pénétrant dans le réseau hôte métallique (les atomes métalliques sont gris) en phases $\alpha$ , $\alpha+\beta$ , et $\beta$ phases. ....	17

## Chapitre 2

Figure 2. 1 Équipement de fusion à l'arc.....	23
Figure 2. 2 Image schématique du fonctionnement du SEM.....	24
Figure 2. 3 Diffraction des rayons X incidents de la famille des plans atomiques parallèles.....	27
Figure 2. 4 Schéma de principe de base d'un appareil de type Sieverts.....	28

## Chapitre 3

Figure 3. 1 Micrographie à électrons rétrodiffusés (ESB) des alliages $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ pour $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1 avec cartographie des éléments.....	32
Figure 3. 2 Figure 3.2. Modèles XRD des alliages $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ tels que coulés pour $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1. La position des pics de Bragg des phases C14 est indiquée par les graduations au bas de la figure. ....	35
Figure 3. 3 Évolution des paramètres de réseau et du volume cellulaire unitaire dans les alliages $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ en fonction de $x$ . (a) paramètre de réseau a. (b) paramètre de réseau c. (c) volume de cellule unitaire.....	38
Figure 3. 4 Premières courbes d'hydrogénation des alliages $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ pour $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1 sous 2 MPa d'hydrogène à température ambiante. ....	39
Figure 3. 5 Modèles XRD des alliages $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ pour $x=0, 0,25$ et 0,5 après hydrogénation. La position des pics de Bragg des phases C14 est indiquée par les graduations en bas de la figure. .	40



## Liste des Tableaux

### Chapitre 3

Table 3. 1 Abondance atomique globale : nominale et mesurée par EDX de : alliages $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ pour $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1. L'erreur sur toutes les valeurs est de 1 at.%. .....	33
Table 3. 2 Composition chimique de chaque nuance de la région grise dans les alliages $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ pour $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1. L'erreur sur toutes les valeurs est de 1 at.%. .....	34
Table 3. 3 Résultats du raffinement Rietveld de la phase C14 dans les alliages $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ pour $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses...37	37
Table 3. 4 Résultats de raffinement Rietveld des alliages $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ pour $x = 0, 0,25$ et 0,5 après hydrogénation. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses. ....	41
Table 3. 5 La variation du volume $\Delta V$ , la plage estimée de H/M et la capacité dans la phase hydrurée C14 pour $x=0, 0,25$ et 0,5.....	42

## Préambule

L'hydrogène est un carburant propre qui pourrait réduire considérablement la pollution environnementale. Cependant, l'utilisation efficace de l'hydrogène comme vecteur d'énergie généralisée est confrontée à des obstacles substantiels, notamment en ce qui concerne sa production et son stockage. Un problème significatif est le stockage de l'hydrogène de manière efficace et sûre, car les méthodes actuelles sont soit trop volumineuses, soit trop risquées.

Les hydrures métalliques offrent une solution prometteuse. Ils peuvent stocker une grande quantité d'hydrogène dans un format compact, sont sûrs et permettent la libération réversible de l'hydrogène. Ces caractéristiques les rendent idéaux pour le stockage de l'hydrogène, en particulier pour les piles à combustible qui alimentent les véhicules et autres applications.

Cette thèse se concentre sur un groupe spécifique de métaux connus sous le nom de composés intermétalliques (CIM), en particulier ceux du groupe de phase Laves (type  $AB_2$ ). Ces matériaux ne sont pas seulement efficaces pour le stockage de l'hydrogène, mais pourraient également être utilisés dans les batteries.

Nous portons une attention particulière à deux métaux :  $ZrCr_2$  et  $TiCr_2$ .  $ZrCr_2$  a une structure hexagonale à température ambiante, tandis que  $TiCr_2$  est cubique. Cette recherche explore les effets de la substitution d'une partie du Zr dans le  $ZrCr_2$  par du Ti, examinant comment cette modification impacte la capacité de l'alliage à stocker l'hydrogène.

Cette thèse de maîtrise est composée de quatre chapitres. Le chapitre 1 est une introduction au contexte de l'étude. Le chapitre 2 décrit les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des matériaux. Le chapitre 3 présente les résultats de la substitution du Zr par le Ti sur la microstructure et la première hydrogénation des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ , et inclut notre article soumis au «International Journal of Hydrogen Energy». Le chapitre 4 décrit les travaux futurs et conclut l'étude.

# Chapitre 1: Introduction

## 1.1 L'hydrogène comme vecteur d'énergie

Le rôle de l'hydrogène dans la transition vers les énergies renouvelables est de plus en plus reconnu. En tant que vecteur d'énergie flexible, l'hydrogène peut contribuer à atténuer l'imprévisibilité de l'énergie solaire et éolienne. Contrairement aux combustibles fossiles, l'hydrogène n'existe pas naturellement sous une forme pouvant être directement utilisée comme source d'énergie. L'impact environnemental de la production d'hydrogène dépend en grande partie de la méthode utilisée. L'une des méthodes les plus discutées est l'électrolyse, qui utilise de l'électricité pour diviser l'eau en hydrogène et oxygène. Lorsque cette électricité provient de sources renouvelables comme les panneaux solaires ou les éoliennes, l'hydrogène produit est souvent appelé « hydrogène vert ». Cependant, si l'électricité utilisée est dérivée de combustibles fossiles, les avantages environnementaux sont considérablement réduits.

L'hydrogène se heurte à plusieurs obstacles majeurs sur la voie d'une large acceptation, malgré son potentiel élevé. Le niveau de technologie de l'électrolyse constitue aujourd'hui l'un des principaux obstacles à cet objectif. Bien qu'il fonctionne, il n'est pas encore aussi économique ou efficace qu'il le faudrait pour une utilisation généralisée. Le processus nécessite une quantité importante d'énergie et les équipements sont coûteux. En outre, l'infrastructure nécessaire au stockage, au transfert et à l'utilisation de l'hydrogène à diverses fins, depuis les opérations industrielles jusqu'à l'alimentation des véhicules, doit être développée.

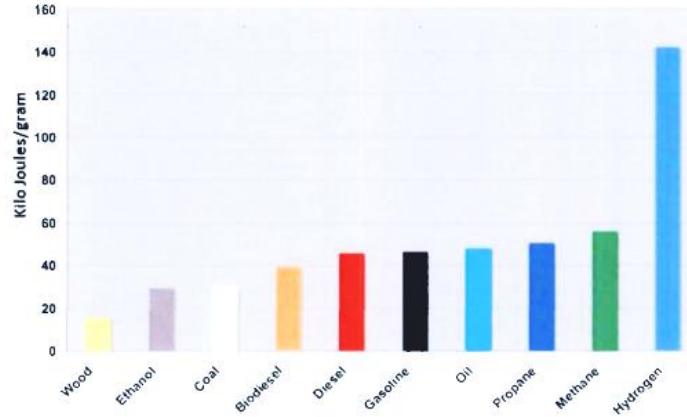
Pour utiliser pleinement l'hydrogène comme pierre angulaire d'un système énergétique durable, plusieurs problèmes doivent être résolus. Les scientifiques et les ingénieurs tentent de découvrir des moyens plus efficaces de stocker et de transporter l'hydrogène, de réduire les dépenses associées à la technologie d'électrolyse et d'augmenter son efficacité globale. Par exemple, les progrès de la science des matériaux pourraient permettre de rendre les piles à combustible et les électrolyseurs plus efficaces, tandis que les nouvelles technologies de stockage pourraient rendre l'hydrogène plus accessible et plus gérable.

La création d'une infrastructure d'hydrogène solide est une tâche difficile qui nécessite des efforts coordonnés de plusieurs industries. Cela implique tout, depuis la construction de stations de ravitaillement et de canalisations jusqu'à la garantie que les équipements industriels et les automobiles peuvent fonctionner à l'hydrogène. En proposant des règles et des incitations encourageantes pour promouvoir les investissements dans la technologie de l'hydrogène, les décideurs politiques jouent également un rôle essentiel. Il existe de nombreuses opportunités, mais aussi de nombreux problèmes sur la voie d'un avenir alimenté par l'hydrogène. Notre civilisation peut se rapprocher d'un avenir énergétique durable dans lequel l'hydrogène joue un rôle clé en développant les infrastructures nécessaires et en repoussant les limites de la technologie existante. Un système énergétique plus robuste et plus adaptable, capable de répondre aux besoins du 21<sup>e</sup> siècle et au-delà, serait fourni dans un tel avenir, en plus de contribuer à la tâche vitale de lutte contre le changement climatique [1-3].

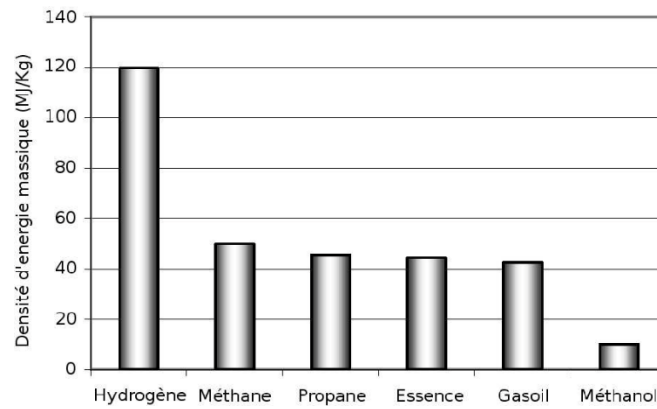
L'hydrogène est une source d'énergie renouvelable particulièrement attractive, car son rapport énergie/masse est bien supérieur à celui de l'essence. Il contient environ 142 kJ d'énergie par gramme, soit plus de trois fois l'énergie trouvée dans un poids équivalent d'essence [4]. La figure 1.1 [5] montre une comparaison de la densité énergétique gravimétrique de l'hydrogène avec d'autres carburants.

En raison de sa faible densité volumétrique d'énergie, l'hydrogène gazeux doit être comprimé à très haute pression pour occuper un espace utilisable pour des applications pratiques. Les chercheurs consacrent beaucoup d'efforts au développement de méthodes de stockage de l'hydrogène plus sûres et plus compactes [6].

Le développement de méthodes sûres et abordables pour produire, stocker et utiliser l'hydrogène est nécessaire avant qu'il puisse véritablement décoller en tant que source d'énergie propre. Des recherches sont menées sur des sujets tels que la production d'hydrogène avec moins d'énergie et le développement de matériaux capables de stocker plus d'hydrogène sans être trop lourds ni occuper trop d'espace [7].



**a**



**b**

Figure 1. 1 Comparaison des énergies spécifiques de différents hydrocarbures avec celle de l'hydrogène.a) gravimétrique.b) volumétrique

### 1.1.1 Système de stockage d'hydrogène

L'hydrogène peut être stocké de nombreuses manières, telles que l'hydrogène gazeux comprimé, l'hydrogène liquide, les systèmes basés sur la physisorption de l'hydrogène et les réservoirs d'hydrure métallique [8].

### 1.1.1.1 Gaz hydrogène comprimé

La forme gazeuse de l'hydrogène qui est maintenue sous haute pression, généralement entre 350 et 700 bars, est connue sous le nom d'hydrogène gazeux comprimé et la densité gravimétrique de ce gaz sous pression est d'environ 11 % (masse H<sub>2</sub>/ masse réservoir) et la densité volumétrique d'environ 30 kg H<sub>2</sub>/ m<sup>3</sup>. Il est actuellement utilisé dans les voitures à pile à combustible pour le stockage de l'hydrogène. Comparé aux carburants alternatifs, l'hydrogène comprimé offre certains avantages en matière de sécurité. Comme il s'agit du gaz le plus léger, il se dispersera rapidement vers le haut en cas de fuite. Bien qu'il soit extrêmement combustible et qu'il doive être manipulé avec précaution pour éviter un incendie, l'hydrogène n'est néanmoins pas toxique [9].

### 1.1.1.2 Hydrogène liquide

Une autre forme de stockage est l'hydrogène liquide. Ici, l'hydrogène est maintenu liquide en le refroidissant à des températures extrêmement basses, environ -252 °C, dans des réservoirs cryogéniques à pression ambiante. Avec une densité volumétrique d'environ 70,8 g/L, l'hydrogène liquide a une densité nettement plus élevée que l'hydrogène gazeux. Mais cette approche présente également des inconvénients. Outre les besoins en basse température, la liquéfaction de l'hydrogène nécessite une quantité d'énergie importante. Des réservoirs isolants avancés sont nécessaires pour supporter les températures extrêmement basses requises pour le stockage de l'hydrogène liquide [10].

### 1.1.1.3 Réservoirs à hydrure métallique

Habituellement, l'hydrogène atomique peut être stocké dans des hydrures métalliques, qui ont une densité volumétrique d'hydrogène plus élevée dans des conditions ambiantes que l'hydrogène comprimé ou l'hydrogène liquéfié [11].

Les points clés sont :

- Les hydrures métalliques peuvent stocker l'hydrogène sous forme solide grâce à une réaction chimique réversible entre le métal et l'hydrogène gazeux. Cela permet un stockage plus compact par rapport à l'hydrogène comprimé ou liquéfié.
- Les hydrures métalliques peuvent fonctionner dans des conditions proches de la température ambiante, contrairement à certains hydrures binaires qui nécessitent des températures élevées pour libérer de l'hydrogène.
- Les systèmes de stockage à hydrure métallique sont considérés comme prometteurs pour le stockage de l'hydrogène en raison de leur densité volumétrique élevée, de leur sécurité et de leur capacité à stocker l'hydrogène de manière réversible à basse pression et sans températures cryogéniques [12,13].

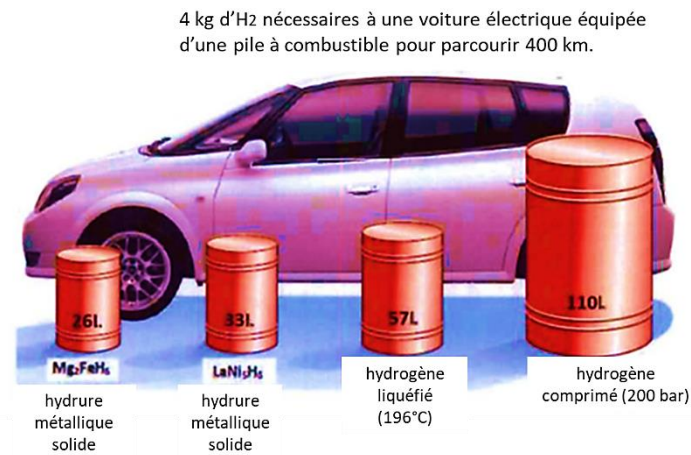
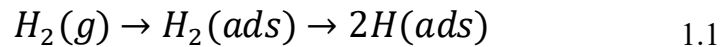


Figure 1. 2 Volume de 4 kg d'hydrogène stocké de différentes manières selon la taille de la voiture

### 1.1.2 Processus d'hydrogénation

L'hydrogénation dans les hydrures métalliques est une réaction exothermique réversible dans laquelle l'hydrogène gazeux ( $H_2$ ) est absorbé par un métal ou un alliage métallique, formant un hydrure métallique. Le processus comporte de nombreuses étapes, de l'état métallique à l'état hydrure complet. Il s'agit de la dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique à la surface du métal et de la diffusion ultérieure des atomes d'hydrogène dans le réseau métallique où ils se lient aux atomes métalliques pour former des hydrures.

