

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

ÉTUDE DES ALLIAGES CUBIQUES CENTRÉS DE COMPOSITION
Ti-V-M (M= Cr, Mn, Fe, Ni, Co) POUR LE STOCKAGE DE
L'HYDROGÈNE

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

PAR
CHOUROUK KEFI

Avril 2025

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

COMITÉ D'ÉVALUATION DE LA THÈSE

Cette thèse a été dirigée par :

Jacques Huot

Université du Québec à Trois-Rivières

Directeur de recherche

Jury d'évaluation de la thèse :

Jacques Huot

Université du Québec à Trois-Rivières

Directeur de recherche

Gabriel Antonius

Université du Québec à Trois-Rivières

Président de jury

Maha Bhouri

Université du Québec à Rimouski

Évaluateur externe

Elena Ulate-Kolitsky

Centre de Métallurgie du Québec, Trois-Rivières

Évaluateur externe

Remerciements

Alors que j'achève cette étape cruciale de ma vie, il m'est important d'exprimer ma profonde gratitude à celles et ceux qui ont rendu ce voyage possible.

Je souhaite adresser mes plus sincères remerciements au Professeur Jacques Huot, mon directeur de recherche, qui incarne à lui seul l'esprit de l'Institut de recherche sur l'hydrogène. Sa remarquable humanité, sa modestie et sa bienveillance font de lui un pilier non seulement de l'Institut, mais aussi de notre groupe de recherche. Malgré ses nombreuses responsabilités et son rôle central, il a toujours su rester accessible et à l'écoute, créant ainsi un environnement de travail exceptionnel.

Professeur Huot, votre soutien indéfectible et votre compréhension, en particulier à l'égard de ma situation de maman, m'ont été d'une aide précieuse. Vous m'avez transmis bien plus que des compétences scientifiques : vous m'avez offert des leçons de vie inestimables. Je vous suis profondément reconnaissante pour tout ce que vous avez fait pour moi.

J'exprime également ma reconnaissance aux membres du jury pour leur engagement dans l'évaluation de cette thèse. Merci au Président du jury, le Professeur Gabriel Antonius, ainsi qu'aux examinateurs, la Professeure Maha Bhourri et la Docteure Elena Ulate-Kolitsky, pour leur temps et leur future analyse de ce travail. J'apprécie grandement leur expertise et suis impatiente de recevoir leurs commentaires et suggestions, qui contribueront à enrichir cette recherche.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mes collègues, qui ont comblé l'absence de ma famille tout au long de ce parcours. Vous avez tous, anciens comme nouveaux membres de notre groupe, été bien plus que des collaborateurs : vous avez été des amis sincères et bienveillants. Votre gentillesse et votre soutien m'ont été inestimables. Je n'oublierai jamais les moments où vous avez célébré mes anniversaires, ni le baby shower organisé pour la naissance de ma fille. Vous avez toujours été présents, vous souciant de moi, posant des questions, m'offrant votre aide, partageant mes moments de joie comme ceux de tristesse.

J'exprime également ma sincère reconnaissance au Dr Ahmed Hourri, agent de recherche à l'Institut de recherche sur l'hydrogène. Ses encouragements constants ont été une source précieuse de motivation.

Enfin, je remercie de tout cœur mes collègues de l'Institut de recherche sur l'hydrogène, avec une mention spéciale à Emna Mejri et Marc-Antoine, qui m'ont recommandée auprès de l'Institut et du Professeur Jacques Huot. Grâce à eux, j'ai pu intégrer cet environnement de travail exceptionnel.

À mon père

Je dédie cette thèse à mon père, qui nous a quittés en 2021. Son rêve était de me voir obtenir mon doctorat, et aujourd'hui, j'espère qu'il est fier, là où il est. Paix à son âme. Papa, tu es toujours vivant dans mon cœur, et je suis chanceuse d'avoir eu un père comme toi, qui croyait en ses enfants et ne reculait jamais devant aucun sacrifice pour nous.

À ma mère

Un merci spécial à ma mère, pour son soutien indéfectible et sa foi en moi. Maman, je tiens à te remercier du fond du cœur pour tes prières et ton affection sans limite. Je sais que ma réussite est aussi la tienne, et je te suis éternellement reconnaissante pour tout l'amour et le soutien que tu m'as donnés.

À mes frères et sœurs

Je dédie également cette thèse à mes frères Abdel-Satar, Rafik, et mes sœurs Olfa et Jihen. Une mention toute particulière pour mon frère Hassen et ma belle-sœur Soukaina, qui n'ont cessé de suivre mes progrès et de m'encourager à persévérer, même dans les moments les plus difficiles. Votre soutien inébranlable a été une source de force et de motivation.

À mes chers enfants, Lamis et Rayan,

Lamis, ma douce fille, même à seulement 5 ans, tu as illuminé ma vie de tant de joie et de sourires. Rayan, mon grand garçon de 9 ans, tu as montré une compréhension et une patience incroyables, même lorsque je devais travailler tard la nuit ou que je n'étais pas toujours disponible pour jouer avec toi ou partir en vacances comme tu l'aurais souhaité. Je me souviens de chaque fois que tu venais me demander : "Maman, tu es rendue à quelle page ?" Cela me motivait à continuer et à donner le meilleur de moi-même.

Ce voyage a été un défi, mais je l'ai traversé avec vous à mes côtés, et cela a rendu chaque moment précieux. Je vous promets que, maintenant, nous aurons plus de temps pour être ensemble et créer des souvenirs inoubliables. Vous êtes ma plus grande source de motivation et la raison pour laquelle j'ai persévéré. Je vous aime plus que tout.

Résumé

L'hydrogène, en tant que vecteur énergétique propre, joue un rôle crucial dans la lutte contre le changement climatique et la transition vers des sources d'énergie renouvelable. Sa polyvalence, allant de la production d'électricité à la mobilité, en fait une alternative prometteuse aux combustibles fossiles. Cependant, le développement de solutions de stockage efficaces demeure un défi majeur pour son intégration à grande échelle. Les supports de stockage solides, tels que les hydrures métalliques, offrent une approche sécurisée et potentiellement efficace pour relever ce défi. En particulier, les alliages Ti-V à structure Cubique Centrée (CC) sont étudiés pour leur capacité d'absorption élevée à température ambiante et sous faible pression, comparativement aux alliages conventionnels AB₅ et AB₂.

Cette thèse porte sur l'étude d'alliages CC de composition Ti₃₀V₆₀Mn_(10-x)Cr_x (x= 0, 3.3, 6.6, 10) pour le stockage de l'hydrogène, visant à explorer les effets de la substitution partielle de Mn par Cr afin de préserver l'intérêt d'un alliage léger tout en cherchant à déstabiliser l'hydrure dans le système métallique Ti-V-Mn. L'objectif est d'améliorer les propriétés thermodynamiques et la cinétique d'hydrogénation des alliages Ti-V-Mn-Cr en faisant varier le rapport Cr/Mn et en analysant l'impact de ces modifications sur la stabilité des phases de l'alliage. Pour ce faire, une analyse systématique et approfondie a été menée, incluant la caractérisation cristallographique, l'étude de la microstructure ainsi que l'évaluation des propriétés thermodynamiques et des cinétiques d'absorption d'hydrogène pour différentes compositions.

Un des principaux défis des hydrures métalliques réside dans leur première hydrogénation, souvent appelée activation, qui peut être lente et nécessiter plusieurs cycles sous haute pression et température, augmentant ainsi le coût du processus. Dans la première partie de cette étude, consacrée à l'activation à température ambiante, la solution envisagée pour améliorer cette étape

a été l'ajout de 4 % en masse de zirconium. Les résultats montrent que les alliages dopés avec 4 % en masse de Zr présentent une structure biphasée constituée d'une matrice CC dont la composition est proche de la nominale et d'une phase secondaire riche en Zr favorisant la diffusion de l'hydrogène dans la phase CC. Parmi les compositions $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) étudiées, celle avec $x = 6.6$ a montré la capacité d'absorption la plus élevée, atteignant 3.8 % massique. Nos résultats révèlent également que les matériaux non dopés, c'est-à-dire sans ajout de zirconium ou d'hafnium, ne s'activent pas spontanément. Par ailleurs, l'alliage dopé au zirconium a démontré une meilleure cinétique de première hydrogénation que celui dopé à l'hafnium, suggérant que la phase secondaire riche en Zr/Hf agit comme une passerelle efficace pour l'hydrogène.

Dans la deuxième partie de cette étude, l'impact de la substitution sur les paramètres thermodynamiques des mêmes alliages a été analysé. Il a été observé que remplacer le Mn par le Cr entraîne une diminution linéaire du paramètre de maille, ce qui induit une augmentation des pressions d'équilibre et, par conséquent, une déstabilisation du dihydruure. Une corrélation a également été notée entre l'entropie (ΔS) et l'enthalpie (ΔH) de décomposition de l'hydruure au sein des différents alliages étudiés. Toutefois, nos résultats révèlent que les variations de l'enthalpie et de l'entropie de décomposition ne sont pas directement liées à l'augmentation de la proportion de chrome dans l'alliage $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$, défiant ainsi l'hypothèse d'une compensation entropie-enthalpie (EEC) dépendant du chrome. En analysant plus en détail la relation ΔH et ΔS , une température de compensation T_c , définie par la pente $d\Delta H/d\Delta S$ où tous les alliages présentent la même pression d'équilibre, a été identifiée à 500 K pour le système étudié. Par ailleurs, l'application d'un facteur de qualité de compensation a permis de confirmer que cette compensation n'est pas de nature statistique, avec un degré de confiance supérieur à 95 %. À notre connaissance,

il s'agit de la première étude systématique explorant la relation entre l'entropie et l'enthalpie de formation d'hydrure pour les alliages de type CC.

Dans la troisième partie de cette étude, l'effet de la substitution complète du manganèse par d'autres éléments de transition ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) a été évalué dans les alliages $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10} + 4$ % massique de Zr. À l'état tel que coulé, ces alliages présentent une microstructure biphasée, constituée d'une matrice dont la composition chimique est proche de la nominale et d'une phase secondaire riche en Zr et en atomes de M, correspondant à un système AB_2 . L'analyse cristallographique a révélé que la matrice adopte une structure cubique centrée (CC), tandis que la phase secondaire est une phase de Laves de type C14. Bien que l'ajout de Zr ait précédemment favorisé une activation rapide dans les alliages Ti-V-Mn-Cr, nous avons constaté que l'activation des alliages $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ à température ambiante sous une pression de 20 bars d'hydrogène demeure initialement lente, nécessitant plus de trois heures pour atteindre leur pleine capacité d'absorption (3.2 - 3.4 % massique). Pour surmonter cette limitation, un traitement thermique à 300°C sous vide dynamique pendant 2 heures a été mis en œuvre afin de dégazer les échantillons et de faciliter l'absorption d'hydrogène. Les résultats indiquent que ce traitement thermique améliore substantiellement la cinétique d'hydrogénation, en réduisant le temps d'incubation et en accélérant l'atteinte de la capacité maximale. Plus précisément, l'alliage $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ a démontré une cinétique d'hydrogénation supérieure après traitement, tandis que $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$ a affiché le temps d'incubation le plus court. En ce qui concerne la capacité maximale d'absorption, celle de l'alliage $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$ est restée inchangée indépendamment du traitement thermique. En revanche, une légère diminution de la capacité a été observée pour $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$, alors que $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ a vu sa capacité d'hydrogénation augmenter après le traitement. L'étude cristallographique après hydrogénation a montré que, dans toutes les conditions étudiées (alliages tel que coulés et traités thermiquement),

une phase principale CFC et une phase secondaire C14 étaient présentes. Cette dernière, tout en conservant sa structure initiale, a démontré sa capacité à absorber l'hydrogène. Toutefois, le traitement thermique a entraîné une augmentation de l'abondance de la phase C14 et un affinement des cristallites de la phase CFC.

Enfin, L'analyse par diffraction des rayons X après désorption a révélé que les paramètres de maille CC des alliages déshydrogénés étaient légèrement supérieurs à ceux des alliages après synthèse, suggérant que la désorption de l'hydrogène à 300°C sous vide dynamique n'était pas totalement achevée.

Abstract

Hydrogen, as a clean energy carrier, plays a crucial role in combating climate change and transitioning toward renewable energy sources. Its versatility, ranging from electricity generation to mobility applications, makes it a promising alternative to fossil fuels. However, the development of efficient hydrogen storage solutions remains a major challenge for large-scale implementation. Solid-state storage materials, such as metal hydrides, offer a safe and potentially effective approach to addressing this issue. Ti-V-based alloys with a Body-Centered Cubic (BCC) structure are studied for their high hydrogen absorption capacity at ambient temperature and under low pressure, compared to conventional AB₅ and AB₂ alloys.

This thesis focuses on the study of BCC alloys with the composition Ti₃₀V₆₀Mn_(10-x)Cr_x (x= 0, 3.3, 6.6, 10) for hydrogen storage, aiming to explore the effects of partial substitution of Mn by Cr to maintain the advantage of a lightweight alloy while seeking to destabilize the hydride in the Ti-V-Mn metallic system. The objective is to improve the thermodynamic properties and hydrogenation kinetics of Ti-V-Mn-Cr alloys by varying the Cr/Mn ratio and analyzing how these modifications affect the stability of the alloy phases. To achieve this, a systematic and in-depth analysis was conducted, including crystallographic characterization, microstructure analysis, and the evaluation of thermodynamic properties and hydrogen absorption kinetics for different compositions.

One of the main challenges of metal hydrides lies in their initial hydrogenation, often referred to as activation, which can be slow and requires multiple cycles under high pressure and temperature, increasing process costs. In the first part of this study, dedicated to activation, the proposed solution to improve this step was the addition of 4 wt.% zirconium. The results indicate that alloys doped with 4 wt.% Zr exhibit a biphasic structure consisting of a BCC matrix with a

composition close to the nominal one and a secondary phase rich in Zr, which facilitates hydrogen diffusion. Among the compositions $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) studied, the $x = 6.6$ composition exhibited the highest absorption capacity, reaching 3.8 wt.%. Our results also reveal that non-doped materials, i.e., without zirconium or hafnium addition, do not activate spontaneously. Furthermore, the zirconium-doped alloy demonstrated superior first hydrogenation kinetics compared to the hafnium-doped alloy, suggesting that the secondary phase rich in Zr/Hf acts as an efficient pathway for hydrogen, facilitating its diffusion within the BCC matrix.

In the second part of this study, the impact of substitution on the thermodynamic parameters of the same alloys was analyzed. It was observed that replacing Mn with Cr leads to a linear decrease in the lattice parameter, resulting in increased equilibrium pressures and, consequently, destabilization of the dihydride. A correlation was also noted between the entropy (ΔS) and enthalpy (ΔH) of hydride decomposition across the studied alloys. However, our results indicate that variations in hydride decomposition enthalpy and entropy are not directly related to the increasing Cr content in the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ alloy, challenging the hypothesis of a Cr-dependent entropy-enthalpy compensation (EEC). Further analysis of the ΔH - ΔS relationship identified a compensation temperature T_c of 500 K, where all alloys exhibit the same equilibrium pressure. Moreover, applying a compensation quality factor confirmed that this compensation is not of statistical origin, with a confidence level exceeding 95%. To our knowledge, this is the first systematic study exploring the relationship between entropy and enthalpy in hydride formation for BCC-type alloys.

In the third part of this study, the effect of complete substitution of manganese by other transition elements ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) was evaluated in $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) + 4 wt.% Zr alloys. In the as-cast state, these alloys exhibit a biphasic microstructure consisting of a matrix

with a chemical composition close to the nominal one and a secondary phase rich in Zr and M atoms, corresponding to an AB₂ system. Crystallographic analysis revealed that the matrix adopts a BCC structure, while the secondary phase is a Laves phase of the C14 type. Although the addition of Zr previously promoted rapid activation in Ti-V-Mn-Cr alloys, we observed that activation of Ti₃₀V₆₀M₁₀ alloys at room temperature under a hydrogen pressure of 20 bar remains initially slow, requiring over three hours to reach their full absorption capacity (3.2 - 3.4 wt.%). To overcome this limitation, a pre-activation treatment was implemented, consisting of heat treatment at 300°C under dynamic vacuum for 2 hours to degas the samples and facilitate hydrogen absorption. The results indicate that this heat treatment substantially improves hydrogenation kinetics by reducing incubation time and accelerating maximum capacity achievement. Specifically, the Ti₃₀V₆₀Ni₁₀ alloy demonstrated superior hydrogenation kinetics after treatment, while Ti₃₀V₆₀Co₁₀ exhibited the shortest incubation time. Regarding the maximum absorption capacity, Ti₃₀V₆₀Fe₁₀ remained unchanged regardless of heat treatment. However, a slight decrease in capacity was observed for Ti₃₀V₆₀Co₁₀, whereas Ti₃₀V₆₀Ni₁₀ showed an increased hydrogenation capacity after treatment. Crystallographic analysis after hydrogenation showed that, under all studied conditions (as-cast and heat-treated alloys), a FCC primary phase and a C14 secondary phase were present. The latter, while maintaining its initial structure, demonstrated its ability to absorb hydrogen. However, heat treatment resulted in an increase in the abundance of the C14 phase and refinement of the crystallite size in the FCC phase.

Finally, X-ray diffraction analysis after desorption revealed that the BCC lattice parameters of the dehydrogenated alloys were slightly larger than those of the synthesized alloys, suggesting that hydrogen desorption at 300°C under dynamic vacuum was not fully achieved.

Table des matières

Chapitre 1.	Introduction et contexte	1
1.1	Hydrogène : vecteur énergétique	1
1.2	Le stockage de l'hydrogène	3
1.2.1	Stockage sous pression	5
1.2.2	Stockage liquide.....	6
1.2.3	Stockage à l'état solide :	6
1.3	Les principaux types d'hydrures métalliques	10
1.4	Processus d'hydrogénation /déshydrogénation des hydrures métalliques	14
1.4.1	Mécanisme d'activation	16
1.4.2	Les sites d'hydrogénation	17
1.5	Thermodynamique des hydrures métalliques	19
1.5.1	Comportement idéal.....	20
1.5.2	Comportement réel.....	24
1.6	Du Vanadium vers les alliages de solution solide CC	25
1.6.1	Étude des phases d'hydrure dans le système vanadium-hydrogène	26
1.6.2	Effet d'élément d'addition : stabilité et coûts	29
1.6.3	Avancées dans les alliages légers Ti-V pour le stockage d'hydrogène : synergie, composition et éléments d'alliage	31

1.6.4	Optimisation de l'activation et de la sorption d'hydrogène dans les alliages Ti-V	33
1.6.5	Compensation Entropie-Enthalpie	36
1.6.6	Synthèse de la littérature :	37
1.7	Objectifs et méthodologie	37
1.8	Organisation de la thèse	39
Chapitre 2.	Dispositifs expérimentaux	40
2.1	Synthèse des matériaux.....	40
2.2	Caractérisation des matériaux	42
2.2.1	Étude des capacités de sorption d'hydrogène via le dispositif Sievert	42
2.2.2	Diffraction des rayons X	45
2.2.3	Microscopie électronique.....	48
Chapitre 3.	Microstructure et premières propriétés d'hydrogénation de $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) + 4% massique de Zr	51
3.1	Résumé de l'article 1 publié à MDPI <i>Metals</i>	51
3.2	Article 1	52
Chapitre 4.	Compensation entropie-enthalpie dans les alliages Ti-V-Mn-Cr CC utilisés comme matériaux de stockage de l'hydrogène	66
4.1	Résumé de l'article 2 publié à MDPI <i>Inorganics</i>	66
4.2	Article 2	67

Chapitre 5.	Microstructure et premières propriétés d'hydrogénation de $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10} + 4\%$ massique de Zr (M=Fe, Co, and Ni)	78
5.1	Résumé de l'article soumis à <i>l'International Journal of Hydrogen Energy</i>	78
5.2	Article 3	79
Chapitre 6.	Conclusions et perspectives	87
Références.....		91

Liste des Figures

Figure 1 :(A) Consommation mondiale d'énergie primaire et (B) Émissions de CO ₂ par type de combustible [1].	1
Figure 2 : Schéma de l'écosystème énergétique de l'hydrogène: production, stockage et utilisation [7].	2
Figure 3 : Comparaison de la densité énergétique gravimétrique et volumétrique de divers carburants selon leur valeur calorifique inférieure [12].	4
Figure 4 : Stockage physique vs. basé sur les matériaux pour l'hydrogène : Densités et technologies [13].	5
Figure 5 : Représentation de la physisorption et de la chimisorption de l'hydrogène dans un matériau [15].	6
Figure 6 :Matériaux actuels pour le stockage solide de l'hydrogène, avec une réversibilité indiquée par des points verts (élevée) et rouges (limitée) [7].	8
Figure 7 : Éléments formateurs et non formateurs d'hydrures dans le tableau périodique des éléments [24].	11
Figure 8 : Les différentes étapes de la réaction pour les processus d'absorption (a) et de désorption (b) d'hydrogène par une particule de poudre métal ou d'hydrure [45].	15
Figure 9: Séquence des barrières énergétiques pour l'hydrogène dans le processus d'absorption dans les hydrures métalliques [7].	16
Figure 10: Diagramme en une dimension d'énergie potentielle des molécules d'hydrogène (H ₂) et des atomes d'hydrogène (H) en fonction de leur distance par rapport à la surface métallique [25].	17
Figure 11: Sites interstitiels d'occupation de l'hydrogène (octaédriques et tétraédriques) dans les	

structures CFC, HC et CC [47].....	19
Figure 12 : Diagramme isotherme pression-composition illustrant les trois zones d'absorption d'un hydruure [24].	20
Figure 13 : Une courbe PCT typique et idéal (i) avec la loi de Van't Hoff associée (ii) [51].	22
Figure 14: Traces calculées de Van't Hoff illustrant l'étendue des enthalpies qui produisent une pression d'équilibre de 5 bar en supposant une entropie constante [52].	23
Figure 15: Schéma des courbes isothermes d'absorption et de désorption présentant une hystérésis et une inclinaison du plateau [40].	25
Figure 16 : Courbes de Van't Hoff des hydruures binaires avec cadre délimitant les conditions de 1 à 100 atm et de 0 à 100 °C, d'après Sandrock et coll.[24].	26
Figure 17 :Schéma de la courbe PCT pour le métal Vanadium [60].	28
Figure 18 : Analyse thermogravimétrique des dihydruures de vanadium. La courbe thermogravimétrique indique la séquence de désorption de l'hydrogène à partir de VH_2 [61]. ...	28
Figure 19 : Courbes PCT du système monohydruure-dihydruure de Vanadium [62].	29
Figure 20 : Courbes PCT mesurés à 313 K lors de la désorption d'hydrogène des alliages V-1 % mol M, où M représente (a) des métaux de transition 3d, (b) des métaux de transition 4d, (c) des métaux de transition 5d et (d) autres métaux [63].	30
Figure 21: Équilibre des phases β_1 et β_2 à basse pression et à 343 K [64].	31
Figure 22 : Diagramme de phases Ti-V [67].	32
Figure 23 : Photographie du four à arc et soudeuse.	40
Figure 24 : Photographies du creuset (a), de la pointe en tungstène (b), et de l'enceinte du four à arc (c).	41
Figure 25 : Interface du logiciel représentant la partie tuyauterie d'un appareil de sorption	

d'hydrogène de type Sievert.	43
Figure 26 : Schéma illustrant la loi de Bragg et les directions des interférences constructives. ..	46
Figure 27 : Représentation de la configuration Bragg-Brentano θ - 2θ	47
Figure 28 : Schéma d'un microscope électronique à balayage	48
Figure 29 : Interactions électron-matière : les différents types de signaux générés [97].	49
Figure 30 : a) Image MEB d'un échantillon Al/Cu, b) et c) Illustration simplifiée de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'aluminium et le cuivre. Les atomes de cuivre (Z plus élevé) rétrodiffusent plus d'électrons vers le détecteur que les atomes d'aluminium [97].	50

Liste des Tableaux

Tableau 1 Taille et nombre de sites interstitiels (N) par atome métallique (M) dans les structures CFC, HC et CC [50].....	19
Tableau 2 Éléments pour la synthèse d'alliages en four à arc électrique (fournisseur : Alfa Aesar).	41

Chapitre 1. Introduction et contexte

1.1 Hydrogène : vecteur énergétique

La demande énergétique mondiale continue de croître, alimentée par l'industrialisation et l'augmentation de la population. Actuellement, plus de 84% de l'énergie primaire provient des combustibles fossiles, contribuant fortement aux émissions de gaz à effet de serre (GES), notamment le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), et les oxydes d'azote (NO_x). En 2021, les émissions mondiales de CO_2 liées à l'énergie ont atteint 36.3 milliards de tonnes, dont un quart provient du secteur des transports (Figure 1) [1].

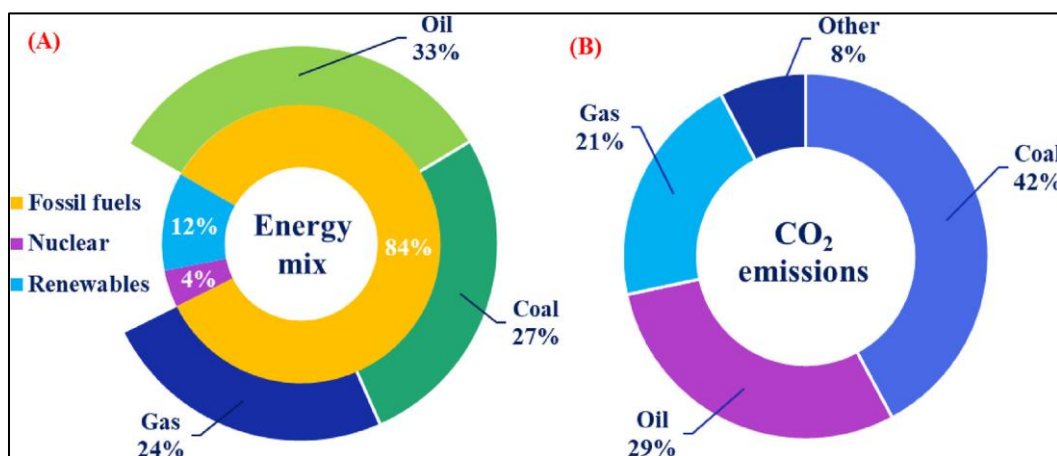


Figure 1 : (A) Consommation mondiale d'énergie primaire et (B) Émissions de CO_2 par type de combustible [1].

Face à ces défis environnementaux, l'hydrogène apparaît comme une alternative prometteuse grâce à son haut pouvoir calorifique et à sa combustion propre, ne produisant que de l'eau. Découvert en 1766 par Henry Cavendish, il est l'élément le plus abondant de l'univers, et possède des propriétés énergétiques uniques, le rendant particulièrement attrayant pour de nombreuses applications [2]. Que ce soit dans la propulsion des véhicules à piles à combustible, comme vecteur énergétique dans les processus industriels, ou encore pour le stockage de l'énergie renouvelable, l'hydrogène offre un potentiel considérable pour transformer nos modes de

production et de consommation d'énergie [3].

À l'instar de l'électricité, l'hydrogène est un vecteur énergétique qui doit être produit. Aujourd'hui, environ 95% de l'hydrogène mondial est issu du reformage du méthane à la vapeur, un procédé efficace, mais fortement émetteur de CO₂, avec une moyenne de 7 kg de CO₂ par kg d'hydrogène produit [4, 5]. Une alternative plus propre repose sur l'électrolyse de l'eau, qui utilise de l'électricité issue de sources renouvelable pour produire de l'hydrogène sans émissions de CO₂. Toutefois, cette technologie reste coûteuse et représente actuellement moins de 2 % de la production mondiale. Certaines régions, comme le Québec, privilégient cette approche grâce à leur électricité à faible empreinte carbone [6].

La Figure 2 illustre le cycle énergétique de l'hydrogène vert, depuis sa production par électrolyse jusqu'à son stockage et son utilisation dans divers secteurs, soulignant son potentiel comme solution énergétique durable.

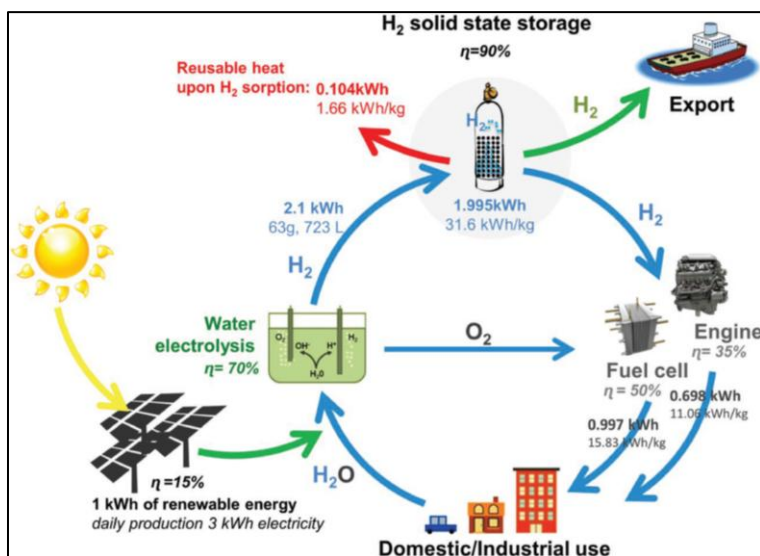


Figure 2 : Schéma de l'écosystème énergétique de l'hydrogène: production, stockage et utilisation [7].

En 2023, la consommation mondiale d'hydrogène continue d'augmenter, restant principalement concentrée dans le raffinage du pétrole et l'industrie chimique [8]. En 2022, elle a

atteint 95 millions de tonnes (Mt), soit une hausse de près de 3% par rapport à l'année précédente, mais demeure en deçà des 150 Mt projetés d'ici 2030 pour atteindre les objectifs de neutralité carbone [8].

Le secteur de la mobilité joue un rôle clé dans l'essor de l'hydrogène comme vecteur énergétique. Actuellement, les transports reposent majoritairement sur les produits pétroliers, contribuant ainsi de manière significative aux émissions de gaz à effet de serre. Alors que l'hydrogène est déjà largement utilisé dans des applications industrielles, avec une consommation annuelle d'environ 70 Mt H₂, son adoption dans la mobilité reste encore marginale, ne dépassant pas 0.01 Mt à l'échelle mondiale [9]. Toutefois, la demande devrait croître considérablement dans les décennies à venir pour répondre aux objectifs de décarbonisation du secteur des transports.

La transition vers une économie de l'hydrogène ne repose pas uniquement sur son intégration dans la mobilité, mais également sur des avancées technologiques et des investissements massifs dans la production, le stockage et la distribution. Cette évolution nécessite une coopération internationale et une volonté politique forte pour accélérer son déploiement à grande échelle [10, 11].

Toutefois, malgré son fort potentiel, l'hydrogène présente des défis majeurs, notamment en matière de stockage. En tant qu'élément le plus léger du tableau périodique, il possède des propriétés physiques qui compliquent sa manipulation et son confinement. Les solutions développées pour surmonter ces limitations seront explorées dans la section suivante.

1.2 Le stockage de l'hydrogène

Le stockage efficace de l'hydrogène est essentiel pour assurer son intégration dans le mix énergétique. La Figure 3 compare les densités énergétiques gravimétrique et volumétrique de

plusieurs vecteurs énergétiques, illustrant les défis liés au stockage de l'hydrogène.

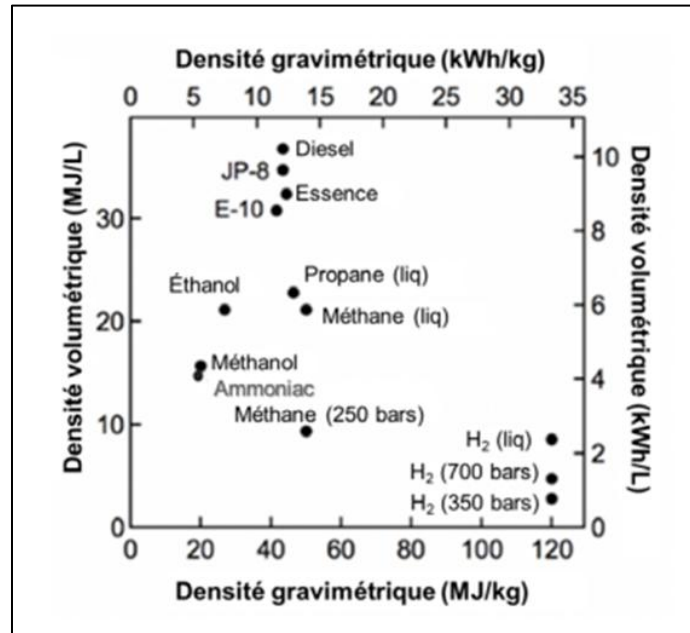


Figure 3 : Comparaison de la densité énergétique gravimétrique et volumétrique de divers carburants selon leur valeur calorifique inférieure [12].

Bien que l'hydrogène ait une densité énergétique élevée (120 MJ/kg), soit environ trois fois supérieure à celle de l'essence ou du gaz naturel, sa faible densité volumétrique à température et pression ambiantes (11 m³/kg) impose des volumes conséquents pour stocker une quantité équivalente d'énergie [12].

Pour surmonter ces contraintes, plusieurs méthodes de stockage ont été développées. Le stockage physique par compression ou liquéfaction ainsi que le stockage basé sur des matériaux représentent les principales approches. La Figure 4 présente un aperçu des méthodes de stockage actuellement utilisées, en fonction de leurs capacités volumétriques.

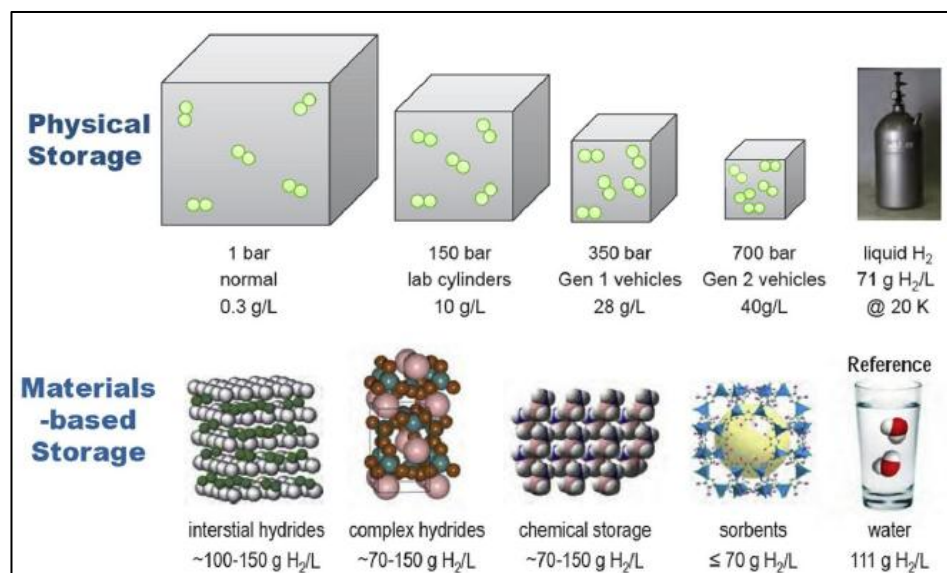


Figure 4 : Stockage physique vs. basé sur les matériaux pour l'hydrogène : Densités et technologies [13].

Le choix de la méthode de stockage dépend des contraintes spécifiques à chaque application. Dans les systèmes stationnaires, où l'espace et le poids ne sont pas des facteurs limitants, la densité gravimétrique est moins critique. En revanche, pour les applications mobiles, la légèreté et la compacité sont essentielles, rendant la densité gravimétrique un critère déterminant.

1.2.1 Stockage sous pression

Le stockage de l'hydrogène sous haute pression est une méthode largement utilisée, reposant sur la compression du gaz à température ambiante dans des réservoirs adaptés. Les réservoirs en acier supportent jusqu'à 350 bars, tandis que les réservoirs composites de nouvelle génération atteignant 700 bars [14]. Cette technologie améliore sa densité volumétrique du carburant, facilitant son utilisation, notamment dans le transport.

Cependant, la compression de l'hydrogène requiert une énergie significative, affectant l'efficacité du stockage. Les réservoirs composites, bien que plus légers, restent coûteux et doivent répondre à des normes de sécurité strictes.

1.2.2 Stockage liquide

La liquéfaction de l'hydrogène permet d'augmenter sa densité volumétrique en le refroidissant à des températures cryogéniques inférieures à 33 K, et jusqu'à 21.2 K pour un stockage à pression atmosphérique [14]. Bien que cette méthode optimise la densité de stockage, elle entraîne un coût énergétique élevé pour le refroidissement et le maintien de la température, avec des pertes par évaporation. Elle est donc principalement utilisée dans des applications spécifiques, comme la propulsion spatiale, où ses avantages justifient ces contraintes.

1.2.3 Stockage à l'état solide :

Le stockage de l'hydrogène à l'état solide repose sur son interaction avec un matériau, soit par adsorption où l'hydrogène se fixe à la surface via des liaisons faibles (physisorption), où il pénètre dans le réseau cristallin du matériau en formant des liaisons chimiques plus fortes (chimisorption). La Figure 5 illustre ces deux mécanismes de stockage.