**Adsorption et dissociation sur surface métallique:** Le processus d'hydrogénation démarre lorsque les molécules d'hydrogène ( $H_2$ ) entrent en contact avec la surface d'un métal ou d'un alliage et sont adsorbées. Puis, après l'adsorption, la molécule  $H_2$  se dissocie en atome H.



Où  $H_2(g)$  représente l'hydrogène moléculaire en phase gazeuse et  $H(ads)$  représente les atomes d'hydrogène adsorbés à la surface.

**Diffusion dans le réseau métallique:** Après dissociation, les atomes d'hydrogène diffusent dans le réseau métallique. Cette diffusion peut être décrite par les lois de Fick. La première loi de la diffusion stipule que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad 1.2$$

Ici,  $J$  est le flux de diffusion ( $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ),  $D$  est le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $C$  est la concentration en hydrogène ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) et  $x$  est la position (m).

**Formation d'hydrure métallique:** Dans le réseau métallique, les atomes d'hydrogène se lient aux atomes métalliques pour former un hydrure métallique ( $MH_x$ ), qui peut être représenté par la réaction générale [14]:





Où :

Q est la chaleur exothermique de la réaction.

### 1.1.2.1 Aspects thermodynamiques

La thermodynamique de l'hydrogénation est cruciale pour comprendre les conditions dans lesquelles l'hydrogène est absorbé ou libéré. Le changement d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) pour la réaction d'hydrogénation est donné par:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 1.4$$

- $\Delta G$  est le changement de l'énergie libre de Gibbs,
- $\Delta H$  est le changement d'enthalpie,
- T est la température,
- $\Delta S$  est le changement d'entropie.

Pour l'hydrogénation,  $\Delta H < 0$  (processus exothermique), et  $\Delta S < 0$  (le système devient plus ordonné à mesure que le gaz est converti en hydrure solide).

La constante d'équilibre K pour la réaction est liée à  $\Delta G$  comme suit:

$$K = e^{-\Delta G/RT} \quad 1.5$$

Où R est la constante universelle des gaz [15].

### 1.1.2.2 L'isotherme de composition de pression (PCI)

Les aspects thermodynamiques de la réaction d'absorption et de désorption de l'hydrogène sont donnés par la température et la pression de la réaction. La figure 1.3 (à gauche) montre le comportement PCI d'un hydrure idéal [15].

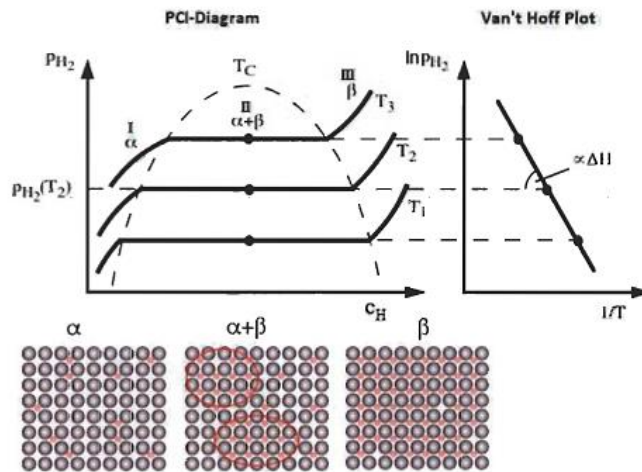


Figure 1. 3 Isothermes de composition de pression idéale (PCI) en haut à gauche, la construction du tracé de Van't Hoff correspondant en haut à droite et en bas une représentation schématique des atomes d'hydrogène (rouge) pénétrant dans le réseau hôte métallique (les atomes métalliques sont gris) en phases  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ , et  $\beta$  phases.

Une isotherme peut être classée en trois régions : I, II et III. Il s'agit d'un tracé de la pression d'hydrogène à l'équilibre et du rapport hydrogène/métal (concentration d'hydrogène : CH) à température constante.

Concernant la règle de phase de Gibbs, la formule suivante détermine le degré de liberté F de chaque région à température constante :

$$F = C - P + 2 \quad 1.6$$

P est le nombre de phases en équilibre thermodynamique les unes avec les autres dans ce système, et C est le nombre de composants dans le système hydrogène métal. F donne le nombre total de variables pouvant changer en même temps.

Dans la région I de faible concentration en hydrogène ( $C_H \ll 1$ ) de (Fig. 1.3), les atomes d'hydrogène se dissolvent de manière aléatoire dans le réseau métallique pour former la phase  $\alpha$ , une solution solide ayant la même structure cristalline que le métal. Il y a deux éléments (métal et hydrogène) dans cette région, ainsi que deux phases (phase  $\alpha$  et hydrogène gazeux). Le nombre de degrés de liberté est donc de deux. Cela signifie qu'à température constante, la concentration d'hydrogène augmente parallèlement à la pression de l'hydrogène gazeux ( $P_{H_2}$ ). Durant cette phase, la concentration adhère à la loi de Sievert (voir ci-dessous l'équation 1.7).

$$C_H \propto P_{H_2}^{1/2} \quad 1.7$$

Cette interaction se produit parce que la structure réticulaire du métal hôte se dilate lors de l'hydrogénation, réduisant ainsi l'énergie nécessaire pour introduire davantage d'hydrogène. Une fois que la concentration d'hydrogène atteint un niveau critique, la nucléation de la phase hydrure ordonnée (appelée phase  $\beta$ ) a lieu, marquant la transition vers la région II de la figure 1.3.

Dans la région II, le système subit une transition de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$ , signifiant la croissance de la phase hydrure. À ce stade, le système contient trois phases (phase  $\alpha$ , phase  $\beta$  et hydrogène gazeux) et deux composants (métal et hydrogène), ce qui donne un seul degré de liberté. Par conséquent, dans cette région biphasique, la pression de l'hydrogène reste constante tandis que la concentration d'hydrogène continue d'augmenter. Cette pression constante pendant la transition est appelée pression de plateau de la courbe isotherme pression-composition (PCI), qui dépend de la température. À mesure que la

température augmente, la pression du plateau augmente également, mais sa largeur diminue selon la figure 1.3. À la température critique,  $T_c$ , aucune pression de plateau n'est observée.

En atteignant la phase  $\beta$  pure, où la phase  $\alpha$  est entièrement transformée, un degré de liberté supplémentaire est retrouvé. Une absorption ultérieure de l'hydrogène dans la phase  $\beta$  nécessite une augmentation significative de la pression de l'hydrogène.

Un ensemble de courbes isothermes pression-composition (PCI) à différentes températures permet de créer un tracé de Van't Hoff, représenté sur le côté droit de la figure 1.3. Ce graphique sert d'outil pour déterminer expérimentalement les paramètres thermodynamiques associés à la formation d'un hydrure métallique. L'équation 1.8, est celle de Van't Hoff.

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad 1.8$$

Où  $P$  est la pression partielle de l'hydrogène en équilibre avec l'hydrure métallique,  $P_0$  est la pression de référence, typiquement 1 atmosphère ou 1 bar selon le standard utilisé ;  $\Delta H$  représente le changement d'enthalpie lors de la formation de l'hydrure (transition de  $\alpha$  à  $\beta$ ),  $\Delta S$  désigne le changement d'entropie correspondant,  $R$  est la constante du gaz et  $T$  représente la température. La modification de l'entropie accompagnant la formation d'hydrure provient principalement de la réduction de l'entropie standard de l'hydrogène gazeux. Considérant que l'entropie standard de l'hydrogène est de  $130 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 100 kPa, le changement d'entropie peut être approximativement considéré comme constant :  $\Delta S = -130 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ . L'enthalpie,  $\Delta H$ , sert de paramètre évaluant la stabilité des liaisons hydrure métallique, indiquant la force de la liaison métal-hydrogène. De plus, l'enthalpie de formation des hydrures détermine la quantité de chaleur dégagée lors de l'absorption de l'hydrogène et, inversement, l'énergie nécessaire lors de la désorption. D'après l'équation (1.8), la pente de la droite résultante du tracé de Van't Hoff (représenté dans la partie supérieure droite de la figure 1.3) correspond à  $-\Delta H/R$ , tandis que l'ordonnée à l'origine représente  $-\Delta S/R$  [16,17].

### 1.1.2.3 Cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène

La cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène dans les hydrures métalliques implique plusieurs étapes : l'adsorption des molécules d'hydrogène à la surface du métal, la dissociation en atomes, la diffusion des atomes dans le métal et la formation ou la décomposition de la phase hydrure. La vitesse à laquelle ces processus se produisent est cruciale pour l'application pratique des hydrures métalliques dans les systèmes de stockage et d'énergie [16,18].

### 1.1.3 Processus d'activation

Pour que l'hydrogène interagisse avec les alliages métalliques, l'étape initiale de l'hydrogénation, également appelée processus d'activation, est essentielle. Les revêtements d'oxyde, dont l'épaisseur varie en fonction du processus de fabrication, sont généralement présents sur les surfaces métalliques. L'hydrogène ne peut pas entrer en contact direct avec les surfaces métalliques situées sous ces couches d'oxyde, qui fonctionnent comme des barrières. En utilisant des températures et une pression d'hydrogène élevées, le processus d'activation cherche à surmonter ces obstacles. L'amélioration de l'efficacité de la génération d'hydrogène dans les alliages métalliques et l'augmentation de l'efficacité des matériaux de stockage de l'hydrogène ne sont que deux domaines dans lesquels cette interaction est pertinente [19].

## 1.2 Objectifs de cette recherche

Les composés intermétalliques (IMC) du groupe de phases Laves (type  $AB_2$ ) sont connus comme des matériaux prometteurs pour les applications de stockage de l'hydrogène. Ces composés ont également été proposés comme de bons candidats pour être utilisés comme électrodes négatives dans les batteries Ni-MH. En particulier,  $ZrM_2$  ( $M=V, Cr, Mn$ ) cristallise dans des structures présentant différents types de sites interstitiels et, en raison de leur structure électronique et géométrique, elles peuvent contenir une quantité

considérable d'hydrogène. La structure à température ambiante de  $ZrCr_2$  est une phase hexagonale de Laves C14 tandis que pour  $TiCr_2$ , la structure est une phase cubique de Laves C15.

Dans le système  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ , la présence d'une phase de Laves C14 indique la formation de composés intermétalliques avec une stœchiométrie spécifique [20-22].

J'ai exploré la possibilité de substituer le zirconium au titane dans un alliage pour combiner les propriétés avantageuses des hydrures de  $ZrCr_2$  et de  $TiCr_2$ . Le zirconium peut offrir une stabilité supérieure ou un stockage réversible, tandis que le titane peut offrir une cinétique plus rapide ou un stockage d'hydrogène plus élevé. J'ai tenté d'améliorer le stockage de l'hydrogène sans les inconvénients du titane ou du zirconium purs en faisant varier la concentration en titane.

L'objectif de ce mémoire est d'étudier l'effet de la substitution du Zr par Ti sur la microstructure, la structure cristalline et l'hydrogénation initiale des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  pour  $X= 0,0,25,0,5,0,75$  et 1.

## Chapitre 2: Partie expérimentale

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des propriétés de stockage de l'hydrogène de  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ . Les matières premières avaient les puretés suivantes : éponge Ti (99,95 %), morceaux de Cr (99 %) et éponge Zr (99,95 %). Ces éléments ont également des points de fusion similaires. Les points de fusion du Ti, du Cr et du Zr sont de 1 668°C, 1907°C et 1855°C respectivement.

Un four de fusion à arc a été utilisé pour la synthèse des alliages. De plus, la cinétique d'absorption de l'hydrogène a été mesurée par un appareil de type Sievert développé dans notre laboratoire, tandis que la caractérisation des échantillons a été réalisée par : Microscopie électronique à balayage (MEB), Rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et diffraction des rayons X sur poudre (DRX). De brèves descriptions des principes généraux de ces techniques sont présentées dans les sections suivantes.

### 2.1 Fusion à l'arc

Une méthode traditionnelle et simple pour synthétiser des alliages avec une bonne répétabilité est la fusion à l'arc. La configuration de fusion à l'arc de notre laboratoire est illustrée à la figure 2.1. Avant de commencer à faire la fusion à l'arc, le système a été purgé 3 fois et ensuite mis sous gaz argon à pression constante. Une fois les rapports stœchiométriques appropriés soigneusement mélangés, l'échantillon est placé dans un creuset en cuivre. La source d'alimentation est une machine à souder typique au tungstène inerte (TIG), qui chauffe les métaux en créant un arc électrique. La procédure se déroule dans une atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation. Les boutons sont retournés et refondus trois fois pour garantir l'homogénéité de l'échantillon.



Figure 2. 1 Équipement de fusion à l'arc

## 2.2 Caractérisation des matériaux

Les analyses microstructurales et chimiques ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-5500 équipé d'un appareil Oxford Instruments EDX. Le logiciel ImageJ a facilité l'analyse de la distribution de phase dans les micrographies SEM [23]. La structure cristalline des échantillons a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant le rayonnement  $\text{Cu K}\alpha$  sur un instrument Bruker D8 Focus. L'affinement Rietveld avec le logiciel TOPAS a été utilisé pour dériver les paramètres de structure cristalline [24]. Les propriétés de stockage de l'hydrogène ont été évaluées à l'aide d'un appareil de type Sieverts.



### 2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil puissant pour observer des spécimens en les irradiant avec un faisceau étroit d'électrons de haute énergie. L'interaction entre ces électrons et la surface de l'échantillon génère divers signaux, révélant des informations critiques sur la morphologie et la composition chimique de l'échantillon. En SEM, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés sont principalement utilisés pour produire des images. Les électrons secondaires fournissent des informations morphologiques et topographiques détaillées, tandis que les électrons rétrodiffusés offrent un contraste dans la composition des échantillons multiphasés [25]. Le mécanisme de fonctionnement du SEM est représenté schématiquement à la figure 2.2 [26].