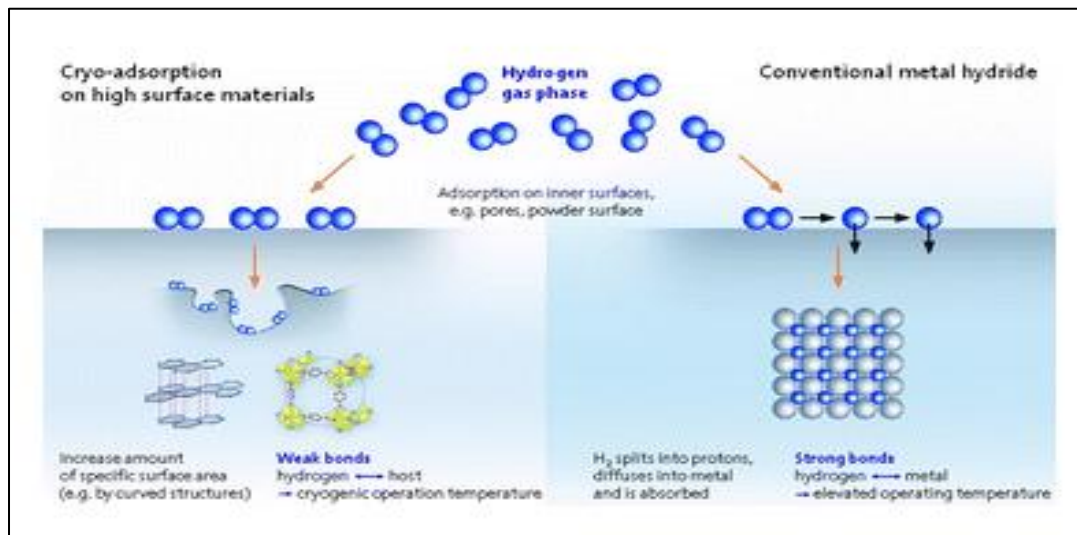


Figure 5 : Représentation de la physisorption et de la chimisorption de l'hydrogène dans un matériau [15].

1.2.3.1 Hydrogène adsorbé :

L'adsorption de l'hydrogène repose sur la fixation des molécules d'H₂ à la surface de matériaux

nanoporeux par des liaisons de Van der Waals (physisorption). Ce stockage nécessite des matériaux à grande surface spécifique et à volume poreux élevé, tels que les charbons activés, les MOFs (Metal–Organic Frameworks), les carbones poreux et les nanotubes de carbone [14]. Bien que la physisorption soit réversible avec une faible énergie d'activation, son enthalpie d'adsorption ($1-10 \text{ KJ.mol}^{-1}$) limite les capacités de stockage à température ambiante. Pour améliorer cette capacité, l'hydrogène est généralement adsorbé à des températures cryogéniques (77 K). Par exemple, sur des matériaux de carbone poreux, une capacité d'environ 5% en masse peut être atteinte sous 70 bars [16, 17]. Toutefois, comme le stockage liquide, cette approche requiert des températures cryogéniques, augmentant la consommation énergétique et compliquant son application.

1.2.3.2 Hydrogène absorbé :

Le stockage solide de l'hydrogène dans des hydrures repose sur l'absorption d'hydrogène atomique à l'intérieur de matériaux solides, où il forme des liaisons chimiques. Ce processus implique la dissociation de l' H_2 en atomes d'hydrogène, suivis de leur pénétration et diffusion dans la structure cristalline du matériau hôte. Grâce à leur réversibilité, les hydrures agissent comme des éponges, absorbant et désorbant l'hydrogène sous des conditions contrôlées de température et de pression. Selon leur nature chimique, les hydrures sont classés en métalliques, ioniques, covalents ou complexes.

La Figure 6 classe les matériaux utilisés pour le stockage solide de l'hydrogène en fonction de leur capacité gravimétrique et volumétrique, ainsi que de leur température de désorption. Atteindre un équilibre entre ces paramètres est essentiel pour répondre aux critères du "Department of Energy" (DOE), qui recommande une capacité de stockage de 6.5 % en masse, une température de désorption comprise entre 20-120°C et une bonne réversibilité.

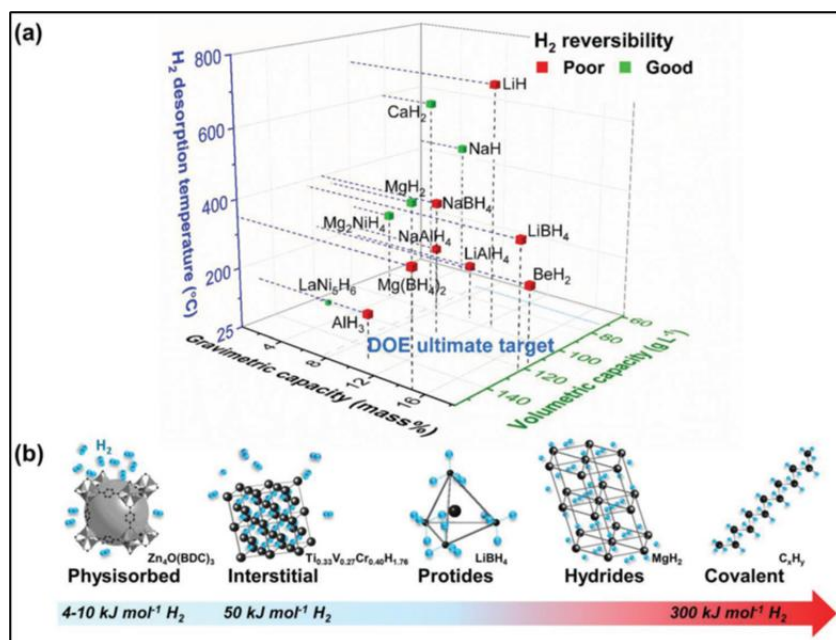


Figure 6 : Matériaux actuels pour le stockage solide de l'hydrogène, avec une réversibilité indiquée par des points verts (élevée) et rouges (limitée) [7].

Les sections suivantes détaillent les différents types d'hydrures, en mettant en évidence leurs caractéristiques et leurs performances.

- Les hydrures ioniques :

Les hydrures ioniques sont des composés formés par la réaction de l'hydrogène avec des métaux alcalins ou alcalino-terreux, du calcium au baryum, générant des hydrures binaires (M-H) où l'hydrogène agit comme un ion négatif (H^-). Ces hydrures présentent des propriétés similaires aux halogénures, avec des structures cristallines analogues à celles du chlorure de sodium pour les métaux alcalins et du chlorure de baryum pour les alcalino-terreux [18].

Généralement synthétisés sous haute pression et température, ces hydrures sont utilisés en synthèse chimique comme bases et agents réducteurs. Cependant leur haute réactivité, notamment avec l'eau, et la chaleur dégagée lors des réactions limitent leur potentiel pour le stockage d'hydrogène à grande échelle. Les hydrures de sodium (NaH) et de calcium (CaH_2) figurent parmi

les plus représentatifs de cette catégorie. À noter que, contrairement aux hydrures purement ioniques, l'hydruire de magnésium (MgH_2) présente une interaction à la fois ionique et partiellement covalente, ce qui le rapproche des hydrures complexes [19].

- **Les hydrures covalents :**

Les hydrures covalents résultent de liaison de l'hydrogène avec des non-métaux par le partage d'électrons. Leur faible point de fusion et d'ébullition s'explique par les interactions de Van der Waals dominantes. Généralement gazeux ou liquides à température ambiante, leurs formes solides sont thermiquement instables, limitant leur usage pour le stockage d'hydrogène. De plus, leur synthèse ne découle pas directement d'une réaction avec l'hydrogène gazeux, ce qui complique leur utilisation. Le méthane (CH_4) en est un exemple typique, illustrant ces contraintes.

- **Les hydrures complexes :**

Les hydrures complexes se caractérisent par la présence d'anions tels que $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{BH}_4]^-$ et $[\text{NH}_2]^-$, stabilisés par des métaux alcalins ou alcalino-terreux, combinant ainsi des interactions covalentes et ioniques. Avec des capacités de stockage allant de 7% à 18% massique, ils présentent toutefois des limitations, notamment une faible réversibilité et une sensibilité à l'eau. Leur forte chaleur d'adsorption (40 et 100 kJ/mol), entraîne des températures de désorption élevées (supérieure à 400°C), des cinétiques lentes et des protocoles de synthèse complexes, restreignant leur utilisation [20, 21]. L'alanate de sodium (NaAlH_4) et le borohydruire de sodium (NaBH_4) peuvent stocker respectivement 5.5% et 5.3% massiques d'hydrogène, mais leur faible réversibilité et la complexité de leur régénération limitent leur application [22].

- **Hydrures de métaux légers :**

Le MgH_2 est un hydruire métallique largement étudié en raison de sa capacité gravimétrique élevée de 7.6 %. Toutefois, son utilisation est limitée par une température de dissociation élevée

(300°C à 1 bar), une oxydation en surface et une diffusion lente de l'hydrogène dans sa phase hydrure, des défis nécessitant encore des solutions [23].

- **Les hydrures métalliques :**

Certains métaux forment spontanément des hydrures métalliques en absorbant l'hydrogène gazeux. Les atomes d'hydrogène diffusent dans la structure cristalline du métal et occupent les sites interstitiels sans altérer sa structure électronique. Cette interaction, ni strictement ionique ni purement covalente, permet aux hydrures de conserver certaines propriétés du métal hôte, telles que la conductivité électrique et la malléabilité.

Lorsque cette absorption est réversible, ces matériaux peuvent stocker et libérer l'hydrogène en fonction des conditions de température et de pression, ce qui les rend particulièrement adaptés au le stockage de l'hydrogène, notamment dans les applications où la densité volumétrique est un facteur clé. Les différentes familles d'hydrure métallique et leurs caractéristiques spécifiques seront détaillées dans la section suivante.

1.3 Les principaux types d'hydrures métalliques

La figure 7 présente le tableau périodique, distinguant les éléments capables de former des hydrures (A, en rouge), de ceux qui ne le peuvent pas (B, en bleu). L'enthalpie de formation des hydrures y est également indiquée.

Les éléments métalliques de type A, tels que les terres rares, le magnésium, le vanadium et le titane, réagissent spontanément avec l'hydrogène pour former des hydrures thermodynamiquement stables, qui ne se décomposent qu'à haute température. À l'inverse, les métaux de transition 3d (type B), comme le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, ont une faible affinité pour l'hydrogène, formant des hydrures instables dans les conditions standard de pression et de température.

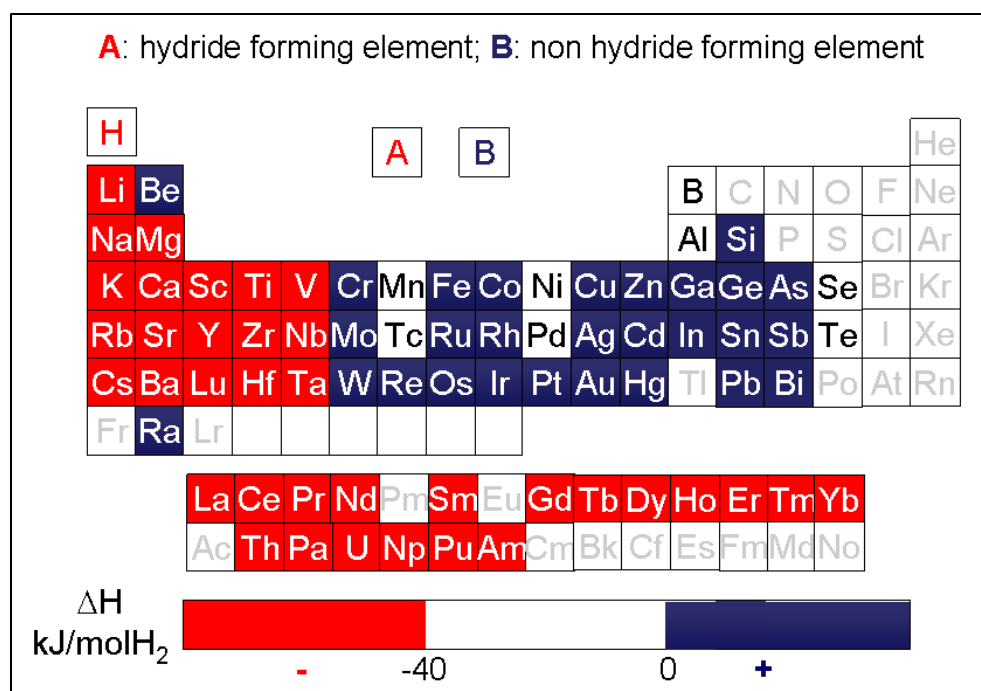


Figure 7 : Éléments formateurs et non formateurs d'hydrures dans le tableau périodique des éléments [24]..

❖ Les composés intermétalliques

Les composés intermétalliques de type AB_n, combinant un métal à forte affinité pour l'hydrogène et autre à faible affinité, possèdent généralement des propriétés intermédiaires en matière de stockage d'hydrogène [25]. Conformément au modèle de Miedema sur la stabilité inversée [26], plus un intermétallique est stable, plus son hydrure correspondant est instable, et inversement. Ces matériaux offrent ainsi un compromis entre capacités de stockage élevées et conditions de fonctionnement à température et pression ambiantes. Ils sont largement étudiés pour des applications autant mobiles que stationnaires. Les principales structures sont AB₅, AB₂ et AB, dont la composition peut être ajustée pour optimiser des paramètres comme la cinétique d'activation, la capacité réversible, la pression d'équilibre et résistance aux contaminations ainsi que le coût [27].

- **AB₅ :**

Les hydrures de type AB₅, sont constitués d'un élément A, généralement un lanthanide ou un Mischmetal (Mm, un mélange de terres rares) et d'un élément B, principalement du nickel, pouvant être allié à d'autres métaux, comme le cobalt, l'aluminium, le manganèse, le fer, le cuivre, et le titane. Ils offrent une activation facile dès la première hydrogénation, sans nécessiter de traitement thermique préalable, et présentent une excellente réversibilité ainsi qu'une bonne capacité de cyclage [28-30]. L'alliage LaNi₅ est l'exemple le plus représentatif de cette famille, fonctionnant à température et pression ambiantes. Il est largement utilisé dans les batteries Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH), en raison de son coût de production relativement bas et de sa fiabilité [31]. Toutefois, sa capacité gravimétrique (1.5 % massique), le rend inadapté aux applications nécessitant un stockage d'hydrogène de haute densité, comme l'automobile.

- **AB₂ :**

Les hydrures de type AB₂ forment une large famille d'alliages où l'élément A (Ti, Zr, Hf) est associé à un élément B (V, Cr, Mn, Fe). Cette flexibilité compositionnelle permet d'ajuster leurs propriétés de désorption. La plupart cristallisent dans des phases de Laves, adoptant une structure hexagonale (C14, MgZn₂) qui est majoritaire, double hexagonal (C36, MgNi₂) ou cubique (C15, MgCu₂). Avec une capacité de stockage réversible avoisinant 1.8 % massique, ces hydrures sont comparables aux AB₅, tout en étant plus économiques que les alliages à base de LaNi₅ [32, 33]. Néanmoins, leur stabilité excessive à température ambiante et leur sensibilité aux impuretés, notamment pour les alliages riches en titane, limitent leur efficacité [34]. La présence de traces d'eau ou d'oxygène peut entraîner la formation d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde, inhibant leur réactivité avec l'hydrogène [35].

- **AB :**

Les hydrures de type AB, tel que le fer-titane (TiFe), ont été étudiés dès les années 1970, notamment par Reilly, pour leur potentiel dans le stockage d'hydrogène [36]. Ces alliages, incluant le TiFe, le ZrNi et le TiV, présentent de bonnes propriétés thermodynamiques et une capacité d'absorption, atteignant jusqu'à 1.9 % massique. Cependant, leur adoption est entravée par plusieurs défis. L'alliage TiFe, par exemple, requiert une activation spécifique impliquant plusieurs cycles à plus de 50°C sous 40 bars d'hydrogène pour améliorer sa cinétique de première hydrogénation. De plus, sa sensibilité à l'air favorise la formation de films d'oxyde, réduisant la vitesse d'hydrogénation et la capacité réversible [37, 38]. Surmonter ces limitations est essentiel pour faire des hydrures AB une option viable pour l'industrie [39].

❖ **Hydrures de solutions solides cubiques centrées (CC)**

Les alliages de solutions solides de structure cubique centrée CC offrent une grande flexibilité de compositions, car ils ne sont pas limités par une stœchiométrie fixe, permettant la dissolution en quantités variables au sein de l'alliage [40].

Cette thèse se focalise sur les hydrures Ti-V, notamment les systèmes Ti-V-Cr et Ti-V-Mn, pour leur fort potentiel en stockage d'hydrogène. Leur structure CC offre plus de sites interstitiels que les structures cubiques à faces centrées (CFC) ou hexagonales compactes (HC). Ces alliages forment généralement deux types d'hydrures : un monohydrure très stable et un dihydrure principalement responsable de la capacité réversible. Leur capacité maximale varie entre 3 et 4 % massique d'hydrogène, tandis que leur capacité réversible atteint environ 2.4 % [41-44]. Cependant la présence d'une couche d'oxyde en surface complique leur première hydrogénation, ralentissant leur activation. Une analyse plus approfondie de leur évolution, depuis leur découverte jusqu'aux avancées récentes, sera abordée dans la section 1.6.

1.4 Processus d'hydrogénation /déshydrogénation des hydrures métalliques

La formation d'un hydrure métallique est un processus exothermique. Un tel processus de réaction réversible peut être décrit de la façon suivante :



Où M est un métal, une solution solide ou un composé intermétallique, MH_x est l'hydrure et x est le ratio d'atomes d'hydrogène par atomes de métal (H/M) et Q est la chaleur de la réaction ou l'énergie thermique libérée.

L'interaction de l'hydrogène avec les matériaux se déroule en plusieurs étapes, illustrées dans la Figure 8 (a) :

1. Adsorption physique des molécules d'hydrogène sur la surface du matériau.
2. Dissociation des molécules d'hydrogène en atomes et chimisorption sur la surface.
3. Pénétration de surface par les atomes d'hydrogène.
4. Diffusion d'hydrogène dans le métal, formant une solution solide (phase alpha).
5. Nucléation et formation d'un hydrure riche en hydrogène (phase beta).

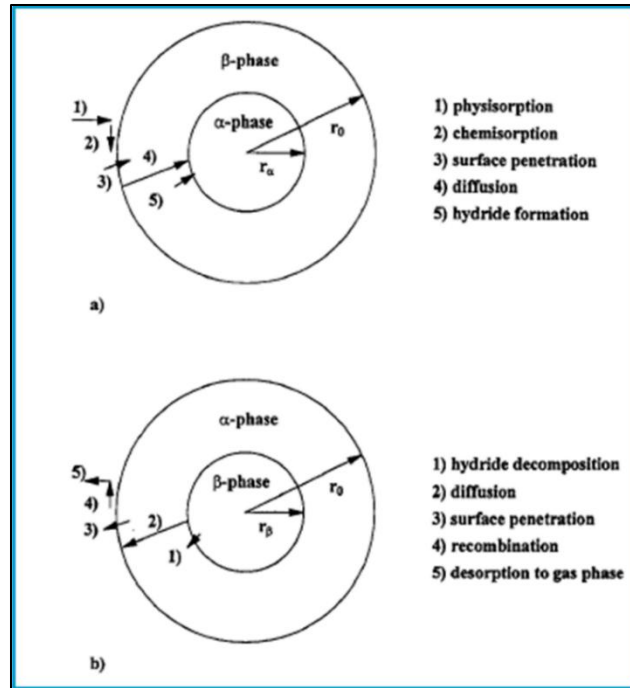


Figure 8 : Les différentes étapes de la réaction pour les processus d'absorption (a) et de désorption (b) d'hydrogène par une particule de poudre métal ou d'hydrure [45].

La déshydrogénation, représentée sur la Figure 8 (b), constitue le processus inverse de l'hydrogénation, où, sous des conditions spécifiques de température et de pression, les hydrures se décomposent. Durant ce processus, les atomes d'hydrogène diffusent à la surface de l'alliage, où ils se recombinaient pour former des molécules d'hydrogène.

La Figure 9 présente le diagramme du potentiel de Lennard-Jones, qui illustre les différentes barrières énergétiques rencontrées par l'hydrogène au cours des processus d'absorption présentés ci-dessus. Chaque étape du processus, depuis la physisorption jusqu'à la nucléation et la croissance de l'hydrure, est associée à un seuil énergétique distinct, caractérisé par différents types d'énergie : E_{phys} pour la physisorption, E_{dis} pour la dissociation, E_{chem} pour la chimisorption, E_{pen} pour la pénétration dans la sous-surface, E_{dif} pour la diffusion dans la matrice, et E_{nuc} pour la nucléation et la croissance de l'hydrure.

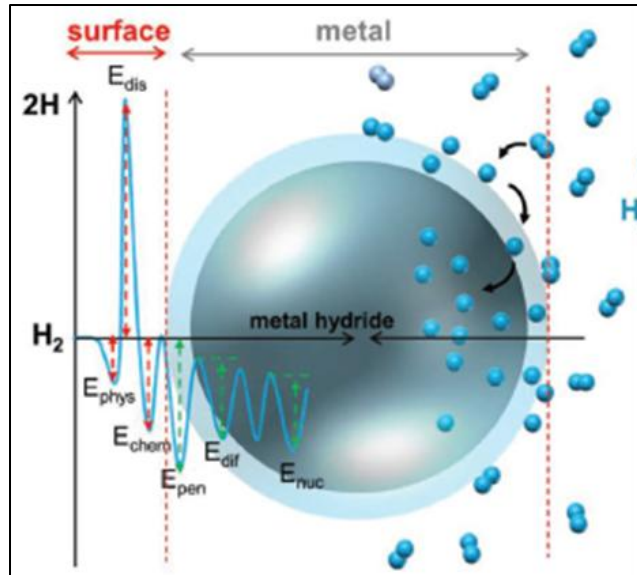


Figure 9: Séquence des barrières énergétiques pour l'hydrogène dans le processus d'absorption dans les hydrures métalliques

[7].

1.4.1 Mécanisme d'activation

L'activation, ou la première absorption d'hydrogène par un matériau, est une étape cruciale dont la durée peut varier de quelques minutes à plusieurs heures, selon la nature de l'échantillon étudié. Typiquement, la surface des alliages métalliques est revêtue d'une couche d'oxyde, dont l'épaisseur et les propriétés dépendent étroitement du procédé de synthèse utilisé. Cette couche d'oxyde agit comme une barrière limitant la pénétration de l'hydrogène dans le métal, nécessitant ainsi des conditions spécifiques de haute température et de haute pression lors de la première hydrogénation pour initier efficacement l'absorption.

Le diagramme de Lennard-Jones (Figure 10) illustre les différentes étapes de ce processus en montrant l'évolution de l'énergie potentielle des atomes et des molécules d'hydrogène au contact d'une surface métallique.

-Approche initiale : L'hydrogène moléculaire est attiré par des forces de Van der Waals

faibles (0 à 20 kJ/mol), se rapprochant progressivement de la surface métallique (point 1).

- **Dissociation de la molécule H_2** : À mesure que la distance diminue, l'augmentation de l'énergie potentielle due aux forces répulsives mène à un point critique où l'énergie de dissociation de l'hydrogène (218 kJ/mol) devient plus favorable. Si la dissociation nécessite une énergie supplémentaire pour être surmontée (point 2), une barrière d'activation est présente. En revanche, si l'intersection avec l'état gazeux se situe à énergie proche de zéro (point 3), la dissociation est spontanée.

- **Adsorption et diffusion** : Une fois dissociés, les atomes d'hydrogène se fixent à la surface du métal dans un état de faible énergie (point 4, chimisorption), avant de diffuser à travers les sites interstitiels du réseau métallique, qui peuvent être de types tétraédrique ou octaédrique.

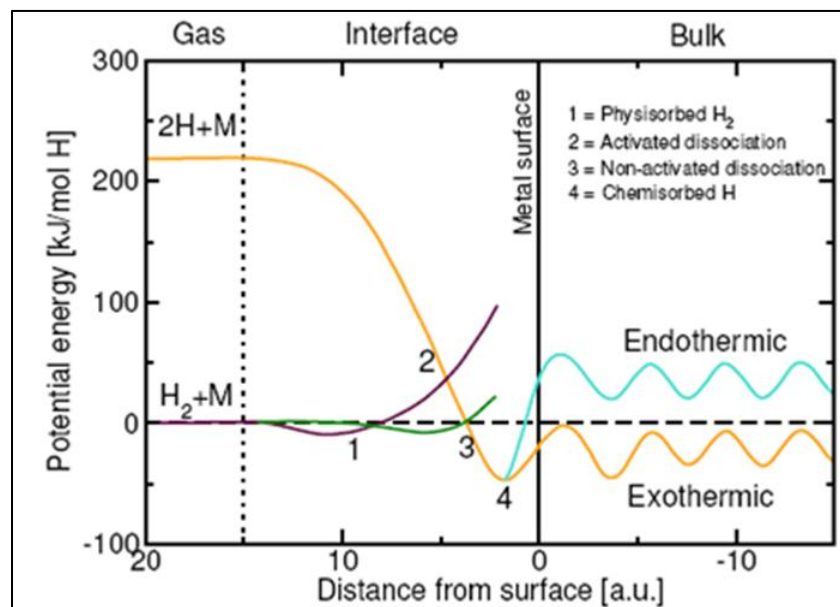


Figure 10: Diagramme en une dimension d'énergie potentielle des molécules d'hydrogène (H_2) et des atomes d'hydrogène (H) en fonction de leur distance par rapport à la surface métallique [25].

1.4.2 Les sites d'hydrogénation

Les hydrures métalliques se cristallisent généralement dans trois structures principales :

cubique à faces centrées (CFC), hexagonal compact (HC), et cubique centrée (CC) [46]. L'insertion d'hydrogène dans ces structures peut entraîner une modification de la structure cristalline, réduisant souvent la symétrie et provoquant une augmentation significative du volume de la maille cristalline (environ 2 à 3 Å³ par atome d'hydrogène), soit une augmentation volumique de 20 à 30 % [47].

Dans ces réseaux cristallins, l'hydrogène occupe deux types de sites interstitiels : les sites octaédriques (O) et les sites tétraédriques (T), comme illustrés dans la Figure 11. Pour une insertion optimale de l'hydrogène dans ces sites interstitiels, il est impératif de satisfaire à deux exigences fondamentales. Tout d'abord, la distance minimale entre deux atomes d'hydrogène doit être supérieure à 2.1 Å pour éviter la répulsion électrostatique entre eux [48]. Deuxièmement, la taille du site interstitiel doit être adéquate, nécessitant un rayon minimum de 0.4 Å pour accommoder l'atome d'hydrogène [49]. La capacité d'absorption maximale de l'hydrogène dépend, par conséquent, du nombre, de la taille et de la distribution de ces sites interstitiels, comme détaillée dans le Tableau 1.

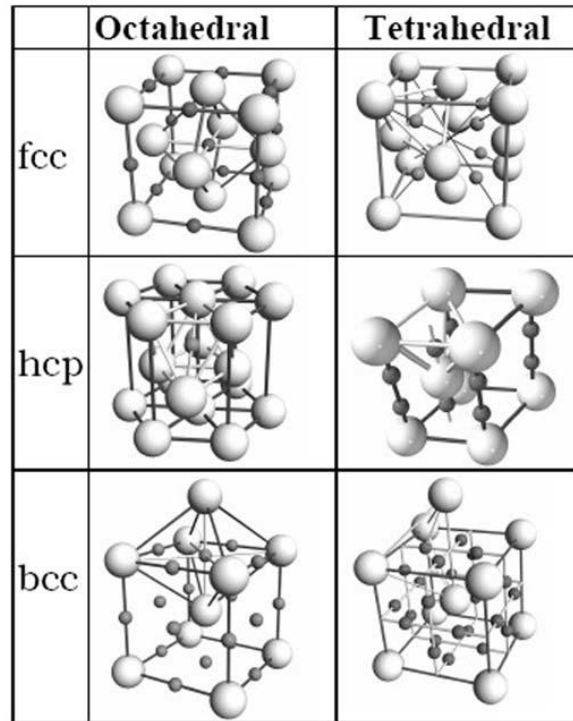


Figure 11: Sites interstitiels d'occupation de l'hydrogène (octaédriques et tétraédriques) dans les structures CFC, HC et CC

[47]..

Tableau 1 Taille et nombre de sites interstitiels (N) par atome métallique (M) dans les structures CFC,HC et CC [50].

Structure	CFC et HC (c/a=1.633)		CC	
Site	O	T	O	T
N/M	1	2	3	6
Taille	0.414	0.255	0.155	0.291

1.5 Thermodynamique des hydrures métalliques

Les propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques sont essentielles pour évaluer leur performance en tant que matériaux de stockage d'hydrogène. Elles sont généralement caractérisées par des courbes Pression-Composition-Température (PCT), obtenues en mesurant la

pression d'équilibre en fonction de la concentration d'hydrogène à température constante.

1.5.1 Comportement idéal

Dans un système idéal, l'isotherme PCT d'un hydrure métallique suit le profil illustré à la Figure 12. Cette courbe présente un plateau caractéristique correspondant à l'équilibre entre la phase de solution solide (α) et la phase hydrure (β). La longueur de ce plateau est un paramètre clé, définissant la quantité d'hydrogène (C_H) pouvant être stockée et libérée de manière réversible avec une faible variation de pression. Les différentes régions de cette courbe seront examinées en détail dans la suite. (H/M est le rapport hydrogène sur métal).

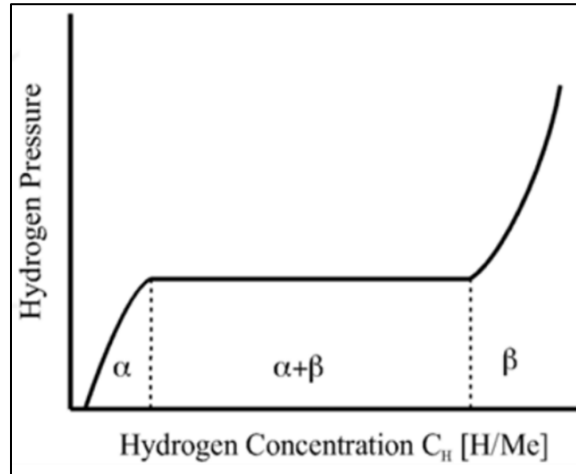


Figure 12 : Diagramme isotherme pression-composition illustrant les trois zones d'absorption d'un hydrure [24]..

L'hydrogène en solution solide dans le métal (phase α)

À faible concentration ($H/M < 0.1$), l'hydrogène se dissout dans la structure cristalline du métal, formant une solution solide α où les atomes d'hydrogène occupent aléatoirement les sites interstitiels sans modifier la structure du métal. La quantité d'hydrogène que la phase α peut accueillir est toutefois limitée. Selon la règle de phase de Gibbs :

$$F = C - P + 2 \quad (2)$$

Où C est le nombre de composants du système et P est le nombre de phases en équilibre, F

représente le nombre de variables intensives pouvant être modifiées indépendamment à température constante.

Dans le cas de la phase α (métal + hydrogène gazeux), on a $C = 2$ et $P = 2$, donnant $F = 2$. Cela signifie qu'à température donnée, la concentration d'hydrogène augmente avec la pression, suivant une montée rapide de l'isotherme de solubilité.

La formation de la phase hydrure (phase $\alpha+\beta$) :

Lorsque la concentration en hydrogène augmente ($H/M > 0.1$), les interactions H-H deviennent importantes. Une fois la solubilité maximale atteinte, une nouvelle phase β , riche en hydrogène, commence à se former. Le système contient alors trois phases (α , β , et l'hydrogène gazeux) et de deux composants, d'où $F = 1$. Ainsi à température constante, la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ se produit à une pression d'équilibre fixe, définissant un plateau de pression sur l'isotherme.

L'hydrogène en solution solide dans l'hydrure (phase β) :

Lorsque la phase α n'est plus présente, la phase hydrure β continue d'absorber d'hydrogène, mais avec une augmentation de concentration très limitée malgré une hausse de la pression. Le système retrouve $F = 2$, ce qui signifie que l'hydrogène entre en solution solide dans la phase β .

La pression d'équilibre de l'hydrogène est fonction de la température, comme illustré dans la Figure 13 (i). Une hausse de température entraîne une augmentation de la pression de plateau et un raccourcissement de ce dernier jusqu'à la température critique T_c , où la transition $\alpha \rightarrow \beta$ devient continue.

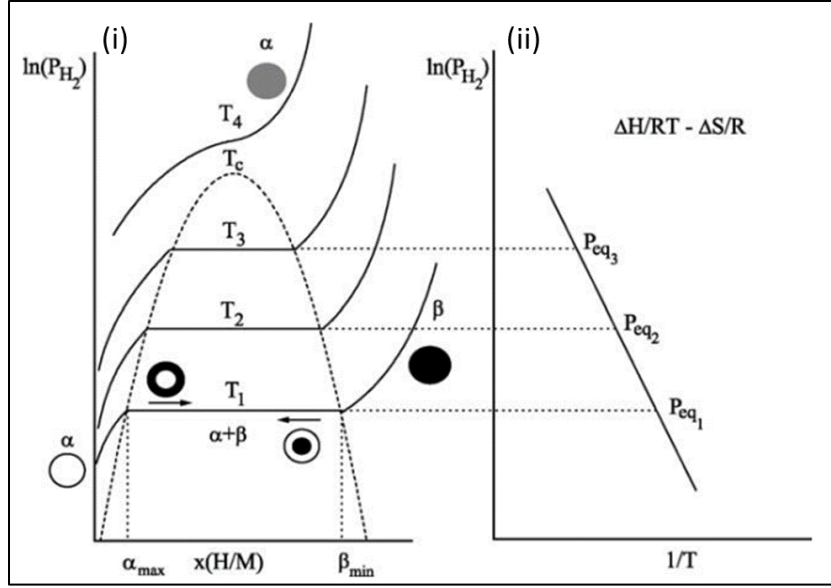


Figure 13 : Une courbe PCT typique et idéal (i) avec la loi de Van't Hoff associée (ii) [51].

À partir des courbes PCT obtenus à différentes températures, il est possible d'établir un diagramme de Van 't Hoff (Figure 13 (ii)), un outil essentiel pour comparer la stabilité thermique des hydrures. Ce diagramme exploite la dépendance entre température, pression et composition pour déterminer les paramètres thermodynamiques de formation d'un hydrure, notamment l'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS), via l'équation de Van't Hoff :

$$P_{eq} = P^\circ \cdot e^{\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right)} \quad (3)$$

Où P° est la pression atmosphérique, R la constante des gaz parfaits, T la température en kelvin, P_{eq} la pression d'hydrogène à l'équilibre, et ΔH et ΔS sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la transition ($\alpha \rightarrow \beta$).

Le tracé du logarithme de la pression d'équilibre en fonction de $1/T$ produit une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer ΔH et ΔS . L'entropie de transition ΔS reste quasi constante pour la plupart des hydrures métalliques (130 J/molH₂K), ce qui fait de ΔH le paramètre déterminant pour le stockage de l'hydrogène. Il reflète l'affinité du matériau pour l'hydrogène, variant selon la force de la liaison M-H, et doit idéalement se situer entre -20 et -30

kJ/molH_2 pour une absorption réversible à température ambiante [14]. La gestion thermique du réservoir repose sur cette valeur d'enthalpie, puisque la chaleur libérée lors de l'absorption est équivalente à celle nécessaire à la désorption.

La Figure 14 illustre l'ajustement de la pression d'équilibre des hydrures en fonction des exigences d'application. Par exemple, une pression d'équilibre standard de 1 bar à température ambiante sert de référence, mais certaines applications, comme les piles à combustible de type PEM, requièrent une pression supérieure à 5 bars, pour un fonctionnement optimal [52]. En supposant ΔS constant, la relation de Van't Hoff indique qu'une pression d'équilibre de 5 bars impose une enthalpie de formation entre 27 et 41 kJ/mol H_2 pour une plage de température de -40°C à 80°C . Cette analyse est cruciale pour adapter la pression d'équilibre des hydrures métalliques aux besoins de chaque application.

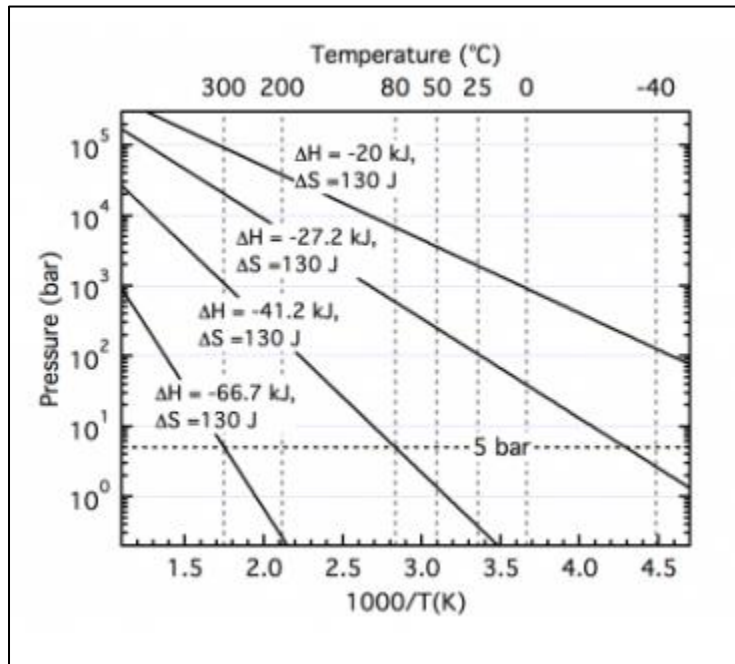


Figure 14: Traces calculées de Van't Hoff illustrant l'étendue des enthalpies qui produisent une pression d'équilibre de 5 bar en supposant une entropie constante [52].

1.5.2 Comportement réel

Les courbes PCT mesurés diffèrent du modèle théorique idéal (Figure 15) [53]. Contrairement à un plateau parfaitement horizontal, une pente apparaît souvent, indiquant une distribution hétérogène de l'hydrogène dans la phase hydrure. Cette inclinaison résulte de la diversité énergétique des sites interstitiels, qui se remplissent progressivement, des plus accessibles aux plus énergétiques, entraînant ainsi une variation continue de la pression.

Un autre phénomène clé est l'hystérésis, marquée par une différence entre les courbes d'absorption et de désorption [54]. Ce décalage est causé par les contraintes mécaniques et les déformations du réseau cristallin induites par l'insertion et de l'extraction de l'hydrogène. L'hystérésis traduit donc une énergie supplémentaire nécessaire pour accommoder ces transformations, se manifestant par une pression d'équilibre d'absorption plus élevée que celle de désorption.

Le traitement thermique, notamment le recuit, joue également un rôle. Un matériau homogénéisé par recuit présente un plateau d'absorption plus stable et moins incliné qu'un matériau brut, améliorant ainsi son comportement thermodynamique.

Ces paramètres influencent directement la capacité de stockage réversible des hydrures, généralement exprimée en % massique ou en rapport H/M, selon l'application.

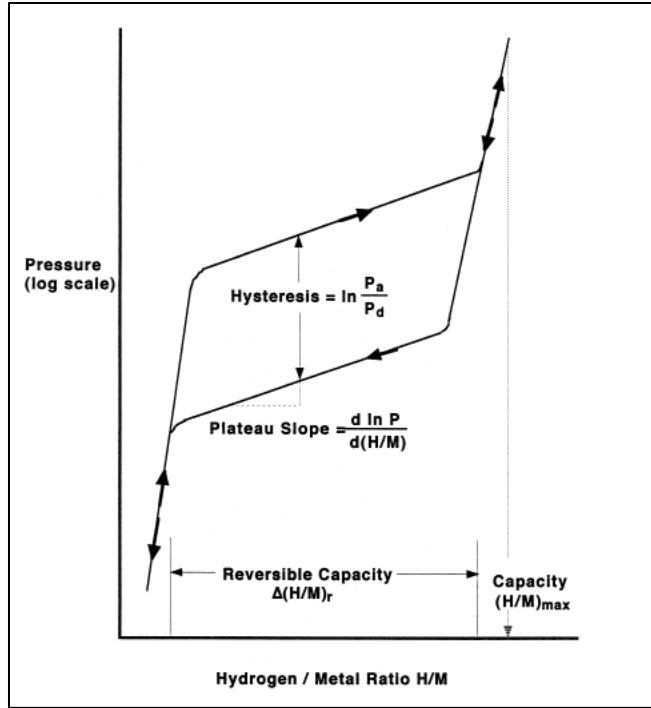


Figure 15: Schéma des courbes isothermes d'absorption et de désorption présentant une hystérésis et une inclinaison du plateau

[40].

1.6 Du Vanadium vers les alliages de solution solide CC

L'évolution des alliages légers à base de vanadium vers des systèmes ternaires et quaternaires marque une avancée majeure dans le domaine du stockage d'hydrogène. Ces alliages, dont les propriétés cinétiques et thermodynamiques peuvent être ajustées, ouvrent la voie à des solutions plus performantes et économiquement viables. Cette section propose une revue des alliages cubiques centrés (CC) à base de vanadium, en mettant l'accent sur les stratégies développées pour surmonter les défis liés à la première hydrogénation et améliorer la déstabilisation des phases d'hydruure, un aspect clé pour leur utilisation pratique.

Les alliages en solution solide à base Pd, Ti, Zr, Nb et V sont connus pour former des hydruures réversibles. Toutefois, les conditions permettant cette réversibilité sont souvent éloignées des conditions ambiantes idéales (1 - 10 bars, 0 - 100 °C). Comme l'illustre la Figure 16, parmi ces

hydrures élémentaires, seul le vanadium présente des conditions proches des exigences pratiques de stockage d'hydrogène. Cette caractéristique en fait un candidat privilégié pour cette étude, justifiant ainsi son choix comme matériau pour l'optimisation des alliages étudiés.

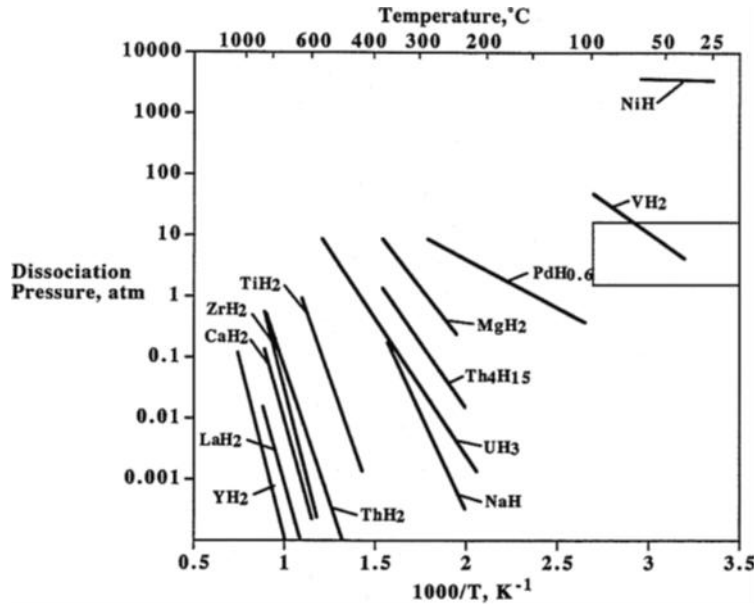


Figure 16 : Courbes de Van't Hoff des hydrures binaires avec cadre délimitant les conditions de 1 à 100 atm et de 0 à 100 °C, d'après Sandrock et coll.[24].

1.6.1 Étude des phases d'hydrure dans le système vanadium-hydrogène

Depuis les années 1960, le vanadium a fait l'objet d'études approfondies, notamment par Maeland et ses collaborateurs [55, 56], ainsi que par Reilly et coll. [57]. Ces travaux ont mis en évidence sa capacité à absorber une quantité significative d'hydrogène à température ambiante, atteignant un ratio $H/M = 2$, soit environ 4% massiques. Toutefois, la présence de deux plateaux dans sa courbe PCT constitue un désavantage pour la réversibilité du stockage. De plus, la surface du vanadium est souvent recouverte d'une couche d'oxyde passivante (principalement V_2O_5), limitant l'interaction avec l'hydrogène. Cette couche, d'une épaisseur estimée entre 1.5 et 2.5 nm, se forme sous l'effet de l'exposition à l'oxygène ou à l'humidité ambiante [58].

Les travaux de Maeland ont été déterminants pour caractériser les différentes phases d'hydrure du vanadium [56]. Grâce à la diffraction des rayons X in situ, trois phases cristallines

distinctes ont été identifiées:

- Phase α (CC) pour $H/M < 0.5$,
- Phase β (pseudo-CFC) pour $H/M \approx 1$,
- Phase γ (CFC) pour $H/M \approx 2$.

Dans la phase β , l'hydrogène occupe des sites octaédriques, tandis que dans la phase γ , il se loge dans des sites tétraédriques.

Papathanassopoulos et coll. [59] ont précisé les conditions de formation et de décomposition des hydrures de vanadium. Leur étude a révélé que le monohydrure VH apparaît avec un plateau de basse pression à 0.1 Pa à 353 K, tandis que le dihydrure VH_2 se forme à 10^5 Pa à 263 K.

Par ailleurs, Kumar et coll. [60] ont étudié la déshydrogénation progressive du vanadium, mettant en évidence une séquence de libération d'hydrogène (Figure 17), où VH_2 (phase γ) se transforme en V_2H (phase β), puis en VH (phase α), avant d'atteindre l'état métallique. Les températures de transition ont également été déterminées [61], avec 336 K pour la phase $\gamma \rightarrow \beta$, 592 K pour la phase $\beta \rightarrow \alpha$ et 749 K pour la phase $\alpha \rightarrow V$ métallique, comme illustrée en Figure 18. Ces résultats montrent que la phase β est thermiquement plus stable, nécessitant des températures plus élevées pour la désorption de l'hydrogène.

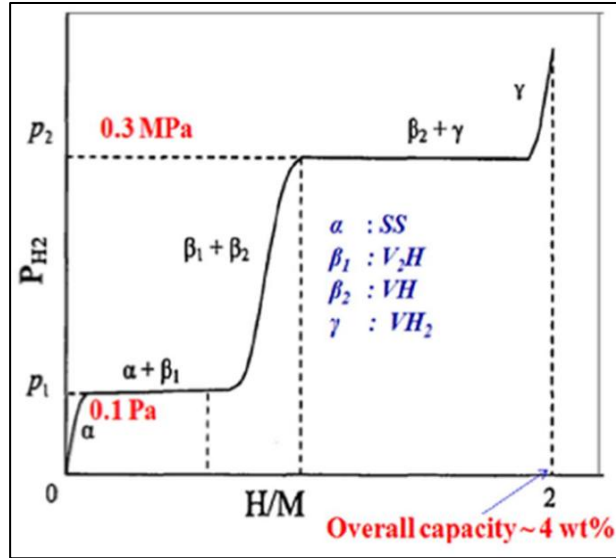


Figure 17 :Schéma de la courbe PCT pour le métal Vanadium [60].

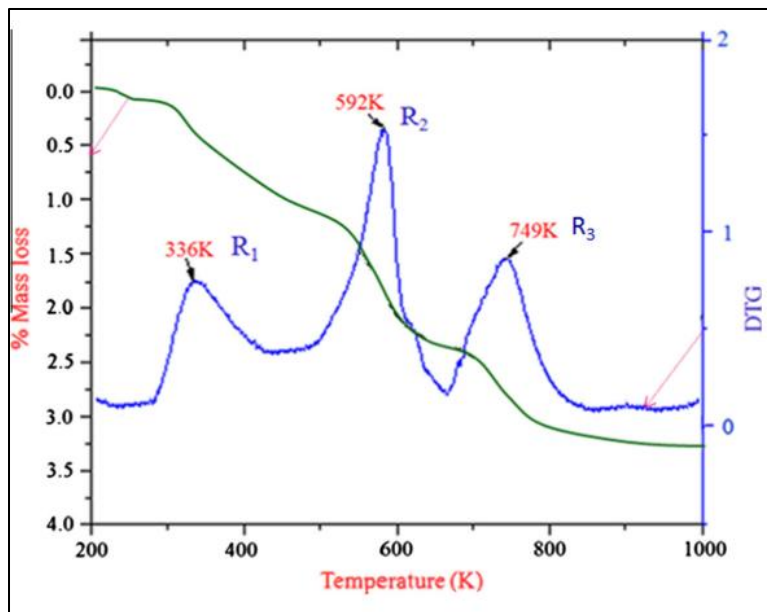


Figure 18 : Analyse thermogravimétrique des dihydrides de vanadium. La courbe thermogravimétrique indique la séquence de désorption de l'hydrogène à partir de VH_2 [61].

L'analyse des plateaux de désorption, illustrée en Figure 19, met en évidence une capacité réversible limitée du vanadium sous des conditions ambiantes. Le dihydride VH_2 , bien qu'il soit la phase dominante dans l'absorption réversible, ne permet qu'une capacité d'environ 1 H/M soit la moitié de la capacité maximale du vanadium. De plus, les pressions d'équilibre observées,

avoisinant 1 MPa à température ambiante, traduisant une stabilité modérée, favorisant la libération d'hydrogène. Ces résultats soulignent le potentiel limité du vanadium pour le stockage d'hydrogène, tout en mettant en évidence la nécessité d'optimiser sa capacité réversible et sa stabilité pour une application pratique.

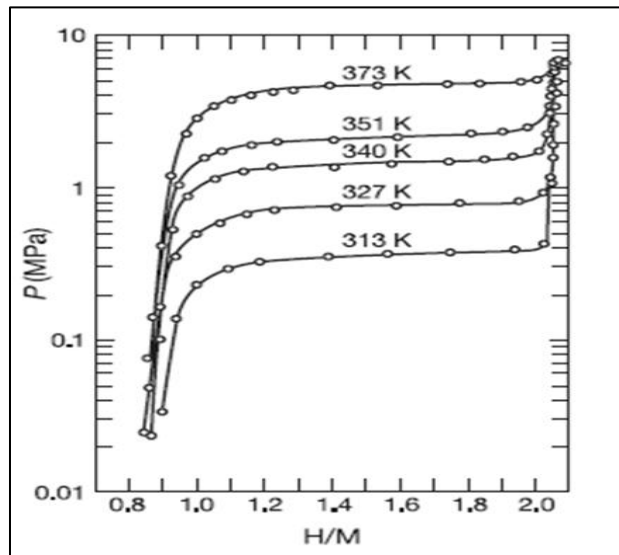


Figure 19 : Courbes PCT du système monohydrure-dihydrure de Vanadium [62].

1.6.2 Effet d'élément d'addition : stabilité et coûts

L'ajout de métaux de transition au vanadium, un métal relativement onéreux, est une stratégie efficace pour améliorer la stabilité de ses hydrures tout en réduisant son prix. Yukawa et coll. [63] ont étudié cette approche en alliant le vanadium pur avec 1% et 5% d'un élément de transition M (Figure 20). Cette addition modifie la pression de plateau de la phase γ , influençant ainsi sa stabilité. Une baisse de cette pression indique une stabilité accrue, due soit à un rayon atomique plus grand, soit à une électronégativité plus faible de l'élément ajouté.

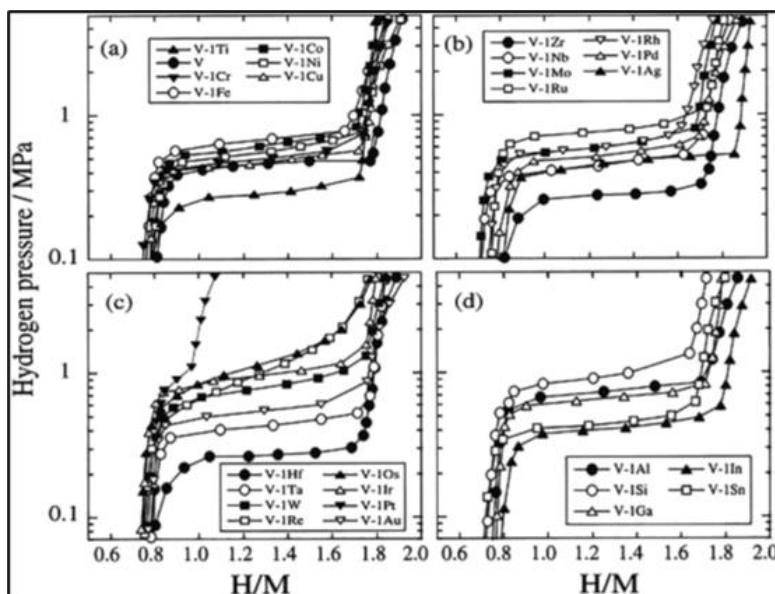


Figure 20 : Courbes PCT mesurés à 313 K lors de la désorption d'hydrogène des alliages V-1 % mol M, où M représente (a) des métaux de transition 3d, (b) des métaux de transition 4d, (c) des métaux de transition 5d et (d) autres métaux [63].

Dans des travaux subséquents, Yukawa et coll. ont analysé l'effet des éléments 3d sur la stabilité des phases β des hydrures de vanadium à très basse pression [64]. À l'aide d'une technique électrochimique, ils ont tracé les courbes PCT d'alliages, tels que V-10Ti, V-6Cr, V-6Mn, V-6Fe, V-6Co et V-6Ni. Les résultats, illustrés en Figure 21, indiquent que les éléments situés à droite du vanadium dans le tableau périodique déstabilisent les hydrures $\beta_1 + \beta_2$, tandis que ceux à gauche favorisent leur stabilité.

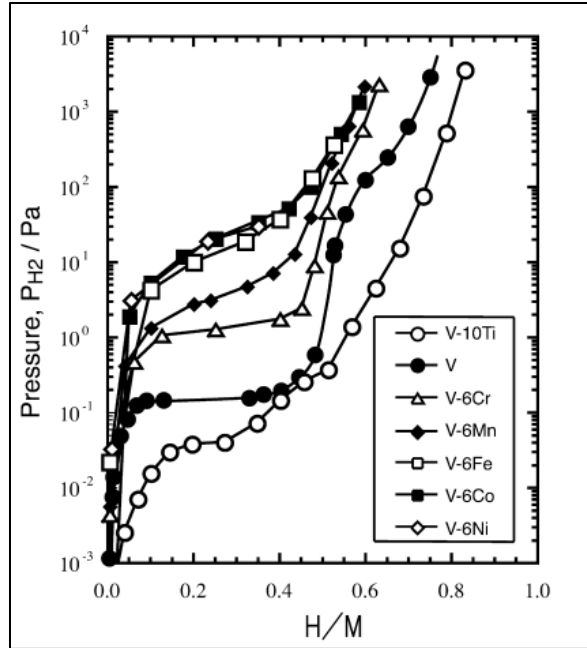


Figure 21: Équilibre des phases $\beta 1$ et $\beta 2$ à basse pression et à 343 K [64].

Bien que l'ajout d'éléments de transition puisse déstabiliser les phases β , il entraîne également une augmentation de la pente des plateaux d'équilibre, ce qui peut être un inconvénient. Un matériau de stockage optimal doit libérer une quantité significative d'hydrogène à une pression bien définie plutôt que sur une large plage de pressions. Or, les phases à basse pression, dont les équilibres se situent autour de quelques centaines de Pa à température ambiante, ne sont pas idéales pour une réversibilité efficace à basse température. C'est pourquoi, dans les études antérieures comme récentes, la capacité de stockage des alliages CC à base de vanadium est principalement attribuée à la phase γ .

1.6.3 Avancées dans les alliages légers Ti-V pour le stockage d'hydrogène : synergie, composition et éléments d'alliage

La synergie entre le vanadium et le titane joue un rôle clé dans les alliages Ti-V, qui forment une solution solide à structure cubique centrée (CC) sur l'ensemble du diagramme de phase binaire Ti-V (Figure 22). Cette particularité leur confère des propriétés de stockage d'hydrogène

supérieures en termes de capacité qu'en stabilité par rapport au vanadium pur [65]. Pour l'hydruure de vanadium pur (VH_2), l'enthalpie de décomposition est de $-40.17 \text{ kJ/mol H}_2$, tandis que l'ajout de titane augmente cette valeur à $-48.12 \text{ kJ/mol H}_2$ pour l'hydruure Ti-VH_2 [66]. Néanmoins, ces alliages présentent des cinétiques lentes et une stabilité cyclique limitée, nécessitant une optimisation de leur composition.

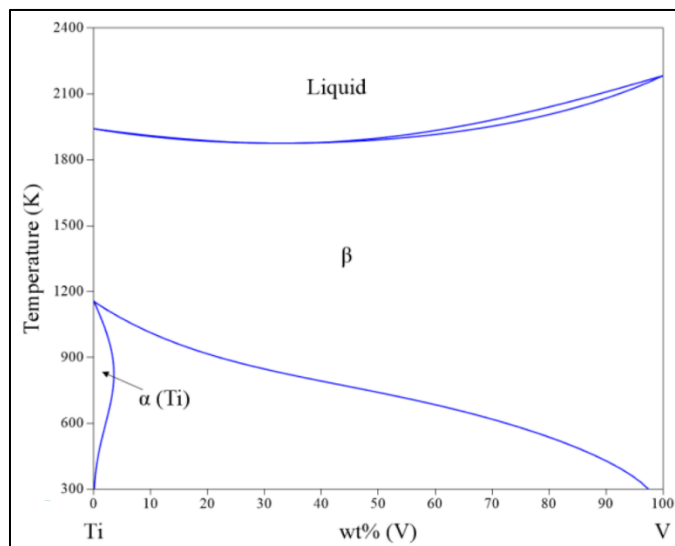


Figure 22 : Diagramme de phases Ti-V [67].

Challet et coll. [68] ont étudié l'impact de l'ajout d'un troisième élément d'alliage ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni) dans les alliages de $(\text{Ti}_{0.355}\text{V}_{0.645})_{100-x}\text{M}_x$. Ils ont constaté que l'introduction de l'élément M réduit le volume cellulaire, augmentant ainsi la pression de plateau d'équilibre. L'alliage le plus prometteur $(\text{Ti}_{0.355}\text{V}_{0.645})_{86}\text{Fe}_{14}$, a montré une capacité réversible de 2 % massique à température ambiante et pression atmosphérique, atteignant 2.9 % à 473 K. De plus, Nomura et Akiba [43] ont observé que l'alliage Ti-V-Fe maintient une capacité stable après 50 cycles, le $\text{Ti}_{43.5}\text{V}_{49}\text{Fe}_{7.5}$ offrant une capacité réversible optimale de 2.4 % massique.

Tsukahara [69] a identifié une corrélation entre le paramètre de maille et la capacité de stockage d'hydrogène des alliages V-Ti-Cr . Lorsque ce paramètre dépasse 0,301 nm, l'alliage tend

à former une phase γ de structure CFC, similaire à celle du vanadium pur, ce qui maximise la capacité d'absorption d'hydrogène. En revanche, les alliages dont le paramètre de maille est inférieur à 0.301 nm, présentent une capacité réduite. L'alliage $V_{60}Ti_{15}Cr_{25}$ s'est distingué en atteignant une capacité réversible de 2.62 % massique.

Cho et coll. [41] ont exploré l'effet du ratio Ti/Cr dans les alliages Ti–Cr–V à 303 K. Leur étude a confirmé que tous les alliages conservent une structure CC, indépendamment de leur composition. Cependant, ils ont observé que les capacités maximales et réversibles d'hydrogène dépendent fortement du ratio Ti/Cr, atteignant 2.4% massique pour un ratio optimal de 0,75. En parallèle, les paramètres de maille augmentaient linéairement avec le ratio Ti/Cr, soulignant l'influence des rayons atomiques des éléments sur la structure cristalline.

Cette thèse s'intéresse particulièrement à l'effet du rapport Cr/Mn sur la structure cristalline, la microstructure et les propriétés d'hydrogénation des alliages Ti-V-Mn-Cr, afin d'évaluer l'impact de cette substitution sur leur performance en stockage d'hydrogène.

1.6.4 Optimisation de l'activation et de la sorption d'hydrogène dans les alliages Ti-V

- **Le rôle clé d'une seconde phase**

L'activation, ou première hydrogénation, est une étape cruciale et complexe pour les alliages à base de Ti-V. Traditionnellement, ces alliages nécessitent des conditions de haute pression et température pour être activés, une approche peu pratique que les chercheurs tentent d'optimiser. De plus, un traitement thermique entre 500°C et 1700°C est souvent requis pour éliminer la couche d'oxyde en surface, facilitant ainsi son hydrogénation [70, 71].

Dans ce contexte, Maeland et coll. [72] ont montré que les alliages de métaux du groupe V

réagissent plus rapidement avec l'hydrogène à température ambiante lorsqu'ils sont combinés avec des éléments dont le rayon atomique est au moins 5% inférieur à celui de l'élément principal. Cette amélioration est attribuée aux contraintes induites dans la structure métallique par ces petits atomes, favorisant ainsi l'absorption d'hydrogène.

Poursuivant cette exploration, Libowitz et Macland [73] ont mis en évidence que l'ajout d'éléments 3d tels que Cr, Mn, Fe, Co et Ni améliore la cinétique de la première hydrogénation des alliages Ti-V. Même en faible quantité, ces métaux facilitent la dissociation de l'hydrogène moléculaire et réduisent la barrière énergétique nécessaire à son passage à travers la surface de l'alliage.

En parallèle, la composition des alliages, leur méthode de synthèse et leur historique thermique influencent également la formation d'une seconde phase [74]. Iba et Akiba [75] ont été les premiers à démontrer l'effet bénéfique d'une phase secondaire de type Laves C14 sur les capacités de stockage d'hydrogène de l'alliage Ti-V-Mn. Leur étude a révélé que cette phase C14 intégrée à la matrice cubique centrée, améliore significativement les propriétés d'absorption d'hydrogène.

Miraglia et coll.[76] ont ensuite étudié l'impact du dopage avec 4% de $Zr_{7}Ni_{10}$ dans l'alliage Ti-V-Cr. Ils ont constaté que la formation de phases intergranulaires riches en Zr et Ni favorisait la sorption d'hydrogène, permettant une meilleure réactivité sans nécessiter un traitement thermique préalable.

Des recherches ultérieures ont approfondi l'influence du Ni et du Zr comme additifs dans les alliages CC Ti-V-Cr. Parmi ces éléments, le Zr s'est révélé le plus efficace pour améliorer la première hydrogénation [77, 78]. La présence d'une phase secondaire riche en Zr facilite la diffusion de l'hydrogène dans la phase CC, optimisant ainsi l'hydrogénation dès le premier cycle.

Dans cette thèse, les alliages $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ sont dopés avec 4 % massique de Zr pour exploiter cet effet. L'étude examine également l'impact du remplacement du Zr par le Hf, une impureté naturelle du Zr aux propriétés atomiques similaires, afin de distinguer l'influence du rayon atomique et de la chimie de l'élément sur les mécanismes d'hydrogénation.

▪ Impact de la teneur en vanadium sur la phase C14

Dans les alliages en solution solide CC, la présence d'une phase secondaire de type Laves favorise la diffusion et l'absorption de l'hydrogène, bien qu'elle puisse entraîner une diminution de la capacité de stockage. L'étude de Tominaga et coll. [79] a mis en évidence l'impact significatif de la teneur en vanadium et de la phase de Laves sur la capacité réversible de stockage d'hydrogène dans les alliages $\text{Ti}-(0-35) \text{ at}\% \text{V}-\text{Cr}$. Ils ont démontré que la proportion de vanadium influence fortement la structure de phase de ces alliages. Avec plus de 15 % atomique de vanadium, une phase CC unique se forme, offrant une capacité réversible d'environ 2.4 % massique d'hydrogène. Inversement, avec moins de 10 % atomique de vanadium, une phase de Laves apparaît, réduisant la capacité de stockage à environ 1.8 % massique.

Par ailleurs, Mouri et Iba [80] ont étudié les propriétés de stockage d'hydrogène des alliages $\text{Ti}_1\text{V}_x\text{Mn}_{2-x}$ ($x = 1.4 - 0.6$). Ils ont observé que les surfaces fraîchement exposées des phases de Laves facilitent l'activation. Toutefois, ils ont également constaté que l'augmentation de la teneur en Mn, tout en réduisant proportionnellement celle en vanadium, entraîne la disparition complète de la phase CC, réduisant ainsi la capacité maximale d'hydrogène de l'alliage.

Dans cette thèse, le choix de l'alliage $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$, ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) repose sur les propriétés avantageuses des alliages riches en vanadium pour le stockage d'hydrogène, malgré son coût élevé.

1.6.5 Compensation Entropie-Enthalpie

La variation de la composition chimique d'un alliage entraîne un changement de l'enthalpie de formation de l'hydruire. En revanche, l'entropie est généralement considérée comme peu variable d'une composition à l'autre, car la majorité du changement entropique provient de l'hydrogène gazeux.

L'observation d'une variation linéaire simultanée de ΔH et ΔS suggère l'existence d'un effet de compensation entropie-enthalpie (EEC) [81]. En traçant ΔH en fonction de ΔS , une relation linéaire entre ces deux paramètres thermodynamiques est mise en évidence. La pente de cette droite définit une température de compensation $T_c = d\Delta H/d\Delta S$, à laquelle tous les alliages du système présentent la même pression d'équilibre.

L'EEC est un phénomène observé dans divers domaines, notamment en chimie (ex. adsorption de molécules sur des matériaux microporeux) [82, 83] et en biologie (interactions ligand-récepteur des protéines) [84, 85]. Pour les systèmes de stockage d'hydrogène, cet effet a été mis en évidence dans des hydrures tels que $\text{MSi} / \alpha\text{-MSiH}_3$ ($M = \text{K, Rb, Cs}$) [83], Mg-Ti [86] et Pd-H [87].

Dans le cas des hydrures métalliques à base de Ti-V , l'existence de l'EEC n'avait pas été explicitement identifiée jusqu'à des études récentes sur des alliages tels que $\text{Ti}_{52}\text{V}_{12}\text{Cr}_{36}$ et $\text{Ti}_{42}\text{V}_{21}\text{Cr}_{37}$ [88, 89]. Ces travaux ont révélé une corrélation linéaire entre les variations d'enthalpie et d'entropie lors des modifications de composition, suggérant ainsi la présence de l'EEC dans ces systèmes.

Plusieurs théories ont été avancées pour expliquer ce phénomène, notamment la règle de Meyer-Neldel (où relation isocinétique), qui suggère une corrélation entre le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation dans une série de réactions [90-92]. Cependant, la validité de

l'EEC reste débattue, certains chercheurs considérant qu'il pourrait s'agir d'un artefact dû à des facteurs interdépendants ou à des erreurs expérimentales.

Pour clarifier cette question, Griessen et Dam ont développé la méthode "Combined K-CQF" [93]. Cette méthode permet de quantifier à la fois le degré de coalescence des lignes expérimentales de Van't Hoff (ou Arrhenius) et de vérifier si la compensation entropie-enthalpie est d'origine non statistique à un niveau de confiance donné (CL%).

Dans cette thèse, nous adoptons cette approche pour examiner l'EEC dans les alliages Ti-V-Mn-Cr, afin de distinguer une corrélation statistique d'une véritable relation physique sous-jacente.

1.6.6 Synthèse de la littérature :

Bien que les alliages à base Ti-V offrent un fort potentiel pour le stockage d'hydrogène, l'amélioration de leur activation et la gestion de leurs phases demeurent des enjeux cruciaux. L'ajout stratégique d'éléments de transition et l'exploitation de phases secondaires constituent des leviers prometteurs pour optimiser ces matériaux. Par ailleurs, la compréhension des relations thermodynamiques entre l'enthalpie et l'entropie dans les hydrures métalliques joue un rôle clé dans la stabilité et la réversibilité du stockage. Une compréhension approfondie de cette relation permettrait d'optimiser la conception des alliages afin de maximiser la capacité de stockage d'hydrogène tout en réduisant les exigences énergétiques liées à l'hydrogénation et la déshydrogénation.

1.7 Objectifs et méthodologie

L'objectif général de cette thèse est d'approfondir la compréhension des hydrures métalliques basés sur le système $Ti_{30}V_{60}M_{10}$, où ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$). Pour ce faire, diverses techniques de caractérisation ont été utilisées :

- La diffraction des rayons X pour déterminer la structure cristalline des alliages,
- La microscopie électronique à balayage pour analyser leur microstructure,
- La titration d'hydrogène type Sievert pour étudier leur propriété de sorption et leurs paramètres thermodynamiques.

Les objectifs spécifiques de cette recherche sont :

1. Étudier l'impact de la substitution partielle du Mn par le Cr dans les alliages $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$), en analysant les modifications structurales et morphologiques induites par différentes proportions de Cr/Mn. Leur influence sur les propriétés d'absorption d'hydrogène sera examinée ainsi que l'effet du dopage par 4% de Zr/Hf, élément clé dans l'amélioration de l'activation et des performances d'absorption.
2. Explorer l'effet de substitutions sur les courbes PCT et les paramètres thermodynamiques dans les alliages Ti-V-Mn-Cr. Cette partie de la recherche se concentre sur l'analyse des relations entre l'enthalpie et l'entropie pour révéler les mécanismes thermodynamiques régissant les propriétés de ces alliages, en particulier l'effet de compensation entropie-enthalpie (EEC).
3. Évaluer la substitution totale du Mn par d'autres éléments de transition dans les alliages $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) en étudiant leur structure cristalline et leur microstructure, ainsi que leurs propriétés d'absorption d'hydrogène des alliages afin de déterminer leur potentiel pour des applications pratiques. L'étude portera également sur l'influence d'un traitement thermique à 300°C sous vide dynamique sur la cinétique de la première hydrogénation des alliages dopés avec 4% de Zr, dans le but d'améliorer l'absorption d'hydrogène à température ambiante.

1.8 Organisation de la thèse

Cette thèse est structurée sous forme d'une compilation d'articles scientifiques, chacun apportant une contribution spécifique à l'étude des alliages CC à base de Ti-V.

Les deux premiers chapitres posent le cadre théorique et méthodologique de la recherche. :

- Le chapitre 1 : présente un état de l'art sur l'hydrogène comme vecteur énergétique et les hydrures métalliques comme solution de stockage, avec une revue détaillée des alliages Ti-V.
- Chapitre 2 : Décrit la méthodologie de synthèse des alliages et les techniques de caractérisation utilisées.

Les trois chapitres suivants sont consacrés aux articles scientifiques issus de cette recherche :

- Chapitre 3: *Hydrogenation properties of BCC alloy $Ti_{30}V_{60}Mn_{(10-x)}Cr_x$, ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) doped with 4wt % of Zr*, publié dans MDPI *Metals*.
- Chapitre 4: *Entropy-enthalpy compensation in Ti-V-Mn-Cr BCC alloys used as hydrogen Storage materials*, publié dans MDPI *Inorganics*.
- Chapitre 5: *Microstructure and first hydrogenation properties of $Ti_{30}V_{60}M_{10} + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ ($M = Fe, Co, \text{ and } Ni$)*, publié dans *International Journal of Hydrogen Energy*.

Chaque chapitre débute par un résumé de l'article, suivi du texte complet soumis pour publication.

Enfin, le chapitre 6 synthétise les conclusions de cette recherche et propose des perspectives pour de futurs travaux.

Chapitre 2. Dispositifs expérimentaux

2.1 Synthèse des matériaux

La synthèse des alliages Ti-V-M ($M = \text{Mn, Cr, Fe, Co, et Ni}$) a été réalisée à l'aide d'un four à arc électrique, un choix stratégique pour notre étude en raison de sa précision et de sa capacité à reproduire des résultats fiables. L'ensemble du dispositif, illustré dans la Figure 23, est conçu pour fonctionner sous une atmosphère inerte, condition essentielle pour maintenir la pureté des alliages. Une atmosphère d'argon a été utilisée systématiquement afin d'éviter toute contamination.

Le four à arc électrique est composé de plusieurs éléments clés, dont une chambre de fusion conçue pour résister aux températures élevées nécessaires à la fusion des métaux. La soudeuse Miller, modèle Dynasty 300s, génère l'arc électrique indispensable à ce procédé.



Figure 23 : Photographie du four à arc et soudeuse.

Le processus de synthèse débute avec le placement des éléments à fusionner dans un creuset en cuivre, constamment refroidi par un flux d'eau pour éviter toute surchauffe excessive. L'énergie thermique requise pour la fusion est produite par l'arc électrique établi entre une électrode de tungstène servant de cathode et le creuset jouant le rôle d'anode (Figure 24). En raison des points de fusion élevés des composants, un courant de 50 ampères et une tension de 38 volts sont appliqués pour assurer une fusion complète des pastilles pesant 3 grammes.

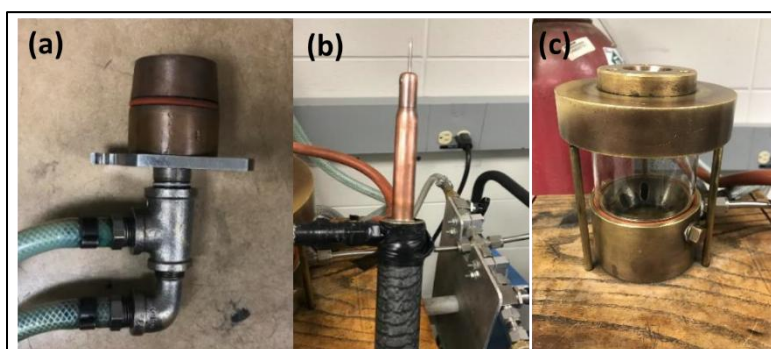


Figure 24 : Photographies du creuset (a), de la pointe en tungstène (b), et de l'enceinte du four à arc (c).

Afin de garantir une homogénéité optimale des alliages, chaque pastille est fondue trois fois, avec un retournement systématique entre chaque fusion, assurant ainsi une répartition uniforme des éléments.

Tableau 2 Éléments pour la synthèse d'alliages en four à arc électrique (fournisseur : Alfa Aesar).

Élément	Pureté	Forme	Point de fusion (C°)
Ti	99%	Éponges	1668
V	99.7%	Pièces	1910
Mn	99.9%	Pièces	1246
Cr	99.9%	Pièces	1907
Fe	99.98%	Pièces	1538
Co	99.99%	Morceaux	1495
Ni	99.98%	Pièces	1455
Zr	99.95%	Éponges	1855

2.2 Caractérisation des matériaux

2.2.1 Étude des capacités de sorption d'hydrogène via le dispositif Sievert

Dans cette étude, les analyses comprennent des mesures thermodynamiques et cinétiques, réalisées à l'aide d'un appareil de titration de type Sievert, conçu et fabriqué par nos équipes. Cet appareil repose sur des méthodes volumétriques pour évaluer la capacité d'absorption et désorption de l'hydrogène.

- Préparation des échantillons :

Après la synthèse, les échantillons sont transférés dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Ils sont ensuite réduits en poudre à l'aide d'un mortier en acier inoxydable, afin de créer une surface importante et non oxydée favorable à l'hydrogénation. La poudre obtenue est pesée puis placée dans un réacteur intégré à un porte-échantillon, muni d'une vanne manuelle permettant de sceller l'échantillon sous une atmosphère inerte. Une fois l'échantillon positionné sur l'appareil de type Sievert, la vanne manuelle est ouverte après avoir soigneusement éliminé l'air résiduel du système.

- Appareillage et méthodologies :

L'appareil de type Sievert se compose de deux parties principales, une partie électronique et une partie de tuyauterie. La partie électronique inclut un système de contrôle et d'acquisition de données relié à un ordinateur pour l'enregistrement et le traitement des mesures. La partie de tuyauterie, illustrée dans la Figure 25, comprend une entrée pour l'hydrogène, une sortie d'évacuation, une connexion à une pompe sous vide ainsi qu'un côté de référence et un côté échantillon séparés par une jauge de pression différentielle. Cette configuration sophistiquée permet de détecter les variations de pression lors de l'absorption (diminution de la pression) ou de la désorption (augmentation de la pression) d'hydrogène par l'échantillon. Grâce à cette jauge, il

est possible d'enregistrer les moindres différences de pression et d'observer le comportement de l'alliage en temps réel. Étant donné que l'appareil maintient un volume constant, toute variation de pression est directement corrélée à la quantité d'hydrogène absorbée ou libérée par l'échantillon.