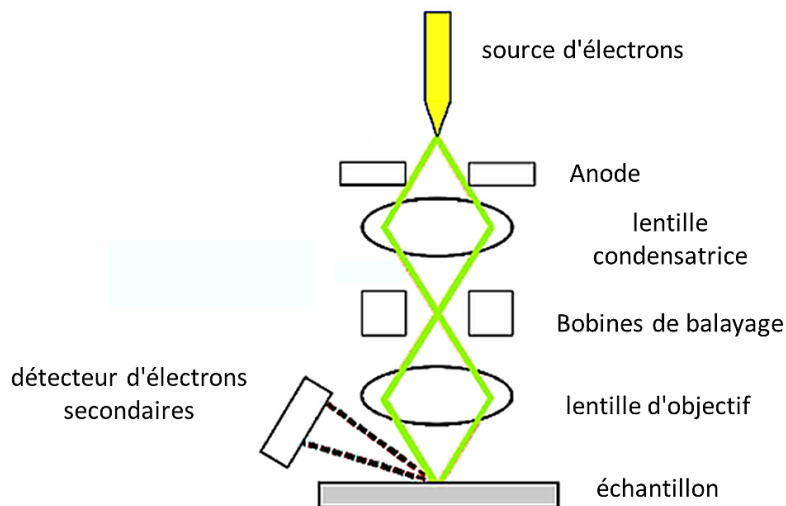


Figure 2. 2 Image schématique du fonctionnement du SEM

Pour notre étude, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage JEOL-JSM 5500 équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie à rayons X (EDX) pour étudier la microstructure et la composition chimique de l'échantillon.

L'échantillon a été noyé dans de l'époxy pendant une journée, puis poli à l'aide de papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC), passant de 400 à 2 400 grains pour obtenir une surface semblable à un miroir. Les images SEM ont été capturées à des grossissements allant de 250X à 2500X, et le logiciel ImageJ a été utilisé pour analyser le pourcentage de différentes régions dans les images.

### 2.2.2 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

EDX est une technique qui fournit une analyse élémentaire parallèlement à l'imagerie haute résolution du SEM. Avec ces deux techniques combinées, nous obtenons non seulement des informations concernant la morphologie de l'échantillon, mais également des informations élémentaires, sous forme de cartes et d'images de surfaces [27].

Lorsque le faisceau d'électrons SEM frappe la surface d'un échantillon, les rayons X sont libérés de l'échantillon et utilisés dans EDX. Les électrons entrants du faisceau SEM interagissent avec les atomes de l'échantillon, provoquant l'éjection des électrons de la couche interne. Pour combler ces postes vacants, les électrons des niveaux d'énergie supérieurs tombent dans l'état d'énergie inférieur, libérant de l'énergie sous forme de rayons X. Un spectromètre à dispersion d'énergie détecte et mesure l'énergie et le nombre de ces rayons X émis. L'énergie des rayons X émis, qui correspond à la différence entre les niveaux d'énergie supérieur et inférieur, est directement liée à la structure atomique de l'élément émetteur [28].

### 2.2.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode largement utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux. Cette technique repose sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques lorsqu'ils sont diffractés par le réseau cristallin. L'équation de Bragg 2.1 relie la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction aux paramètres de réseau du cristal [29].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 2.1$$

Où:

**n** est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction

**$\lambda$**  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident

**d** est l'espacement entre les plans atomiques adjacents

**$\theta$**  est l'angle d'incidence (et de réflexion) du faisceau de rayons X

Cette équation décrit la condition d'interférence constructive des rayons X diffusés par les plans atomiques, entraînant un pic de diffraction. Les positions de ces pics de diffraction sont déterminées par la structure cristalline et les paramètres de réseau du matériau [30].

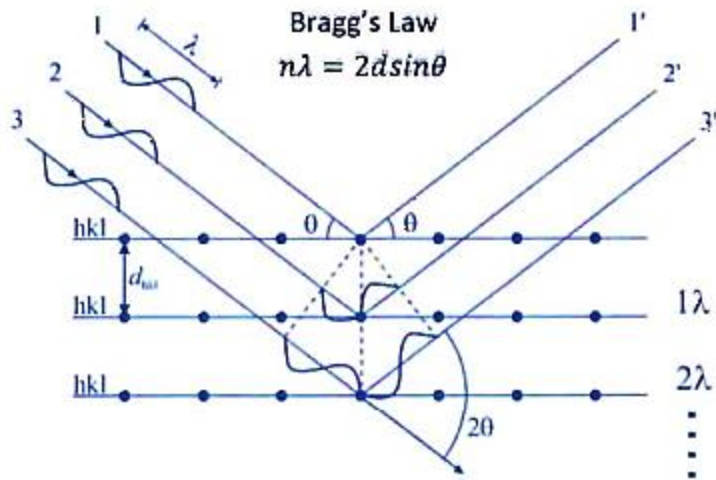


Figure 2. 3 Diffraction des rayons X incidents de la famille des plans atomiques parallèles.

La figure 2.3 [31] montre le diagramme schématique de la diffraction de Bragg. Lorsque la loi de Bragg est satisfaite, l'interférence constructive des rayons X monochromatiques diffracté d'un échantillon cristallin se produit. Ensuite, le détecteur à balayage captera une réflexion de Bragg sous cet angle. Les espacements intercouches des atomes ( $d$ ) peuvent être calculés en fonction des positions de ces réflexions [32].

Chaque pastille après synthèse a été broyée manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon en acier dans une boîte à gants remplie d'argon. Les structures cristallines ont été déterminées par DRX sur poudre sur un appareil à focalisation Bruker D8 avec rayonnement  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ), angles de balayage de  $20^\circ$  à  $90^\circ$  pour chaque échantillon. Les paramètres du réseau ont été affinés via l'analyse Rietveld des diagrammes de rayons X à l'aide du logiciel Topas.

L'analyse du diagramme de diffraction nous aide à identifier la phase à l'aide d'informations importantes obtenues à partir du diagramme de diffraction, par exemple la cristallinité, les paramètres de réseau, la taille des cristallites et la microdéformation [33].

## 2.2.4 Appareil de Sievert

Dans cette étude, nous avons utilisé un appareil volumétrique de type Sieverts construit à l'UQTR. L'échantillon est placé à l'intérieur de ce volume calibré et nous mesurons le changement de pression à mesure que l'échantillon absorbe ou désorbe l'hydrogène. L'appareil peut fonctionner dans différents modes, tels que la cinétique d'absorption et de désorption, les isothermes de composition de pression, le cyclage et la désorption par rampe de température. Ces capacités nous permettent d'évaluer de manière approfondie les propriétés de stockage d'hydrogène des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ .

La figure 2.4 montre un schéma de base de l'appareil de type Sieverts. Il comprend un réservoir d'hydrogène, des vannes, un manomètre, une pompe à vide et deux volumes calibrés (volumes de référence et d'échantillon). À volume constant, la différence de pression montre la quantité d'hydrogène absorbée ou libérée par le matériau.

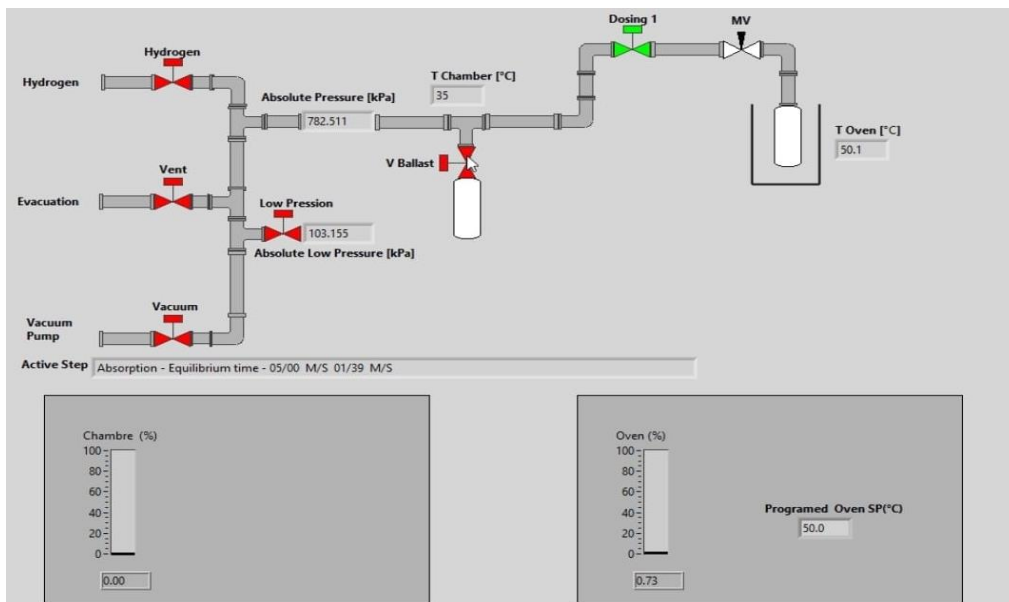


Figure 2. 4 Schéma de principe de base d'un appareil de type Sieverts.

Le nombre de molécules de gaz dans un volume donné peut être calculé en utilisant l'expansion du viriel du deuxième ordre (suffisante pour la plage de pression utilisée dans ce travail) de la loi des gaz réels :

$$PV = nRT\left(1 + \frac{nB}{V}\right) \quad 2.2$$

où P est la pression de l'hydrogène, V est le volume rempli d'hydrogène, n est le nombre de moles d'hydrogène, R est la constante des gaz parfaits, T est la température de l'échantillon et B est le deuxième coefficient du viriel qui dépend de la température [34,35].

L'appareil de titrage de l'hydrogène donnera la quantité d'hydrogène absorbée, exprimée en pourcentage massique. Ce pourcentage massique est calculé comme défini dans l'équation 2.3.

$$\%absorption = \frac{masse\ H}{masse(\text{échantillon} + H)} 100 \quad 2.3$$

Les mesures d'absorption d'hydrogène sont effectuées selon le protocole suivant : Avant d'être pesés et placés dans un porte-échantillon dans un environnement d'argon, les échantillons synthétisés ont d'abord été pulvérisés avec un mortier et un pilon.

## Chapitre 3: Microstructure et premières propriétés d'hydrogénation de l'alliage $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ pour $x= 0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1

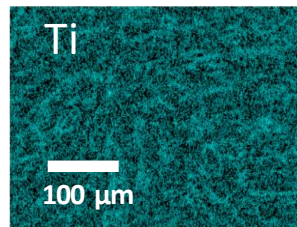
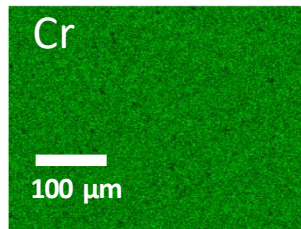
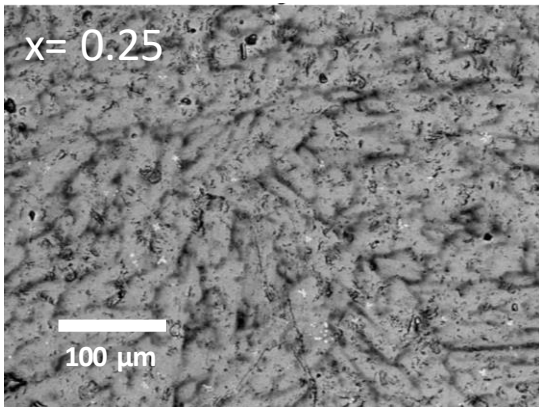
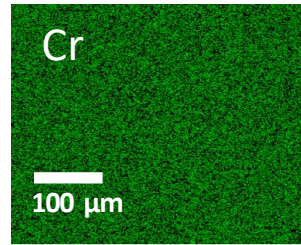
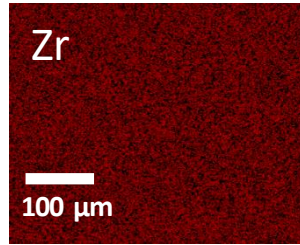
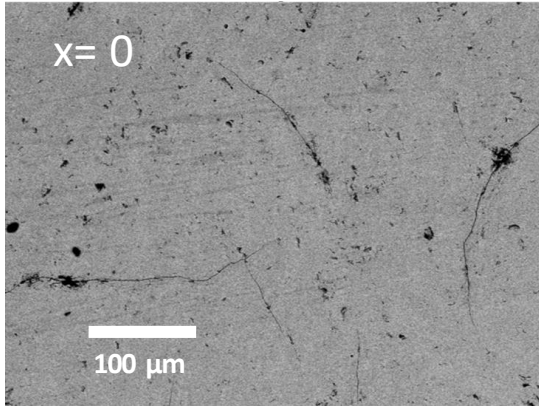
### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous rapportons notre étude de l'effet de la substitution de Zr par Ti dans les alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  ( $x= 0, 0,25, 0,5, 0,75$  et 1). L'impact de la microstructure sur la première hydrogénation a été étudié. Les paramètres cristallographiques de tous les alliages avant et après hydrogénation ont été déterminés. Nous discuterons de la structure lorsque Zr sera remplacé par Ti et de l'impact sur les propriétés de stockage de l'hydrogène. De plus, ces résultats ont été soumis à l'IJHE. Le manuscrit est présenté à l'annexe 1.

### 3.2 Résultats et Discussion

#### 3.2.1 Étude microstructurale

La figure 3.1 montre la micrographie électronique rétrodiffusée et la cartographie des éléments des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  pour  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  et 1.





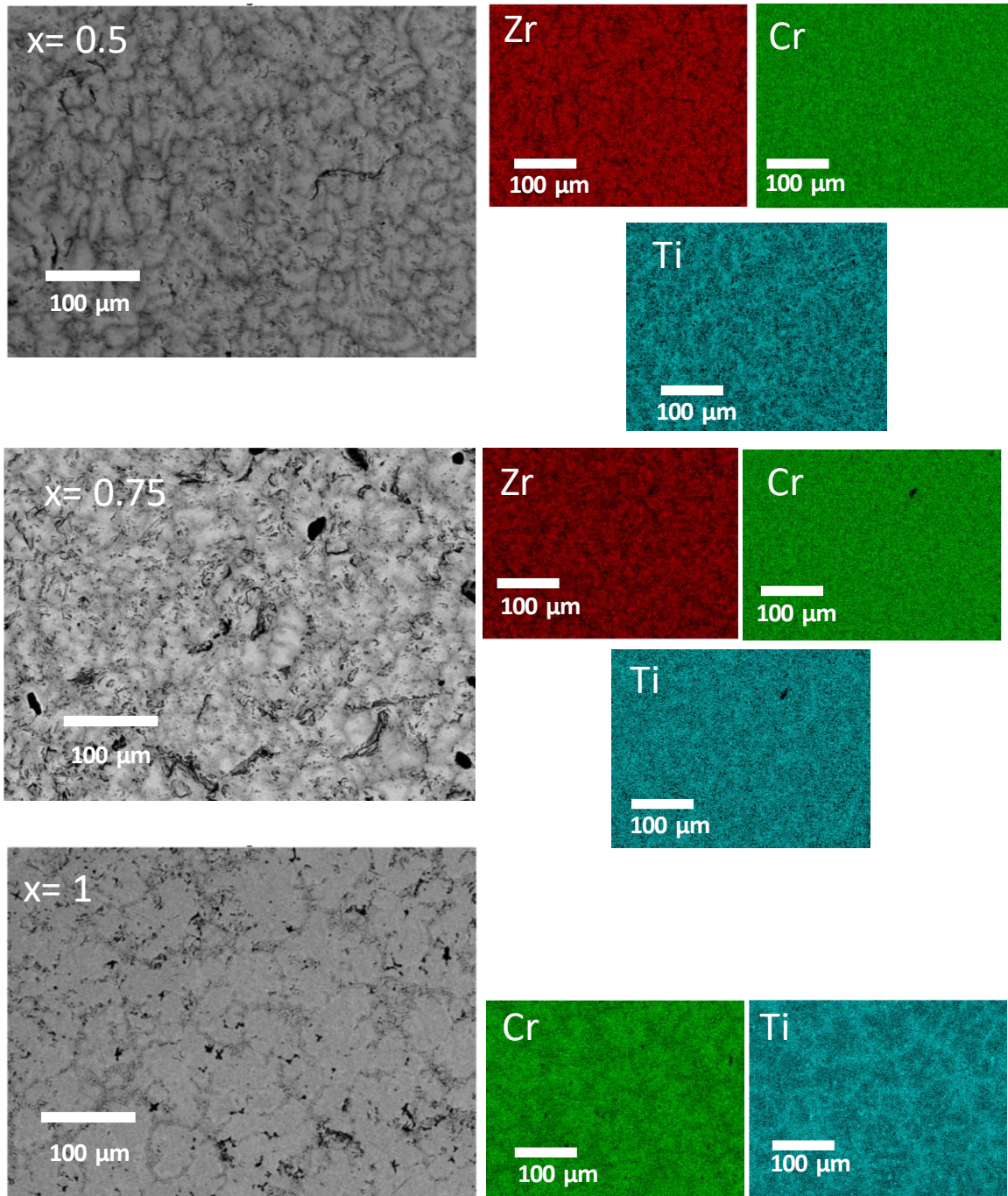


Figure 3. 1 Micrographie à électrons rétrodiffusés (ESB) des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  pour  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  et  $1$  avec cartographie des éléments

La figure 3.1 montre que la microstructure semble similaire pour différentes valeurs de x. Pour x= 0, Zr et Cr sont uniformément répartis dans l'alliage. Lors de la substitution, deux nuances de gris légèrement différents « sombre et clair » sont apparues. Cr reste uniformément réparti sur l'alliage alors que Ti et Zr semblent être plus concentrés dans certaines régions et s'excluent mutuellement. Pour vérifier les compositions chimiques globales, une mesure EDX a été effectuée sur tous les alliages. Le tableau 1 montre l'abondance atomique mesurée en vrac par rapport à la composition nominale. Nous voyons que la composition globale mesurée est en accord avec la composition nominale dans tous les cas.

Table 3. 1 Abondance atomique globale : nominale et mesurée par EDX de : alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  pour x= 0, 0,25, 0,5, 0,75 et 1. L'erreur sur toutes les valeurs est de 1 at.%.

Échantillon		Zr (at.%)	Ti (at.%)	Cr (at.%)
x= 0	Composition nominale	33	--	67
	Mesuré	32	--	68
x= 0,25	Composition nominale	25	8	67
	Mesuré	24	9	67
x= 0,5	Composition nominale	16	17	67
	Mesuré	15	18	67
x= 0,75	Composition nominale	8	25	67
	Mesuré	8	26	66
x= 1	Composition nominale	--	33	67
	Mesuré	--	33	67

À l'aide d'EDX, nous avons également mesuré la composition chimique de chaque nuance des régions grises pour tous les alliages. Les résultats sont rapportés dans le tableau 2.

Table 3. 2 Composition chimique de chaque nuance de la région grise dans les alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  pour  $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$  et 1. L'erreur sur toutes les valeurs est de 1 at.%.

Échantillon		Zr (at.%)	Ti (at.%)	Cr (at.%)
x= 0		32	--	68
x= 0,25	Gris clair	26	6	68
	Gris foncé	14	18	68
x= 0,5	Gris clair	20	12	68
	Gris foncé	10	23	67
x= 0,75	Gris clair	9	25	66
	Gris foncé	5	29	66
x= 1	Gris clair	--	30	70
	Gris foncé	--	35	65

Le tableau 2 montre que la composition des régions gris foncé présente une proportion de Ti plus élevée que celle de leurs homologues gris clair. L'abondance du chrome est la même pour toutes les régions. Concernant les abondances de Ti et Zr, on constate que la somme est toujours proche de 33%, ce qui indique que les deux régions devraient avoir une structure  $AB_2$ . Comme il y a un changement progressif d'intensité de gris entre les régions sombres et claires, nous ne devons pas interpréter les valeurs du tableau 2 comme une indication qu'il existe deux structures  $AB_2$  dans l'alliage avec une stœchiométrie définie. Cela doit être considéré comme une variation douce de la stœchiométrie entre les deux membres d'extrémité donnée par les compositions des régions claires et sombres présentées dans le tableau 2.

### 3.2.2 Structure cristalline

La diffraction des rayons X sur poudre des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  pour  $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$  et  $1$  est illustrée à la figure 3.2. Dans la figure 3.2, on voit que le pic à  $38^\circ$  n'est pas aligné, ce qui indique que le paramètre du réseau a changé.

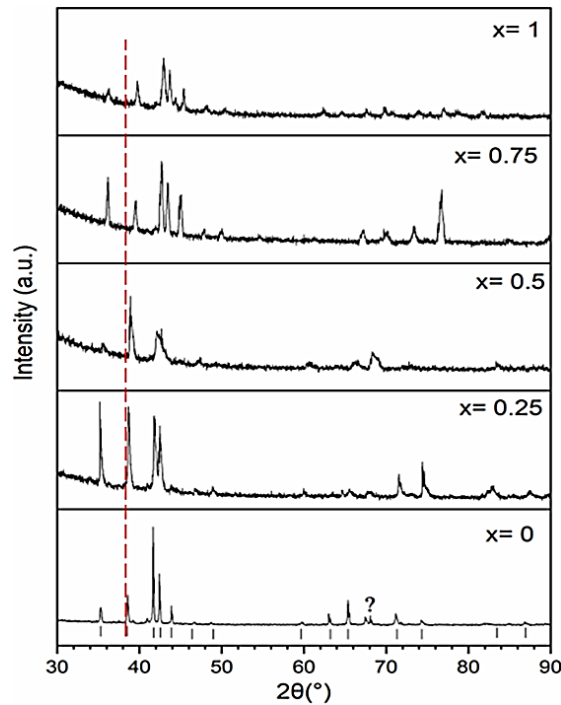


Figure 3. 2. Modèles XRD des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  tels que coulés pour  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  et  $1$ . La position des pics de Bragg des phases C14 est indiquée par les graduations au bas de la figure.

Nous voyons que les intensités relatives des pics changent considérablement avec la composition. Cependant, le raffinement Rietveld de ces modèles a indiqué qu'ils sont tous du C14 monophasé, à l'exception de l'alliage  $TiCr_2$  qui a une petite composant BCC (9 % en poids). Les intensités relatives des membres terminaux ( $TiCr_2$  et  $ZrCr_2$ ) correspondent étroitement à la phase C14. Cependant, pour les autres compositions, même si le motif correspond à la phase C14, les intensités de certains plans ne correspondent pas aux intensités nominales. Par exemple, dans le motif  $x = 0,75$ , les pics aux alentours de  $36^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $76^\circ$  sont trop intenses par rapport aux intensités attendues. Les indices de Miller de

ces pics sont respectivement (210), (304) et (420). Cela peut indiquer qu'il existe certains plans cristallographiques dans lesquels la substitution Ti-Zr n'est pas aléatoire, ce qui entraîne une sorte de superstructure. Conformément à Bodega et al. [20], une phase C36 a été incluse dans l'affinement des essais, mais elle n'a jamais amélioré l'ajustement. Par conséquent, nous pouvons conclure que le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre indique que la phase C36 ne s'est pas formée dans toutes les compositions synthétisées dans la présente étude.

Sur la base des diagrammes de phases des systèmes Zr-Cr et Ti-Cr, la phase stable attendue pour les alliages  $ZrCr_2$  et  $TiCr_2$  à température ambiante est la phase cubique C15 [20,36]. Cependant, nos résultats expérimentaux ne révèlent que la phase hexagonale C14. À la lumière de Bodega et al. [20], cela peut s'expliquer par la température élevée atteinte lors de la fusion de l'arc et le refroidissement rapide. Par conséquent, la phase C14 observée est métastable plutôt qu'à l'équilibre. Cette métastabilité contribue probablement aux variations d'intensité relatives des différents pics de Bragg observés.

En corrélant ces résultats XRD avec l'enquête MEB qui a montré une variation dans la composition chimique, nous pouvons conclure que, pour tous les alliages, la phase C14 a une gamme de compositions chimiques. Le même phénomène a été observé par Khajavi et al. pour AB<sub>2</sub> l'alliage  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xCr_1$  où  $x = 0, 0,2, 0,4$  [37]. Les paramètres de structure cristalline de la phase C14 pour tous les alliages, tels que déterminés par l'affinement de Rietveld, sont présentés dans le tableau 3.

Table 3. 3 Résultats du raffinement Rietveld de la phase C14 dans les alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  pour  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  et 1. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.

Échantillon	Volume de la cellule unitaire Å <sup>3</sup>	Paramètre de maille Å	Taille cristallite nm	Microdéformation %
x= 0	187,74 (3)	a= 5,1137 (3) c= 8,2897 (7)	113 (9)	0,034 (2)
x= 0,25	184,2 (1)	a= 5,085 (1) c= 8,224 (2)	38 (3)	0,112 (7)
x= 0,5	178,1 (3)	a= 5,027 (3) c= 8,141 (5)	--	0,328 (5)
x= 0,75	172,29 (9)	a= 4,971 (1) c= 8,051 (2)	--	0,153 (3)
x= 1	169,4 (1)	a= 4,9417 (2) c= 7,992 (3)	--	0,205 (3)

D'après ce tableau, nous voyons que les paramètres de réseau de la phase C14 diminuent avec l'augmentation de  $x$ . Cela peut être attribué au rayon atomique plus petit du Ti par rapport au Zr. En effet, comme le montre la figure 3.3, les paramètres de réseau et le volume unitaire de cellule suivent la loi de Vegard. Cela confirme que cette substitution produit une solution solide parfaite à température ambiante, Zr et Ti formant une solution solide dans le site A. Il convient également de noter que la microdéformation n'a pas de dépendance avec  $X$ . Ceci est probablement causé par une variation de composition chimique dans l'alliage.

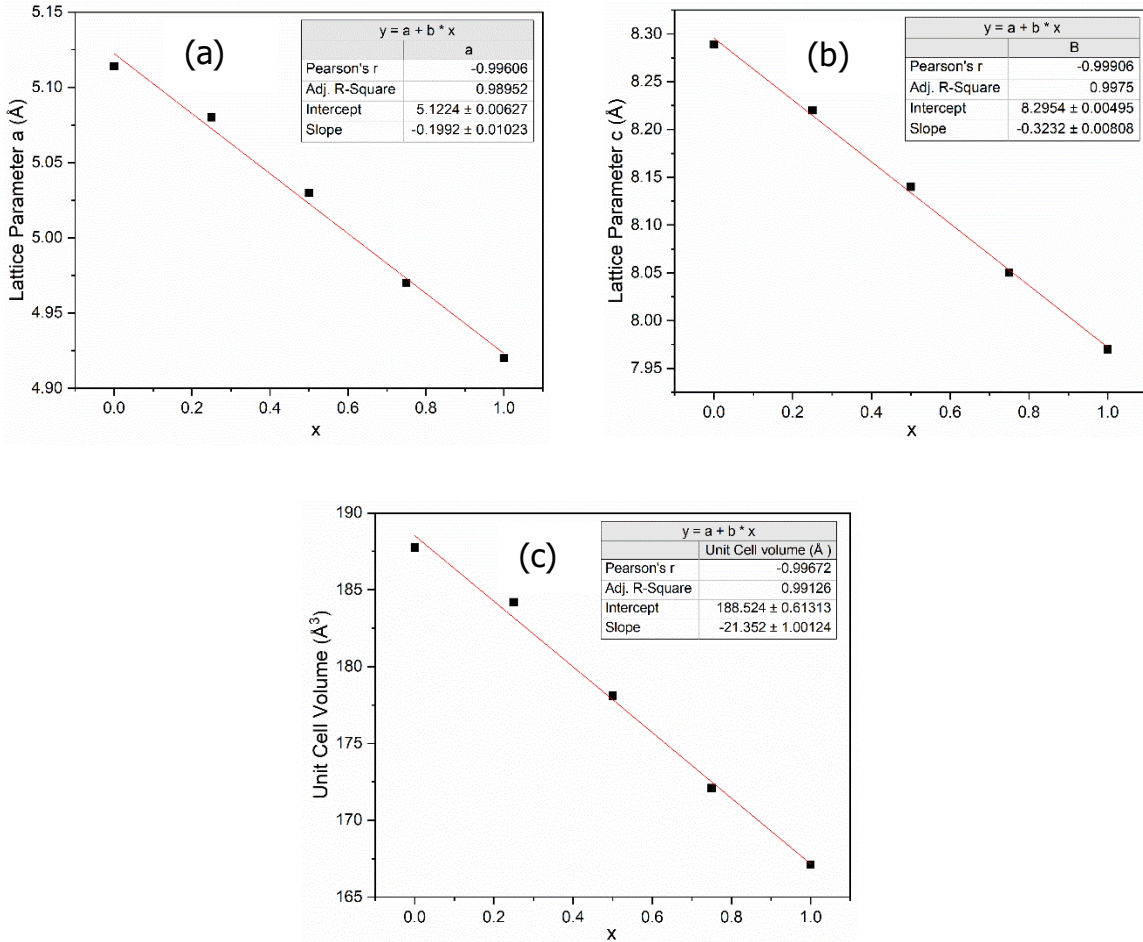


Figure 3. 3 Évolution des paramètres de réseau et du volume cellulaire unitaire dans les alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  en fonction de x. (a) paramètre de réseau a. (b) paramètre de réseau c. (c) volume de cellule unitaire.