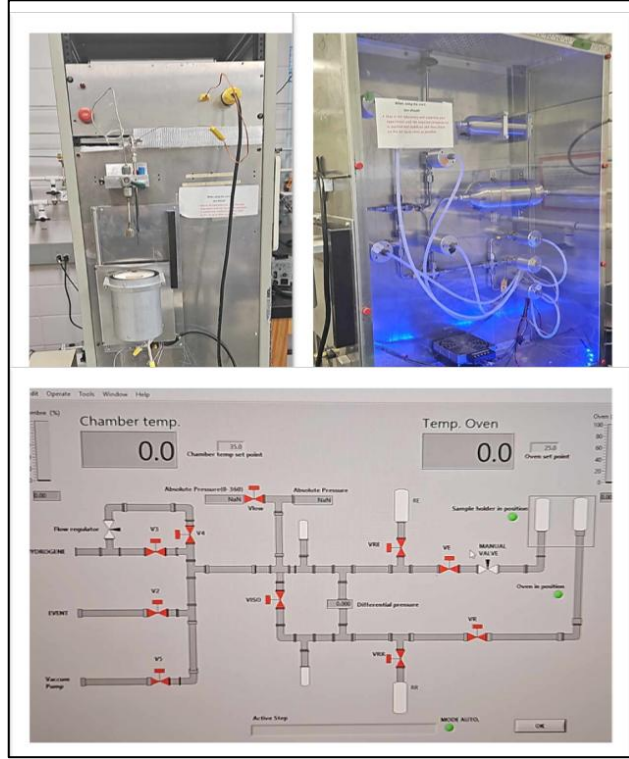


Figure 25 : Interface du logiciel représentant la partie tuyauterie d'un appareil de sorption d'hydrogène de type

Sievert.

Pour calculer précisément cette quantité d'hydrogène, nous nous appuyons sur l'équation des gaz réels, formulée comme :

$$PV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right) \quad (4)$$

Où P est la pression du gaz, V_m le volume molaire ($V_m = V/n$, avec le V le volume du réservoir de l'appareil et n le nombre de moles de gaz), R est la constante universelle des gaz parfaits et T la température du système. Les termes $B(T)$, $C(T)$, et $D(T)$ correspondent respectivement au coefficient du viriel de second, troisième et quatrième ordre.

Dans nos expériences, les pressions utilisées varient entre 0.1 bar et 20 bars, une plage où

le comportement du gaz s'approche de celui d'un gaz parfait. Par conséquent, nous pouvons simplifier l'équation des gaz réels en ne conservant que le terme de second ordre B, ce qui donne :

$$PV_m = RT + PB \quad (5)$$

En isolant V_m , nous obtenons :

$$V_m = \frac{RT}{P} + B \quad (6)$$

Ainsi, la quantité de moles d'atomes d'hydrogène absorbée par l'alliage peut être calculée et déterminée directement à partir des variations de pression enregistrées :

$$n = 2 \left\{ \frac{\Delta P V}{RT + (B/V_m)} \right\} \quad (7)$$

Le facteur 2 provient du fait que l'équation d'état du gaz est établie pour le dihydrogène (H_2). Cette mesure permet d'évaluer la capacité d'absorption des échantillons en exprimant la quantité d'hydrogène stockée sous forme de pourcentage massique :

$$\% \text{ massique absorbé} = \frac{\text{masse } H}{\text{masse (alliage} + H)} \quad (8)$$

- Partie expérimentale :

Cette étude a porté sur deux catégories d'alliages : les alliages $Ti_{30}V_{60}Mn_{(10-x)}Cr_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) et les alliages $Ti_{30}V_{60}M_{10}$ ($M = Ni, Co, Fe$), tous dopés avec 4 % massique de zirconium (Zr) afin de faciliter leur activation.

L'activation des alliages Ti-V-Mn-Cr a été réalisée à température ambiante sous 20 bars d'hydrogène. Avant cette étape, les échantillons ont été soumis à un vide dynamique à 25°C pendant 15 minutes afin d'éliminer les gaz résiduels.

Les alliages Ti-V-M ($M = Ni, Co, Fe$) ont été activés dans les mêmes conditions, mais leur activation s'est révélée plus lente. Pour pallier cette limitation, un traitement thermique a été

appliqué. Les échantillons ont été chauffés sous vide dynamique à 300°C pendant deux heures, puis refroidis à température ambiante avant d'être exposés à une pression de 20 bars d'hydrogène. L'influence de ce prétraitement thermique sur la cinétique d'absorption sera examinée dans le chapitre 5.

Les courbes PCT en désorption ont été mesurées uniquement sur les alliages Ti-V-Mn-Cr, qui constituent la composition de départ de cette thèse. Leur enregistrement a nécessité des températures supérieures à l'ambiante en raison de la grande stabilité des hydrures formés. Une hystérèse notable entre l'absorption et la désorption a également été observée, empêchant l'obtention simultanée des deux plateaux sur un même cycle, une contrainte liée aux limites l'équipement.

Le protocole expérimental pour ces mesures a consisté à hydrogéner les échantillons à température ambiante sous une pression de 20 bars d'hydrogène. La température a ensuite été progressivement augmentée jusqu'à atteindre la valeur cible pour l'enregistrement des isothermes de désorption, tout en maintenant l'échantillon sous pression afin d'éviter toute désorption prématurée. Une fois la température cible atteinte, les isothermes ont été obtenues en réduisant graduellement la pression, avec un temps d'équilibre de 300 secondes entre chaque point de mesure et un ΔP de 20 à 30 kPa selon l'échantillon. Pour réaliser des mesures PCT à une nouvelle température, l'échantillon a d'abord été soumis à un vide dynamique à 300°C pendant 2 heures pour désorber complètement l'hydrogène retenu.

2.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode couramment utilisée pour identifier et caractériser les phases cristallines dans des matériaux polycristallins. Cette technique repose sur l'interface constructive des rayons X monochromatiques, dont la longueur d'onde est de l'ordre

des distances interatomiques dans le réseau cristallin. Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal, une interférence constructive se produit si la loi de Bragg est respectée :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (9)$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire, θ_{hkl} l'angle d'incidence, n nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction, et λ la longueur d'onde du rayonnement. Un schéma illustrant ce phénomène est présenté dans la Figure 26.

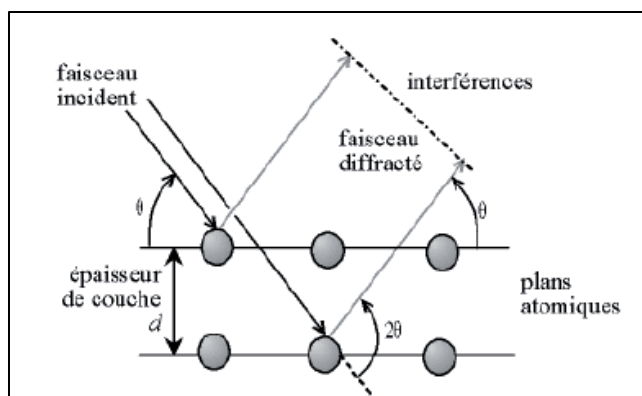


Figure 26 : Schéma illustrant la loi de Bragg et les directions des interférences constructives.

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre Bruker D8 Focus, équipé d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre, fonctionnant en mode Bragg-Brentano de type θ - 2θ . Dans cette configuration, l'échantillon et le détecteur sont mobiles, tandis que la source de rayons X reste fixe (Figure 27). Les hydrures obtenus étant stables à l'air, la préparation des échantillons a

été réalisée sans nécessiter d'isolation sous argon.

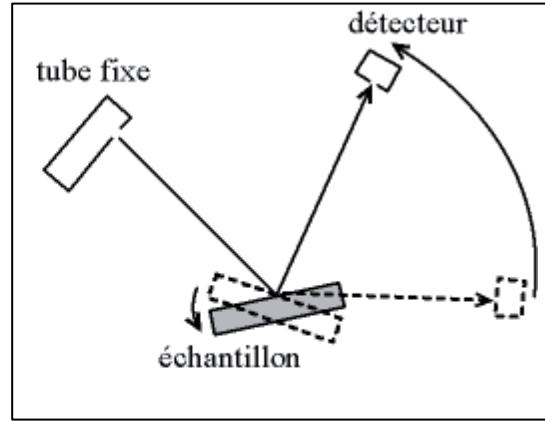


Figure 27 : Représentation de la configuration Bragg-Brentano θ - 2θ .

L'affinement des diffractogrammes a été effectué à l'aide du logiciel TOPAS [94]. En utilisant la méthode de Rietveld [95]. Cette méthode permet d'ajuster un modèle théorique aux données expérimentales en optimisant les paramètres cristallins, tels que nos échantillons, y compris les paramètres de maille, les tailles des cristallites et les microdéformations.

L'objectif de l'affinement Rietveld est de réduire au maximum la différence entre le patron de diffraction expérimental et le modèle théorique. L'erreur entre les intensités mesurées (y_{exp}) et calculées (y_{calc}) est évaluée par la relation [96] :

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i \left[(y_{exp})_i - (y_{calc})_i \right]^2 \quad (10)$$

Où ω_i est la pondération assignée à chaque intensité mesurée. L'intensité calculée des pics de diffraction est donnée par :

$$(y_{calc})_i = y_{bi} \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_{hkl} J_{hkl} \cdot L_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \Omega_{hkl} \quad (11)$$

Dans cette équation, S_{Φ} est le facteur d'échelle permettant d'estimer les proportions massiques des différentes phases. J_{hkl} la multiplicité de la réflexion hkl , L_{hkl} le facteur de polarisation de Lorentz, et F_{hkl} le facteur de structure pour la réflexion hkl . Enfin, Ω_{hkl} représente

la fonction de profil qui ajuste l'intensité en fonction de l'angle de diffraction.

Lorsque l'affinement atteint une convergence optimale, il permet d'extraire avec précision les paramètres cristallins (a , b , c , α , β , γ), les positions atomiques (x , y et z), les taux d'occupation des sites et les facteurs d'agitation thermique isotropes. Pour les échantillons multiphasés, cette technique permet également de déterminer les pourcentages massiques de chaque phase présente.

2.2.3 Microscopie électronique

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique clé pour analyser la morphologie, la distribution des phases et de la composition chimique des matériaux. Elle repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon, générant plusieurs types de signaux qui fournissent des informations complémentaires sur sa structure interne et sa composition. Un schéma du principe de cette technique est présenté dans la Figure 28.

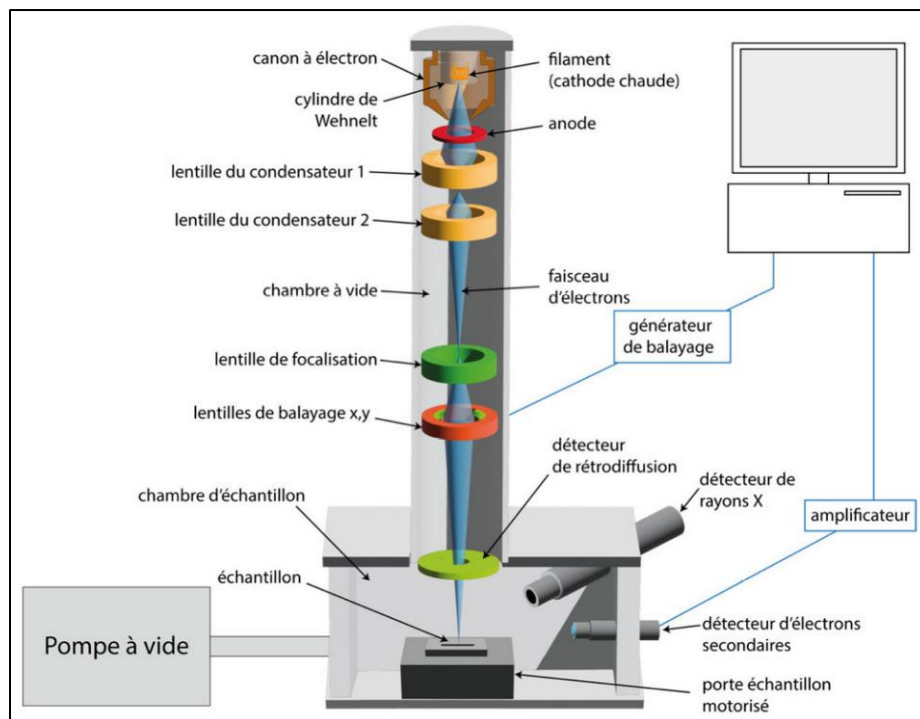


Figure 28 : Schéma d'un microscope électronique à balayage

Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon, il peut être diffusé élastiquement ou inélastiquement, produisant différents types de signaux, comme illustré à la Figure 29. Les électrons secondaires (SE), issus des couches superficielles, sont responsables de la formation d'images à haute résolution, révélant la topologie fine de l'échantillon. En parallèle, les électrons rétrodiffusés (BSE), issus de diffusions élastiques, fournissent des informations sur la distribution atomique.

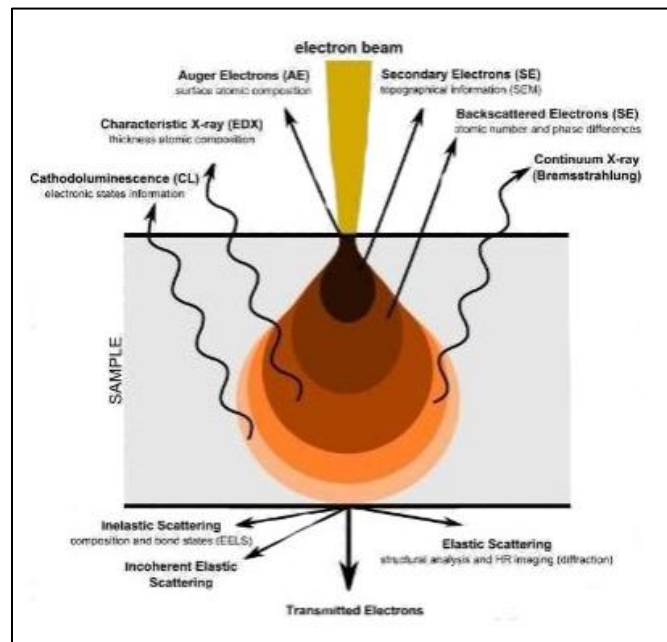


Figure 29 : Interactions électron-matière : les différents types de signaux générés [97].

Les éléments plus lourds rétrodiffusent davantage d'électrons et apparaissent plus lumineux, tandis que les éléments plus légers sont plus sombres. Ce contraste est particulièrement visible dans les images MEB, comme montre la figure 30, où les zones riches en cuivre apparaissent plus claires que celles riches en aluminium.

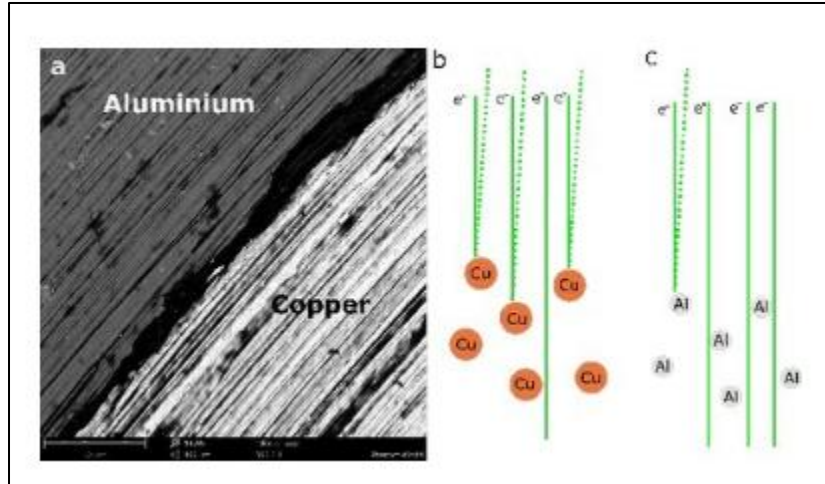


Figure 30 : a) Image MEB d'un échantillon Al/Cu, b) et c) Illustration simplifiée de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'aluminium et le cuivre. Les atomes de cuivre (Z plus élevé) rétrodiffusent plus d'électrons vers le détecteur que les atomes d'aluminium [97].

En complément de l'imagerie MEB, la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) a été utilisée pour identifier et quantifier les éléments présents dans l'échantillon. Cette technique repose sur l'analyse des rayons X caractéristiques émis après l'interaction du faisceau d'électrons avec le matériau, permettant une analyse chimique qualitative et quantitative ainsi qu'une cartographie élémentaire de la distribution des éléments.

Dans notre étude, un microscope JEOL JSM-5500 a été utilisé pour analyser les échantillons. Les images ont été prises à des grossissements allant de 250x à 5000x, après une préparation comprenant une encapsulation dans de l'époxy et un polissage afin d'obtenir une surface lisse.

Chapitre 3. Microstructure et premières propriétés d'hydrogénation de $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) + 4% massique de Zr

3.1 Résumé de l'article 1 publié dans MDPI *Metals*

C. Kefi and J. Huot, "Microstructure and First Hydrogenation Properties of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ + 4 wt.% Zr," *Metals*, 2023. [<https://doi.org/10.3390/met13061119>]

Dans ce premier article, nous rapportons l'effet de la variation du rapport Cr/Mn sur la microstructure, la structure cristalline et la première hydrogénation des alliages quaternaires $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) + 4 % massique de Zr. Nous avons également examiné l'effet du remplacement du Zr par le Hf en tant qu'additif.

Les alliages préparés par fusion à l'arc présentent une matrice de composition très proche de la composition nominale avec une structure cristalline cubique centrée (CC) et des régions riches en Zr ou Hf. La structure cristalline de ces régions n'a pas pu être identifiée, mais est censée être CC. Le paramètre de maille de la phase CC diminue à mesure que le rapport Cr/Mn augmente (x augmente), ce qui est dû à la réduction du rayon atomique moyen. La première hydrogénation à température ambiante sous 2 MPa d'hydrogène se déroule rapidement sans aucun temps d'incubation. Nous avons constaté que, parmi les quatre alliages étudiés, l'alliage $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6}$ + 4 % massique de Zr présente la cinétique la plus rapide et la plus grande capacité d'absorption d'hydrogène, atteignant 3.8 % en poids. Pour cette composition, le remplacement du Zr par le Hf a ralenti la première hydrogénation et réduit la capacité à 3.4 % en poids. Aucune activation n'a été observée pour le même alliage sans additifs, ce qui indique que la présence d'une région riche en Zr (ou Hf) est cruciale pour une hydrogénation rapide dès la première fois.

Article

Microstructure and First Hydrogenation Properties of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) + 4 wt.% Zr

Chourouk Kefi and Jacques Huot * 

Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges,
Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada; chourouk.kefi@uqtr.ca

* Correspondence: jacques.huot@uqtr.ca

Abstract: In this paper, we studied the effect of the Cr/Mn ratio on the microstructure, crystal structure and hydrogen absorption properties of the quaternary alloys of compositions $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) + 4 wt.% Zr. The addition of Hf instead of Zr was also investigated. We found that all alloys are single-phase BCC (Body Centred Cubic) but with regions of high concentration of Zr (or Hf). The first hydrogenation at room temperature under 2 MPa of hydrogen happens quickly without any incubation time. The $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6}$ + 4 wt.% Zr alloy showed the fastest kinetics and highest hydrogen absorption (3.8 wt.%). For this composition, replacing Zr with Hf made the first hydrogenation slower and reduced the capacity to 3.4 wt.%. No activation was observed for the same alloy without additives. As the alloy without additives did not absorb hydrogen at all, it means that the presence of these high concentrations of Zr (or Hf) is essential for quick first hydrogenation.

Keywords: hydrogen storage; metal hydride; first hydrogenation; BCC alloys



Citation: Kefi, C.; Huot, J.

Microstructure and First
Hydrogenation Properties of
 $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$)
+ 4 wt.% Zr. *Metals* **2023**, *13*, 1119.
<https://doi.org/10.3390/met13061119>

Academic Editor: Tomasz Czujko

Received: 15 March 2023

Revised: 16 May 2023

Accepted: 11 June 2023

Published: 14 June 2023



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

1. Introduction

For hydrogen storage applications, metal hydrides have the benefit of storing hydrogen with high volumetric storage density, low cost [1] and safety [2]. Several types of intermetallic compounds have been investigated for hydrogen storage: AB_2 [3], AB_5 [4], LaNi_5 [5,6], TiFe [7,8], and ZrV_2 [9]. Mg-based alloys have a large capacity, but their temperature of operation is usually too high for most practical applications [10–13]. Solid solution alloys such as Ti–V-based Body Centred Cubic (BCC) alloys have a hydrogen-to-metal ratio (H/M) of about 2 at low pressure and room temperature [14–17]. However, poor activation (first hydrogenation) at ambient conditions increases the cost of these metal hydrides for commercial applications. Several approaches have been attempted to enhance the activation such as microstructural refinement [18,19] or adding other elements such as Zr [20,21]. The substitution of a small amount of transition elements such as Fe, Co, Ni, Mn or Cr could be beneficial for the first hydrogenation but usually changes the hydrogenation thermodynamics [22–26]. One BCC Ti–V–M system that has been intensively studied is Ti–V–Mn [27–31]. For example, a small change in composition in $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5+x}\text{Mn}$ ($x = -0.04$ and 0.01) alloy results in a significant change in plateau pressure and hysteresis [28].

According to many investigations, introducing a secondary C14 Laves phase into the BCC solid solution by adding alloying elements promotes hydrogen diffusion and its absorption in the material [28,32–36]. Substitution may lead to an easy activation of the alloys, but the hydrogen storage capacity could be reduced. For instance, it has been reported that increasing the Zr content in $\text{Ti}_{10}\text{V}_{(84-x)}\text{Fe}_6\text{Zr}_x$ ($x = 1, 2, 4, 6, 8$) alloys leads to an increase in the ratio of C14/BCC which results in a better activation behaviour although it decreases the hydrogen capacity [37]. Mouri and Iba investigated the hydrogen storage properties of $\text{Ti}_1\text{V}_x\text{Mn}_{2-x}$ ($x = 1.4\text{--}0.6$) and found that the fresh surfaces formed in Laves phases promote the activation, and that increasing the Mn content leads to the total elimination of the BCC phase and the reduction of the capacity of the alloy [38].

Miraglia et al., have shown that in the Ti–V–Cr BCC alloy, adding 4 wt.% of Zr₇Ni₁₀ could improve the activation process under mild temperature and hydrogen pressure [39]. More recently, it was reported that by adding only 4 wt.% of Zr to Ti–V–Cr BCC alloy, a Zr-rich secondary phase was found in the as-cast alloy [40,41]. This phase is probably responsible for the fast activation kinetics and the high hydrogen capacity.

One of the aims of the current work is to improve the properties of Ti–V–Mn in terms of activation and hydrogen capacity by substituting Mn with the transition metal Cr. In this paper, we present the microstructure, crystal structure and hydrogenation properties of Ti₃₀V₆₀Mn_(10–x)Cr_x ($x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) alloy added with 4 wt.% of Zr. Such a small amount of Zr was added in order not to drastically change the crystal structure and hydrogen capacity of the alloy. The effect of using Hf instead of Zr as an additive was also investigated. This was justified because Hf is a common impurity in Zr. In addition, as the atomic radius of Hf and Zr are practically identical, this enables us to distinguish the effect of atomic radius and the element chemistry.

2. Materials and Methods

2.1. Alloy Synthesis

Alloys with nominal composition Ti₃₀V₆₀Mn_(10–x)Cr_x ($x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) + 4 wt.% Zr were prepared by arc melting under an argon atmosphere. The raw materials vanadium (irregular pieces, 99.7%), titanium (sponge, 3–19 mm, 99.95%), manganese (irregular pieces, 99.5%), chromium (irregular pieces, 99.0%) and zirconium (sponge 0.8–25.4 mm, 99.95%) were purchased from Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA) and used as received. Each ingot (≈3 g) was turned over and remelted three times to ensure good homogeneity. To compensate for the loss of the manganese during arc melting due to its boiling point (2061 °C) which is close to the melting point of the other elements, an excess of 20 wt.% was added to the nominal abundance of manganese. The alloy Ti₃₀V₆₀Mn_{3.3}Cr_{6.6} + 8 wt.%Hf was cast, using hafnium (irregular pieces 99.7%) from Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA). The as-cast alloys in button shape were hand-crushed in an argon-filled glovebox using a hardened steel mortar and pestle.

2.2. Crystal Structure and Morphology

The phase composition and crystal structure of the alloys were investigated by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Focus powder diffractometer (Madison, WI, USA) with Cu K α radiation. The XRD patterns were analyzed by the Rietveld method using Topas V6 software [42]. The microstructure of each sample was observed using a Hitachi SU1510 scanning electron microscope (SEM) (Hitachi High-Tech Canada, Toronto, Ontario, Canada) in the backscattered electron mode (BSE). The chemical composition was measured by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) using Oxford Instrument X-Max (Abingdon, UK) analytical resolution.

2.3. Hydrogen Absorption and Desorption Measurements

First hydrogenation tests were performed by using a homemade Sievert apparatus. In this type of apparatus, the quantity of hydrogen absorbed or desorbed is measured by the pressure change in a calibrated volume during the reaction. Crushed samples weighing around 1 g were placed in a sample holder and evacuated for 15 min at room temperature prior to kinetic measurement under 2 MPa of hydrogen at room temperature (25 °C). This mode was chosen because one of the goals of this investigation was to find alloys that could be easily hydrogenated under mild conditions.

3. Results

3.1. Morphologie

The backscattered electron SEM images of the as-cast alloys are shown in Figure 1. For the composition Ti₃₀V₆₀Mn_{3.3}Cr_{6.6} cast without zirconium shown in Figure 1a, the alloy is basically a single phase. With the addition of 4 wt.% Zr, all alloys show a microstructure

consisting of a grey matrix and bright regions. For the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{10}$ alloy, black regions are also present. It is noticeable that, with an increasing amount of chromium, the number of bright regions is also increasing. The dark spots in Figure 1a,c–e are holes formed during the synthesis process.

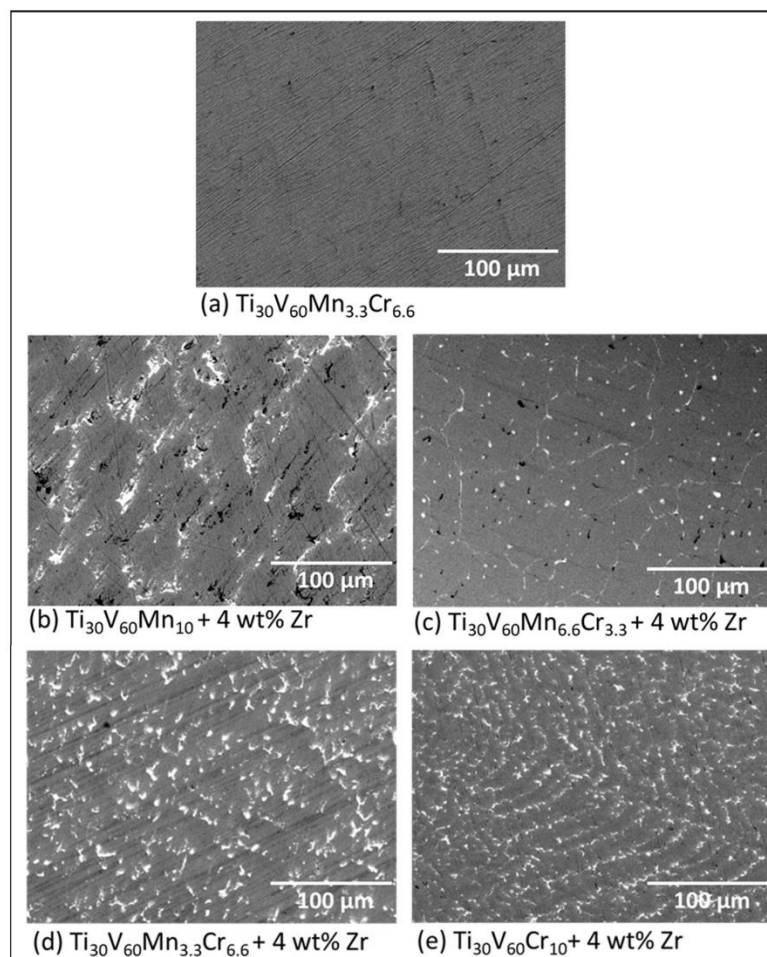


Figure 1. Backscattered electron images of (a) $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6}$ and $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x + 4 \text{ wt.\% Zr}$ with (b) $x = 0$, (c) $x = 3.3$, (d) $x = 6.6$, (e) $x = 10$.

Elemental mapping and area analysis were performed on the alloys to determine the distribution of the elements. The quantitative assessment of the chemical composition of the bulk and the individual phases was performed by EDX measurements and the results are shown in Table 1.

Table 1. Elemental abundance of the alloys for bulk and individual region compositions as measured from EDX. Error on the last significant digit is indicated in parentheses.

Sample	Region	Ti (at.%)	V (at.%)	Mn (at.%)	Cr (at.%)	Zr (at.%)
Ti ₃₀ V ₆₀ Mn ₁₀	nominal	30.9	58.2	8.9	-	2
+ 4 wt.% Zr	Bulk measured	32.2(1)	57.9(1)	6.3(1)	-	3.7(1)
	Matrix	31.2(8)	60(1)	6.5(3)	-	2.3(3)
Ti ₃₀ V ₆₀ Mn ₁₀	Bright region	41.4(1)	28(1)	3.6(1)	-	27(1)
+ 4 wt.% Zr	Black region	78.7(1)	10.7(8)	0.7(1)	-	9.9(5)
Ti ₃₀ V ₆₀ Mn _{6.6} Cr _{3.3}	nominal	30.8	58.1	6	3.1	2
+ 4 wt.% Zr	Bulk measured	30.4(1)	57.1(1)	6.2(1)	2.9(1)	3.4(1)
	Matrix	30.7(4)	57.5(4)	6(6)	2.90(4)	2.9(1)
Ti ₃₀ V ₆₀ Mn _{6.6} Cr _{3.3}	Bright region	38.7(1)	29.2(1)	3(1)	1.4(1)	27.7(1)
+ 4 wt.% Zr	nominal	30.8	58	2.9	6.3	1.9
Ti ₃₀ V ₆₀ Mn _{3.3} Cr _{6.6}	Bulk measured	28.7(1)	58.5(1)	3.6(1)	6.2(1)	3.3(1)
	Matrix	27.8(8)	62(1)	3.2(1)	6.10(5)	1.1(2)
Ti ₃₀ V ₆₀ Mn _{3.3} Cr _{6.6}	Bright region	39.9(5)	26(1)	2.7(1)	3.0(2)	28(1)
+ 4 wt.% Zr	nominal	30.7	58	-	9.5	1.9
Ti ₃₀ V ₆₀ Cr ₁₀	Bulk measured	29.6(1)	57.7(1)	-	9.9(1)	2.8(1)
	Matrix	29.2(9)	59(1)	-	9.8(2)	2(5)
Ti ₃₀ V ₆₀ Cr ₁₀	Bright region	41.6(4)	29.5(2)	-	4.9(2)	24(3)
+ 4 wt.% Zr	nominal	31.4	59.2	3	6.4	-
Ti ₃₀ V ₆₀ Mn _{3.3} Cr _{6.6} (Zr-free)	Bulk measured	31.0(1)	59.1(1)	3.5(1)	6.4(1)	-
Ti ₃₀ V ₆₀ Mn _{3.3} Cr _{6.6} (Zr-free)	Matrix	31.1(3)	59(3)	3.6(4)	6.3(1)	-

For Ti₃₀V₆₀Mn₁₀ + 4 wt.% Zr (Figure 2) the titanium, vanadium and manganese are homogeneously distributed throughout the matrix. The bright areas are rich in zirconium while the black regions are titanium-rich.

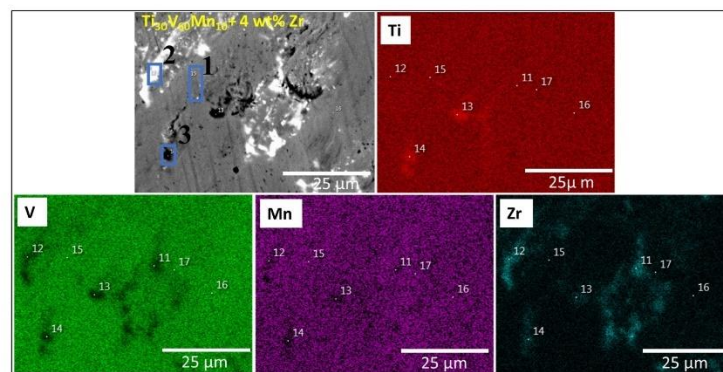
**Figure 2.** Backscattered electron micrograph of Ti₃₀V₆₀Mn₁₀ + 4 wt.% Zr alloy with EDX mappings and chemical compositions at different sites.

Figure 3 shows the Ti₃₀V₆₀Mn_{6.6}Cr_{3.3} + 4wt.% Zr alloy. The matrix composition is very close to the nominal value. Zirconium is mainly in the bright region. There is no titanium-rich region. The dark spots are holes formed during casting.

The Ti₃₀V₆₀Mn_{3.3}Cr_{6.6} + 4 wt.% Zr alloy shown in Figure 4 has a grey matrix with basically the nominal composition. The bright areas have a very high proportion of Zr.

The microstructure of Ti₃₀V₆₀Cr₁₀ + 4 wt.% Zr is presented in Figure 5. The matrix has a chemical composition close to the nominal value. The bright regions have a high proportion of Zr.

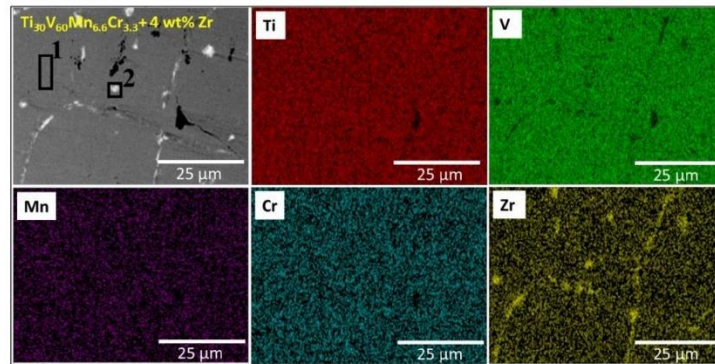


Figure 3. Backscattered electron micrograph of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{6.6}\text{Cr}_{3.3} + 4 \text{ wt.\% Zr}$ alloy with EDX mappings and chemical compositions at different sites.

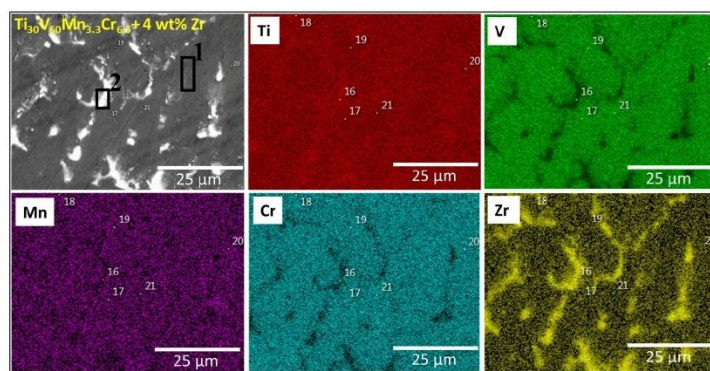


Figure 4. Backscattered electron micrograph of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6} + 4 \text{ wt.\% Zr}$ alloy with EDX mappings and chemical compositions at different sites.

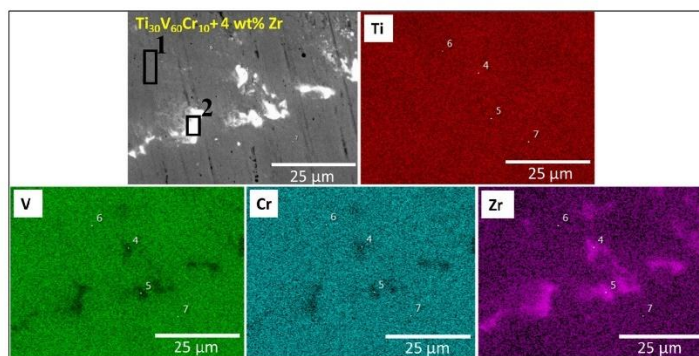


Figure 5. Backscattered electron micrograph of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Cr}_{10} + 4 \text{ wt.\% Zr}$ alloy with EDX mappings and chemical compositions at different sites.

For all the alloys, there was a good agreement between the bulk chemical compositions and the nominal values. As seen in Table 1, the bright regions of these alloys have similar

values. Compared to the matrix, in the bright areas, the proportion of Ti and Zr increases while the proportion of V, Mn and Cr decreases. In fact, a detailed inspection of these regions shows that they have a general composition close to $Ti_{\approx 0.4} V_{\approx 0.3} (Mn+Cr)_{\approx 0.05} Zr_{\approx 0.28}$.

To get a better view of the relationship between the matrix and the bright area, a line analysis was performed on the as-cast $Ti_{30}V_{60}Mn_{3.3}Cr_{6.6} + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloy. Figure 6 shows a continuous change in composition between the matrix and the bright area. The proportion of Ti and Zr increases in the brighter region while the proportion of V, Mn and Cr decreases. The biggest difference in proportion between the matrix and the bright region is for V and Zr. It is important to notice that there is no sharp boundary between the matrix and the bright area. We were not able to find a stable phase with similar composition in the literature. This may be an indication that this is a metastable phase. We are planning to synthesize an alloy with this nominal composition. This will give us some indication of the stability of this phase and also its crystal structure.

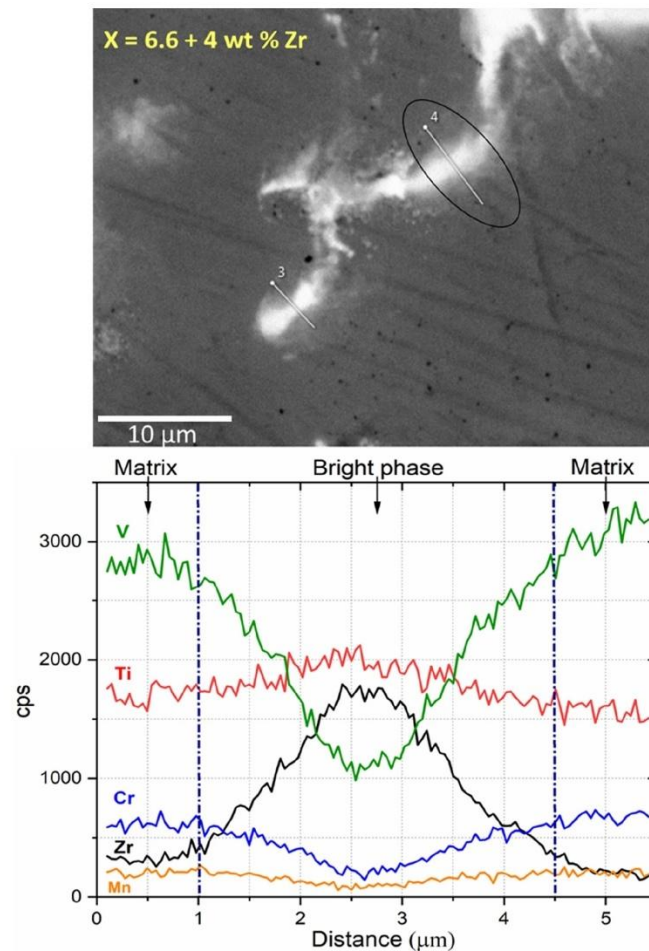


Figure 6. Linear chemical analysis of the as-cast $Ti_{30}V_{60}Mn_{3.3}Cr_{6.6} + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloy. Lines positions are indicated on the SEM micrograph.

As zirconium is mainly present in the bright regions, we wanted to know if another group 4 element would have the same behaviour. Therefore, the effect of adding hafnium instead of zirconium was also investigated. The addition of 8 wt.% Hf was selected in order to keep the same at.% as for the Zr addition. Figure 7 shows the dendritic microstructure of the as-cast $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6} + 8 \text{ wt.\% Hf}$ alloy. Similar to zirconium, the addition of hafnium produced a system consisting of a grey matrix and bright regions.

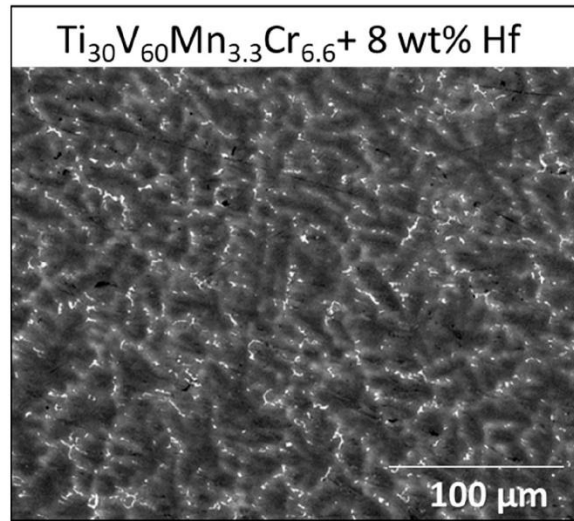


Figure 7. Backscattered electron images of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6} + 8 \text{ wt.\% Hf}$ alloy.

Figure 8 shows a higher magnification image and element mapping of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6} + 8 \text{ wt.\% Hf}$ alloy. The chemical composition of the bulk and each specific region was measured by EDX, and the results are presented in Table 2. As for the Zr addition, the matrix composition is close to the nominal value. The bright regions are hafnium rich. Compared with the bright regions of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6} + 4 \text{ wt.\% Zr}$, we see that the abundance of titanium, manganese, and chromium is basically the same in the two alloys. The abundance of hafnium is lower than the zirconium abundance while the abundance of vanadium in the bright regions of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6} + 8 \text{ wt.\% Hf}$ is higher than in the Zr added alloy.

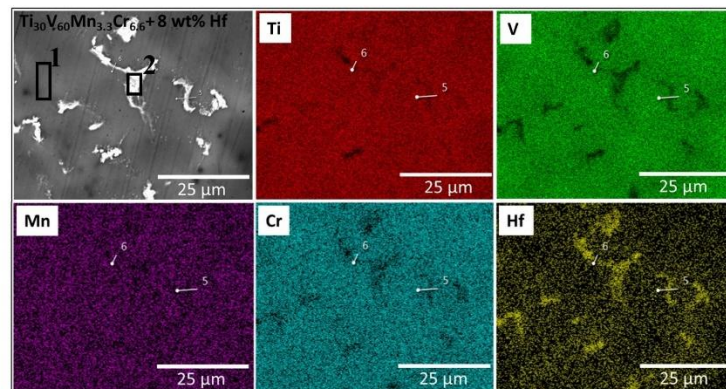


Figure 8. Backscattered electron images of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6} + 8 \text{ wt.\% Hf}$ alloy with EDX mapping.

Table 2. Chemical composition in at.%, of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6} + 8 \text{ wt.}\% \text{ Hf}$ alloys with EDX analysis (uncertainty is ± 0.1 for all values).

Sample	Region	Ti (at.%)	V (at.%)	Mn (at.%)	Cr (at.%)	Hf (at.%)
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6}$ + 8 wt.% Hf	nominal	31	58	3	6	2
	Bulk measured	30.4	57.4	3.4	6.3	2.5
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6}$ + 8 wt.% Hf	Matrix	29.7	57.4	3.1	5.9	3.9
	Bright Region	41.2	32.6	1.8	3.3	21.1

3.2. Crystal Structure of As-Cast Alloys

The XRD patterns of the alloys as synthesized are shown in Figure 9. For all alloys, only a BCC phase was seen despite the fact that the electron microscopy seems to indicate regions of different chemical compositions. However, as seen in Figure 6, the bright region and the main (matrix) phase smoothly merge into each other. Therefore, considering also the stoichiometry of the bright region, it is possible that it also has a BCC structure with a lattice parameter close to the one of the matrix. However, more proof is needed to support this affirmation. The lack of clear evidence of the existence of a secondary phase leads us to perform the Rietveld refinement assuming a single BCC phase. In the patterns $x = 3.3$ and 10, there may be small peaks at 36° , 38° and 46° but they are too small to be able to clearly assign them to a particular crystal structure. The results of Rietveld refinements are shown in Table 3.

Table 3. Crystal structure parameters of the BCC phase of as-cast alloys $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) + 4 wt.% Zr. The number in parentheses represents the error on the last digit.

Alloy	Lattice Parameter (Å)	Cell Volume (Å) ³	Crystallite Size (nm)	Microstrain (%)	Average Atomic Radius r (Å)	Ratio r/a
$x = 0$	3.1037(5)	29.90(1)	13.7(4)	0.256(6)	1.3708(4)	0.4416(2)
$x = 3.3$	3.0979(5)	29.71(2)	12.8(2)	0.254(7)	1.3687(4)	0.4418(2)
$x = 6.6$	3.0859(7)	29.52(2)	10.8(2)	0.254(6)	1.3657(4)	0.4425(2)
$x = 10$	3.0962(6)	29.68(2)	11.4(3)	0.252(7)	1.3627(4)	0.4401(2)

Table 3 shows that the lattice parameter of the BCC phase linearly decreased with x value except for $x = 10$ where the lattice parameter increased compared to $x = 6.6$. The reduction of lattice parameters could be explained by the average atomic parameter. Taking the atomic radius of the elements as: Ti (1.46 Å), V (1.32 Å), Mn (1.35 Å), Cr (1.25 Å) and Zr (1.6 Å) [43], the average atomic radius was calculated. The ratio of the lattice parameter to the average atomic radius is reported in Table 3. We see that this ratio is practically constant for $x = 0, 3.3$ and 6.6 but significantly smaller for $x = 10$. Therefore, the change in lattice parameter is partly due to the change in average atomic radius but there are other factors that determine the lattice parameter value. One possibility may be that the $x = 10$ alloy is a ternary alloy while the $x = 3.3$ and 6.6 are quaternary. The crystallite size and microstrains are similar for all compositions. Taking the chemical composition of the bright regions, we calculated the average atomic radius and assuming the same r/a ratio we found that if these regions also have a BCC structure, then the main peak should be at around 38.5° . This seems to correspond to a very small broad peak on the $x = 0$ and $x = 6.6$ patterns. However, this should not be considered reliable proof. More detailed measurements are needed.

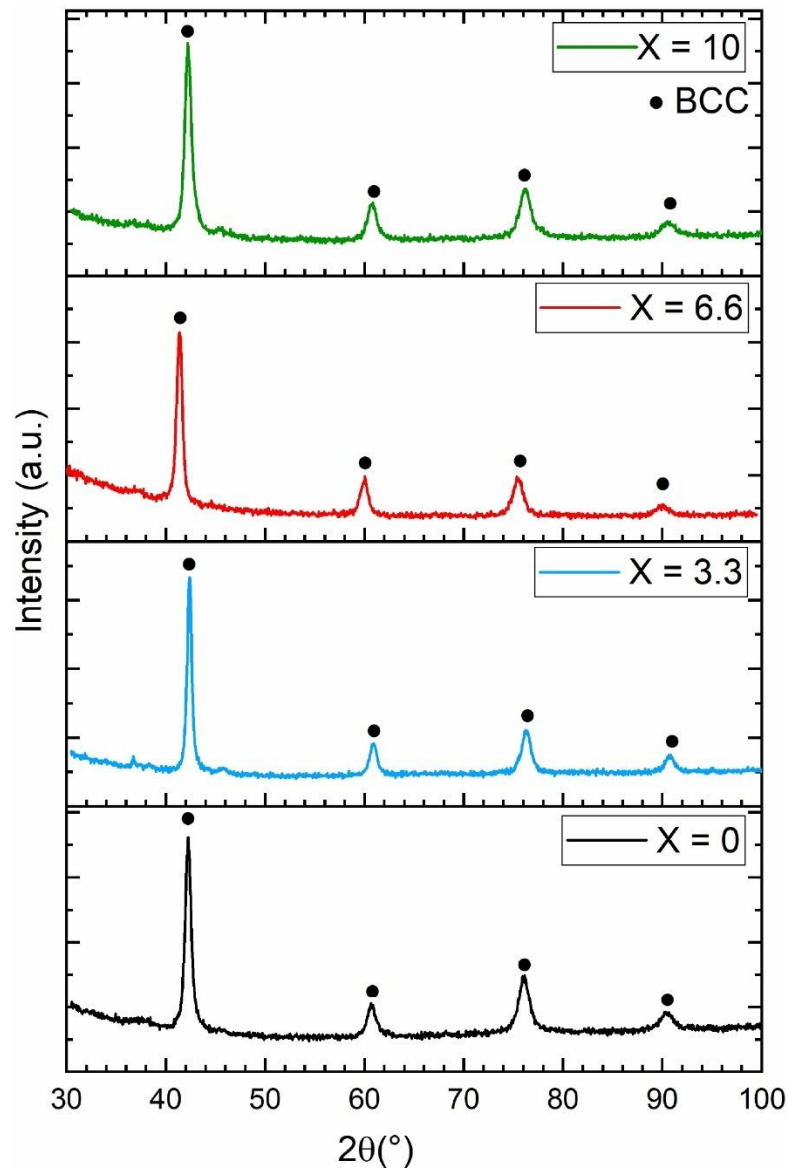


Figure 9. X-ray diffraction patterns of as cast $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloys with $x = 0, 3.3, 6.6$, and 10 .

3.3. First Hydrogenation Properties

The first hydrogenation kinetics of alloys $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ (with $x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) were measured at 25°C under a hydrogen pressure of 2 MPa and are shown in Figure 10. All alloys demonstrated a short incubation time and relatively fast kinetics. The alloys without Mn-Cr substitution i.e., $x = 0$ ($\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{10}$) and $x = 10$ ($\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Cr}_{10}$) have

a capacity of 3.4 wt.%. This translates to a H/M value of about 1.7. The alloys having both Cr and Mn ($x = 3.3$ and 6.6) presented the fastest kinetics and highest capacity. The alloy $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{6.6}\text{Cr}_{3.3}$ has a capacity of 3.6 wt.% (H/M = 1.8) and the alloy $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6}$ a capacity of 3.8 wt.% (H/M = 1.9).

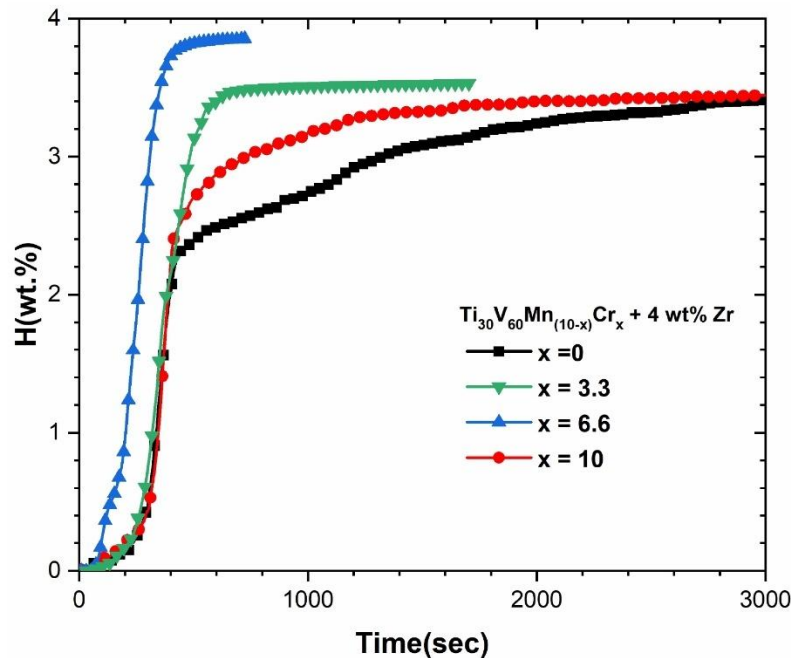


Figure 10. First hydrogenation kinetics of as cast $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6$, and 10) + 4 wt.% Zr alloys under 2 MPa of hydrogen at 25 °C.

The fastest kinetics and the highest capacity were observed for the alloy containing 6.6 at.% Cr. Therefore, the $x = 6.6$ alloy was selected to study the effect of hafnium addition on the first hydrogenation kinetics. The wt.% of Hf was adjusted in such a way that the same at.% of Hf and Zr was studied. Figure 11 presents the first hydrogenation kinetics of the alloy $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6}$ without additive and with 4 wt.% Zr or 8 wt.% Hf. The Zr addition reaches a maximum capacity of 3.8 wt.% in less than 400 s. For the alloy with 8 wt.% Hf the incubation time is longer, and the maximum capacity is reduced to 3.4 wt.% of hydrogen. Clearly, the variation of hydrogen absorption kinetics is strongly dependent on the nature of the additive.

It is clear from Figure 11 that the alloy $x = 6.6$ with no zirconium or hafnium does not show activation even after exposing the sample to hydrogen for 17 h. As shown in Figure 1a, the as-cast $x = 6.6$ without additives has a single-phase microstructure without any bright regions. Therefore, it could be concluded that the presence of Zr or Hf-rich regions has a positive effect on activation. However, it is clear from Figure 11 that, for the same at.% addition, Zr is more effective than Hf in terms of capacity and first hydrogenation kinetics. The reason may be that the main (matrix) and secondary (bright) phases are different. From Tables 1 and 2, we see that the matrix composition of the sample with Zr addition has a much lower abundance of Zr (1.9 at.%) than Hf abundance in the Hf added sample (3.9 at.%). In the same way, the bright phase of the Zr-added sample has a drastically different chemical composition than the secondary phase in the Hf-added sample. Therefore, as the matrix

and secondary phases have different chemistry, the capacity of these phases may be distinct. This may explain the difference in incubation times.

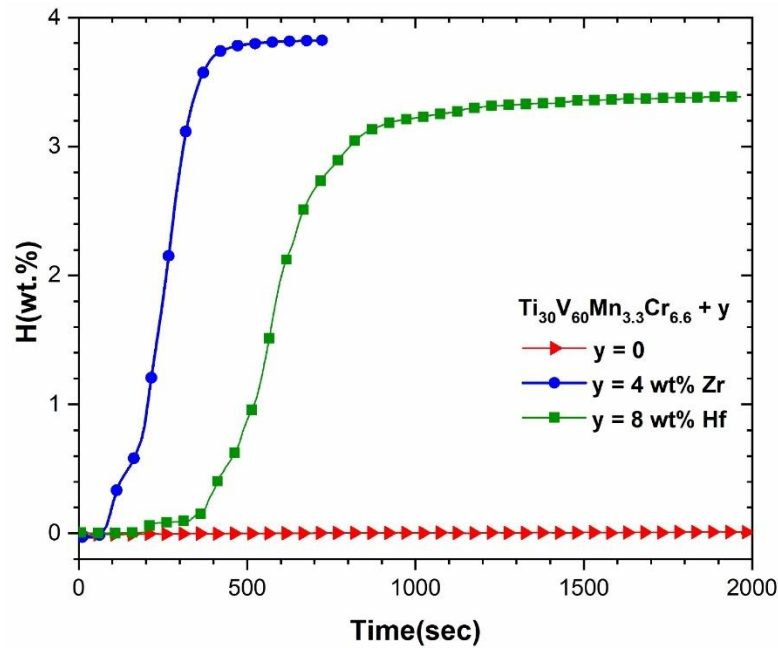


Figure 11. First hydrogenation kinetics at 25 °C under 2 MPa of hydrogen of as cast $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(3.3\text{Cr}_{6.6}}$ alloys with and without additives.

3.4. Crystal Structure of Hydrogenated Alloys

To determine the crystal structure of fully hydrided alloys, the activated $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloys were exposed to hydrogen at room temperature under a hydrogen pressure of 2 MPa. The powder diffraction patterns of fully hydrided samples are shown in Figure 12. The refined crystal parameters are listed in Table 4. All the fully hydrogenated alloys crystallize in face-centred cubic (FCC) structures. The unit cells are almost identical, with their volume differing by less than 1.3%. The lattice parameter of the FCC phase is about $\sqrt{2}$ times the BCC lattice parameter which is consistent with full hydrogenation (dihydride) of a BCC phase.

Table 4. Crystal structure parameters of hydrogenated alloys $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) + 4 wt.% Zr. The number in parentheses represents the error on the last digit.

Alloy	Lattice Parameter (Å)	Cell Volume (Å) ³	Crystallite Size (nm)	Microstrain (%)
$x = 0$	4.3388(8)	81.68(4)	14.5(6)	0.378(7)
$x = 3.3$	4.3289(5)	81.12(3)	20.4(6)	0.24(4)
$x = 6.6$	4.3219(5)	80.73(3)	20.6(6)	0.268(4)
$x = 10$	4.3276(6)	81.05(3)	15.5(5)	0.312(6)

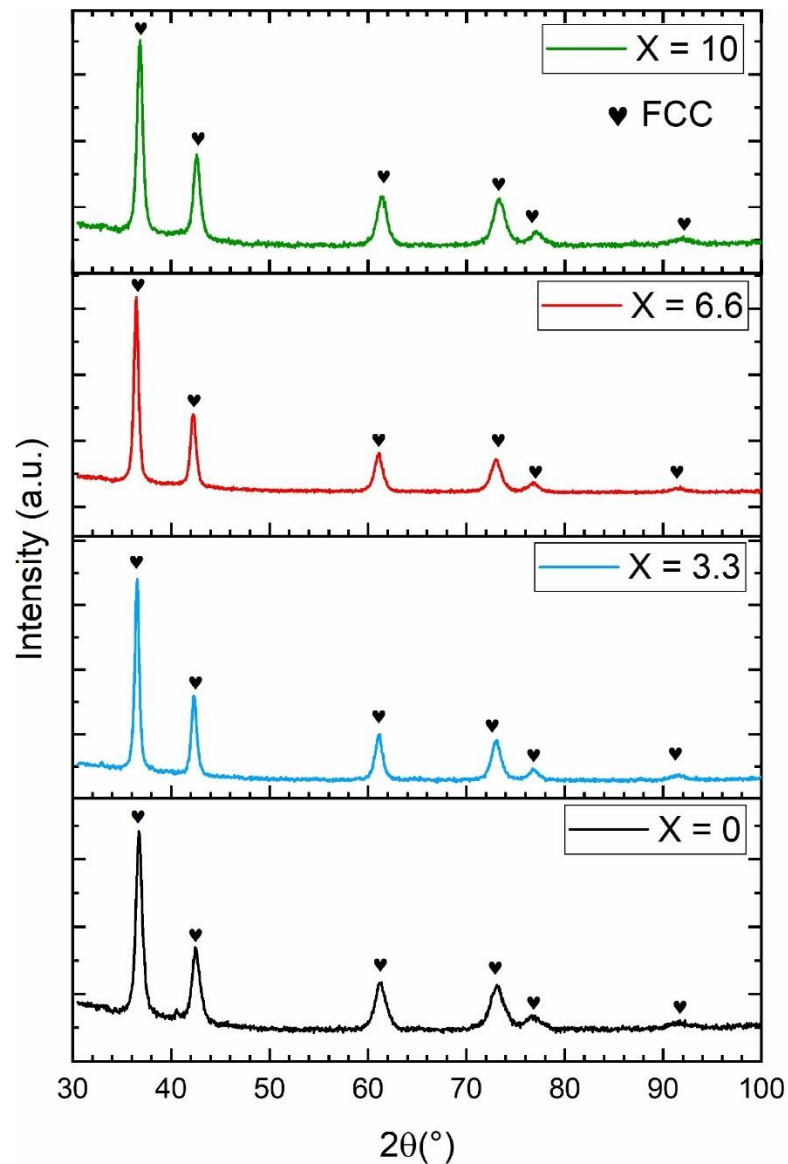


Figure 12. X-ray diffraction patterns of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) + 4 wt.% Zr alloys in the hydrogenated state.

4. Discussion

The microstructure, crystal structure and first hydrogenation of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) with the addition of Zr and Hf were investigated. It was found that Zr and Hf do not mix well in the Ti–V–Cr BCC structure. Instead, they are concentrated in small Zr or Hf-rich regions. The crystal structure of these regions could not be identified but it is spec-

ulated that it may have the BCC structure. The lattice parameter of the BCC phase decreases as the Cr/Mn ratio increases (x increases) and is due to the reduction of the average atomic radius. The first hydrogenation kinetics of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ is rapid and without any incubation time. Among the four alloys, the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6} + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloy shows the fastest kinetics and highest hydrogen absorption capacity of 3.8 wt.%. For this composition, adding Hf instead of Zr made the first hydrogenation slower and reduced the capacity to 3.4 wt.%. No activation was observed for the same alloy without additives. This indicates that the presence of a Zr (or Hf) rich region is crucial for fast first hydrogenation.

Author Contributions: Conceptualization, J.H.; validation, C.K. and J.H.; formal analysis, C.K.; investigation, C.K.; writing—original draft preparation, C.K.; writing—review and editing, C.K. and J.H.; supervision, J.H.; project administration, J.H.; funding acquisition, J.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded in part by an NSERC Discovery grant.

Data Availability Statement: Data available on request.

Acknowledgments: We would like to acknowledge the help of Agnès Lejeune for SEM investigation (CRML, UQTR).

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

References

1. Cho, Y.; Cho, H.; Cho, E.S. Nanointerface Engineering of Metal Hydrides for Advanced Hydrogen Storage. *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 366–385. [\[CrossRef\]](#)
2. Kovač, A.; Paranos, M.; Marciuš, D. Hydrogen in energy transition: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 10016–10035. [\[CrossRef\]](#)
3. Zhou, L.; Li, W.; Hu, H.; Zeng, H.; Chen, Q. Ce-doped TiZrCrMn alloys for enhanced hydrogen storage. *Energy Fuels* **2022**, *36*, 3997–4005. [\[CrossRef\]](#)
4. Joubert, J.-M.; Paul-Boncour, V.; Cuevas, F.; Zhang, J.; Latroche, M. LaNi₅ related AB₅ compounds: Structure, properties and applications. *J. Alloys Compd.* **2021**, *862*, 158163. [\[CrossRef\]](#)
5. Liang, G.; Huot, J.; Schulz, R. Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi₅-based materials. *J. Alloys Compd.* **2001**, *320*, 133–139. [\[CrossRef\]](#)
6. Sato, T.; Saitoh, H.; Utsumi, R.; Ito, J.; Nakahira, Y.; Obana, K.; Takagi, S.; Orimo, S.-I. Hydrogen Absorption Reactions of Hydrogen Storage Alloy LaNi₅ under High Pressure. *Molecules* **2023**, *28*, 1256. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
7. Lv, P.; Huot, J. Hydrogenation improvement of TiFe by adding ZrMn₂. *Energy* **2017**, *138*, 375–382. [\[CrossRef\]](#)
8. Xu, Y.; Deng, Y.; Liu, W.; Zhao, X.; Xu, J.; Yuan, Z. Research progress of hydrogen energy and metal hydrogen storage materials. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **2023**, *55*, 102974. [\[CrossRef\]](#)
9. Zhang, Y.; Li, J.; Zhang, T.; Kou, H.; Hu, R.; Xue, X. Microstructural characterization and hydrogenation properties of non-stoichiometric Zr_{0.9}Ti_xV₂ alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 19637–19645. [\[CrossRef\]](#)
10. De Rango, P.; Marty, P.; Fruchart, D. Hydrogen storage systems based on magnesium hydride: From laboratory tests to fuel cell integration. *Appl. Phys. A* **2016**, *122*, 126. [\[CrossRef\]](#)
11. Edalati, K.; Akiba, E.; Botta, W.J.; Estrin, Y.; Floriano, R.; Fruchart, D.; Grosdidier, T.; Horita, Z.; Huot, J.; Li, H.-W.; et al. Impact of severe plastic deformation on kinetics and thermodynamics of hydrogen storage in magnesium and its alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* **2023**, *146*, 221–239. [\[CrossRef\]](#)
12. Yartys, V.A.; Lototsky, M.V.; Akiba, E.; Albert, R.; Antonov, V.; Ares, J.-R.; Baricco, M.; Bourgeois, N.; Buckley, C.; von Colbe, J.B.; et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 7809–7859. [\[CrossRef\]](#)
13. Zhou, C.; Fang, Z.Z.; Bowman, R.C. Stability of Catalyzed Magnesium Hydride Nanocrystalline during Hydrogen Cycling. Part I: Kinetic Analysis. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22261–22271. [\[CrossRef\]](#)
14. Ding, N.; Li, Y.; Liang, F.; Liu, B.; Liu, W.; Wang, Q.; Wang, L. Highly Efficient Hydrogen Storage Capacity of 2.5 wt % above 0.1 MPa Using Y and Cr Codoped V-Based Alloys. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 3282–3289. [\[CrossRef\]](#)
15. Mazzolai, G.; Coluzzi, B.; Biscarini, A.; Mazzolai, F.M.; Tuissi, A.; Agresti, F.; Lo Russo, S.; Maddalena, A.; Palade, P.; Principi, G. Hydrogen-storage capacities and H diffusion in bcc TiVCr alloys. *J. Alloys Compd.* **2008**, *466*, 133–139. [\[CrossRef\]](#)
16. Montero, J.; Ek, G.; Laversenne, L.; Nassif, V.; Zepon, G.; Sahlberg, M.; Zlotea, C. Hydrogen storage properties of the refractory Ti–V–Zr–Nb–Ta multi-principal element alloy. *J. Alloys Compd.* **2020**, *835*, 155376. [\[CrossRef\]](#)
17. Okada, M.; Kuriwa, T.; Tamura, T.; Takamura, H.; Kamegawa, A. Ti–V–Cr b.c.c. alloys with high protium content. *J. Alloys Compd.* **2002**, *330*, 511–516. [\[CrossRef\]](#)

18. Balcerzak, M. Hydrogenation properties of nanocrystalline Ti–V–Mn body-centered-cubic alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 15521–15529. [\[CrossRef\]](#)
19. Song, F.; Yao, J.; Yong, H.; Wang, S.; Xu, X.; Chen, Y.; Zhang, L.; Hu, J. Investigation of ball-milling process on microstructure, thermodynamics and kinetics of Ce–Mg–Ni-based hydrogen storage alloy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 11274–11286. [\[CrossRef\]](#)
20. Chen, X.; Chen, R.; Ding, X.; Fang, H.; Li, X.; Ding, H.; Su, Y.; Guo, J.; Fu, H. Effect of phase formation on hydrogen storage properties in Ti–V–Mn alloys by zirconium substitution. *Energy* **2019**, *166*, 587–597. [\[CrossRef\]](#)
21. Zhang, Y.; Li, J.; Zhang, T.; Kou, H.; Hu, R.; Xue, X. Hydrogen storage properties of non-stoichiometric $Zr_{0.9}Ti_xV_2$ melt-spun ribbons. *Energy* **2016**, *114*, 1147–1154. [\[CrossRef\]](#)
22. Li, Z.; Yan, Y.; Huang, H.; Liu, B.; Lv, Y.; Zhang, B.; Lv, W.; Yuan, J.; Wu, Y. Effects of the different element substitution on hydrogen storage properties of $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.9}Cr_{0.6}V_{0.3}M_{0.2}$ (M = Fe, Ni, Co). *J. Alloys Compd.* **2022**, *908*, 164605. [\[CrossRef\]](#)
23. Nygård, M.M.; Sørby, M.H.; Grimenes, A.A.; Hauback, B.C. The Influence of Fe on the Structure and Hydrogen Sorption Properties of Ti–V–Based Metal Hydrides. *Energies* **2020**, *13*, 2874. [\[CrossRef\]](#)
24. Suwarno, S.; Solberg, J.; Maehlen, J.; Krogh, B.; Yartys, V. Influence of Cr on the hydrogen storage properties of Ti-rich Ti–V–Cr alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7624–7628. [\[CrossRef\]](#)
25. Tsukahara, M. Hydrogenation properties of vanadium-based alloys with large hydrogen storage capacity. *Mater. Trans.* **2011**, *52*, 68–72. [\[CrossRef\]](#)
26. Young, K.; Ouchi, T.; Nei, J.; Meng, T. Effects of Cr, Zr, V, Mn, Fe, and Co to the hydride properties of Laves phase-related body-centered-cubic solid solution alloys. *J. Power Source* **2015**, *281*, 164–172. [\[CrossRef\]](#)
27. Bibienne, T.; Tousignant, M.; Bobet, J.-L.; Huot, J. Synthesis and hydrogen sorption properties of $TiV_{(2-x)}Mn_x$ BCC alloys. *J. Alloys Compd.* **2015**, *624*, 247–250. [\[CrossRef\]](#)
28. Pickering, L.; Li, J.; Reed, D.; Bevan, A.I.; Book, D. Ti–V–Mn based metal hydrides for hydrogen storage. *J. Alloys Compd.* **2013**, *580*, S233–S237. [\[CrossRef\]](#)
29. Pickering, L.; Reed, D.; Bevan, A.I.; Book, D. Ti–V–Mn based metal hydrides for hydrogen compression applications. *J. Alloys Compd.* **2015**, *645*, S400–S403. [\[CrossRef\]](#)
30. Shashikala, K.; Banerjee, S.; Kumar, A.; Pai, M.; Pillai, C. Improvement of hydrogen storage properties of TiCrV alloy by Zr substitution for Ti. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 6684–6689. [\[CrossRef\]](#)
31. Shibuya, M.; Nakamura, J.; Akiba, E. Hydrogenation properties and microstructure of Ti–Mn-based alloys for hybrid hydrogen storage vessel. *J. Alloys Compd.* **2008**, *466*, 558–562. [\[CrossRef\]](#)
32. Banerjee, S.; Kumar, A.; Ruz, P.; Sengupta, P. Influence of Laves phase on microstructure and hydrogen storage properties of Ti–Cr–V based alloy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 18130–18140. [\[CrossRef\]](#)
33. Cho, S.-W.; Yoo, J.-H.; Shim, G.; Park, C.-N.; Choi, J. Effects of B addition on the hydrogen absorption–desorption property of $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 1700–1705. [\[CrossRef\]](#)
34. Feng, Z.; Zhong, H.; Li, D.; Li, X.; Yang, B.; Li, S. Microstructure and hydrogen storage properties of Ti–V–Mn alloy with Zr, Ni, and Zr_7Ni_{10} addition. *J. Mater. Res.* **2022**, *37*, 1591–1601. [\[CrossRef\]](#)
35. Ruz, P.; Banerjee, S.; Halder, R.; Kumar, A.; Sudarsan, V. Thermodynamics, kinetics and microstructural evolution of $Ti_{0.43}Zr_{0.07}Cr_{0.25}V_{0.25}$ alloy upon hydrogenation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 11482–11492. [\[CrossRef\]](#)
36. Yan, Y.; Chen, Y.; Liang, H.; Wu, C.; Tao, M. Hydrogen storage properties of V_{30} –Ti–Cr–Fe alloys. *J. Alloys Compd.* **2007**, *427*, 110–114. [\[CrossRef\]](#)
37. Hang, Z.; Xiao, X.; Tan, D.; He, Z.; Li, W.; Li, S.; Chen, C.; Chen, L. Microstructure and hydrogen storage properties of $Ti_{10}V_{84-x}Fe_6Zr_x$ (x = 1–8) alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 3080–3086. [\[CrossRef\]](#)
38. Mouri, T.; Iba, H. Hydrogen-absorbing alloys with a large capacity for a new energy carrier. *Mater. Sci. Eng. A* **2002**, *329*, 346–350. [\[CrossRef\]](#)
39. Miraglia, S.; de Rango, P.; Rivoirard, S.; Fruchart, D.; Charbonnier, J.; Skryabina, N. Hydrogen sorption properties of compounds based on BCC $Ti_{1-x}V_{1-y}Cr_{1+x+y}$ alloys. *J. Alloys Compd.* **2012**, *536*, 1–6. [\[CrossRef\]](#)
40. Dixit, V.; Huot, J. Structural, microstructural and hydrogenation characteristics of Ti–V–Cr alloy with Zr–Ni addition. *J. Alloys Compd.* **2019**, *776*, 614–619. [\[CrossRef\]](#)
41. Dixit, V.; Huot, J. Investigation of the microstructure, crystal structure and hydrogenation kinetics of Ti–V–Cr alloy with Zr addition. *J. Alloys Compd.* **2019**, *785*, 1115–1120. [\[CrossRef\]](#)
42. Evans, J.S. Advanced input files & parametric quantitative analysis using topas. *Mater. Sci. Forum.* **2010**, *651*, 1–9. [\[CrossRef\]](#)
43. Miracle, D.B.; Senkov, O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* **2017**, *122*, 448–511. [\[CrossRef\]](#)

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

Chapitre 4. Compensation entropie-enthalpie dans les alliages Ti-V-Mn-Cr CC utilisés comme matériaux de stockage de l'hydrogène

4.1 Résumé de l'article 2 publié dans MDPI *Inorganics*


C. Kefi and J. Huot, "Entropy-Enthalpy Compensation in Ti-V-Mn-Cr CC Alloys," *Inorganics*, 2023. [<https://www.mdpi.com/2304-6740/11/12/479>]

Dans ce deuxième article, nous avons poursuivi l'examen des propriétés thermodynamiques des alliages $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6$ et 10) + 4 % massique de Zr, nous appuyant sur nos travaux antérieurs concernant la microstructure, la structure cristalline et les propriétés d'absorption d'hydrogène de ces matériaux.

Nous avons démontré que les isothermes PCT varient considérablement selon la composition. Précisément, l'augmentation du rapport Cr/Mn engendre la diminution du paramètre de maille qui a pour principal effet d'augmenter la pression d'équilibre de la déshydrogénation du dihydruure γ , et par conséquent, diminuer l'enthalpie du système. Les capacités réversibles de ces alliages, mesurées par PCT et situées entre 1.4 et 1.6 % en poids, indiquent que la réaction du dihydride est principalement réversible, sans rendre compte de la capacité de désorption du monohydruure à très basse pression. Les analyses par les tracés de Van't Hoff ont permis de déterminer les valeurs de l'enthalpie (ΔH_{des}) et de l'entropie de désorption (ΔS_{des}). Un graphique entropie contre enthalpie révèle une droite illustrant une compensation enthalpie-entropie. Cette compensation se manifeste à une température de 499.93 K, cohérente avec la convergence des tracés de Van't Hoff autour de 500 K. Cette observation est cruciale, car elle signifie que toutes les compositions atteignent la même pression d'équilibre à cette température. Le caractère non statistique de cette compensation a été confirmé avec un degré de confiance de plus de 95 % grâce au test combiné K-CQF développé par Griessen et Dam.

Article

Entropy-Enthalpy Compensation in Ti-V-Mn-Cr BCC Alloys Used as Hydrogen Storage Materials

Chourouk Kefi and Jacques Huot * 

Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada; chourouk.kefi@uqtr.ca

* Correspondence: jacques.huot@uqtr.ca

Abstract: In this paper, we report the effect of the Cr/Mn ratio on the thermodynamic properties of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) + 4 wt.% Zr alloys. It was found that the enthalpy and entropy change with the Cr/MN ratio and that the entropy and entropy variation is coupled in an enthalpy-entropy compensation fashion. Using a compensation quality factor, it was established that the enthalpy-entropy compensation is not due to a statistical origin, with a confidence of more than 95%.

Keywords: metal hydrides; BCC alloys; enthalpy-entropy compensation



Citation: Kefi, C.; Huot, J. Entropy-Enthalpy Compensation in Ti-V-Mn-Cr BCC Alloys Used as Hydrogen Storage Materials. *Inorganics* **2023**, *11*, 479. <https://doi.org/10.3390/inorganics11120479>

Academic Editor: Robert C. Bowman, Jr.