### 3.2.3 Première Hydrogénation

La figure 3.4 montre la première courbe d'hydrogénation (activation) des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  pour  $x= 0, 0,25, 0,5, 0,75$  et 1. L'activation a été réalisée à la température ambiante sous une pression d'hydrogène de 2 MPa sans aucun traitement thermique préalable. Après activation, la taille des particules était plus petite en raison de la décrépitation de l'hydruure métallique.

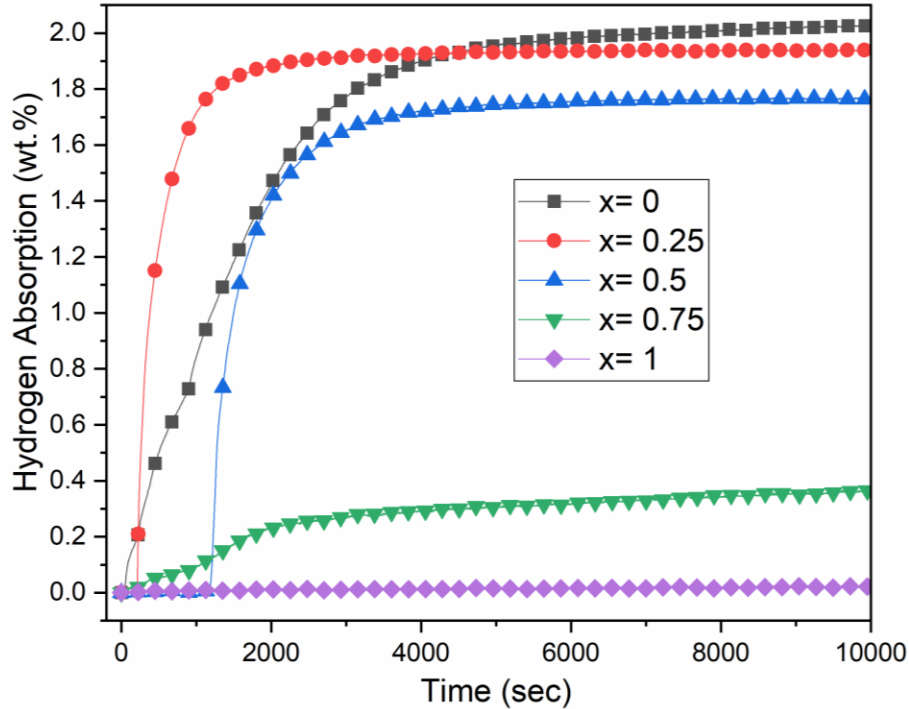


Figure 3.4 Premières courbes d'hydrogénation des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  pour  $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$  et  $1$  sous  $2$  MPa d'hydrogène à température ambiante.

Les courbes de première hydrogénation changent avec la valeur de  $x$ . Pour  $x = 0$ , l'alliage commence à absorber l'hydrogène après un court temps d'incubation d'environ 35 secondes, atteignant une capacité de stockage maximale de 2 % en poids (1,3 H/M). Pour  $x = 0,25$ , le temps d'incubation est de 200 secondes avec une cinétique relativement rapide, permettant d'atteindre une capacité de 1,9 % en poids (1,2 H/M). Comme la capacité totale du C14 est de 3,4 H par unité de formule, nous pourrions conclure que ces deux alliages sont entièrement hydrurés. À  $x = 0,5$ , le temps d'incubation s'étend jusqu'à environ 1 200 secondes et la capacité atteint 1,8 % en poids (1,0 H/M). Pour  $x = 0,75$ , la première hydrogénation est lente et la capacité n'est que de 0,3 % en poids. Enfin, pour le  $TiCr_2$  pur ( $x = 1$ ) l'alliage n'absorbe pas du tout.

Le fait que l'absorption soit observée à  $x = 0$  et non à  $x = 1$  n'est pas surprenant, car la pression de plateau de  $ZrCr_2$  à température ambiante est de 0,0067 MPa, calculé à partir des valeurs d'enthalpie et d'entropie données par Bodega et al. [20]. Pour  $TiCr_{1.9}$ , les valeurs



thermodynamiques de Beeri et al. [38] donnent une pression de plateau de 5,3 MPa qui est bien supérieure à la pression appliquée.

Nous avons quand même tenté l'hydrogénation à 2 MPa, car nous voulions voir si le caractère métastable de l'alliage avait un impact sur la pression de plateau. Le véritable test consisterait à mesurer les Isothermes de Composition de Pression (PCI) qui feront l'objet d'une future enquête.

La diffraction des rayons X sur poudre a été effectuée pour les trois compositions ayant entièrement absorbé l'hydrogène. Les résultats sont présentés à la figure 3.5 et les paramètres de structure cristalline déterminés par le raffinement de Rietveld sont présentés dans le tableau 4.

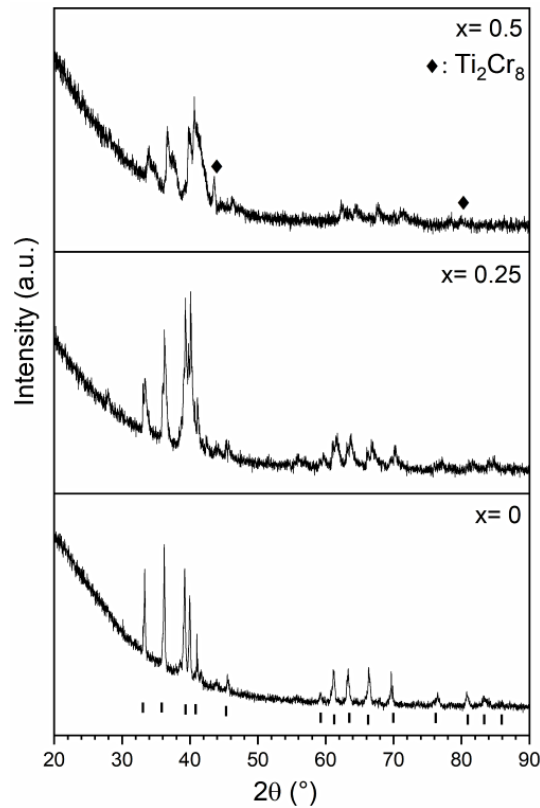


Figure 3. 5 Modèles XRD des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  pour  $x = 0, 0,25$  et  $0,5$  après hydrogénation. La position des pics de Bragg des phases C14 est indiquée par les graduations en bas de la figure.

Table 3. 4 Résultats de raffinement Rietveld des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  pour  $x = 0, 0,25$  et  $0,5$  après hydrogénation. L'erreur sur le dernier chiffre significatif est indiquée entre parenthèses.

Échantillon	Phase	Abondance[Wt.%]	Volume de la cellule unitaire[Å <sup>3</sup> ]	Paramètres de réseau [Å]	Taille des cristallites [nm]	Microdéformation [%]
x= 0	C14	100	225.23 (6)	a=5.4208(6) c = 8.850(1)	52 (4)	0.082 (5)
x= 0.25	C14	100	219.1(1)	a = 5.367(1) c = 8.784(3)	19 (1)	0.24 (1)
x= 0.5	C14	29 (1)	210.3 (2)	a = 5.289(2) c = 8.680(5)	--	0.319 (5)
	C14_2	66 (2)	197.0 (3)	a = 5.172(3) c = 8.503(7)	--	0.79 (2)
	Cr <sub>8</sub> Ti <sub>2</sub>	4.7(4)	25.33 (3)	2.937 (1)	30 (4)	--

La même phase C14 est présente dans les modèles hydrurés et bruts de coulée. Pour  $x = 0,5$ , la seule façon d'ajuster raisonnablement le modèle était d'utiliser deux phases C14 hydrurées avec des paramètres de réseau étroitement liés. Une phase mineure Cr<sub>8</sub>Ti<sub>2</sub> a également été observée dans ce schéma [39]. Sachant qu'aucun zirconium n'est présent dans cette phase, on pourrait en déduire la stœchiométrie de la phase C14 comme étant Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>Cr<sub>1.93</sub> qui est similaire à l'alliage TiCr<sub>1.9</sub> qui forme l'hydrure TiCr<sub>1.9</sub>H<sub>2.9</sub> tel que rapporté par Johnson [40].

Le volume unitaire de cellule de toutes les phases à l'état hydruré est plus grand qu'à l'état brut de coulée, ce qui nous permet d'utiliser l'augmentation de volume pour estimer la capacité en hydrogène. À partir de l'expansion du réseau de chaque phase et en supposant que le volume pris par un atome d'hydrogène est de 2,9 Å<sup>3</sup> [41], la quantité d'hydrogène dans chaque phase d'hydrure a pu être estimée. Le tableau 5 présente l'expansion volumique des phases d'hydrure avec la valeur estimée de l'hydrogène par atome métallique (H/M) et le % en poids correspondant.

Table 3. 5 La variation du volume  $\Delta V$ , la plage estimée de H/M et la capacité dans la phase hydrurée C14 pour  $x=0, 0,25$  et  $0,5$ .

Échantillon	$\Delta V$ (Å <sup>3</sup> )	H/M	Capacité estimée (masse%)
0	37,5	1,3	2,0
0,25	34,89	1,21	2
0,5	C14_1: 31,7	1,1	1,8
	C14_2: 17,5	0,6	1,1

Nous voyons que, pour  $x = 0$  et  $0,25$ , la capacité estimée à partir des diagrammes de rayons X correspond étroitement aux capacités mesurées. Ces résultats suggèrent que les hydrures de ces compositions sont très stables et ne se désorbent pas à température ambiante. Cette découverte est en accord avec la démonstration par Bodega et al. de la stabilité significative de la phase hexagonale hydrurée de  $ZrCr_2$  [20]. Pour  $x = 0,5$  et en tenant compte de l'abondance de chaque phase C14, la quantité estimée d'hydrogène dans cet échantillon d'hydrure est de 1,26 % en poids. Cette valeur est relativement éloignée de la capacité mesurée de 1,76 % en poids, ce qui indique que cet hydrure n'est pas aussi stable et désorbe partiellement l'hydrogène à température ambiante. En effet, la phase C14\_1 a une capacité estimée très proche de celle mesurée et on pourrait supposer qu'il s'agit de la phase dihydrure. Dans ce cas, la phase C14\_2 correspond alors à la phase monohydrure.

### 3.3. Conclusion

L'effet de la substitution de Zr par Ti sur la microstructure et les propriétés de stockage de l'hydrogène des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  pour  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  et  $1$  a été étudié. En accord avec les résultats de Bodega et al. [20], seule la phase C14 était présente dans tous les alliages, indiquant une température élevée de fusion de l'arc et un refroidissement rapide. Pour  $x = 0, 0,25$  et  $0,5$ , la première hydrogénation a été possible à température ambiante sous 2 MPa d'hydrogène, indiquant une grande stabilité de l'hydrure. Cependant, l'hydrure

$x = 0,5$  semble présenter une certaine instabilité à température ambiante. Des mesures supplémentaires des isothermes de pression, composition et température sont nécessaires pour quantifier la stabilité de ces alliages. Pour les applications de stockage d'hydrogène, les stœchiométries proches de  $Zr_{0,5}Ti_{0,5}Cr_2$  sont les candidates les plus probables.

## Chapitre 4: Travaux futurs et conclusion

L'effet de la substitution de Zr par Ti dans les alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  ( $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  et  $1$ ) a été étudié pour comprendre comment ces changements influencent la structure cristalline, la microstructure et le comportement initial de l'hydrogénation. Notre étude impliquait la préparation de ces alliages par fusion à l'arc, suivie d'une évaluation de leur structure cristalline par diffraction des rayons X (DRX) et d'une analyse de la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). L'hydrogénation initiale a été évaluée à l'aide d'un appareil Sievert fait maison à température ambiante sous 2 MPa de pression d'hydrogène.

Tous les alliages ont cristallisé dans la phase métastable C14 Laves, indiquant que le processus de fusion à l'arc a efficacement stabilisé cette structure. Pour l'alliage avec  $x = 0$ , l'hydrogénation initiale s'est produite facilement, montrant une forte affinité pour l'hydrogène. Cependant, à mesure que la teneur en Ti augmentait, la capacité de stockage de l'hydrogène diminuait, les alliages contenant  $x = 0,75$  et  $1$  étant quasiment non réactifs à l'hydrogène dans les conditions testées.

En tant que travaux futurs, pour améliorer la compréhension et l'application des alliages  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  dans le stockage de l'hydrogène, plusieurs stratégies de recherche intégrées sont recommandées. Des isothermes pression-composition-température (PCT) détaillée pour les alliages, en particulier ceux avec  $x = 0,5$ , sont essentielles. Ces isothermes révéleront les pressions d'équilibre et les capacités de l'hydrogène à différentes températures, fournissant

ainsi des données critiques sur la thermodynamique des processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène. Des tests de cyclage sont également nécessaires pour évaluer la durabilité et les performances des alliages dans certaines conditions. La diffraction neutronique devrait être utilisée afin de localiser les atomes sur les sites A et B particuliers et aussi de vérifier l'existence d'une superstructure.

Cela aidera à comprendre les mécanismes à l'origine de l'absorption et de la désorption de l'hydrogène. Un réglage plus fin du rapport Zr/Ti, notamment autour de  $x = 0,5$ , pourrait conduire à une amélioration des capacités de stockage de l'hydrogène. L'expérimentation d'ajouts mineurs d'alliages, tels que l'ajout de Fe et de Ni, et des ajustements aux techniques de traitement, comme la modification des vitesses de refroidissement pendant la fusion à l'arc, peuvent optimiser les propriétés des alliages pour de meilleures performances.

Concernant le coût de production des alliages pour le stockage de l'hydrogène et puisque les alliages  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Cr_2$  sont les candidats les plus probables, nous pensons que remplacer le chrome par du manganèse dans le  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Cr_2$  pourrait être prometteur. La raison en est que le coût du manganèse est environ quatre fois inférieur à celui du chrome, une telle substitution pourrait donc être envisagée.