Received: 16 October 2023
Revised: 3 December 2023
Accepted: 5 December 2023
Published: 14 December 2023



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

1. Introduction

With increased interest in renewable energies, hydrogen has gained significant attention as a clean energy vector. Therefore, the development of a safe and efficient hydrogen storage method is of paramount importance. Metal hydrides have emerged as one of the most promising hydrogen storage materials due to their high volumetric capacity.

Amongst the many types of metal hydrides, Ti-V-based Body Centered Cubic (BCC) solid solution alloys stand out, featuring a hydrogen storage capacity of over 3.8 wt.% at room temperature and moderate pressure [1]. However, a major challenge associated with this system is the poor hydrogen desorption performance at room temperature, limiting its practical use [2,3].

It has been shown that Ti-V alloys exhibit two distinct plateaus in the pressure-composition isotherms (PCI), leading to the formation of two distinct hydrides [4,5]. At room temperature, the first plateau is usually situated far below atmospheric pressure (around 0.1 Pa) and is the transformation of the BCC solid solution into a monohydride. The second plateau emerges at higher pressures (around 0.1 MPa), leading to the transformation of the monohydride into a dihydride [6]. Notably, in hydrogen storage applications, only the dihydride contributes to the reversible hydrogen storage capacity, while the monohydride remains too stable and necessitates high temperatures for hydrogen release. This is the reason why the reversible hydrogen storage capacity of BCC solid solutions is smaller than their total hydrogen storage capacity.

To overcome this issue and enhance hydrogen storage capacities, researchers have explored the addition of 3d elements with similar radii to vanadium, such as Mn, Cr, Fe, Co, and Ni [7,8]. Mn addition to Ti-V alloys alters the microstructure of the alloy, leading to improved PCI properties [9–14]. The Ti-V-Mn alloy consisting of BCC and C14 laves phase was first reported by Akiba and Iba [15]. In this paper, they showed that the hydrogen capacity is a linear combination of capacities of individual phases.

Another important finding in Ti-V-M alloys was that varying Ti, V and M content had a significant effect on the lattice parameter of the as-cast alloys, which leads to an increased or decreased equilibrium plateau pressure due to the different sizes of constituent elements [16–18]. Nakamura and Akiba reported that the plateau pressure of $\text{Ti}_x\text{V}_{1.0}\text{Mn}_{(2-x)}$ ($x = 1.0, 1.1$ and 1.2) alloys decreased with increasing lattice parameters [19]. Okada et al.

found that an increase in the Cr content in Ti-V-Cr alloys leads to a shift of the equilibrium plateau pressure to higher values due to a decrease in the lattice parameter [20].

Ternary and quaternary Ti-V-M samples have been extensively studied, with Ti-V-M ($M = \text{Mn, Cr, Fe, Co}$) [9,21–23] and Ti-V-Cr-M ($M = \text{Mn, Fe}$) [17,24] alloys exhibiting favorable hydrogen storage properties. Bibienne and Huot studied the effect of the alloy composition on the hydrogen storage properties of $\text{TiV}_{2-x}\text{Mn}_x$ [25]. Their study showed that the plateau pressure in desorption increases when decreasing the lattice parameter associated with a higher Mn content. The composition $\text{TiV}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}$ shows a maximum hydrogen storage capacity of 3.4 wt.% of hydrogen at 373 K.

Modifications in plateau pressures imply a change in the enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) of the hydrogenation/dehydrogenation reaction. Entropy (ΔS) is generally considered relatively constant among different metal hydrides ($-130 \text{ J} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) and is mainly due to the entropy loss of hydrogen from a gaseous state to a metal hydride state. A simultaneous linear decrease or increase of ΔH and ΔS may be an indication of an enthalpy-entropy compensation effect (EEC) [26], also called isokinetic relationship according to IUPAC nomenclature [27]. This compensation effect has been reported in various systems in biology with protein ligand–receptor interactions [28–30] and in chemistry with the adsorption of molecules into microporous materials [31,32]. This phenomenon was also observed in various metal hydride systems as $\text{MSi}/\alpha\text{-MSiH}_3$ ($M = \text{K, Rb, and Cs}$) [33], in the hydrogenation/dehydrogenation properties of Mg-Ti nanocomposites [34,35] and Pd-H nanocubes [35,36], and for H_2 permeation kinetics in PdAg membranes [37]. Anastasopol et al. did not identify an exact mechanism for their results on Mg-Ti nanocomposites but tentatively explained it as being possibly due to lattice strains, the presence of interfaces between coherent Mg and TiH_2 nanodomains, the presence of hydrogen vacancies, and the formation of excess free volume due to local deformations of the material [34]. For isokinetics reactions, it has been related to the Meyer–Neldel rule [38–40].

This compensation effect has never been reported in metal hydrides having Ti-V-based BCC structures. In an investigation of the BCC alloy $\text{Ti}_{52}\text{V}_{12}\text{Cr}_{36}$ with the addition of $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$, Bibienne and Huot reported a formation enthalpy (ΔH) of $-60.6 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$ and entropy (ΔS) of $-169 \text{ J} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [41]. In a subsequent study, the same authors investigated the thermodynamic parameters of $\text{Ti}_{42}\text{V}_{21}\text{Cr}_{37}$ doped with $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ and found the values $\Delta H = -38 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$ and $\Delta S = -130 \text{ J} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [42]. These preliminary results indicate that BCC Ti-V alloys may exhibit a linear dependence between entropy and enthalpy.

In a subsequent investigation, the effect of Ni and Zr elements as additives was investigated, and it was found that Zr is the most effective element for enhancing the first hydrogenation of Ti-V-Cr BCC alloy [43,44]. In these alloys, a Zr-rich secondary phase is considered to be responsible for the fast kinetics.

The primary objective of this study was to further investigate the thermodynamic properties of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, \text{ and } 10$) + 4 wt.% Zr BCC alloys. Specifically, the objective was to explore the influence of varying Cr/Mn contents on hydrogen desorption properties and to examine the relationship between the entropy and enthalpy of the hydride formation in these BCC alloys.

2. Results and Discussion

To investigate the desorption thermodynamics of the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6 \text{ and } 10$) + 4 wt.% Zr alloy, we conducted PCI measurements at different temperatures. It is important to note that we could only record the plateau between the dihydride and monohydride phases, as the desorption plateau of the monohydride was too low (lower than 10 kPa) to be measured with our apparatus.

Figure 1a shows the PCI desorption curves of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{10}$ + 4 wt.% Zr alloy at 423, 448, 473 and 498 K. As our study focused solely on desorption, all curves share the same high-pressure origin, as shown in the Supplementary Document. To better compare the plateaus, in this figure and all subsequent ones, the curves are vertically aligned at their

inflection point (i.e., middle of the plateau). As the temperature increases, we observed a rise in the plateau pressure, and simultaneously, the width of the higher desorption plateau decreased. This reduction in width indicates a corresponding decrease in the storage capacity. The sample desorbed 1.4 wt.% of hydrogen, which corresponds to only 41% of its total absorption after activation (3.4 wt.%), indicating the dihydride–monohydride transition.

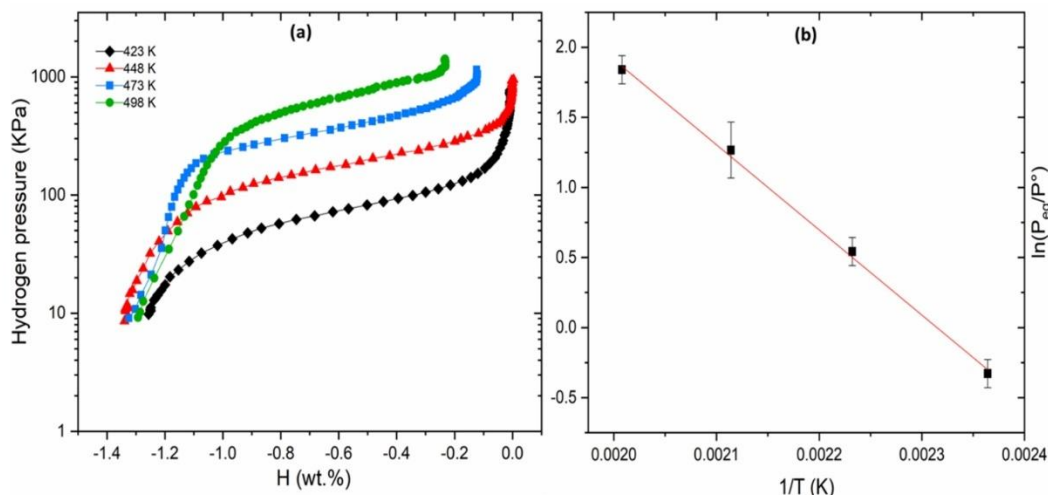


Figure 1. PCI desorption curves at 423, 448, 473 and 498 K (a) and Van't Hoff plot of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{10} + 4$ wt.% Zr alloy (b).

We considered the inflection points (midpoint) of each plateau as the equilibrium pressure (P_{eq}). From these pressures, a Van't Hoff plot was obtained and is shown in Figure 1b.

In the case of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{6.6}\text{Cr}_{3.3} + 4$ wt.% Zr alloy, Figure 2 illustrates the PCI desorption curves and the corresponding Van't Hoff plot. A comparison with the ternary alloy $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{10}$ reveals that the addition of 3.3 at % Cr results in a drop in plateau pressure, although the sample desorbed 1.6 wt.% of hydrogen. It should be noted that some plateaus are broader than others. The reason for this is that there is some drop of capacity with cycling and that the isotherms were taken on the same sample.

At 473 K, the first isotherm displayed a wider plateau pressure, as observed in Figure 2a. This was due to the lattice strain inherent to the material at its initial state, which slightly affected the plateau pressure. As the material underwent cycling, the lattice strain was relieved, resulting in subsequent isotherms with narrower plateau pressures. As seen in Figure 2b, the data point corresponding to the 473 K isotherm is somewhat off from the Van't Hoff line. This indicates that cycling has a minimal effect on the plateau pressure and also that the effect is concentrated on the first cycle.

Similarly, Figure 3 represents the PCI desorption curves of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6} + 4$ wt.% Zr and its Van't Hoff plot. Here, a further replacement of Mn by Cr (6.6 at % Cr) leads to a rise in desorption plateau pressure, while the desorption capacity remains unchanged.

Figure 4 presents the PCI desorption curves of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Cr}_{10} + 4$ wt.% Zr alloy and the corresponding Van't Hoff plot. Even with a total substitution of Mn by Cr, the dehydrogenation plateau pressure continues to increase.

Notably, the plateau pressure of alloys (with x from 3.3 to 10) increases with an increasing Cr/Mn ratio. Table 1 shows that the equilibrium pressure (P_{eq}) values are significantly influenced by the chromium proportion. As observed in our previous work,

XRD analyses confirmed that $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 3.3, 6.6$ and 10) + 4 wt.% Zr alloys exhibit a BCC crystal structure, with their lattice parameters decreasing as the Cr content increases [45]. This is because the atomic radius of Cr (1.25 Å) is smaller than that of Mn (1.35 Å). This result confirms that the plateau pressure can indeed be controlled by adjusting the Cr/Mn ratio.

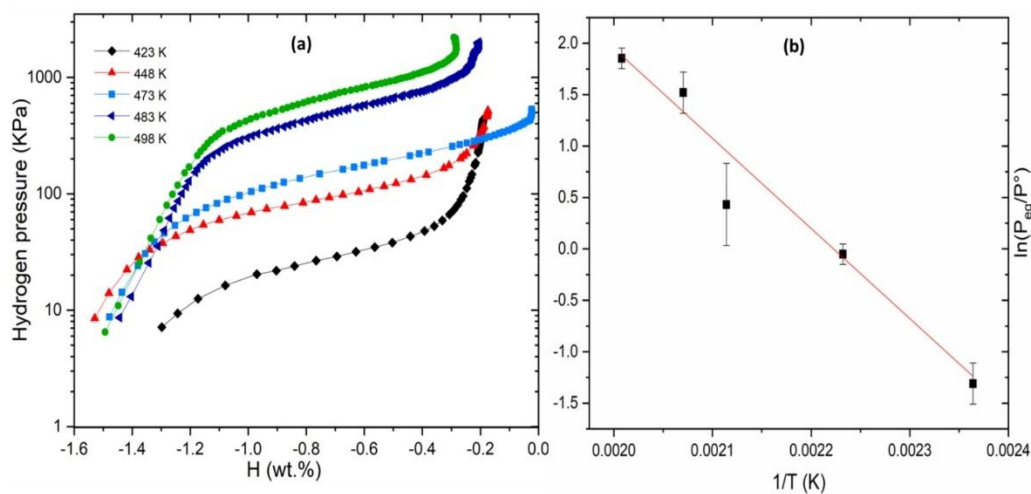


Figure 2. PCI desorption curves at 423, 448, 473, 483 and 498 K (a) and Van't Hoff plot of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{6.6}\text{Cr}_{3.3}$ + 4 wt.% Zr alloy (b).

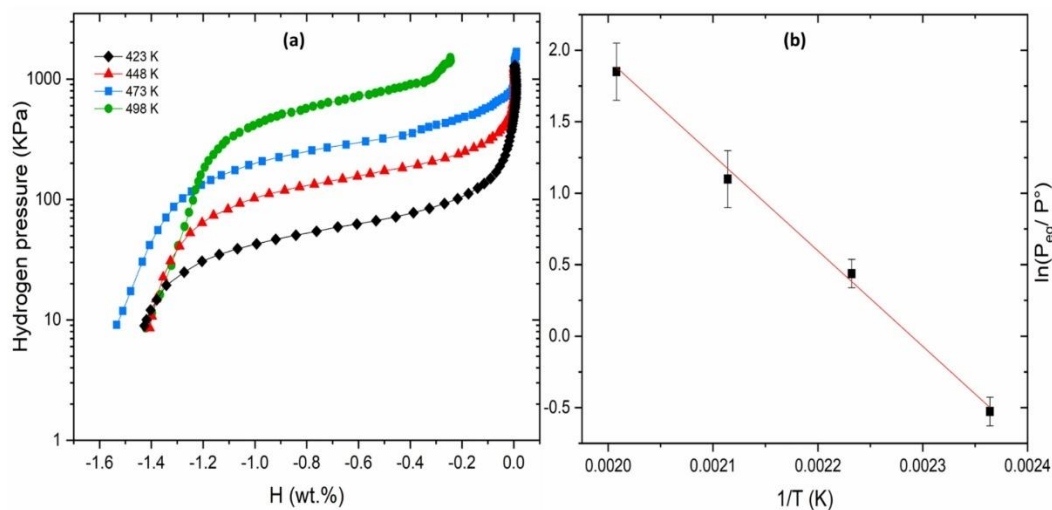


Figure 3. PCI desorption at 423, 448, 473 and 498 K (a) and Van't Hoff plot of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6}$ + 4 wt.% Zr alloy (b).

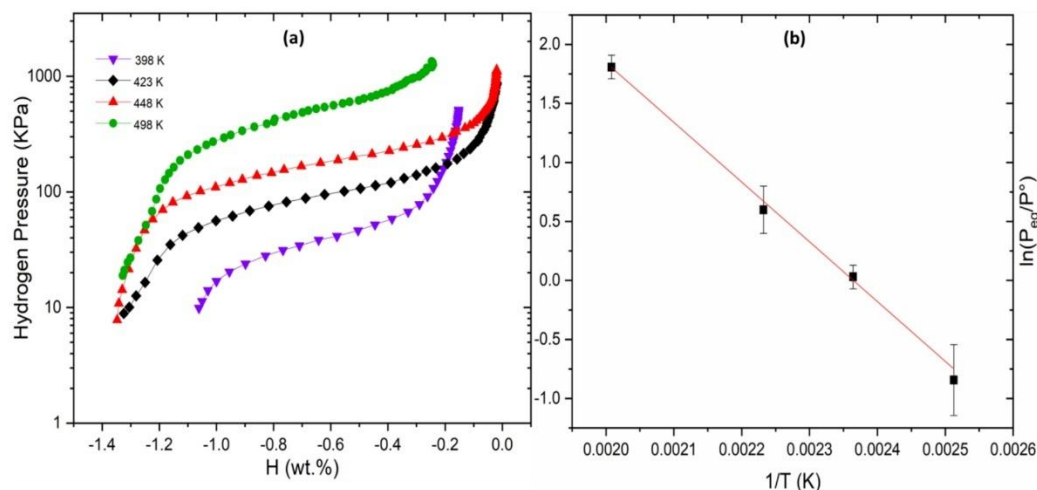


Figure 4. PCI desorption at 398, 423, 448 and 498 K (a) and Van't plot of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Cr}_{10} + 4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloy (b).

Table 1. The equilibrium pressure (P_{eq}) data given at different temperatures of PCI curves. Thermodynamic parameters of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) + $4 \text{ wt.}\% \text{ Zr}$ alloy determined from Van't Hoff plots.

Sample	Desorption						Enthalpy kJ/mol H ₂	Entropy J/K·mol H ₂
	Plateau Pressure (kPa)							
	398 K	423 K	448 K	473 K	483 K	498 K		
Ti ₃₀ V ₆₀ Mn ₁₀ + 4 wt.% Zr	-	72 (1)	172 (1)	355 (2)	-	630 (1)	−50 (2)	−117 (1)
Ti ₃₀ V ₆₀ Mn _{6.6} Cr _{3.3} + 4 wt.% Zr	-	27 (2)	95 (1)	154 (4)	457 (2)	638 (1)	−72 (9)	−160 (9)
Ti ₃₀ V ₆₀ Mn _{3.3} Cr _{6.6} + 4 wt.% Zr	-	59 (1)	155 (1)	300 (2)	-	629 (2)	−54 (3)	−124 (5)
Ti ₃₀ V ₆₀ Cr ₁₀ + 4 wt.%	42 (3)	103 (1)	182 (2)	-	-	610 (1)	−43 (2)	−102 (4)

The ΔH_{des} and ΔS_{des} values calculated from the slope and intercept of the Van't Hoff equation [$\ln(P_{\text{eq}}/P^\circ) = (\Delta H/RT) - (\Delta S/R)$] are reported in Table 1. The ΔH_{des} of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Cr}_{10}$ is significantly lower than the ΔH_{des} of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{10}$. Therefore, the stability of the dihydride phase is reduced with a higher Cr content.

Figure 5 illustrates the correlation between the enthalpy and entropy values and the Cr proportion. Notably, our observations indicate the absence of a linear relationship between these thermodynamic parameters and the variation in x . However, there seems to be a correlation between the thermodynamic parameters themselves.

The Van't Hoff plots for the four alloys are displayed in Figure 6. Notably, the lines of $\ln(P_{\text{eq}}/P^\circ)$ as a function of the inverse of the temperature demonstrate a convergence at around 500 K. Therefore, an entropy-enthalpy compensation (EEC) may be expected.

Figure 7 shows the plot of ΔH versus ΔS , revealing a clear linear relationship between these two parameters, indicative of EEC behavior. The linear regression line has a high R square value of 0.99989. The slope of this line defines the so-called compensation temperature $T_c = \Delta H/\Delta S = 499.9 \text{ K}$, where all compositions have the same equilibrium pressure. This is very close to the convergence temperature seen in Figure 6.

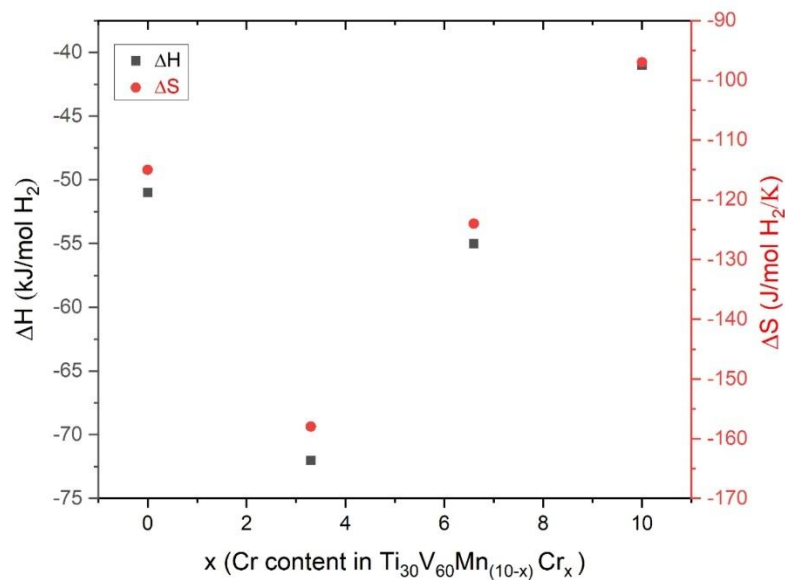


Figure 5. The variation of ΔH and ΔS as a function of x .

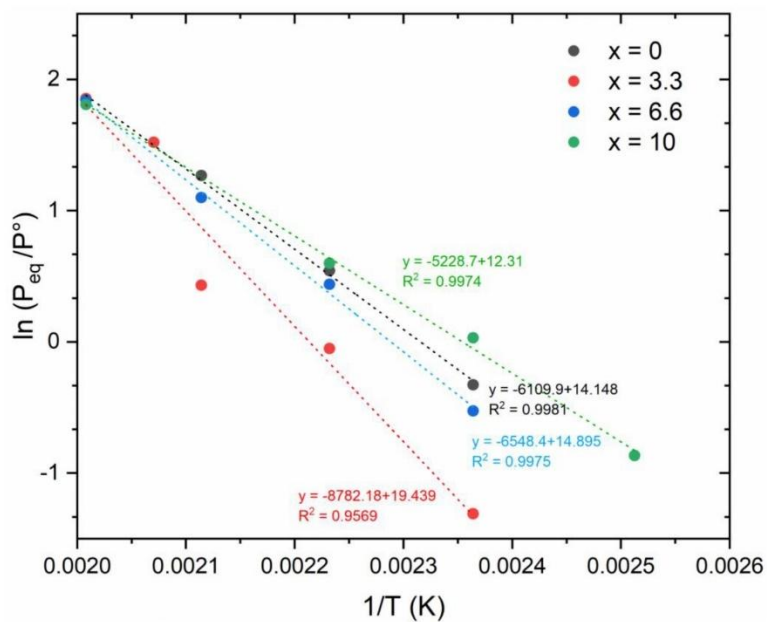


Figure 6. Van't Hoff plot of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) + 4 wt.% Zr alloy.

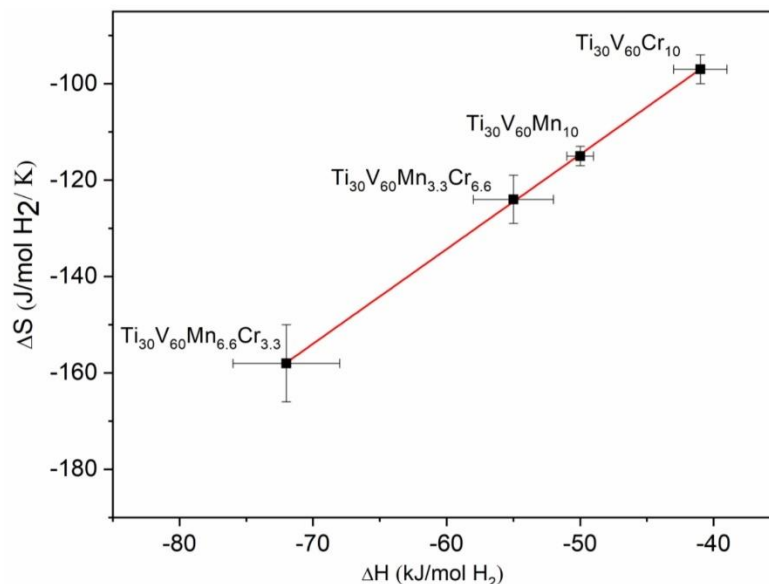


Figure 7. ΔH variation as a function of ΔS .

To confirm the reality of the enthalpy-entropy compensation, we applied the Combined K-CQF test designed by Griessen and Dam to verify if the enthalpy-entropy compensation had a statistical origin [36]. In this context, K denotes the position of the coalescence region within the Van't Hoff plots, while CQF quantifies the smallest dispersion among these plots. To apply this method to the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) + 4 wt.% Zr alloy, we followed these steps:

1. *Temperature Calculations:* Initially, we calculated essential temperatures for our analysis:
 - i. T_{hm} , the harmonic mean of experimental temperatures, calculated as $T_{\text{hm}} = 458.80$ K using Equation (1).

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

T_{min} , the temperature where the spread in LnP is minimized, determined as $T_{\text{min}} = 499.99$ K via Equation (2).

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

- ii. T^* , the temperature at which the largest LnP spread is measured is chosen so that $T^* = T_{\text{low}}$ if $1/T_{\text{min}}$ is closer to $1/T_{\text{high}}$ or $T^* = T_{\text{high}}$ if $1/T_{\text{min}}$ is closer to $1/T_{\text{low}}$. Given our experimental temperature range of (423–498) K, we have $T^* = T_{\text{low}} = 423$ K.
2. *Key Parameter Calculation:* We proceeded to calculate the key parameters K and CQF using Equations (3) and (4), respectively:

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

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

Using $T_{\text{comp}} = 499.93$ and $R_{\text{square}} = 0.99989$, we obtained a (K, CQF) value of (1.008679, 0.942542).

3. Position Verification:

Figure 8, taken from Griessen and Dam's research, shows the universal confidence contours derived through extensive simulations of random Van't Hoff plots [36]. These contours serve to determine the statistical origin of the EEC at a specific confidence level (CL%). The term "universal" stems from the fact that the confidence contours depend only on the number of samples N and the chosen CL%, which makes this method easily applicable. Thus, if the (K, CQF) couple lies outside the designated CL% contour, this indicates that the EEC is probably not of statistical origin at that level of confidence.

In our study, the precise position of the (K, CQF) couple (1.008679, 0.942542), characteristic of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) + 4 wt.% Zr, has been distinctly marked as a star within Figure 8. However, this star lies on the border of the 95% and inside the 99% confidence contour for $N = 4$ samples. This outcome leads us to conclude that the enthalpy-entropy compensation observed in the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) + 4 wt.% Zr BCC alloys is not a statistical artifact at a confidence level higher than 95% but lower than 99%.

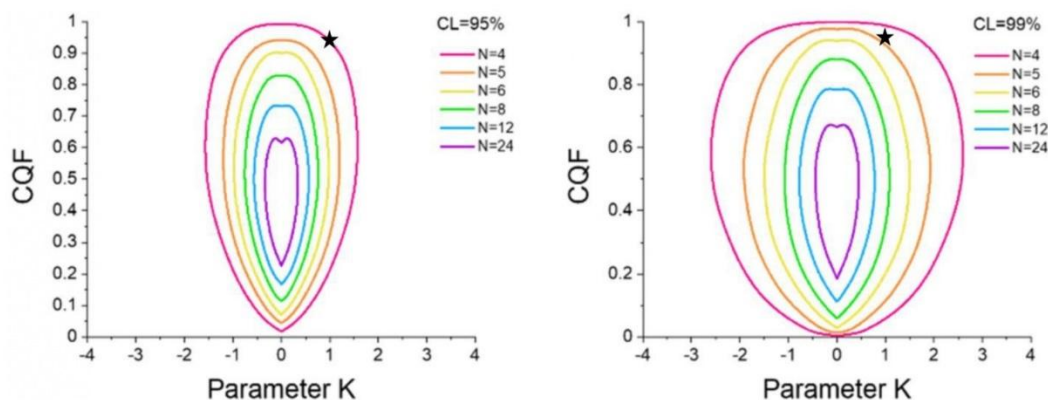


Figure 8. 95% (left panel) and 99% (right panel) confidence contours for $N = 4$ up to $N = 15$ determined from 2D-probability density surfaces. Adapted from ref. [35] with permission.

3. Materials and Methods

3.1. Alloy Synthesis

Alloys with the nominal compositions $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) + 4 wt.% Zr were prepared using the arc melting method under argon atmosphere. The raw materials, vanadium (irregular pieces, 99.7%), titanium (sponge, 3–19 mm, 99.95%), manganese (irregular pieces, 99.5%), chromium (irregular pieces, 99.0%) and zirconium (sponge 0.8–25.4 mm, 99.95%), were purchased from Alfa-Aesar (Ward Hill, MA, USA). Each ingot (~3 g) was remelted and turned over three times to ensure homogeneity. The obtained as-cast alloys in button shape were mechanically crushed using a mortar and pestle in an argon-filled glovebox.

3.2. Structure Analysis

The phase composition and crystal structure of the alloys were investigated by X-ray diffraction (XRD) technique using a Bruker D8 powder diffractometer (Madison, WI, USA) having Cu K α radiation. The XRD patterns were analyzed by Rietveld's method using Topas software (V6) to determine the lattice parameters, crystallite size and phase abundance [46].

3.3. Pressure-Composition-Isotherms (PCIs) Measurements

The PCI desorption curves at various temperatures were measured using a home-made Sievert-type apparatus [47]. Prior to each PCI experiment, the following sequence was repeated:

The sample was activated at 298 K under 2 MPa of hydrogen. Once complete absorption was achieved, the sample was heated up to the desired temperature under hydrogen pressure to prevent its desorption. Once the first desorption isotherm was recorded, the sample was kept under a dynamic vacuum at 573 K for 2 h to ensure complete desorption. After this process, the sample was considered fully desorbed. Subsequently, the temperature was lowered back to room temperature for the absorption process. The same process was repeated to register the PCI desorption at different temperatures. After each PCI measurement, the sample was pumped again at 573 K for one hour to ensure complete dehydrogenation. This specific temperature was chosen based on X-ray diffraction analysis performed after a similar desorption step; the recovery of the Body Centered Cubic (BCC) structure, initially present after synthesis, confirms the complete desorption of the material.

4. Conclusions

In this study, we investigated the desorption thermodynamics of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) + 4 wt.% Zr alloy, building on our previous investigation of the microstructure, crystal structure, and hydrogen absorption properties of these materials.

We found that the isotherms are strongly dependent on the compositions, with a higher Cr content resulting in increased pressures.

The reversible capacities of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6$ and 10) + 4 wt.% Zr alloy measured using PCI (between 1.4 and 1.6 wt.%) did not account for the desorption capacity of the monohydride at a very low pressure. This means that only the dihydride reaction is practically reversible.

Through Van't Hoff plots, the desorption enthalpy (ΔH_{des}) and entropy (ΔS_{des}) were obtained. A plot of the entropy vs. enthalpy shows a straight line that indicates an entropy-enthalpy compensation. The compensation temperature of 499.93 K is in agreement with the temperature where all Van't Hoff plots converge (500 K), providing crucial insights, as it represents the temperature at which all compositions exhibit the same equilibrium pressure.

The degree of confidence of the entropy-enthalpy compensation was checked using the combined K-CQF test designed by Griessen and Dam [35]. We found that the enthalpy-entropy compensation is not due to statistical origin, with a confidence of more than 95%.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/inorganics11120479/s1>, Figure S1: PCI desorption curves at 423, 448, 473 and 498 K (a) and Van't plot of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{10}$ + 4 wt.% Zr alloy (b). Figure S2: PCI desorption curves at 423, 448, 473, 483 and 498 K (a) and Van't Hoff plot of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{6.6}\text{Cr}_{3.3}$ + 4 wt.% Zr alloy (b). Figure S3: PCI desorption at 423, 448, 473 and 498 K (a) and Van't Hoff plot of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{3.3}\text{Cr}_{6.6}$ + 4 wt.% Zr alloy (b). Figure S4: PCI desorption at 398, 423, 448 and 498 K (a) and Van't plot of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Cr}_{10}$ + 4 wt.% Zr alloy (b).

Author Contributions: Conceptualization, C.K. and J.H.; methodology, J.H.; validation, C.K. and J.H.; formal analysis, C.K. and J.H.; investigation, C.K.; writing—original draft preparation, C.K.; writing—review and editing, C.K. and J.H.; visualization,.; supervision, J.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded in part by a Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada discovery grant.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

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

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

References

1. Yu, X.; Wu, Z.; Xia, B.; Huang, T.; Chen, J.; Wang, Z.; Xu, N. Hydrogen storage in Ti–V-based body-centered-cubic phase alloys. *J. Mater. Res.* **2003**, *18*, 2533–2536. [\[CrossRef\]](#)
2. Pickering, L.; Li, J.; Reed, D.; Bevan, A.I.; Book, D. Ti–V–Mn based metal hydrides for hydrogen storage. *J. Alloys Compd.* **2013**, *580*, S233–S237. [\[CrossRef\]](#)
3. Pickering, L.; Reed, D.; Bevan, A.I.; Book, D. Ti–V–Mn based metal hydrides for hydrogen compression applications. *J. Alloys Compd.* **2015**, *645*, S400–S403. [\[CrossRef\]](#)
4. Nakamura, Y.; Akiba, E. New hydride phase with a deformed FCC structure in the Ti–V–Mn solid solution–hydrogen system. *J. Alloys Compd.* **2000**, *311*, 317–321. [\[CrossRef\]](#)
5. Akiba, E.; Iba, H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution. *Intermetallics* **1998**, *6*, 461–470. [\[CrossRef\]](#)
6. Akiba, E.; Okada, M. Metallic Hydrides III: Body-Centered-Cubic Solid-Solution Alloys. *MRS Bull.* **2002**, *27*, 699–703. [\[CrossRef\]](#)
7. Ruz, P.; Banerjee, S.; Halder, R.; Kumar, A.; Sudarsan, V. Thermodynamics, kinetics and microstructural evolution of Ti_{0.43}Zr_{0.07}Cr_{0.25}V_{0.25} alloy upon hydrogenation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 11482–11492. [\[CrossRef\]](#)
8. Yukawa, H.; Teshima, A.; Yamashita, D.; Ito, S.; Yamaguchi, S.; Morinaga, M. Alloying effects on the hydriding properties of vanadium at low hydrogen pressures. *J. Alloys Compd.* **2002**, *337*, 264–268. [\[CrossRef\]](#)
9. Balcerzak, M. Hydrogenation properties of nanocrystalline TiV₂Mn body-centered-cubic alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 15521–15529. [\[CrossRef\]](#)
10. Chen, R.; Chen, X.; Ding, X.; Li, X.; Guo, J.; Ding, H.; Su, Y.; Fu, H. Effects of Ti/Mn ratio on microstructure and hydrogen storage properties of Ti–V–Mn alloys. *J. Alloys Compd.* **2018**, *748*, 171–178. [\[CrossRef\]](#)
11. Chen, X.Y.; Chen, R.R.; Ding, X.; Fang, H.Z.; Guo, J.J.; Ding, H.S.; Su, Y.Q.; Fu, H.Z. Crystal structure and hydrogen storage properties of Ti–V–Mn alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 6210–6218. [\[CrossRef\]](#)
12. Iba, H.; Akiba, E. Hydrogen absorption and modulated structure in Ti–V–Mn alloys. *J. Alloys Compd.* **1997**, *253–254*, 21–24. [\[CrossRef\]](#)
13. Matsuda, J.; Nakamura, Y.; Akiba, E. Microstructure of Ti–V–Mn BCC alloys before and after hydrogen absorption–desorption. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 4352–4356. [\[CrossRef\]](#)
14. Shibuya, M.; Nakamura, J.; Enoki, H.; Akiba, E. High-pressure hydrogenation properties of Ti–V–Mn alloy for hybrid hydrogen storage vessel. *J. Alloys Compd.* **2009**, *475*, 543–545. [\[CrossRef\]](#)
15. Iba, H.; Akiba, E. The relation between microstructure and hydrogen absorbing property in Laves phase-solid solution multiphase alloys. *J. Alloys Compd.* **1995**, *231*, 508–512. [\[CrossRef\]](#)
16. Tamura, T.; Kazumi, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H.; Okada, M. Effects of Protide Structures on Hysteresis in Ti–Cr–V Protium Absorption Alloys. *Mater. Trans.* **2002**, *43*, 2753–2756. [\[CrossRef\]](#)
17. Wang, Q.; Dai, X.; Wu, C.; Mao, Y.; Chen, Y.; Cao, X.; Yan, Y.; Wang, Y.; Zhang, H. Lattice defects and micro-strains in V₆₀Ti₂₅Cr₃Fe₁₂ alloy and influence on the ab/desorption of hydrogen. *J. Alloys Compd.* **2020**, *830*, 154675. [\[CrossRef\]](#)
18. Wu, C.; Wang, Q.; Mao, Y.; Huang, L.; Chen, Y.; Dai, X. Relationship between lattice defects and phase transformation in hydrogenation/dehydrogenation process of the V₆₀Ti₂₅Cr₃Fe₁₂ alloy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 9368–9377. [\[CrossRef\]](#)
19. Nakamura, Y.; Akiba, E. Hydriding properties and crystal structure of NaCl-type mono-hydrides formed from Ti–V–Mn BCC solid solutions. *J. Alloys Compd.* **2002**, *345*, 175–182. [\[CrossRef\]](#)
20. Okada, M.; Kuriwa, T.; Tamura, T.; Takamura, H.; Kamegawa, A. Ti–V–Cr b.c.c. alloys with high protium content. *J. Alloys Compd.* **2002**, *330–332*, 511–516. [\[CrossRef\]](#)
21. Suwarno, S.; Solberg, J.; Maehlen, J.; Krogh, B.; Yartys, V. Influence of Cr on the hydrogen storage properties of Ti-rich Ti–V–Cr alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7624–7628. [\[CrossRef\]](#)
22. Young, K.; Ouchi, T.; Nei, J.; Meng, T. Effects of Cr, Zr, V, Mn, Fe, and Co to the hydride properties of Laves phase-related body-centered-cubic solid solution alloys. *J. Power Sources* **2015**, *281*, 164–172. [\[CrossRef\]](#)
23. Nygård, M.M.; Sørby, M.H.; Grimenes, A.A.; Hauback, B.C. The Influence of Fe on the Structure and Hydrogen Sorption Properties of Ti–V–Based Metal Hydrides. *Energies* **2020**, *13*, 2874. [\[CrossRef\]](#)
24. Yu, X.; Wu, Z.; Xia, B.; Xu, N. Enhancement of hydrogen storage capacity of Ti–V–Cr–Mn BCC phase alloys. *J. Alloys Compd.* **2004**, *372*, 272–277. [\[CrossRef\]](#)
25. Bibienne, T.; Tousignant, M.; Bobet, J.-L.; Huot, J. Synthesis and hydrogen sorption properties of TiV_(2–x)Mn_x BCC alloys. *J. Alloys Compd.* **2015**, *624*, 247–250. [\[CrossRef\]](#)

26. Boots, H.M.J.; De Bokx, P.K. Theory of enthalpy-entropy compensation. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 8240–8243. [\[CrossRef\]](#)
27. McNaught, A.D.; Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*; Blackwell Science: Oxford, UK, 1997; Volume 1669.
28. Fenley, A.T.; Muddana, H.S.; Gilson, M.K. Entropy–enthalpy transduction caused by conformational shifts can obscure the forces driving protein–ligand binding. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 20006–20011. [\[CrossRef\]](#)
29. Gilli, P.; Ferretti, V.; Gilli, G.; Borea, P.A. Enthalpy-entropy compensation in drug-receptor binding. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1515–1518. [\[CrossRef\]](#)
30. Mellot-Draznieks, C.; Valayannopoulos, V.; Chrétien, D.; Munnich, A.; de Lonlay, P.; Toulhoat, H. Relative Enzymatic Activity Levels from In Silico Mutagenesis. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2673–2686. [\[CrossRef\]](#)
31. Eder, F.; Lercher, J.A. Alkane sorption in molecular sieves: The contribution of ordering, intermolecular interactions, and sorption on Brønsted acid sites. *Zeolites* **1997**, *18*, 75–81. [\[CrossRef\]](#)
32. Toulhoat, H.; Lontsi Fomena, M.; de Bruin, T. Computational Study of the Effect of Confinement within Microporous Structures on the Activity and Selectivity of Metallocene Catalysts for Ethylene Oligomerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2481–2491. [\[CrossRef\]](#)
33. Tang, W.S.; Chotard, J.-N.; Raybaud, P.; Janot, R. Enthalpy–Entropy Compensation Effect in Hydrogen Storage Materials: Striking Example of Alkali Silanides MSiH_3 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3409–3419. [\[CrossRef\]](#)
34. Anastasopol, A.; Pfeiffer, T.V.; Middelkoop, J.; Lafont, U.; Canales-Perez, R.J.; Schmidt-Ott, A.; Mulder, F.M.; Eijt, S.W.H. Reduced Enthalpy of Metal Hydride Formation for Mg–Ti Nanocomposites Produced by Spark Discharge Generation. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7891–7900. [\[CrossRef\]](#)
35. Griessen, R.; Boelsma, C.; Schreuders, H.; Broedersz, C.P.; Gremaud, R.; Dam, B. Single Quality Factor for Enthalpy-Entropy Compensation, Isoequilibrium and Isokinetic Relationships. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 1632–1643. [\[CrossRef\]](#)
36. Griessen, R.; Dam, B. Simple Accurate Verification of Enthalpy-Entropy Compensation and Isoequilibrium Relationship. *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 1774–1784. [\[CrossRef\]](#)
37. Zeng, G.; Goldbach, A.; Shi, L.; Xu, H. Compensation Effect in H_2 Permeation Kinetics of PdAg Membranes. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 18101–18107. [\[CrossRef\]](#)
38. Lubianiker, Y.; Balberg, I. Two Meyer-Neldel rules in porous silicon. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 2433–2436. [\[CrossRef\]](#)
39. Ullah, M.; Singh, T.B.; Sitter, H.; Sariciftci, N. Meyer–Neldel rule in fullerene field-effect transistors. *Appl. Phys. A* **2009**, *97*, 521–526. [\[CrossRef\]](#)
40. Widenhorn, R.; Mündermann, L.; Rest, A.; Bodegom, E. Meyer–Neldel rule for dark current in charge-coupled devices. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 8179–8182. [\[CrossRef\]](#)
41. Bibienne, T.; Bobet, J.-L.; Huot, J. Crystal structure and hydrogen storage properties of body centered cubic 52Ti–12V–36Cr alloy doped with $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$. *J. Alloys Compd.* **2014**, *607*, 251–257. [\[CrossRef\]](#)
42. Bibienne, T.; Razafindramanana, V.; Bobet, J.-L.; Huot, J. Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$. *J. Alloys Compd.* **2015**, *620*, 101–108. [\[CrossRef\]](#)
43. Dixit, V.; Huot, J. Investigation of the microstructure, crystal structure and hydrogenation kinetics of Ti–V–Cr alloy with Zr addition. *J. Alloys Compd.* **2019**, *785*, 1115–1120. [\[CrossRef\]](#)
44. Kamble, A.; Sharma, P.; Huot, J. Effect of addition of Zr, Ni, and Zr–Ni alloy on the hydrogen absorption of Body Centred Cubic 52Ti–12V–36Cr alloy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 7424–7429. [\[CrossRef\]](#)
45. Kefi, C.; Huot, J. Microstructure and First Hydrogenation Properties of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 3.3, 6.6, 10$) + 4 wt.% Zr. *Metals* **2023**, *13*, 1119. [\[CrossRef\]](#)
46. Evans, J.S.O. Advanced input files & parametric quantitative analysis using topas. *Mater. Sci. Forum* **2010**, 1–9. [\[CrossRef\]](#)
47. Schulz, R.; Boily, S.; Huot, J. Apparatus for Titration and Circulation of Gases and Circulation of an Absorbent or Adsorbent Substance. U.S. Patent No. 6,582,663, 24 June 2003.