## Les références

1. Mahdy, A.E. Green hydrogen and its role in renewable energy and sustainable development. *International Journal of Advances Engineering and Civil Research* **2022**, *2*, 1-18.
2. Maihan, R.; Yarligan Uysal, S. A brief overview of renewable hydrogen production: Prospects and challenges.
3. Rosen, M.A. The prospects for renewable energy through hydrogen energy systems. *Journal of Power and Energy Engineering* **2015**, *3*, 373.
4. Kalihonda, E.; Igbineweka, E., *et al.* In *Integrating hydrogen as an energy storage for renewable energy systems: A comprehensive review*, 2024 32nd Southern African Universities Power Engineering Conference (SAUPEC), 2024; IEEE: pp 1-6.
5. <http://greenecon.net/solar-and-hydrogen-energy-economics.html>
6. Madden, D.G.; O’Nolan, D., *et al.* Densified hkust-1 monoliths as a route to high volumetric and gravimetric hydrogen storage capacity. *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144*, 13729-13739.
7. Jastrzębski, K.; Kula, P. Emerging technology for a green, sustainable energy-promising materials for hydrogen storage, from nanotubes to graphene—a review. *Materials* **2021**, *14*, 2499.
8. Nazir, G.; Rehman, A., *et al.* Recent advances and reliable assessment of solid-state materials for hydrogen storage: A step forward toward a sustainable H<sub>2</sub> economy. *Advanced Sustainable Systems* **2022**, *6*, 2200276.
9. Orlova, S.; Mezeckis, N., *et al.* Compression of hydrogen gas for energy storage: A review. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences* **2023**, *60*, 4-16.
10. Zhou, L. Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2005**, *9*, 395-408.
11. Hirscher, M.; Yartys, V.A., *et al.* Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *827*, 153548.
12. Oliveira, A.C.; Pavão, A. Theoretical study of hydrogen storage in metal hydrides. *Journal of Molecular Modeling* **2018**, *24*, 1-8.
13. Wu, H. Strategies for the improvement of the hydrogen storage properties of metal hydride materials. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2157-2162.
14. Latroche, M. Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage☆. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, *65*, 517-522.
15. Dornheim, M. Thermodynamics of metal hydrides: Tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials. In *Thermodynamics-interaction studies-solids, liquids and gases*, IntechOpen: 2011.
16. Gheytnazadeh, M.; Rajabhasani, F., *et al.* Estimating hydrogen absorption energy on different metal hydrides using Gaussian process regression approach. *Scientific Reports* **2022**, *12*, 21902.
17. Modi, P.; Aguey-Zinsou, K.-F. Room temperature metal hydrides for stationary and heat storage applications: A review. *Frontiers in Energy Research* **2021**, *9*, 616115.

18. Qian Li, Xi Lin, Qun Luo, Yuan Chen, Jingfeng Wang, Bin Jiang, and Fusheng Pan, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* **2022**, *29*, 32-48.
19. Li, D.; Chen, Z., *et al.* Rational design of non-noble-metal-based alloy catalysts for hydrogen activation: A density functional theory study. *Molecular Simulation* **2022**, *48*, 1561-1567.
20. Bodega, J.; Fernández, J.F., *et al.* Synthesis of hexagonal C14/C36 and cubic C15 ZrCr<sub>2</sub> Laves phases and thermodynamic stability of their hydrides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2011**, *72*, 1334-1342.
21. Cuevas, F.; Joubert, J.-M., *et al.* Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries. *Applied Physics A* **2001**, *72*, 225-238.
22. Inoue, K.; Kuroda, T., *et al.* Some improvements in Laves phase high-field superconductors. *IEEE Transactions on Magnetics* **1979**, *15*, 635-638.
23. Abramoff, M.; Magalhaes, P., *et al.* Image processing with imagej. *Biophotonics int* 2004; *11* (7): 36–42. 2014.
24. Bruker, A. Topas V3: General profile and structure analysis software for powder diffraction data—user’s manual; bruker axs, karlsruhe; coelho aa (2007) topas academic. Coelho software, brisbane. 2005.
25. Egerton, R.; Zhu, Y. Spatial resolution in secondary-electron microscopy. *Microscopy* **2023**, *72*, 66-77.
26. <https://www.thermofisher.com/blog/materials/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained>.
27. <http://www.ncl.ac.uk/nexus/techniques/edx.htm>.
28. Sleiman, S. Study the microstructure and hydrogenation properties of Ti<sub>1</sub>V<sub>0.9</sub>Cr<sub>1.1</sub> alloy with addition of Zr. Université du Québec à Trois-Rivières, 2018.
29. Dutrow BL, C.C.h.s.c.e.r.e.g.t.X.h.
30. Ali, A.; Chiang, Y.W., *et al.* X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. *Minerals* **2022**, *12*, 205.
31. <http://publish.illinois.edu/X-raycrystallography/files/2014/12/Braggs-Law.jpg>.
32. <https://www.sheffield.ac.uk/materials/centresandfacilities/X-ray-diffraction/whatxrd>.
33. 2016., I.G.h.n.a.i.c.
34. Broom, D.P. *Hydrogen storage materials: The characterisation of their storage properties*. Springer: 2011; Vol. 1.
35. Broom, D. Hydrogen sorption measurements on potential storage materials. *European Commission Joint Research Center Institute for Energy, Luxembourg* **2008**.
36. Klyamkin, S.N.; Kovriga, A.Y., *et al.* Effect of substitution on F.C.C. And B.C.C. Hydride phase formation in the TiCr<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> system. *International Journal of Hydrogen Energy* **1999**, *24*, 149-152.
37. Khajavi, S.; Rajabi, M., *et al.* Crystal structure of as-cast and heat-treated Ti<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>(Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)Cr<sub>1</sub>, x=0, 0.2, 0.4. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *767*, 432-438.

38. Beeri, O.; Cohen, D., *et al.* Sites occupation and thermodynamic properties of the  $\text{TiCr}_2\text{-xMn}_x\text{-H}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) system: Statistical thermodynamics analysis. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 352, 111-122.
39. Rudy, E. *Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems: Part v. Compendium of phase diagram data*. Air Force Materials Laboratory USA: 1969.
40. Johnson, J.R. Reaction of hydrogen with the high temperature (C14) form of  $\text{TiCr}_2$ . *Journal of the Less Common Metals* **1980**, 73, 345-354.
41. Peisl, H. Lattice strains due to hydrogen in metals. In *Hydrogen in metals i*, Springer: 1978; pp 53-74.



## Annexé 1

**International Journal of Hydrogen Energy**  
**Microstructure and First Hydrogenation Properties of Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub> Alloy for x= 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1**  
--Manuscript Draft--

<b>Manuscript Number:</b>	
<b>Article Type:</b>	Short Communication
<b>Section/Category:</b>	Hydrides / Hydrogen Storage
<b>Keywords:</b>	metal hydrides; C14 Laves phase; BCC; Zr substitution, first hydrogenation
<b>Corresponding Author:</b>	tanin bakhtiari, M.D University of Quebec at Trois-Rivieres CANADA
<b>First Author:</b>	tanin bakhtiari, M.D
<b>Order of Authors:</b>	tanin bakhtiari, M.D Salma Sleiman Jacques Huot
<b>Abstract:</b>	The effect of the substitution of Zr by Ti in the alloys Zr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> Cr <sub>2</sub> (x= 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1) was investigated. All the substituted alloys had similar microstructures and crystallized in the metastable C14 Laves phase. For x = 0, the first hydrogenation was possible at room temperature under 2 MPa of hydrogen pressure. By increasing x, the hydrogen capacity decreased. For x = 0.75 and 1, first hydrogenation becomes practically impossible.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## 1 **Microstructure and First Hydrogenation Properties of $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$ Alloy for $x=$** 2 **0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1**

3 **Tanin Bakhtiari, Salma Sleiman, and Jacques Huot\***

4 Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges,  
5 Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada,

6 tanin.bakhtiari@uqtr.ca ; [salma.sleiman@uqtr.ca](mailto:salma.sleiman@uqtr.ca)

7 \* Correspondence: [jacques.huot@uqtr.ca](mailto:jacques.huot@uqtr.ca); Tel.: +1-819-376-5011 (ext. 3576)

### 8 **Abstract**

9 The effect of the substitution of Zr by Ti in the alloys  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  ( $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$   
10 and 1) was investigated. All the substituted alloys had similar microstructures and  
11 crystallized in the metastable C14 Laves phase. For  $x = 0$ , the first hydrogenation was  
12 possible at room temperature under 2 MPa of hydrogen pressure. By increasing  $x$ , the  
13 hydrogen capacity decreased. For  $x = 0.75$  and 1, first hydrogenation becomes practically  
14 impossible.

15 **Keywords:** metal hydrides; C14 Laves phase; BCC; Zr substitution, first hydrogenation

### 16 **1. Introduction**

17 In recent years, hydrogen has gained attention as a promising energy carrier due to its  
18 high energy efficiency, environmental benefits and abundance. It has potential  
19 applications in portable power devices, on-board fuel cells, and stationary systems.  
20 However, industrial adoption of hydrogen has been limited by the lack of safe and efficient  
21 storage methods [1-4]. One of the safer and more compact methods for storing hydrogen  
22 is in its atomic form in metal hydrides. Metal hydrides could have volumetric capacity of  
23 hydrogen up to 150 g/L, which is twice the density of liquid hydrogen (70.8 g/L) [5].

24 Metal hydrides form through the reversible interaction between hydrogen gas and a  
25 hydride-forming metal. Over recent decades, numerous materials have been investigated  
26 for hydrogen storage, including Mg [6], alloys, intermetallic compounds such as  $LaNi_5$   
27 ( $AB_5$  type) [7],  $FeTi$  (AB type) [8] and Laves phases ( $AB_2$  type). This classification is based  
28 on their enthalpy of hydride formation: A-type elements have a more negative enthalpy,  
29 indicating a higher tendency to form hydrides, whereas B-type elements have a less  
30 negative or even positive enthalpy, indicating a lower affinity for hydrogen [9].

31  
32 Laves phases ( $AB_2$ ) are categorized into three structural types: hexagonal  $MgZn_2$  type  
33 (C14), cubic  $MgCu_2$  type (C15), and hexagonal  $MgNi_2$  type (C36), with C14 being the

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

34 most common [10]. These structures contain three types of tetrahedral interstitial sites:  
35  $A_2B_2$ ,  $AB_3$ , and  $B_4$  that vary in their preference for hydrogen absorption. Hydrogen atoms  
36 predominantly occupy the  $A_2B_2$  sites, followed by  $AB_3$  sites, while  $B_4$  sites cannot  
37 accommodate hydrogen atoms. Although not all sites can be simultaneously occupied,  
38 this variety allows  $AB_2$  Laves phases to exhibit good hydrogen absorption properties.  
39 Theoretically, the maximum hydrogen capacity of C14-type and C15-type Laves phases  
40 is up to 6.3 and 6 hydrogen atoms per formula unit, respectively [11,12].

41 Among the  $AB_2$  Laves type hydrides,  $ZrCr_2$  forms a stable hydride under ambient  
42 conditions [13].  $ZrCr_2$  can crystallize in multiple phases: C14 hexagonal  $MgZn_2$ -type  
43 (space group  $P6_3/mmc$ ), C36 hexagonal  $MgNi_2$ -type (space group  $P6_3/mmc$ ), and C15  
44 cubic  $MgCu_2$ -type (space group  $Fd-3m$ ). The differences between the C14 and C36 phases  
45 are their stacking sequences (ABAC for C14 vs. ABACBCAC for C36) and the number of  
46 atoms per unit cell (12 for C14 vs. 24 for C36) [14-16]. According to the Zr-Cr phase  
47 diagram, the C14 phase is stable between 1946 K and 1913 K, the C36 phase between  
48 1913 K and 1846 K, and the C15 phase below 1846 K. These phases transform with  
49 temperature changes during heating and cooling [17]. The absorption capacity of  $ZrCr_2$   
50 at room temperature is either 3.4 hydrogen atoms per formula unit at 0.1 MPa for the  
51 C14-type or 4 hydrogen atoms per formula unit at 6.2 MPa for the C15-type [18]. Bodega  
52 et al. have shown that the different types of Laves phases could be synthesized by varying  
53 the cooling rate during synthesis [19]. They prepared hexagonal samples, predominantly  
54 consisting of C14 and C36 phases with a minor amount of C15 phase, by alloying the  
55 materials at 2200 K. In contrast, C15 samples were synthesized by alloying at 2073 K,  
56 followed by annealing at 1540 K for 3 hours under vacuum and subsequent cooling to  
57 room temperature. They found that the hydrided hexagonal phases (C14 and C36) are  
58 more stable than the C15 cubic phase, as determined by pressure-composition-  
59 temperature (PCT) measurements.

60 In the case of  $TiCr_2$  alloy, it also exhibits different crystal structures depending on  
61 temperature. The alloy forms the high-temperature C14 phase at 1359°C. Upon cooling  
62 below 1271°C, the alloy undergoes a phase transition to the intermediate-temperature  
63 hexagonal C36 polytype. Further cooling to 1223°C stabilizes the C15 phase [14,20].

64 The hydride phase formation of the hexagonal  $ZrCr_2$  has an enthalpy of  $-21.0 \pm 0.8$   
65  $\text{kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$  and an entropy of  $-48 \pm 5 \text{ J} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [19]. In comparison, the C14  
66 phase of  $TiCr_{1.9}$  has an enthalpy of  $-26.5 \pm 1 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$  and an entropy of  $-122.0 \pm 4$   
67  $\text{J} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [21]. These thermodynamic parameters show significant differences in  
68 the stability of hydride formation between the  $ZrCr_2$  and  $TiCr_{1.9}$  phases. By systematically  
69 varying  $x$ , we aimed to see how the relative stability of these hydride phases changes  
70 with Ti substitutions.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

71 In this study, we investigated the  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  system with x values of 0, 0.25, 0.5, 0.75,  
72 and 1. The substitution of Ti for Zr was chosen due to the miscibility of Ti and Zr in  
73 various proportions. Our objective was to examine how these substitutions affect the  
74 crystal structure and microstructure as well as the initial hydrogenation behaviour of the  
75 resulting  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  alloys.