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

Chapitre 5. Microstructure et premières propriétés d'hydrogénation de $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ + 4% massique de Zr (M=Fe, Co, and Ni)

5.1 Résumé de l'article 3 publié dans *International Journal of Hydrogen Energy*.

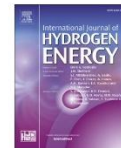
Ce troisième article examine l'effet de la substitution complète du manganèse par d'autres éléments de transition 3d (Fe, Co, Ni) dans les alliages $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ sur la microstructure, la structure cristalline et la première hydrogénation. Nos observations montrent que, malgré l'ajout de Zr qui a facilité l'activation rapide dans les alliages Ti-V-Mn-Cr, les nouvelles compositions $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ présentent une activation très lente à température ambiante sous 20 bars de pression d'hydrogène. Pour remédier à cette lenteur, nous avons mis en place un traitement de préactivation consistant en un chauffage sous vide dynamique à 300°C, visant à dégazéifier les échantillons et à améliorer l'absorption d'hydrogène.

Nous avons testé les alliages à l'état brut de coulée ainsi qu'après traitement thermique. À l'état tel que coulé, tous les alliages présentaient une microstructure biphasée constituée d'une matrice cubique centrée (CC) et d'une phase secondaire brillante C14 riche en Zr et en atomes de M. La structure CC s'est transformée en une phase principale cubique à faces centrée (CFC) lors de l'hydrogénation, tandis que la phase C14 a également absorbé de l'hydrogène, mais a conservé sa structure. Nous avons observé que le traitement thermique a réduit les temps d'incubation et amélioré la cinétique d'hydrogénation pour toutes les compositions.



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Hydrogen Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Microstructure and first hydrogenation properties of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10} + 4 \text{ wt\% Zr}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$)

Chourouk Kefi, Jacques Huot^{*}

Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, des Forges, 3351, Trois Rivières, Québec, Canada

ARTICLE INFO

Handling Editor: A Bhatnagar

Keywords:

Hydrogen storage
Metal hydride
Ti–V–Based body centred cubic (BCC) alloys
First hydrogenation
BCC alloys
Heat-treatment
Kinetics

ABSTRACT

The hydrogenation properties of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$) + 4 wt% Zr alloys at room temperature were investigated. The alloys were tested in their as-cast state and after being heat treated at 300 °C under a dynamic vacuum for 2 h. All as-cast alloys presented a two-phase microstructure consisting of a BCC matrix and a C14 secondary bright phase rich in Zr and M atoms. The BCC structure transformed into a face-centred cubic (FCC) main phase upon hydrogenation, while the C14 phase also hydrogenated but kept its structure. The as-cast alloys showed slow hydrogen absorption initially, but heat treatment reduced incubation times and improved hydrogenation kinetics for all compositions.

1. Introduction

As the world moves towards renewable energy sources, hydrogen is becoming increasingly popular, thanks to its high energy density which can be extracted through eco-friendly techniques like electrolysis. However, storing hydrogen in its gaseous state poses significant safety challenges because of the high pressure while storing in a liquid state involves cryogenic temperatures. Metal hydrides provide a safe means of storing hydrogen since they can be operated at moderate temperatures and pressure compared to other storage means like gaseous or liquid.

There is a huge variety of metal hydrides that could be candidates for hydrogen storage applications. Some hydrides such as LiBH_4 [1,2] and MgH_2 [3–7] can store hydrogen with density as high as 18.4 wt% and 7.6 wt%, respectively. However, these high-capacity hydrides have some significant limitations that prevent their use in ambient conditions. They have low or no reversibility (LiBH_4) or high thermal stability (MgH_2) which limits their practical use. In contrast, interstitial hydrides, though reversible, typically have lower capacity such as LaNi_5H_6 (1.5 wt %) [8].

Ti–V–based Body Centred Cubic (BCC) alloys are being explored as promising options for hydrogen storage due to their reasonable reversible hydrogen storage capacity, typically ranging between 2.0 and 2.5 wt % at ambient pressure and temperature [9–12]. However, the commercial adoption of these alloys is often limited by inefficient first

hydrogenation processes (activation) at ambient conditions, leading to higher operational costs.

Scientists have developed various innovative methods to improve the first hydrogenation in metal hydrides. These methods include mechanical treatments like cold rolling (CR) and ball milling (BM) [13], modifying phase compositions through alloying 3 d elements (from Cr to Ni) [14,15] or heat treatments [16,17]. For instance, adding Mn to Ti–V–based alloys creates ternary Ti–V–Mn alloys that have both BCC and C14 Laves phases. This facilitates the creation of fresh surfaces during hydrogenation, enhancing hydrogen diffusion and improving the activation process [18]. Similarly, increasing the Zr content in $\text{Ti}_{10}\text{V}_{(84-x)}\text{Fe}_6\text{Zr}_x$ alloys can significantly improve the activation behaviour by increasing the C14/BCC phase ratio. However, this improvement often results in a trade-off with reduced hydrogen storage capacity [19].

Miraglia et al. discovered that the activation process of a Ti–V–Cr BCC alloy can be enhanced by adding during the melting 4 wt% $\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{10}$ [20]. Recent studies have shown that adding only 4 wt% of Zr to Ti–V–Cr BCC alloys results in a Zr-rich secondary phase in the as-cast alloy. This phase was found to be responsible for the fast activation kinetics [21, 22].

In our previous research, we conducted a comparison between the effects of zirconium (Zr) and Hafnium (Hf) elements as additives. We found that adding 4 wt% of Zr is the most effective element in enhancing the first hydrogenation of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 0.3, 0.6, 10$) BCC

^{*} Corresponding author.

E-mail addresses: jacques.huot@uqtr.ca, jacques.huot@hotmail.com (J. Huot).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.04.001>

Received 18 July 2024; Received in revised form 25 January 2025; Accepted 1 April 2025

Available online 9 April 2025

0360-3199/© 2025 The Authors. Published by Elsevier Ltd on behalf of Hydrogen Energy Publications LLC. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

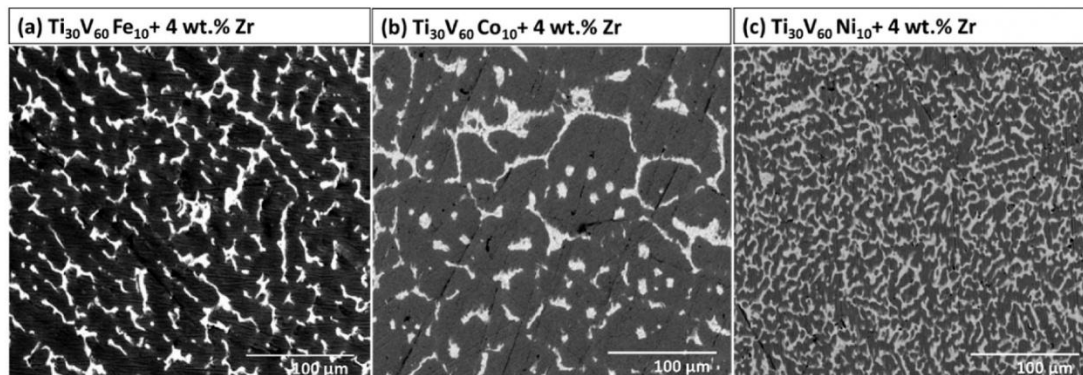


Fig. 1. Backscattered electron images of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$) + 4 wt% Zr alloy with (a) $\text{M} = \text{Fe}$, (b) $\text{M} = \text{Co}$ and (c) $\text{M} = \text{Ni}$.

alloy. These alloys have a secondary phase rich in Zr, which is responsible for the fast kinetics at room temperature without any prior heat treatment [23].

In this paper we present a study on the first hydrogenation (activation) of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$) + 4 wt% Zr alloys. While adding Zr has improved activation at room temperature, the process remains slow. The exact causes of activation resistance remain unclear, but the existence of surface oxide is a contributing factor. A pre-activation/degassing heat treatment can reduce the incubation time, resulting in a pristine alloy surface ready for immediate hydrogenation [24–26]. This research thoroughly examines heat treatment's impact on crystal structure and the activation process of three specific BCC alloy compositions: $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$, $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$, and $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$. By comparing hydrogen absorption behaviour at room temperature for the as-cast and heat-treated samples, we strive to provide detailed insights into how heat treatment and alloy composition interact.

2. Materials and methods

2.1. Alloy synthesis

Alloys with nominal composition $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$) + 4 wt% Zr were prepared by arc melting under an argon atmosphere. The raw material vanadium (irregular pieces, 99.7 %), titanium (sponge, 3–19 mm, 99.95 %), iron (granule pieces, 99.98 %), cobalt (irregular pieces, 99.9+%), nickel (irregular pieces, 99.98 %) and zirconium (sponge 0.8–25.4 mm, 99.95 %) were purchased from Alfa-Aesar and used as received. Each ingot (≈ 3 g) was turned over and remelted three times to ensure good homogeneity.

2.2. Crystal structure and morphology

The phase composition and crystal structure of the alloys were investigated by X-ray Diffraction (XRD) using a Bruker D8 Focus powder diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation. The Rietveld method analyzed the XRD patterns using Topas software [27].

The microstructure of each sample was observed using a Hitachi SU1510 scanning electron microscope (SEM) in the backscattered electron mode (BSE). The chemical composition was measured by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) using Oxford Instrument X-Max analytical resolution. The abundance of each element was determined by averaging measurements taken at three different points for each phase.

Table 1

Percentage of the observed phases for the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni) + 4 wt % Zr alloys, as determinate by ImageJ.

Alloy	Matrix (%)	Bright region (%)
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$	85	15
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$	90	10
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$	71	29

2.3. Hydrogen absorption and desorption measurements

First hydrogenation (activation) tests were performed using a homemade Sievert apparatus. Samples were crushed in a glove box using a hardened steel mortar and pestle and about 1 g of the resulting powder was used for the activation measurements. The activation kinetics was measured at room temperature and under 20 bars of hydrogen under two conditions.

- The samples were kept under a dynamic vacuum at room temperature for 10 min before each hydrogenation experiment.
- Before the experiment, the samples were subjected to a heat treatment at 300 °C under a dynamic vacuum for 2 h.

After hydrogenation, the alloys were desorbed under dynamic vacuum at 300 °C for 3 h.

3. Results

3.1. Morphology

The backscattered electron SEM images of the as-cast of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$) + 4 wt% Zr alloys are shown in Fig. 1. All alloys exhibit a microstructure consisting of a dark matrix and bright regions. The different contrast between the dark matrix and the bright area is likely due to different chemical compositions. As we can see, the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$ alloy is characterized by extensive branching of the bright secondary phase throughout the dark matrix. In contrast, in the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$ alloy the bright secondary phase is fragmented and more isolated. The $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ alloy, on the other hand, has a higher fraction of bright area with a finer, more dispersed pattern.

The quantification of the different regions was made by using ImageJ. Table 1 lists the calculated percentages of the matrix and the bright region for each alloy. We see that the amount of bright region varies greatly with the nature of the M atom.

To study the elemental distribution of each region in the alloys,

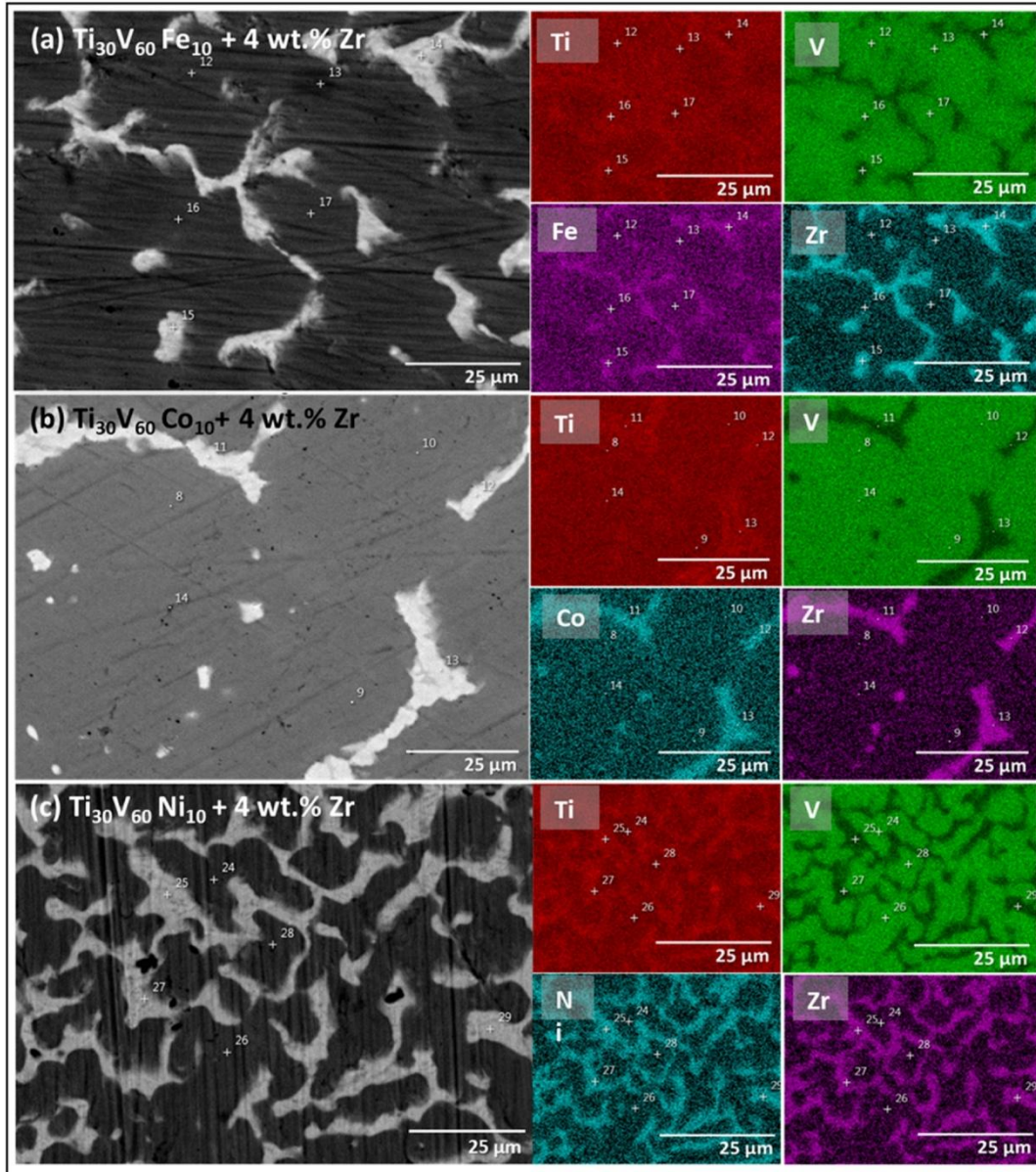


Fig. 2. Backscattered electron micrograph of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}$, Co , and Ni) + 4 wt% Zr alloy with (a) $\text{M} = \text{Fe}$, (b) $\text{M} = \text{Co}$ and (c) $\text{M} = \text{Ni}$, with EDX mappings of the different elements.

higher magnification images were used to perform EDX mappings. Results are shown in Fig. 2(a–c). For all alloys, vanadium is mainly found in the matrix with concentration a little higher than the bulk one. Titanium has an opposite trend, being a little less abundant in the matrix and has a higher abundance in the bright region. Zirconium and the M atoms are located primarily in bright areas.

3.2. Crystal structure of as-cast alloys

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the as-cast $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}$, Co , and Ni) + 4 wt% Zr alloys, as shown in Fig. 3, reveal that all three alloys exhibit a body-centred cubic (BCC) phase. Referring to the SEM results, it seems like a secondary bright phase may be present in all three alloys. However, in Fig. 3, for the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ alloy, small peaks

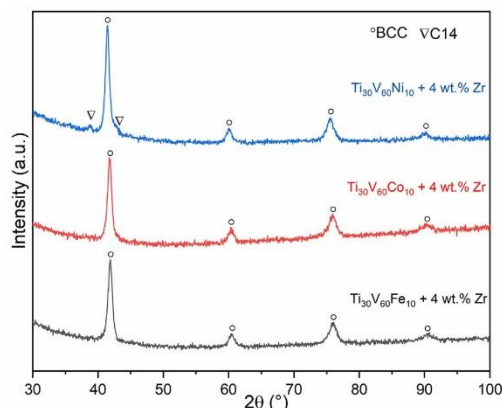


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of as-cast $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni) + 4 wt% Zr.

Table 2

Elemental abundance of the alloys for bulk and individual region compositions as measured from EDX. Error on the last significant digit is indicated in parentheses.

Sample	Region	V (at. %)	Ti (at. %)	Fe (at. %)	Co (at. %)	Ni (at. %)	Zr (at. %)
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$ + 4 wt% Zr	Nominal	58.7	29.4	9.8	–	–	2.1
	Bulk	57.5	29.7	10.1	–	–	2.7
	measured	(1)	(1)	(1)	–	–	(1)
	Matrix	59	30	9.4	–	–	1.3
		(2)	(1)	(3)	–	–	(3)
Bright region		29.6	31.4	21.7	–	–	17.2
		(8)	(5)	(2)	–	–	(1)
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$ + 4 wt% Zr	Nominal	58.7	29.3	–	9.8	–	2.2
	Bulk	59.8	29.2	–	9.4	–	1.6
	measured	(1)	(1)	–	(1)	–	(1)
	Matrix	64.4	27.4	–	6.6	–	0.6
		(8)	(5)	–	(3)	–	(2)
Bright region		27	36.7	–	26.3	–	10.0
		(1)	(2)	–	(9)	–	(4)
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ + 4 wt% Zr	Nominal	58.7	29.3	–	–	9.8	2.2
	Bulk	59.8	29.2	–	–	9.4	1.6
	measured	(1)	(1)	–	–	(1)	(1)
	Matrix	66.6	26.1	–	–	4.7	0.50
		(5)	(2)	–	–	(1)	(5)
Bright region		22	43.4	–	–	26.4	8.5
		(1)	(9)	–	–	(6)	(2)

belonging to another phase could be seen. This could be explained by the high proportion of the bright region seen in the SEM micrographs and reported in Table 1. Therefore, there is a strong indication that the bright phase is the secondary phase seen in the diffraction pattern. However, as there are only a few peaks belonging to this secondary phase, the indexation is difficult. Fortunately, a similar situation was seen in the

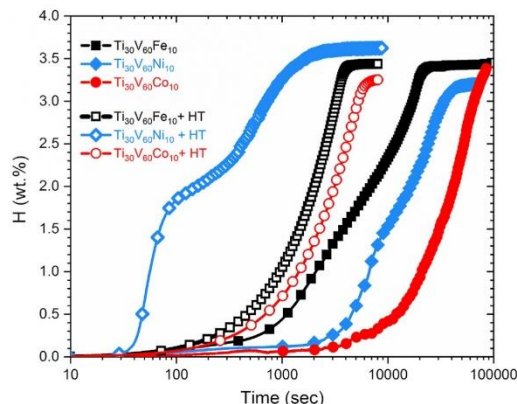


Fig. 4. First hydrogenation kinetics of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni) + 4 wt% Zr alloys under 20 bars of hydrogen at room temperature: without any thermal activation process (filled symbols) and after receiving heat treatment (HT) at 300 °C under dynamic vacuum for 2 h (open symbols).

system $\text{Ti}_{16}\text{V}_{60}\text{Cr}_{24}\text{xFe}_x$ + 4 wt% Zr ($x = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24$) and it was found that the secondary phase has a C14 structure [28]. The C14 structure is a Laves phase AB_2 structure with A being a large atom and B a small atom. The ideal atomic radius ratio R_A/R_B being 1.225 [29]. From the chemical composition of the bright region reported in Table 2, we may infer that the A atoms are Zr and Ti and the B atoms are V, M and Ti. It has been shown that Ti could be on both A and B site [29]. Going back to Table 2, we see that the chemical composition of the bright phase could be associated to an AB_2 structure where the A site is filled by Zr and Ti atoms and the B site are filled with Fe, Co or Ni atoms with a small proportion of Ti atoms. It has been shown that Ti atoms could be on the A and B sites simultaneously [29].

The fact that the secondary phase could not be seen in the other two diffraction patterns may be due to the penetration depth of X-ray. The penetration depth is on the order of a few microns for both the BCC and C14 phases. In the Fe and Co alloys, the microstructural features are on the order of tens of microns, which means one phase can obscure the other due to the larger scale of the microstructure. In the Ni alloy, the secondary phase is more abundant, and the scale is similar to the matrix phase, thus preventing any phase from masking the other. Consequently, the C14 phase is readily detected in the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ alloy, while in the Fe and Co alloys, the C14 phase is present but is masked by the dominant BCC phase.

The crystal structure parameters as determined by Rietveld refinement are presented in Table 3. It could be seen that, for the three compositions, the crystal structure parameters are very similar for the BCC phase. For the Ni alloy, the C14 phase is present but in a lower proportion compared to SEM measurements (18 % by XRD vs. 29 % by SEM). The lower proportion, along with the broad peaks and low peak intensity observed in C14 contribute to the significant uncertainty in its lattice parameter. The small crystallite size of C14 further supports this finding. The microstrain for the C14 phase is not included in Table 3 as

Table 3

Crystal structure parameters of the as-cast alloys $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni) + 4 wt% Zr. The number in parentheses represents the error on the last significant digit.

Alloy	Phase	Phase abundance (wt.%)	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	Cell Volume (\AA^3)	Crystallite Size (nm)	Microstrain (%)
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$	BCC	100	3.0857 (8)	–	29.38 (2)	12.3 (5)	0.27 (1)
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$	BCC	100	3.0854 (9)	–	29.37 (3)	11.7 (5)	0.24 (1)
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$	BCC	82 (2)	3.0830 (8)	–	29.30 (2)	15.1 (8)	0.249 (9)
	C14	18 (2)	5.058 (7)	8.19 (2)	181.5 (6)	6.4 (9)	–

Table 4
Impact of post-heat treatment on the incubation time for hydrogen absorption of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ (M = Fe, Co and Ni) + 4 wt% Zr alloys.

Sample	Incubation time (sec)	
	Without heat treatment	With heat treatment
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$	1050	450
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$	3700	37
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$	11150	800

Table 5
Enhancement of hydrogenation kinetics through Post-Heat Treatment of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ (M = Fe, Co, and Ni) + 4 wt% Zr alloys.

Sample	Kinetic: slope ((wt.%)/(sec))	
	Without heat treatment	With heat treatment
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$	4.16×10^{-4} (slope 1) - 9.4×10^{-5} (slope 2)	8.73×10^{-4}
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$	2.7×10^{-4} (slope 1) - 6.4×10^{-5} (slope 2)	0.04 (slope 1) - 0.002 (slope 2)
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$	4.65×10^{-5}	4.62×10^{-4}

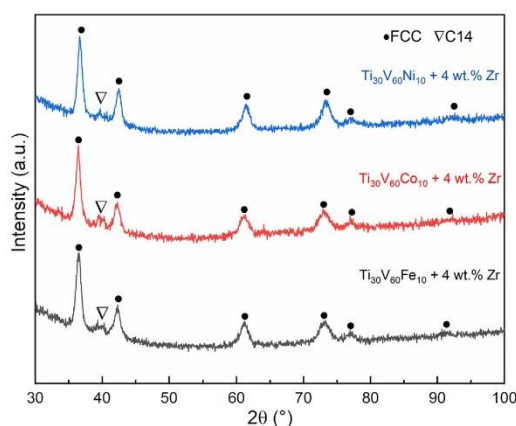


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of hydrogenated samples without heat $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ (M = Fe, Co and Ni) + 4 wt% Zr.

the peaks at angles greater than 48° – 50° have such low intensity that they are lost in the background noise and thus the microstrain parameter could not be refined.

3.3. First hydrogenation properties

Fig. 4 shows the first hydrogenation of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ (M = Fe, Co, and Ni) + 4 wt% Zr alloys, conducted at 25°C under a hydrogen pressure of 20 bars. We compared two distinct groups of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ (M = Fe, Co,

and Ni) samples: in the as-cast state and as-cast after heat treatment. The heat treatment involves heating the samples to 300°C under a dynamic vacuum for 2 h. Thereafter the first hydrogenation was performed at room temperature and 20 bars of hydrogen. As shown in **Fig. 4**, in the as-cast state, all alloys absorb hydrogen very slowly with a long incubation time, reaching the maximum hydrogen capacity in 3 h or more. The significant impact of heat treatment is evident in the reduced incubation times and faster kinetics.

Table 4 provides a comparative analysis of the onset points for hydrogen absorption, which is referred to as the incubation time. The comparison is made between samples with and without heat treatment. The data shows that heat treatment samples have drastically reduced the incubation time for all alloys with the effect being more important for the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ alloy than for the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$ alloy. For M = Fe, the capacity is the same with and without heat treatment while for M = Co the capacity is slightly less and for M = Ni the capacity is higher. It is noteworthy that the hydrogenation curve of the alloy $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ shows a noticeable kink at around half of the total capacity. This may indicate the passage from the monohydride to the dihydride state. However, as this composition has the highest proportion of C14 it could be very well linked to the interaction between the BCC and C14 phases. Further investigation is needed to identify this mechanism. This phenomenon is not seen for the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$ alloy and is barely noticeable for the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$ alloy without heat treatment.

Table 5 provides further insight into the kinetics of hydrogen absorption by detailing the tangent slopes of the hydrogenation curves. Heat treatment has substantially improved these rates for all alloys, with $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ showing the most significant enhancement.

3.4. Crystal structure of hydrogenated alloys

3.4.1. Without heat treatment

Fig. 5 shows the XRD patterns of the alloys without heat treatment after the first hydrogenation. They all have the FCC structure. The corresponding crystallographic data presented in **Table 6** reveals the emergence of the C14 phase after hydrogenation in the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$ and $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$ alloys, which was not detected in the as-cast alloys.

All compositions presented an FCC phase but no indication of BCC phase. This means that the BCC phase seen in the as-cast patterns totally hydride to an FCC phase. In the case of the C14 phase, for the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ alloy the cell volume in the hydrogenated alloys is much bigger than in the as-cast state. Assuming that the H/M of this phase is 1.2 as was measured for ZrMn_2 by Pourarian et al. [30]. We calculated a hydrogen storage capacity for the C14 phase to be around 2 wt% with a volume of hydrogen atom in the lattice of 2.84 \AA^3 . For the FCC phase assuming an H/M of 2, the capacity is around 4 wt% with a hydrogen volume of 2.7 \AA^3 . Taking into account the abundance of each phase, the calculated capacity of $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ alloy is 3.5 wt% which is close to the measured capacity of 3.2 wt%.

From **Table 6**, a comparison of C14 crystallite size shown that Fe and Ni alloys have comparable dimensions, but the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$ alloy's C14 size is about four times larger. Interestingly, the microstrain values slightly increase for all alloys after hydrogenation, indicating that hydrogen absorption generates additional lattice strain.

To test the validity of the phase ratio found by X-ray diffraction and

Table 6
Crystal parameters of hydrogenated samples without heat $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ (M = Fe, Co and Ni) + 4 wt% Zr.

Alloy	Phase	Phase abundance (wt.%)	Lattice parameter a(Å)	Lattice parameter c(Å)	Cell Volume (\AA^3)	Crystallite Size (nm)	Microstrain (%)
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$	FCC	80 (3)	4.315 (2)	–	80.3 (1)	17.0 (2)	0.47 (2)
	C14	20 (3)	5.50 (2)	8.00 (4)	209 (2)	3.0 (8)	–
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$	FCC	81 (2)	4.3130 (2)	–	80 (1)	14 (1)	0.44 (2)
	C14	19 (2)	5.395 (4)	8.81 (1)	222.0 (4)	13 (1)	–
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$	FCC	76 (3)	4.3113 (4)	–	80.13 (8)	16.0 (2)	0.42 (1)
	C14	24 (3)	5.40 (1)	8.82 (4)	222 (1)	3.2 (5)	–

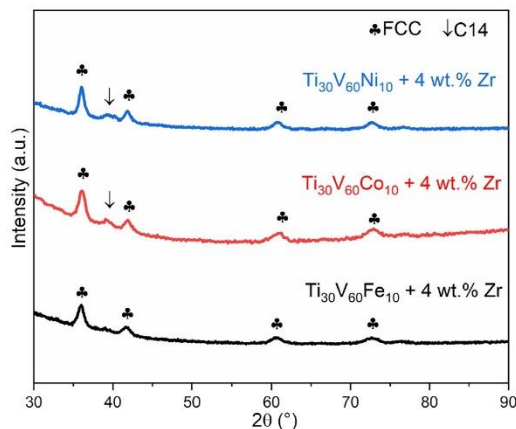


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of hydrogenated samples with heat $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$) + 4 wt% Zr.

SEM, we calculated the volume percentages associated with the C14 phase for each alloy taking into account the density of each phase (BCC and C14). For the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$ alloy, both XRD and SEM revealed a 15 % abundance. In the case of the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$ alloy, XRD showed 15 %, while SEM showed 10 %. For the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ alloy, XRD indicated 20 % and SEM showed 29 %. Although, the abundances determined by X-ray and SEM do not perfectly agree they are, in our opinion, relatively close considering that the scale probed by both methods is not the same.

3.4.2. With heat treatment

Fig. 6 shows the X-ray diffraction patterns of the alloys hydrogenated after heat treatment. It could be seen that the FCC phase is the main phase in all alloys and that a C14 secondary phase is noticeable in the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$ and $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ alloys. Table 7 shows the results of Rietveld refinements of these patterns. The C14 phase is more prominently present in these alloys, representing 30 % and 31 %, respectively. These percentages correspond to 26 % for Co and 27 % for Ni in volume percentage. For the Co alloy, the volume percentage of C14 from XRD is significantly higher compared to the 10 % determined by SEM. In contrast, for the Ni alloy, the volume percentage from XRD is close to the 29 % obtained by SEM.

When comparing the lattice parameters of the FCC and C14 phases (Table 7) with their corresponding results without heat treatment (Table 6), no significant differences are observed. This indicates that the heat treatment prior to hydrogenation does not alter the lattice parameters. However, a comparison of the FCC crystallite sizes of the hydrogenated samples with and without heat treatment reveals that heat treatment refines the crystalline structure. Specifically, in the Fe alloy, the crystallite size decreases from 17.0 nm to 7.1 nm, and the microstrain reduces from 0.47 % to 0.33 %, suggesting a more uniform lattice. This trend is also observed in the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$ and $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ alloys,

where the crystallite size and microstrain are reduced with heat treatment.

3.5. Crystal structure of dehydrogenated alloys

$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$) + 4 wt% Zr alloys, which hydrogenated without heat treatment (as-cast), were subjected to desorption at 300 °C under a dynamic vacuum for 3 h. The X-ray diffraction patterns of these samples are shown in Fig. 7. All alloys presented a BCC phase and a C14 phase could be seen only in the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ pattern. For the $\text{M} = \text{Co}$ and Ni a very small peak seems to be present at around 38° that may correspond to the C14 phase. However, in the absence of indication of other C14 peaks we could not firmly conclude the presence of this phase in the diffraction patterns. The results of the Rietveld refinements are shown in Table 8. For the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ alloy, the proportion of C14 is the same as in the hydrogenated sample. This is also consistent with the proportion of 29 % of the secondary region seen from backscattered SEM micrographs. A slight increase in BCC lattice parameters is observed across all three alloys after dehydrogenation, as compared to their respective as-cast lattice parameters presented in Table 3, suggesting residual hydrogen within the structure. Additionally, a comparison of the BCC crystallite sizes after desorption to those of the as-cast showed a significant reduction for the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$ alloy and $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$ alloys, while there was less change for the $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$ alloy.

It should be noted that XRD diffraction analyses were performed on the alloys that were heat-treated before hydrogenation, no differences in crystallographic parameters after dehydrogenation were detected when compared to the non-heat-treated alloys.

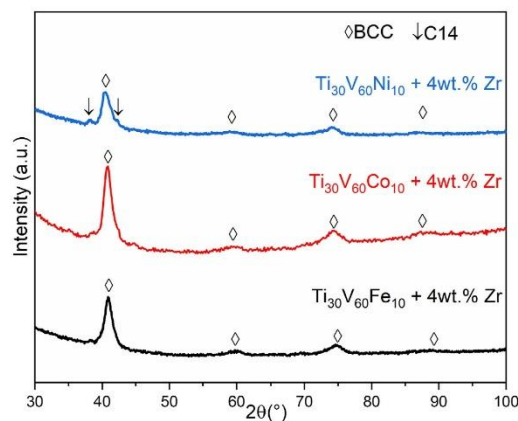


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of dehydrogenated samples without heat $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$) + 4 wt% Zr.