76 **2. Experimental method**

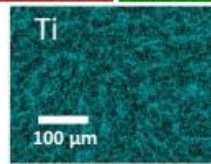
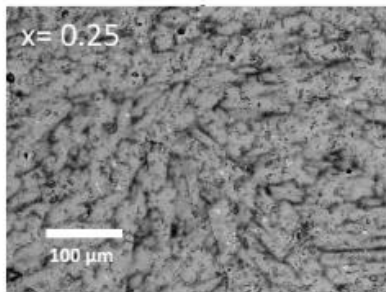
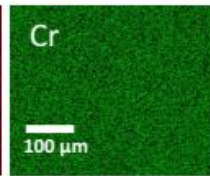
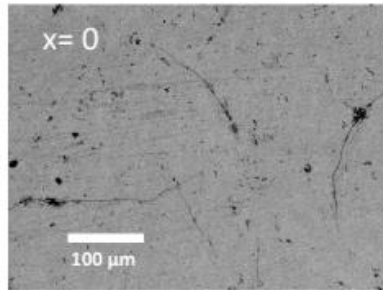
77 All raw materials, Zr sponge (99.5%), Ti sponge (99.9%) and Cr pieces (99%) were  
78 purchased from Alfa Aesar and used as-received. The alloys were prepared by arc melting  
79 after mixing all raw elements in the desired proportion. The melting was done under 0.07  
80 MPa of argon. Each pellet was melted, turned over, and remelted four times to ensure  
81 good homogeneity. The as-cast alloys were hand-crushed under argon using a hardened  
82 steel mortar and pestle. The first hydrogenation was performed at room temperature  
83 under 2 MPa of hydrogen pressure using a homemade Sievert's apparatus. The powder  
84 was placed in a reactor and kept under dynamic vacuum for half an hour at room  
85 temperature before being exposed to hydrogen. The crystal structure was determined by  
86 X-ray powder diffraction using a Bruker D8 Focus with Cu K $\alpha$  radiation. Crystal structure  
87 parameters were evaluated from Rietveld refinement using Topas software [22].  
88 Microstructure and chemical analysis were performed using a Hitachi Su1510 scanning  
89 electron microscopy (SEM) equipped with an EDX (energy-dispersive X-ray) apparatus  
90 from Oxford Instruments.

91 **3. Results and discussions**

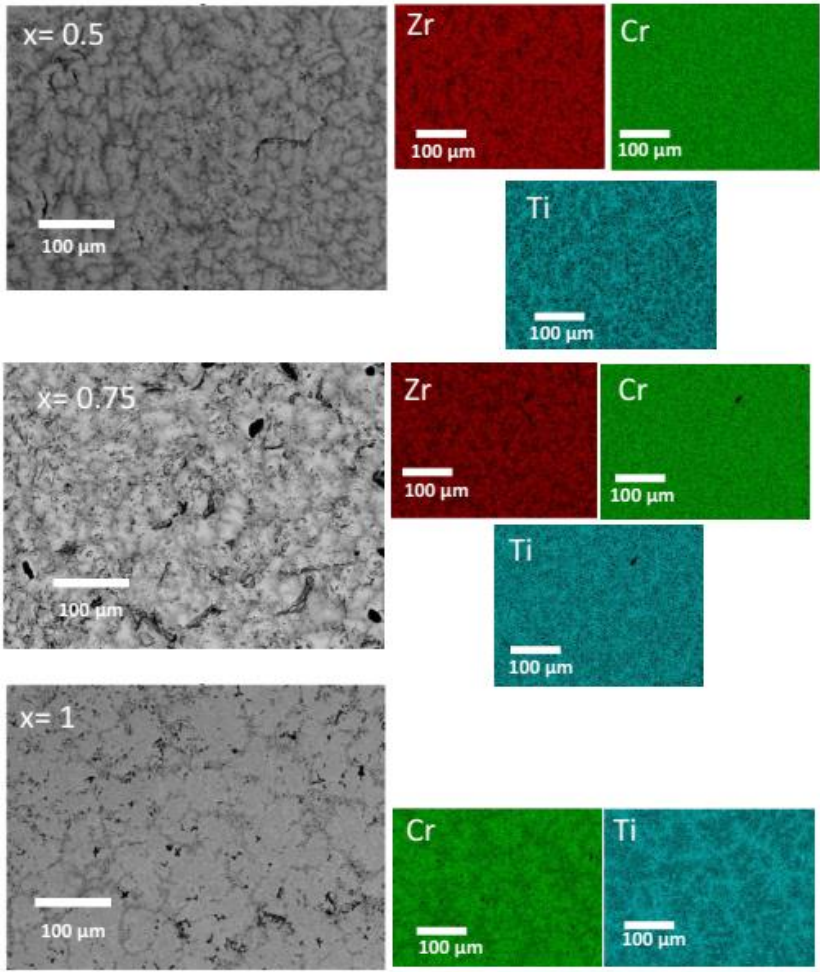
92 **3.1 Microstructural study**

93 Figure 1 shows the backscattered electron micrograph and element mapping of  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$   
94 alloys for x= 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



**Figure 1.** Backscattered electron (BSE) micrograph of  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  alloys for  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$  with elements mapping.

Figure 1 shows that the microstructure looks similar for different  $x$  values. For  $x = 0$ , Zr and Cr are uniformly distributed in the alloy. Upon substitution, two slightly different shades of grey regions "dark and light" appeared. Cr remains uniformly distributed over the alloy when Ti and Zr seems to be more concentrated in some region and mutually

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

101 exclusive. To check the bulk chemical compositions, EDX measurement was performed  
102 on all alloys. Table 1 shows the bulk measured atomic abundance compared to the  
103 nominal composition. We see that the bulk measured composition agrees with the  
104 nominal one in all cases.

105 **Table 1.** Bulk atomic abundance: nominal and as measured by EDX of:  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$   
106 alloys for  $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$  and 1. Error on all values is 1 at.%.  
15

Sample		Zr (at.%)	Ti (at.%)	Cr (at.%)
x= 0	Nominal composition	33	--	67
	Measurement	32	--	68
x= 0.25	Nominal composition	25	8	67
	Measurement	24	9	67
x= 0.5	Nominal composition	16	17	67
	Measurement	15	18	67
x= 0.75	Nominal composition	8	25	67
	Measurement	8	26	66
x= 1	Nominal composition	--	33	67
	Measurement	--	33	67

107 Using EDX, we also measured the chemical composition of each shade of the grey regions  
108 for all alloys. The results are reported in Table 2.

109 **Table 2.** Chemical composition of each shade of the grey region in  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  alloys for  
110  $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$  and 1. Error on all values is 1 at.%.  
40

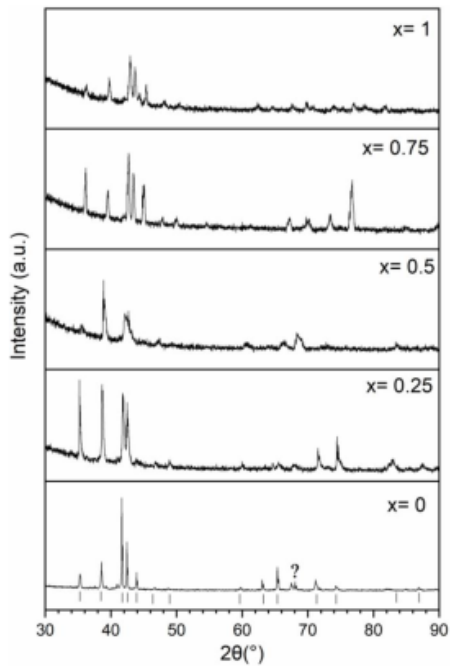
Sample		Zr (at.%)	Ti (at.%)	Cr (at.%)
x= 0		32	--	68
x= 0.25	Light Grey	26	6	68
	Dark Grey	14	18	68
x= 0.5	Light Grey	20	12	68
	Dark Grey	10	23	67
x= 0.75	Light Grey	9	25	66
	Dark Grey	5	29	66
x= 1	Light Grey	--	30	70
	Dark Grey	--	35	65

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

111 Table 2 shows that the composition of the dark grey regions have a higher proportion of  
112 Ti than their light grey counterparts. The abundance of chromium is the same for all  
113 regions. Regarding Ti and Zr abundances, we see that the sum is always close to 33%  
114 which indicates that both regions should have an AB<sub>2</sub> structure. As there is a gradual  
115 change of grey intensity between the dark and the light regions, we should not interpret  
116 the values of Table 2 as an indication that there are two AB<sub>2</sub> structures in the alloy with  
117 definite stoichiometry. Instead, it should be seen as a smooth variation of stoichiometry  
118 between the two end members given by the light and dark regions compositions shown  
119 in table 2.

### 3.2 Crystal Structure

120  
121 The X-ray powder diffraction of Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub> alloys for x= 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1 are shown  
122 in Figure 2.



123 **Figure 2.** XRD patterns of as-cast Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub> alloys for x= 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1. The  
124 position of the Bragg's peaks of the C14 phases are shown by the tick marks at the  
125 bottom of the figure.



1  
2  
3  
4 126 We see that the relative intensities of the peaks greatly change with composition.  
5 127 However, Rietveld refinement of these patterns indicated that they are all single phase  
6 C14 except got the  $\text{TiCr}_2$  alloy which has a small BCC component (9 wt.%). The relative  
7 128 intensities of the end members ( $\text{TiCr}_2$  and  $\text{ZrCr}_2$ ) closely match the C14 phase. However,  
8 129 for the other compositions, even if the pattern fit the C14 phase, the intensities of some  
9 130 plane do not match the nominal intensities. For example, in the pattern  $x = 0.75$ , the  
10 131 peaks at around  $36^\circ$ ,  $45^\circ$  and  $76^\circ$  are too intense compared to the expected intensities.  
11 132 The Miller index of these peaks are respectively (210), (004) and (420). This may be an  
12 133 indication that there are some crystallographic planes where the Ti-Zr substitution is not  
13 134 random which results in some kind of superstructure. In accordance with Bodega et al.  
14 135 [19], a C36 phase was included in trials refinement, but it never improved the fit.  
15 136 Therefore, we can conclude X-ray powder diffraction pattern, the C36 phase was not  
16 137 formed in all compositions synthesized in the present investigation.  
17 138

18  
19  
20  
21  
22  
23  
24 139 Based on the phase diagrams of Zr-Cr and Ti-Cr systems, the stable phase expected for  
25 140  $\text{ZrCr}_2$  and  $\text{TiCr}_2$  alloys at room temperature is the cubic C15 phase [19,23]. However, our  
26 141 experimental findings reveal only the hexagonal C14 phase. In the light of Bodega et al.  
27 142 findings [19], this may be explained by the high temperature reached during arc melting  
28 143 and the fast cooling. Therefore, the observed C14 phase is metastable rather than at  
29 144 equilibrium. This metastability likely contributes to the variations in relative intensities of  
30 145 the different Bragg's peaks observed.  
31  
32  
33  
34  
35 146

36 147 Correlating these XRD results with the SEM investigation which showed a variation in  
37 148 chemical composition, we can conclude that, for all alloys, the C14 phase has a range of  
38 149 chemical compositions. The same phenomenon was seen by Khajavi et al. for  $\text{AB}_2$  the  
39 150 alloy  $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_1$  where  $x = 0, 0.2, 0.4$  [24].  
40  
41  
42  
43  
44  
45 151  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

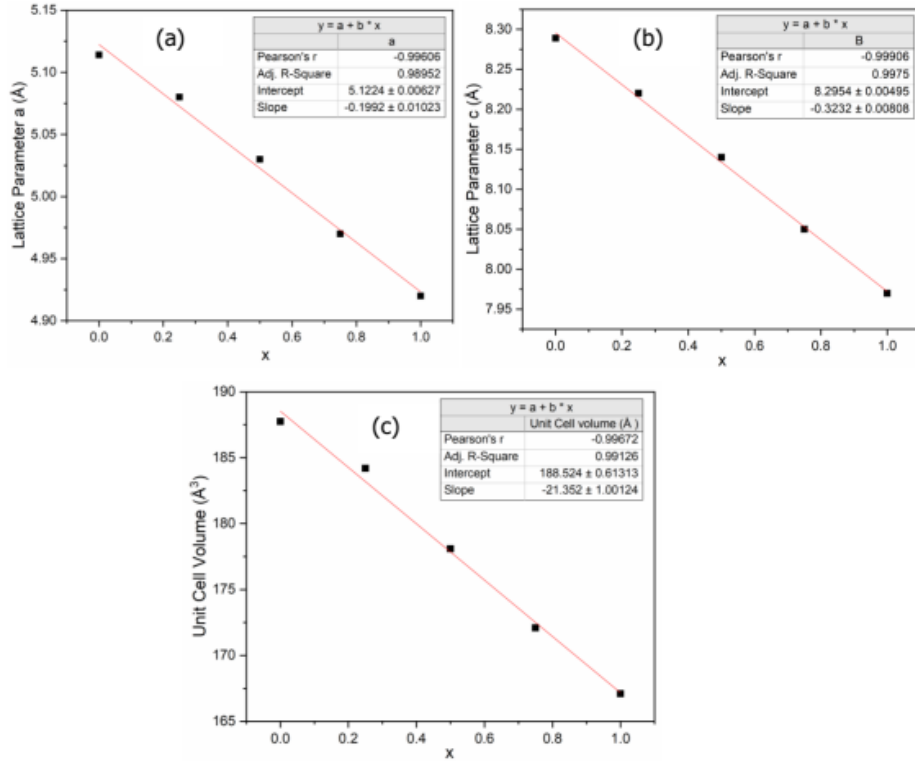
152 The crystal structure parameters of C14 phase for all alloys as determined by Rietveld's  
153 refinement are presented in Table 3.

154 **Table 3.** Rietveld refinement results of C14 phase in  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  alloys for  $x= 0, 0.25,$   
155  $0.5, 0.75$  and  $1$ . Error on the last significant digit is indicated in parentheses.