Table 7

Crystal parameters of hydrogenated samples with heat $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$) + 4 wt% Zr. The number in parentheses represents the error on the last significant digit.

Alloy	Phase	Phase abundance (wt.%)	Lattice parameter a(Å)	Lattice parameter c(Å)	Cell Volume (Å) ³	Crystallite Size (nm)	Microstrain (%)
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Fe}_{10}$	FCC	100	4.313 (3)	–	80 (2)	7.1 (4)	0.33 (3)
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Co}_{10}$	FCC	70 (4)	4.309 (3)	–	80.0 (2)	8.9 (1)	0.44 (3)
	C14	30 (4)	5.406 (7)	8.78 (2)	222.2 (8)	6.4 (10)	–
$\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Ni}_{10}$	FCC	69 (3)	4.31 (2)	–	80.07 (9)	11.6 (9)	0.3 (2)
	C14	31 (3)	5.348 (4)	8.8 (2)	218.4 (4)	6.7 (6)	–

Table 8

Crystal parameters of dehydrogenated samples without heat Ti₃₀V₆₀M₁₀ (M = Fe, Co, and Ni) + 4 wt% Zr. The number in parentheses represents the error on the last significant digit.

Alloy	Phase	Phase abundance (wt.%)	Lattice parameter a(Å)	Lattice parameter c(Å)	Cell Volume (Å) ³	Crystallite Size (nm)	Microstrain (%)
Ti ₃₀ V ₆₀ Fe ₁₀	BCC	100	3.111 (2)	–	30.12 (6)	4.24 (1)	0.21 (4)
Ti ₃₀ V ₆₀ Co ₁₀	BCC	100	3.138 (3)	–	31 (1)	4.2 (2)	0.17 (7)
Ti ₃₀ V ₆₀ Ni ₁₀	BCC	70 (3)	3.141 (3)	–	30.89 (8)	11.10 (2)	0.65 (3)
	C14	30 (3)	5.091 (5)	8.40 (2)	187.0 (5)	4.9 (4)	–

4. Conclusion

A detailed analysis of the microstructure, crystal structure, and activation process of Ti₃₀V₆₀M₁₀ (M = Fe, Co, and Ni) + 4 wt% Zr alloys have been undertaken. A comparison was made between the alloys in their as-cast state and as-cast after heat treatment at 300 °C for the first hydrogenation at 25 °C under 20 bars of hydrogen pressure. All the as-cast alloys exhibited a two-phase microstructure consisting of a BCC matrix and a C14 secondary bright phase. Zirconium and M atoms were mainly located in the C14 bright phase.

The as-cast alloys showed slow hydrogen absorption, taking more than 3 h to reach maximum capacity (3.2–3.4 wt%). Heat treatment significantly reduced incubation times and improved hydrogenation kinetics. The Ti₃₀V₆₀Ni₁₀ alloy exhibited better kinetics after heat treatment, while the Ti₃₀V₆₀Co₁₀ alloy displayed the most improved incubation time. XRD analysis of the dehydrogenated materials suggests that desorption remained incomplete at 300 °C under a dynamic vacuum for both alloy states, indicating that further optimization is necessary.

CRedit authorship contribution statement

Chourouk Kefi: Writing – original draft, Visualization, Validation, Software, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Jacques Huot:** Writing – review & editing, Supervision, Methodology, Conceptualization.

Data availability statement

The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Funding

This research was funded in part by a Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada discovery grant.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We would like to thank Kéziah Milette for the electron microscopy measurements (CRML, UQTR). We also thank Valeria Bellon Monsalve for assisting with additional experiments.

References

- [1] Dolotko O, et al. Mechanochemical reactions and hydrogen storage capacities in MBH4-SiS2 systems (MLi or Na). *Int J Hydrogen Energy* 2019;03/15/2019:44 (14):7381–91. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.211>.
- [2] Javadian P, Zlotea C, Ghimbeu CM, Latroche M, Jensen TR. Hydrogen storage properties of nanoconfined LiBH4–Mg2NiH4 reactive hydride composites. *J Phys Chem C* 2015;03/19 2015:119(11):5819–26. <https://doi.org/10.1021/jp5117307>.

- [3] Edalati K, et al. Impact of severe plastic deformation on kinetics and thermodynamics of hydrogen storage in magnesium and its alloys. *J Mater Sci Technol* 2023;05/20/2023;146:221–39. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.10.068>.
- [4] Liang G. Synthesis and hydrogen storage properties of Mg-based alloys. *J Alloys Compd* 2004;05/12/2004;370(1):123–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.031>.
- [5] Lu X, et al. Achieving superior hydrogen storage properties of MgH2 by the effect of TiFe and carbon nanotubes. *Chem Eng J* 2021;422:130101.
- [6] Luo Q, Li J, Li B, Liu B, Shao H, Li Q. Kinetics in Mg-based hydrogen storage materials: enhancement and mechanism. *J Magnesium Alloys* 2019;03/01/2019;7 (1):58–71. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.12.001>.
- [7] Mustafa NS, Ismail M. Hydrogen sorption improvement of MgH2 catalyzed by CeO2 nanopowder. *J Alloys Compd* 2017;695:2532.
- [8] Joubert J-M, Paul Boncour V, Cuevas F, Zhang J, Latroche M. LaNi5 related AB5 compounds: structure, properties and applications. *J Alloys Compd* 2021;05/05/ 2021;862:158163. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158163>.
- [9] Yoo J-H, Shim G, Cho S-W, Park C-N. Effects of desorption temperature and substitution of Fe for Cr on the hydrogen storage properties of Ti0.32Cr0.43V0.25 alloy. *Int J Hydrogen Energy* 2007;09/01/2007;32(14):2977–81. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.01.012>.
- [10] Tsakalura M. Hydrogenation properties of vanadium based alloys with large hydrogen storage capacity. *Mater Trans* 2011;52(1):68–72. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010216>.
- [11] Nonura K, Akiba E. H2 Absorbing desorbing characterization of the TiVFe alloy system. *J Alloys Compd* 1995;12/15/1995;231(1):513–7. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01862-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01862-X).
- [12] Liu X, Jiang L, Li Z, Huang Z, Wang S. Improve plateau property of Ti32Cr46V22 BCC alloy with heat treatment and Ce additive. *J Alloys Compd* 2009;03/05/2009; 471(1):L36–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.004>.
- [13] Sleiman S, Aliouat A, Huot J. Enhancement of first hydrogenation of Ti1V0.9Cr1.1 BCC alloy by cold rolling and ball milling. *Materials* 2020;13(14):3106 [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/14/3106>.
- [14] Young K, Onchi T, Nei J, Meng T. Effects of Cr, Zr, V, Mn, Fe, and Co to the hydride properties of Laves phase-related body-centered-cubic solid solution alloys. *J Power Sources* 2015;281:164–72. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.170>.
- [15] Yukawa H, Takagi M, Teshima A, Morinaga M. Alloying effects on the stability of vanadium hydrides. *J Alloys Compd* 2002;01/17/2002;330–332:105–9. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01526-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01526-2).
- [16] Kamble A, Sharma P, Huot J. Investigation of crystal structure, microstructure, and hydrogenation behavior of heat-treated Ti52V12Cr36 alloy. *ACS Appl Energy Mater* 2019;3(1):794–9. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01945>.
- [17] Rong M, Wang F, Wang J, Wang Z, Zhou H. Effect of heat treatment on hydrogen storage properties and thermal stability of V68Ti20Cr12 alloy. *Prog Nat Sci: Mater Int* 2017;27(5):543–9. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.08.012>.
- [18] Akiba E, Iba H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution. *Intermetallics* 1998;01/01/1998;6(6):461–70. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00088-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00088-5).
- [19] Hang Z, et al. Microstructure and hydrogen storage properties of Ti10V84–xFe6Zrx (x = 1–8) alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(7):3080–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.019>.
- [20] Miraglia S, de Rango P, Rivoirard S, Fruchart D, Charbonnier J, Skryabina N. Hydrogen sorption properties of compounds based on BCC Ti1 – xV1 – yCr1 + x + y alloys. *J Alloys Compd* 2012;536:1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.008>.
- [21] Dixit V, Huot J. Investigation of the microstructure, crystal structure and hydrogenation kinetics of Ti–V–Cr alloy with Zr addition. *J Alloys Compd* 2019; 785:1115–20. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.292>.
- [22] Kamble A, Sharma P, Huot J. Effect of addition of Zr, Ni, and Zr–Ni alloy on the hydrogen absorption of Body Centred Cubic 52Ti–12V–36Cr alloy. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43(15):7424–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.106>.
- [23] Kefi C, Huot J. Microstructure and first hydrogenation properties of Ti30V60Mn (10–x)Cr_x (x = 0, 3.3, 6.6, 10) + 4 wt.% Zr. *Metals* 2023;13(6):1119. <https://doi.org/10.3390/met13061119>.
- [24] Cho S-W, Akiba E, Nakamura Y, Enoki H. Hydrogen isotope effects in Ti1.0Mn0.9V1.1 and Ti1.0Cr1.5V1.7 alloys. *J Alloys Compd* 2000;02/02/2000; 297(1):253–60. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00585-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00585-X).
- [25] Lin HC, Lin KM, Wu KC, Hsiung HH, Tsai HK. Cyclic hydrogen absorption-desorption characteristics of TiCrV and Ti0.8Cr1.2V alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(18):4966–72. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.057>.

- [26] Towata S-i, Noritake T, Itoh A, Aoki M, Miwa K. Effect of partial niobium and iron substitution on short-term cycle durability of hydrogen storage Ti–Cr–V alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(7):3024–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.100>. 2013/03/07/.
- [27] Evans JS. Advanced input files & parametric quantitative analysis using topas. In: *Materials science forum*, vol. 651. Trans Tech Publ; 2010. p. 1–9. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.651.1>.
- [28] Ravalison F, Huot J. "Microstructure and first hydrogenation properties of Ti16V60Cr24– xFe_x+ 4 Wt.% Zr alloy for x= 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24,". *Energies* 2023;16(14):5360. <https://doi.org/10.3390/en16145360>.
- [29] Stein F, Leineweber A. Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties. *J Mater Sci* 2021;56(9):5321–427. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05509-2>. 2021/03/01.
- [30] Pourarian F, Sinha VK, Wallace WE, Smith HK. Kinetics and thermodynamics of ZrMn₂ based hydrides. *Journal of the Less Common Metals* 1982;88(2):451–8. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90256-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90256-9). 1982/12/01/.

Chapitre 6. Conclusions et perspectives

Cette thèse a exploré l'effet de la substitution du manganèse par d'autres éléments de transition dans les alliages CC Ti-V, tout en maintenant un ratio Ti/V constant à 30/60. L'étude a porté sur l'influence du Cr, du Fe, du Co et du Ni sur la structure cristalline, la microstructure et les propriétés d'hydrogénation, ainsi que sur l'impact d'additifs, comme le Zr et le Hf et de traitements thermiques.

Première partie : Substitution partielle du Mn par le Cr

L'ajout progressif de Cr dans les alliages $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ a entraîné une réduction du paramètre de maille sans altérer significativement la capacité d'absorption d'hydrogène (3.4 % - 3.8 % massique). L'ajout de 4 % de Zr a permis une activation rapide à température ambiante, tandis que son remplacement par Hf a conduit à une activation plus lente et une capacité réduite. Les alliages sans dopants n'ont pas montré d'activation spontanée, confirmant le rôle essentiel du Zr.

Deuxième partie : Analyse thermodynamique

L'augmentation du ratio Cr/Mn a entraîné une élévation de la pression d'équilibre de désorption et une diminution de l'enthalpie de désorption (ΔH_{des}) de -50(2) kJ/mol H_2 pour $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{10}$ à -43(2) kJ/mol H_2 pour $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Cr}_{10}$, traduisant une déstabilisation de la phase dihydrure. Une compensation entropie-enthalpie a été observée avec une température de compensation à 499.93 K, validée par la méthode "Combined K-CQF", excluant une origine purement statistique.

Troisième partie : Substitution complète du Mn par des éléments 3d

L'étude de la substitution complète du Mn par Fe, Co et Ni dans les alliages $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{M}_{10}$ a révélé une structure biphasée à l'état brut, avec une matrice CC et une phase secondaire C14 enrichie en Zr et en M. Lors de l'hydrogénation sous 20 bars à température ambiante, la phase CC s'est transformée en une phase CFC, tandis que la phase C14, a conservé sa structure tout en absorbant de l'hydrogène. Malgré l'ajout de 4 % massique de Zr, l'activation initiale est restée lente. Un traitement thermique à 573 K sous vide dynamique a toutefois amélioré la cinétique d'hydrogénation et réduit les temps d'incubation. La désorption de l'hydrogène à 300°C sous vide dynamique est restée incomplète, soulignant la nécessité d'études approfondies sur les mécanismes thermodynamiques.

❖ La principale conclusion de cette thèse réside dans l'identification et la validation d'une compensation entropie-enthalpie (EEC) au sein des alliages CC du système $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x=0, 3.3, 6.6, 10$). Cette découverte constitue une première dans l'étude des matériaux de stockage d'hydrogène à base de Ti-V.

Dans ce système, nous avons observé une relation linéaire entre l'enthalpie et l'entropie, mais cette linéarité n'était pas reflétée dans la relation entre l'enthalpie et la composition en chrome. Cela suggère que la compensation entropie-enthalpie pourrait ne pas être directement liée à la variation de composition. Pour approfondir cette question, nous proposons d'explorer les alliages $\text{Ti}_{(30+x)}\text{V}_{(60-x)}\text{Mn}_{10}$ ($x= 10, 20, 30$) pour voir si une compensation similaire se produit et si la linéarité entre l'entropie et l'enthalpie persiste, indépendamment des changements de composition, notamment l'augmentation du ratio Ti/V. Cette recherche pourrait clarifier si les phénomènes de compensation observés sont spécifiques à certains systèmes.

Nous avons étudié les alliages de type CC $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$ ($x=0, 3.3, 6.6, 10$), qui comportent quatre éléments principaux. Ces alliages se rapprochent d'une nouvelle classe de matériaux appelés alliages à haute entropie (AHE). Les AHE se distinguent par la présence d'au moins cinq éléments principaux en proportions atomiques similaires (entre 5% et 35%), leur confèrent une entropie de configuration élevée, souvent supérieure ou égale à $1.5R$, où R est la constante des gaz parfaits R . [98].

Dans nos alliages $\text{Ti}_{30}\text{V}_{60}\text{Mn}_{(10-x)}\text{Cr}_x$, nous avons calculé une entropie de configuration de $0.96R$, ce qui est en dessous du seuil de AHE. Ce calcul a été réalisé à partir de la formule classique de l'entropie de configuration :

$$\Delta S_{config} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i)$$

Où x_i représente la fraction molaire de chaque élément dans l'alliage.

Une piste prometteuse pour augmenter l'entropie de configuration de ces alliages est d'ajouter un cinquième élément de transition. Cette transition vers les AHE est intéressante, car les AHE sont connus pour leurs propriétés mécaniques exceptionnelles, leur stabilité thermique élevée, leur grande résistance à la corrosion, et ainsi que leur aptitude à absorber et désorber l'hydrogène, avec des capacités pouvant atteindre 2.5% en masse dans des conditions modérées de température et de pression [99, 100].

En explorant ces compositions, nous pouvons déterminer si le phénomène de compensation entropie-enthalpie observé persiste dans les AHE. Cette découverte présenterait un intérêt fondamental, car elle offrirait un certain pouvoir prédictif sur l'évolution de l'enthalpie et de l'entropie lorsque la composition des alliages est modifiée. Cela permettrait de concevoir des AHE

de manière plus rationnelle, en optimisant leurs propriétés thermodynamiques pour des applications spécifiques, notamment dans le stockage d'hydrogène.

Références

- [1] I. E. Agency, "Global CO2 emissions rebounded to their highest level in history in 2021," ed: International Energy Agency Paris, France, 2022.
- [2] J. A. Okolie, B. R. Patra, A. Mukherjee, S. Nanda, A. K. Dalai, and J. A. Kozinski, "Futuristic applications of hydrogen in energy, biorefining, aerospace, pharmaceuticals and metallurgy," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 13, pp. 8885-8905, 2021/02/19/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.014>.
- [3] C. Mansilla, C. Bourasseau, C. Cany, B. Guinot, A. Le Duigou, and P. Lucchese, "Chapter 7 - Hydrogen Applications: Overview of the Key Economic Issues and Perspectives," in *Hydrogen Supply Chains*, C. Azzaro-Pantel Ed.: Academic Press, 2018, pp. 271-292.
- [4] A. Dutta, "Process Considerations for the Production of Hydrogen via Steam Reforming of Oxygenated Gases from Biomass Pyrolysis and Other Conversion Processes," *Advanced Sustainable Systems*, vol. n/a, no. n/a, p. 2300241, doi: <https://doi.org/10.1002/adsu.202300241>.
- [5] A. Bassani, D. Previtali, C. Pirola, G. Bozzano, S. Colombo, and F. Manenti, "Mitigating carbon dioxide impact of industrial steam methane reformers by acid gas to syngas technology: Technical and environmental feasibility," *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, vol. 8, no. 1, pp. 71-87, 2020, doi: <https://doi.org/10.13044/j.sdewes.d7.0258>.
- [6] M. Hammerli, "The potential role of electrolytic hydrogen in Canada," Canada, 1982. [Online]. Available: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:14733903
- [7] Q. Lai *et al.*, "How to Design Hydrogen Storage Materials? Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks," *Advanced Sustainable Systems*, vol. 3, no. 9, p. 1900043, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adsu.201900043>.
- [8] *Global Hydrogen Review 2023*. [Online] Available: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/cb9d5903-0df2-4c6c-afa14012f9ed45d2/GlobalHydrogenReview2023.pdf>
- [9] IEA, "The Future of Hydrogen, Report Prepared by the IEA for the G20, Japan," ed: IEA Paris, France, 2019.
- [10] *A Made-In-Canada Plan: Affordable Energy, Good Jobs, and a Growing Clean Economy*. [Online] Available: <https://www.budget.canada.ca/2023/report-rapport/chap3-en.html>
- [11] *U.S. DOE Hydrogen Program Annual Merit Review (AMR) Plenary Remarks*, [Online] Available: https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/review23/plenary1_satyapal_2023_o.pdf
- [12] "Office of Energy Efficiency & Renewable Energy: Hydrogen Storage. Available online: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> (accessed on 25 November 2022).".
- [13] J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, and S. Liao, "Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review," *International journal of hydrogen energy*, vol. 42, no. 1, pp. 289-311, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>.
- [14] A. Züttel, "Materials for hydrogen storage," *Materials Today*, vol. 6, no. 9, pp. 24-33, 2003/09/01/ 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00922-2).

- [15] S. Kazeem *et al.*, "Hydrogen Storage Materials: A Review," *International Journal of Scientific and Engineering Research*, vol. 11, p. 2, 09/01 2020. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/346716295_Hydrogen_Storage_Materials_A_Review.
- [16] Y. Kojima *et al.*, "Hydrogen adsorption and desorption by carbon materials," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 421, no. 1, pp. 204-208, 2006/09/14/ 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.077>.
- [17] G. Sdanghi, R. L. S. Canevesi, A. Celzard, M. Thommes, and V. Fierro, "Characterization of Carbon Materials for Hydrogen Storage and Compression," *C*, vol. 6, no. 3, p. 46, 2020. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2311-5629/6/3/46>.
- [18] D. G. Ivey and D. O. Northwood, "Storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy," *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 321-347, 1983.
- [19] H. Barthelemy, M. Weber, and F. Barbier, "Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 11, pp. 7254-7262, 2017/03/16/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178>.
- [20] S.-i. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, and C. M. Jensen, "Complex Hydrides for Hydrogen Storage," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 10, pp. 4111-4132, 2007/10/01 2007, doi: 10.1021/cr0501846.
- [21] Y. Liu, Y. Yang, M. Gao, and H. Pan, "Tailoring Thermodynamics and Kinetics for Hydrogen Storage in Complex Hydrides towards Applications," *The Chemical Record*, vol. 16, no. 1, pp. 189-204, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/tcr.201500224>.
- [22] Y. Suttisawat, P. Rangsunvigit, B. Kitiyanan, and S. Kulprathipanja, "A reality check on using NaAlH₄ as a hydrogen storage material," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, no. 10, pp. 1813-1819, 2010/10/01 2010, doi: 10.1007/s10008-010-1019-7.
- [23] V. A. Yartys *et al.*, "Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future," *international journal of hydrogen energy*, vol. 44, no. 15, pp. 7809-7859, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>.
- [24] M. Dornheim, "Thermodynamics of metal hydrides: tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials," in *Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases*: IntechOpen, 2011.
- [25] A. Züttel, "Hydrogen storage methods," *Naturwissenschaften*, vol. 91, pp. 157-172, 2004.
- [26] P. C. P. Bouten and A. R. Miedema, "On the heats of formation of the binary hydrides of transition metals," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 71, no. 1, pp. 147-160, 1980/05/01/ 1980, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90110-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90110-1).
- [27] A. Lys *et al.*, "Enhancing the hydrogen storage properties of A_xB_y intermetallic compounds by partial substitution: a short review," *Hydrogen*, vol. 1, no. 1, pp. 38-63, 2020.
- [28] H. Kwon, J. Kim, J.-H. Yoo, and S.-W. Cho, "Control of hydrogen storage properties of (La,Ce,Nd,Pr)(Ni,Co,Mn,Al)₅ alloys with microstructural parameters," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 570, pp. 114-118, 2013/09/05/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.124>.
- [29] Z. Zhu *et al.*, "Stability of LaNi₅-xCo_x alloys cycled in hydrogen — Part 1 evolution in gaseous hydrogen storage performance," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29, pp. 15159-15172, 2019/06/07/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.111>.

- [30] J. Liu, S. Zhu, Z. Zheng, H. Cheng, K. Yan, and Z. Zhu, "Long-term hydrogen absorption/desorption properties and structural changes of LaNi₄Co alloy with double desorption plateaus," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 778, pp. 681-690, 2019/03/25/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.164>.
- [31] J.-M. Joubert, V. Paul-Boncour, F. Cuevas, J. Zhang, and M. Latroche, "LaNi₅ related AB₅ compounds: Structure, properties and applications," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 862, p. 158163, 2021/05/05/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158163>.
- [32] M. Bououdina, D. Grant, and G. Walker, "Review on hydrogen absorbing materials—structure, microstructure, and thermodynamic properties," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 2, pp. 177-182, 2006/02/01/ 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.049>.
- [33] L. Zhou, W. Li, H. Hu, H. Zeng, and Q. Chen, "Ce-doped TiZrCrMn alloys for enhanced hydrogen storage," *Energy & Fuels*, vol. 36, no. 7, pp. 3997-4005, 2022, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00011>.
- [34] K. Young, J. Nei, T. Ouchi, and M. A. Fetcenko, "Phase abundances in AB₂ metal hydride alloys and their correlations to various properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 5, pp. 2277-2284, 2011/02/03/ 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.005>.
- [35] K. Young, B. Chao, Y. Liu, and J. Nei, "Microstructures of the oxides on the activated AB₂ and AB₅ metal hydride alloys surface," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 606, pp. 97-104, 2014/09/05/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.033>.
- [36] J. J. Reilly and R. H. Wiswall, "Formation and properties of iron titanium hydride," *Inorganic Chemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 218-222, 1974/01/01 1974, doi: <https://doi.org/10.1021/ic50131a042>.
- [37] K. B. Park *et al.*, "The Evolution of Surface Oxides during TiFe_{0.9}Mn_{0.1} (M = Ni, Mn) Activation: An In Situ XPS Investigation," *Metals*, vol. 12, no. 12, p. 2093, 2022. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2075-4701/12/12/2093>.
- [38] H. Y. Zhu, J. Wu, and Q. D. Wang, "Reactivation behaviour of TiFe hydride," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 215, no. 1, pp. 91-95, 1994/11/01/ 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90823-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90823-0).
- [39] S. Sartori, M. Amati, L. Gregoratti, E. H. Jensen, N. Kudriashova, and J. Huot, "Study of Phase Composition in TiFe + 4 wt.% Zr Alloys by Scanning Photoemission Microscopy," *Inorganics*, vol. 11, no. 1, p. 26, 2023. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2304-6740/11/1/26>.
- [40] G. Sandrock, "A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 293-295, pp. 877-888, 1999/12/20/ 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9).
- [41] S.-W. Cho, C.-S. Han, C.-N. Park, and E. Akiba, "The hydrogen storage characteristics of Ti–Cr–V alloys," *Journal of alloys and compounds*, vol. 288, no. 1-2, pp. 294-298, 1999.
- [42] X. Y. Chen *et al.*, "Substitution effect of Hf on hydrogen storage capacity and cycling durability of Ti₂₃V₄₀Mn₃₇ metal hydride alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 42, pp. 19567-19574, 2018/10/18/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.203>.
- [43] K. Nomura and E. Akiba, "H₂ Absorbing-desorbing characterization of the TiVFe alloy system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 231, no. 1, pp. 513-517, 1995/12/15/ 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01862-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01862-X).

- [44] Y. Wu *et al.*, "Effect of Fe and Al on hydrogen storage properties of 75 V-Ti-Cr alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 887, p. 161181, 2021/12/20/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161181>.
- [45] M. Martin, C. Gommel, C. Borkhart, and E. Fromm, "Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 238, no. 1, pp. 193-201, 1996/05/01/ 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02217-7](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02217-7).
- [46] Q. Li, H. Ghadiani, V. Jalilvand, T. Alam, Z. Farhat, and M. A. Islam, "Hydrogen impact: A review on diffusibility, embrittlement mechanisms, and characterization," *Materials*, vol. 17, no. 4, p. 965, 2024, doi: <https://doi.org/10.3390/ma17040965>.
- [47] J. Huot, L. Cranswick, and I. Swainson, "Use of Neutron Diffraction for Development of Metal Hydrides: Case of BCC Alloys," *LA PHYSIQUE AU CANADA*, vol. 62, no. 5, p. 289, 2006.
- [48] A. Switendick, "Band structure calculations for metal hydrogen systems," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 117, no. 117, pp. 89-112, 1979, doi: <https://doi.org/10.1524/zpch.1979.117.117.089>.
- [49] D. G. Westlake, "Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: Geometric considerations," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 90, no. 2, pp. 251-273, 1983/04/01/ 1983, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90075-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90075-9).
- [50] Y. Fukai, *The metal-hydrogen system: basic bulk properties*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [51] M. Latroche, "Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage☆," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, no. 2, pp. 517-522, 2004/03/01/ 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.08.037>.
- [52] *Metal Hydride Storage Materials*. [Online] Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/metal-hydride-storage-materials>
- [53] T. B. Flanagan and W. A. Oates, "Some thermodynamic aspects of metal hydrogen systems," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 404-406, pp. 16-23, 2005/12/08/ 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.108>.
- [54] S. Qian and D. O. Northwood, "Hysteresis in metal-hydrogen systems: a critical review of the experimental observations and theoretical models," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 13, no. 1, pp. 25-35, 1988/01/01/ 1988, doi: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(88\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(88)90006-7).
- [55] A. J. Maeland, T. R. P. Gibb, Jr., and D. P. Schumacher, "A NOVEL HYDRIDE OF VANADIUM¹," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, no. 17, pp. 3728-3729, 1961/09/01 1961, doi: 10.1021/ja01478a047.
- [56] A. J. Maeland, "Investigation of the Vanadium—Hydrogen System by X-Ray Diffraction Techniques^{1,2}," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 68, no. 8, pp. 2197-2200, 1964/08/01 1964, doi: 10.1021/j100790a028.
- [57] J. J. Reilly and R. H. Wiswall, "Higher hydrides of vanadium and niobium," *Inorganic Chemistry*, vol. 9, no. 7, pp. 1678-1682, 1970/07/01 1970, doi: 10.1021/ic50089a013.
- [58] G. Centi, "Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics," *Applied Catalysis A: General*, vol. 147, no. 2, pp. 267-298, 1996/12/03/ 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00179-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00179-2).
- [59] K. Papathanassopoulos and H. Wenzl, "Pressure-composition isotherms of hydrogen and deuterium in vanadium films measured with a vibrating quartz microbalance," *Journal of*

- Physics F: Metal Physics*, vol. 12, no. 7, p. 1369, 1982/07/01 1982, doi: 10.1088/0305-4608/12/7/009.
- [60] S. Kumar, A. Jain, T. Ichikawa, Y. Kojima, and G. K. Dey, "Development of vanadium based hydrogen storage material: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 72, pp. 791-800, 2017/05/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.063>.
 - [61] S. Kumar, G. P. Tiwari, and N. Krishnamurthy, "Tailoring the hydrogen desorption thermodynamics of V2H by alloying additives," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 645, pp. S252-S256, 2015/10/05/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.246>.
 - [62] E. Akiba and M. Okada, "Metallic hydrides III: body-centered-cubic solid-solution alloys," *MRS bulletin*, vol. 27, no. 9, pp. 699-703, 2002, doi: <https://doi.org/10.1557/mrs2002.225>.
 - [63] H. Yukawa, M. Takagi, A. Teshima, and M. Morinaga, "Alloying effects on the stability of vanadium hydrides," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 330-332, pp. 105-109, 2002/01/17/ 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01526-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01526-2).
 - [64] H. Yukawa, D. Yamashita, S. Ito, M. Morinaga, and S. Yamaguchi, "Compositional dependence of hydriding properties of vanadium alloys at low hydrogen pressures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 356-357, pp. 45-49, 2003/08/11/ 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00099-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00099-9).
 - [65] M. Balcerzak, "Structure and hydrogen storage properties of mechanically alloyed Ti-V alloys," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 37, pp. 23698-23707, 2017/09/14/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.224>.
 - [66] S. Ono, K. Nomura, and Y. Ikeda, "The reaction of hydrogen with alloys of vanadium and titanium," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 72, no. 2, pp. 159-165, 1980/08/01/ 1980, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90135-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90135-6).
 - [67] Q. Feng *et al.*, "Thermodynamic Assessment of Ti-Al-Fe-V Quaternary System Applied to Novel Titanium Alloys Designing," *Metals*, vol. 12, no. 3, p. 444, 2022. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2075-4701/12/3/444>.
 - [68] S. Challet, M. Latroche, and F. Heurtaux, "Hydrogenation properties and crystal structure of the single BCC (Ti_{0.355}V_{0.645})_{100-x}M_x alloys with M=Mn, Fe, Co, Ni (x=7, 14 and 21)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 439, no. 1, pp. 294-301, 2007/07/31/ 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.070>.
 - [69] M. Tsukahara, "Hydrogenation Properties of Vanadium-Based Alloys with Large Hydrogen Storage Capacity," *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 52, no. 1, pp. 68-72, 2011, doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010216>.
 - [70] H. Y. Zhou *et al.*, "Hydrogen storage properties and thermal stability of V₃₅Ti₂₀Cr₄₅ alloy by heat treatment," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 27, pp. 14887-14895, 2014/09/12/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.054>.
 - [71] A. Kamble, P. Sharma, and J. Huot, "Investigation of Crystal Structure, Microstructure, and Hydrogenation Behavior of Heat-Treated Ti₅₂V₁₂Cr₃₆ Alloy," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, no. 1, pp. 794-799, 2020/01/27 2020, doi: 10.1021/acsaem.9b01945.
 - [72] A. J. Maeland, G. G. Libowitz, J. F. Lynch, and G. Rak, "Hydride formation rates of B.C.C. group V metals," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 104, no. 1, pp. 133-139, 1984/12/03/ 1984, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90449-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90449-1).
 - [73] A. Maeland, G. Libowitz, and J. Lynch, "Hydride formation rates of titanium-based BCC solid solution alloys," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 104, no. 2, pp. 361-364, 1984, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90420-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90420-X).

- [74] J. Huot, H. Enoki, and E. Akiba, "Synthesis, phase transformation, and hydrogen storage properties of ball-milled TiV_{0.9}Mn_{1.1}," *Journal of alloys and compounds*, vol. 453, no. 1-2, pp. 203-209, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.193>.
- [75] H. Iba and E. Akiba, "Hydrogen absorption and modulated structure in Ti-V-Mn alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 253–254, p. 21, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03072-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03072-1).
- [76] S. Miraglia, P. de Rango, S. Rivoirard, D. Fruchart, J. Charbonnier, and N. Skryabina, "Hydrogen sorption properties of compounds based on BCC Ti_{1-x}V_{1-y}Cr_{1+x+y} alloys," *Journal of alloys and compounds*, vol. 536, pp. 1-6, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.008>.
- [77] V. Dixit and J. Huot, "Investigation of the microstructure, crystal structure and hydrogenation kinetics of Ti-V-Cr alloy with Zr addition," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 785, pp. 1115-1120, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.292>.
- [78] A. Kamble, P. Sharma, and J. Huot, "Effect of addition of Zr, Ni, and Zr-Ni alloy on the hydrogen absorption of Body Centred Cubic 52Ti-12V-36Cr alloy," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 15, pp. 7424-7429, 2018/04/12/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.106>.
- [79] Y. Tominaga *et al.*, "Protium Absorption-Desorption Properties of Ti–V–Cr Alloys with a BCC Structure," *Materials Transactions, JIM*, vol. 40, no. 9, pp. 871-874, 1999, doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.40.871>.
- [80] T. Mouri and H. Iba, "Hydrogen-absorbing alloys with a large capacity for a new energy carrier," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 329, pp. 346-350, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01597-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01597-0).
- [81] H. M. J. Boots and P. K. De Bokx, "Theory of enthalpy-entropy compensation," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 25, pp. 8240-8243, 1989/12/01 1989, doi: <https://doi.org/10.1021/j100362a018>.
- [82] F. Eder and J. A. Lercher, "Alkane sorption in molecular sieves: The contribution of ordering, intermolecular interactions, and sorption on Brønsted acid sites," *Zeolites*, vol. 18, no. 1, pp. 75-81, 1997/01/01/ 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(96\)00127-3](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(96)00127-3).
- [83] W. S. Tang, J.-N. Chotard, P. Raybaud, and R. Janot, "Enthalpy–Entropy Compensation Effect in Hydrogen Storage Materials: Striking Example of Alkali Silanides MSiH₃ (M = K, Rb, Cs)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 7, pp. 3409-3419, 2014/02/20 2014, doi: <https://doi.org/10.1021/jp411314w>.
- [84] A. T. Fenley, H. S. Muddana, and M. K. Gilson, "Entropy–enthalpy transduction caused by conformational shifts can obscure the forces driving protein–ligand binding," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, no. 49, pp. 20006-20011, 2012, doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.1213180109>.
- [85] P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, and P. A. Borea, "Enthalpy-entropy compensation in drug-receptor binding," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 5, pp. 1515-1518, 1994/02/01 1994, doi: <https://doi.org/10.1021/j100056a024>.
- [86] A. Anastasopol *et al.*, "Reduced Enthalpy of Metal Hydride Formation for Mg–Ti Nanocomposites Produced by Spark Discharge Generation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 21, pp. 7891-7900, 2013/05/29 2013, doi: <https://doi.org/10.1021/ja3123416>.

- [87] R. Griessen, C. Boelsma, H. Schreuders, C. P. Broedersz, R. Gremaud, and B. Dam, "Single Quality Factor for Enthalpy-Entropy Compensation, Isoequilibrium and Isokinetic Relationships," *ChemPhysChem*, vol. 21, no. 15, pp. 1632-1643, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/cphc.202000390>.
- [88] T. Bibienne, J.-L. Bobet, and J. Huot, "Crystal structure and hydrogen storage properties of body centered cubic 52Ti–12V–36Cr alloy doped with Zr7Ni10," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 607, pp. 251-257, 2014/09/15/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.062>.
- [89] T. Bibienne, V. Razafindramanana, J.-L. Bobet, and J. Huot, "Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr7Ni10," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 620, pp. 101-108, 2015/01/25/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.156>.
- [90] Y. Lubianiker and I. Balberg, "Two Meyer-Neldel rules in porous silicon," *Physical review letters*, vol. 78, no. 12, pp. 2433-2436, 1997, doi: DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.2433.
- [91] M. Ullah, T. B. Singh, H. Sitter, and N. Sariciftci, "Meyer–Neldel rule in fullerene field-effect transistors," *Applied Physics A*, vol. 97, pp. 521-526, 2009.
- [92] R. Widenhorn, L. Mündermann, A. Rest, and E. Bodegom, "Meyer–Neldel rule for dark current in charge-coupled devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 12, pp. 8179-8182, 2001, doi: DOI: 10.1063/1.1372365.
- [93] R. Griessen and B. Dam, "Simple Accurate Verification of Enthalpy-Entropy Compensation and Isoequilibrium Relationship," *ChemPhysChem*, vol. 22, no. 17, pp. 1774-1784, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/cphc.202100431>.
- [94] J. S. Evans, "Advanced input files & parametric quantitative analysis using topas," in *Materials Science Forum*, 2010, vol. 651: Trans Tech Publ, pp. 1-9, doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.651.1>.
- [95] H. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65-71, 1969, doi: doi:10.1107/S0021889869006558.
- [96] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65-71, 1969, doi: <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [97] T. F. Scientific, "Principles of Scanning Electron Microscopy." [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/ca/en/home/materials-science/learning-center/applications/scanning-electron-microscope-sem-electron-column.html>.
- [98] J.-W. Yeh, "Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys," *Jom*, vol. 65, pp. 1759-1771, 2013.
- [99] J. Montero *et al.*, "Hydrogen storage properties of the refractory Ti–V–Zr–Nb–Ta multi-principal element alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 835, p. 155376, 2020/09/15/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155376>.
- [100] Y. Shi, B. Yang, and P. K. Liaw, "Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review," *Metals*, vol. 7, no. 2, p. 43, 2017. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2075-4701/7/2/43>.