Sample	Unit cell volume $\text{\AA}^3$	Lattice parameter $\text{\AA}$	Crystalline size nm	Micro Strain %
$x= 0$	187.74 (3)	$a= 5.1137$ (3) $c= 8.2897$ (7)	113 (9)	0.034 (2)
$x= 0.25$	184.2 (1)	$a= 5.085$ (1) $c= 8.224$ (2)	38 (3)	0.112 (7)
$x= 0.5$	178.1 (3)	$a= 5.027$ (3) $c= 8.141$ (5)	--	0.328 (5)
$x= 0.75$	172.29 (9)	$a= 4.971$ (1) $c= 8.051$ (2)	--	0.153 (3)
$x= 1$	169.4 (1)	$a= 4.9417$ (2) $c= 7.992$ (3)	--	0.205 (3)

160 From this table we see that the lattice parameters of the C14 phase decrease with  
161 increasing  $x$ . This can be attributed to the smaller atomic radius of Ti compared to Zr.  
162 Effectively, as shown in Figure 3, the lattice parameters and unit cell volume follow the  
163 Vegard's law. This confirms that this substitution produces a perfect solid solution at room  
164 temperature, with Zr and Ti forming a solid solution in the A-site.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

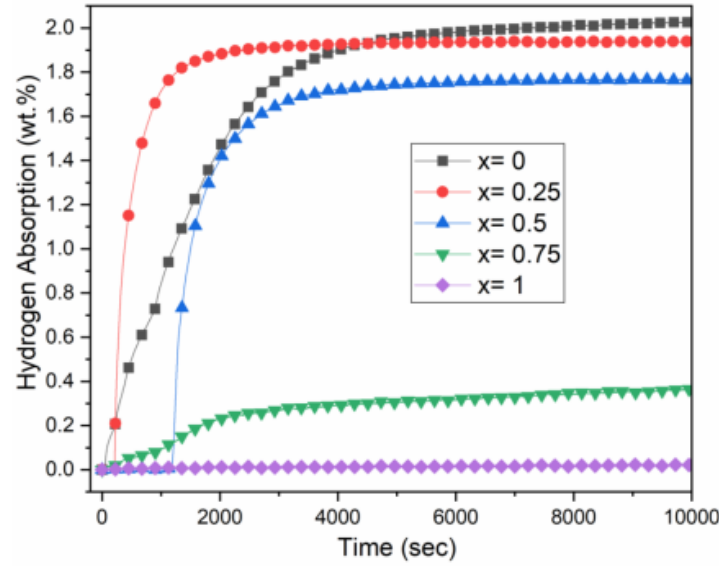


**Figure 3.** Evolution of lattice parameters and unit cell volume in  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  alloys as a function of  $x$ . (a) lattice parameter  $a$ . (b) lattice parameter  $c$ . (c) unit cell volume.

### 3.3 First Hydrogenation Properties

Figure 4 shows the first hydrogenation (activation) curve of  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  alloys for  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$ . The activation was performed at room temperature under a hydrogen pressure of 2 MPa without any prior heat treatment.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



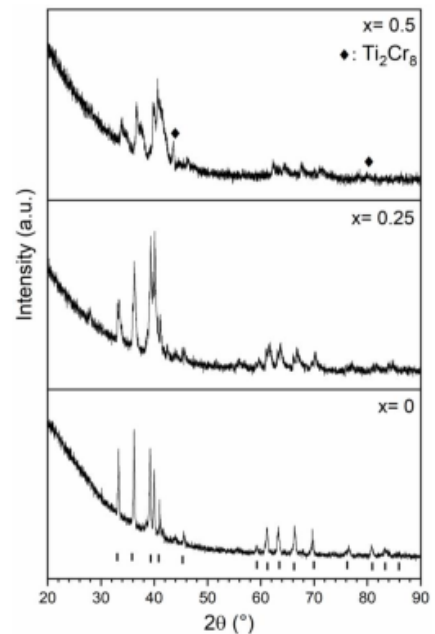
171 **Figure 4.** First hydrogenation curves of  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  alloys for  $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$   
172 under 2 MPa of hydrogen at room temperature.

173 The first hydrogenation curves change with varying values of  $x$ . For  $x= 0$ , the alloy starts  
174 absorbing hydrogen after a short incubation time of about 35 seconds, reaching a  
175 maximum storage capacity of 2wt.% (1.3 H/M). For  $x= 0.25$ , the incubation time is 200  
176 seconds with relatively fast kinetics, achieving a capacity of 1.9 wt.% (1.2 H/M). As the  
177 full capacity of C14 is 3.4 H per formula unit, we could conclude that these two alloys are  
178 fully hydride. At  $x= 0.5$ , the incubation time extends to about 1200 seconds and the  
179 capacity reaches 1.8 wt.% (1.0 H/M). For  $x= 0.75$ , the first hydrogenation is slow, and  
180 the capacity is only 0.3 wt.%. Finally, for pure  $TiCr_2$  ( $x = 1$ ) the alloy does not absorb at  
181 all.

182 The fact that absorption is seen at  $x= 0$  and not at  $x = 1$  is not surprising because the  
183 plateau pressure of  $ZrCr_2$  at room temperature is 0.0067 MPa as calculated from the  
184 enthalpy and entropy values given by Bodega et al. [19]. For  $TiCr_{1.9}$ , the thermodynamics  
185 values given by Beeri et al. [21] give a plateau pressure of 5.3 MPa which is much higher  
186 than the applied pressure. We still tried hydrogenation at 2 MPa because we wanted to  
187 see if the metastable nature of the alloy had an impact on the plateau pressure. The real  
188 test would be to measure the Pressure Composition Isotherms (PCI) which will be the  
189 subject of a future investigation.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

190 The X-ray powder diffraction was taken for the three compositions that fully absorbed  
191 hydrogen. The results are presented in Figure 5 and the crystal structure parameters as  
192 determined by Rietveld's refinement are shown in Table 4.



193 **Figure 5.** XRD patterns of  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  alloys for  $x = 0, 0.25$  and  $0.5$  after hydrogenation.  
194 The position of the Bragg's peaks of the C14 phases are shown by the tick marks at the  
195 bottom of the figure.

197 **Table 4.** Rietveld refinement results of  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  alloys for  $x = 0, 0.25$  and  $0.5$  after  
198 hydrogenation. Error on the last significant digit is indicated in parentheses.

Sample	Phase	Abundance [Wt.%]	Unit cell volume [ $\text{\AA}^3$ ]	Lattice parameter [ $\text{\AA}$ ]	Crystallite size [nm]	Microstrain [%]
$x = 0$	C14	100	225.23 (6)	$a = 5.4208 (6)$ $c = 8.850 (1)$	52 (4)	0.082 (5)

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15	$x=0.25$	C14	100	219.1(1)	a = 5.367 (1) c = 8.784 (3)	19 (1)	0.24 (1)
16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26	$x=0.5$	C14	29 (1)	210.3 (2)	a = 5.289 (2) c = 8.680 (5)	--	0.319 (5)
27 28 29 30 31 32 33 34 35 36		C14_2	66 (2)	197.0 (3)	a = 5.172 (3) c = 8.503 (7)	--	0.79 (2)
37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51		Cr <sub>8</sub> Ti <sub>2</sub>	4.7(4)	25.33 (3)	2.937 (1)	30 (4)	--

199 The same C14 phase is present in both the hydrided and as-cast patterns. For  $x=0.5$ ,  
200 the only way to reasonably fit the pattern was to use two hydrided C14 phases with  
201 closely related lattice parameters. A minor Cr<sub>8</sub>Ti<sub>2</sub> phase was also observed in that pattern  
202 [25]. Knowing that no zirconium is present in that phase, we could deduce the  
203 stoichiometry of the C14 phase as being Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>Cr<sub>1.93</sub> which is similar to the TiCr<sub>1.9</sub>H<sub>2.9</sub>  
204 reported by Johnson [26].

205 The unit cell volume of all phases in the hydrided state is larger than in the as-cast state,  
206 allowing us to use the volume increase to estimate the hydrogen capacity. From the  
207 lattice expansion of each phase and assuming that the volume taken by a hydrogen atom  
208 is 2.9 Å [27], the amount of hydrogen in each hydride phase could be estimated. Table  
209 5 presents the volume expansion of the hydride phases with the estimated value of  
210 hydrogen per metallic atom (H/M) and corresponding wt.%.

211 **Table 5.** The variation of volume  $\Delta V$ , the estimated range, of H/M and capacity in the  
212 hydrided C14 phase for  $x=0, 0.25$  and  $0.5$ .

Sample	$\Delta V$ (Å <sup>3</sup> )	H/M	Estimated capacity (wt.%)
0	37.5	1.3	2
0.25	34.89	1.21	1.97
0.5	C14_1: 31.7	1.1	1.84
	C14_2: 17.5	0.6	1.1

213 We see that, for  $x=0$  and  $0.25$ , the capacity estimated from X-ray patterns closely  
214 matches the measured capacities. These results suggest that the hydrides at these  
215 compositions are very stable and do not desorb at room temperature.. This finding agrees  
216 with Bodega et al.'s demonstration of the significant stability of the hydrided hexagonal  
217 phase of ZrCr<sub>2</sub> [19]. For  $x=0.5$  and taking into consideration the abundance of each C14  
218 phase, the estimated amount of hydrogen in this hydride sample is 1.26 wt.%. This value

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

is relatively far from the measured capacity of 1.76 wt.%, indicating that this hydride is not so stable and partially desorbs hydrogen at room temperature. Actually, the C14\_1 phase has an estimated capacity very close to the measured one and we could assume that it is the dihydride phase. In that case, the C14\_2 phase then corresponds to the monohydride phase.

#### 4. Conclusion

The effect of the substituting Zr by Ti on the microstructure and hydrogen storage properties of  $Zr_{1-x}Ti_xCr_2$  alloys for  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$ , has been investigated. In agreement with Bodega et al. results [19], only C14 phase was present in all alloys indicating a high temperature of arc melting and fast cooling. For  $x = 0, 0.25$  and  $0.5$  the first hydrogenation was possible at room temperature under 2 MPa of hydrogen indicating a high stability of the hydride. However, the  $x = 0.5$  hydride seems to show some instability at room temperature. Further measurements of Pressure Composition Temperature isotherms are needed to quantify the stability of these alloys. For hydrogen storage applications, stoichiometries close to  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Cr_2$  are the most likely candidates.

#### References

1. Abdalla, A.M.; Hossain, S., *et al.* Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Conversion and Management* **2018**, *165*, 602-627.
2. Abe, J.O.; Popoola, A.P.I., *et al.* Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 15072-15086.
3. Lubitz, W.; Tumas, W. Hydrogen: An overview. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 3900-3903.
4. Rosen, M.A.; Koochi-Fayegh, S. The prospects for hydrogen as an energy carrier: An overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. *Energy, Ecology and Environment* **2016**, *1*, 10-29.
5. Rampai, M.M.; Mtshali, C.B., *et al.* Hydrogen production, storage, and transportation: Recent advances. *RSC Adv* **2024**, *14*, 6699-6718.
6. Pasquini, L.; Sakaki, K., *et al.* Magnesium-and intermetallic alloys-based hydrides for energy storage: Modelling, synthesis and properties. *Progress in energy* **2022**, *4*, 032007.
7. Van Mal, H.H.; Buschow, K.H.J., *et al.* Hydrogen absorption in  $LaNi_5$  and related compounds: Experimental observations and their explanation. *Journal of the Less Common Metals* **1974**, *35*, 65-76.
8. Zhang, Y.-h.; Li, C., *et al.* Research progress of TiFe-based hydrogen storage alloys. *Journal of Iron and Steel Research International* **2022**, *29*, 537-551.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

9. Gesari, S.B.; Pronsato, M.E., *et al.* Hydrogen storage in AB<sub>2</sub> Laves phase (A= Zr, Ti; B= Ni, Mn, Cr, V): Binding energy and electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 16832-16836.
10. Stein, F.; Leineweber, A. Laves phases: A review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties. *Journal of Materials Science* **2021**, *56*, 5321-5427.
11. Cao, Z.; Habermann, F., *et al.* Unstable metal hydrides for possible on-board hydrogen storage. *Hydrogen* **2024**, *5*, 241-279.
12. Ivey, D.G.; Northwood, D.O. Storing hydrogen in AB<sub>2</sub> Laves-type compounds\*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1986**, *147*, 191-209.
13. Pebler, A.; Gulbransen, E. Equilibrium studies on the systems ZrCr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, ZrV<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, and ZrMo<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> between 0 and 900°C. *AIME MET SOC TRANS* **1967**, *239*.
14. Aufrecht, J.; Baumann, W., *et al.* Layer-stacking irregularities in C36-type Nb-Cr and Ti-Cr Laves phases and their relation with polytypic phase transformations. *Philosophical Magazine* **2010**, *90*, 3149-3175.
15. Liu, C.; Li, G., *et al.* Stacking faults in Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> Laves structured secondary phase particle in Zircaloy-4 alloy. *Nanoscale* **2018**, *10*, 2249-2254.
16. Yang, T.; Lu, J., *et al.* Discovery of a bulk C36-type MgZn<sub>2</sub> structure step by step transformed from the C14 prototype Laves phase structure. *Journal of Materials Science* **2022**, *57*, 2999-3009.
17. Arias, D.; Abriata, J. The Cr-Zr (chromium-zirconium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1986**, *7*, 237-244.
18. Drašner, A.; Blažina, Ž. The influence of Si and Ge on the hydrogen sorption properties of the intermetallic compound ZrCr<sub>2</sub>. *Journal of alloys and compounds* **1993**, *199*, 101-104.
19. Bodega, J.; Fernández, J.F., *et al.* Synthesis of hexagonal C14/C36 and cubic C15 ZrCr<sub>2</sub> Laves phases and thermodynamic stability of their hydrides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2011**, *72*, 1334-1342.
20. Murashkina, T.L.; Syrtanov, M.S., *et al.* Structure and defects evolution at temperature and activation treatments of the TiCr<sub>2</sub> intermetallic compound of Laves phase C36-type. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 10732-10743.
21. Beeri, O.; Cohen, D., *et al.* Sites occupation and thermodynamic properties of the TiCr<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>-H<sub>2</sub> (0≤x≤1) system: Statistical thermodynamics analysis. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, *352*, 111-122.
22. Bruker, A. Topas V3: General profile and structure analysis software for powder diffraction data—user's manual; Bruker AXS, Karlsruhe; Coelho AA (2007) Topas Academic. Coelho software, Brisbane. 2005.
23. Klyamkin, S.N.; Kovriga, A.Y., *et al.* Effect of substitution on F.C.C. And B.C.C. Hydride phase formation in the TiCr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> system. *International Journal of Hydrogen Energy* **1999**, *24*, 149-152.
24. Khajavi, S.; Rajabi, M., *et al.* Crystal structure of as-cast and heat-treated Ti<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>(Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)Cr<sub>1.1</sub>, x= 0, 0.2, 0.4. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *767*, 432-438.



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

25. Rudy, E. *Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems: Part v. Compendium of phase diagram data*. Air Force Materials Laboratory USA: 1969.
26. Johnson, J.R. Reaction of hydrogen with the high temperature (C14) form of  $TiCr_2$ . *Journal of the Less Common Metals* **1980**, *73*, 345-354.
27. Peisl, H. Lattice strains due to hydrogen in metals. In *Hydrogen in metals I*, Springer: 1978; pp 53-74.