

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**ÉTUDE DE L'EFFET DE L'AJOUT DE Zr ET Zr_3Fe SUR LE
COMPORTEMENT DE STOCKAGE D'HYDROGÈNE DES ALLIAGES Ti_2CrV**

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

**PAR
DANIELA BELLON MONSALVE**

MAI 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.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES
DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX (PH. D.)

Direction de recherche :

Jacques Huot	Directeur de recherche
--------------	------------------------

Alejandro David Martínez Amariz	Co-directeur de recherche
---------------------------------	---------------------------

Jury d'évaluation de la thèse :

Jacques Huot	Directeur de recherche
--------------	------------------------

Alejandro David Martínez Amariz	Co-directeur de recherche
---------------------------------	---------------------------

Maxime Charlebois	Président de jury
-------------------	-------------------

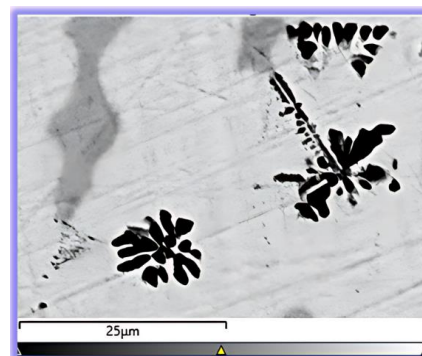
Michel Trudeau	Évaluateur externe
----------------	--------------------

Julien Lang	Évaluateur externe
-------------	--------------------

*« I am among those who think that science has great beauty.
A scientist in his laboratory is not only a technician: he is also a child
placed before natural phenomena which impress him like a fairy tale.
We should not allow it to be believed that all scientific progress can
be reduced to mechanisms, machines, gearings; even though such
machinery has its own beauty. Neither do I believe that the spirit of
adventure runs any risk of disappearing in our world.
If I see anything vital around me, it is precisely that
spirit of adventure, which seems indestructible
and is akin to curiosity »
Marie Curie - 1933*

REMERCIEMENTS

Une phase intense est sur le point de se terminer, du moins pour l'instant. Je ne suis pas sûre d'être devenue scientifique, mais ce qui est certain, c'est que ce voyage a ramené mon enfant intérieur. Elle s'est émerveillée devant les résultats de chaque test, a cherché dans chaque SEM une nouvelle figure qui avait du sens, et a vu des libellules et des fleurs, et a été émerveillée par l'histoire que je lui racontais au fur et à mesure que je comprenais ce qui se passait autour de moi. Comme un souvenir de ce voyage, je vous laisse une petite image pour votre interprétation. Puissiez-vous y trouver, comme moi, un monde de merveilles cachées dans la profondeur de ce qui semble petit et quotidien, de ce que nous ignorons souvent.



Je tiens d'abord à exprimer ma gratitude envers le professeur Jacques Huot, qui m'a découverte en Colombie et m'a non seulement offerte une opportunité unique dans la vie, mais m'a également guidée dans la compréhension de mon travail, en m'aidant à saisir le quoi, le comment, le pourquoi et le pour qui je le faisais. Son enseignement, selon lequel nous devons « *douter de tout, même de nous-mêmes, et ne croire que ce que la nature tente de nous révéler* » a profondément marqué mon parcours scientifique, un voyage aussi beau que complexe.

Mes remerciements les plus sincères vont à Jossie Esteban Garzon Baquero, à qui j'adresse ma profonde gratitude, ainsi que tout mon respect et mon admiration. Dans ma tentative de devenir scientifique, tu es celui qui n'a jamais lâché ma main, m'aidant à voir l'importance de chaque réussite dans mon travail. Tu étais toujours là pour entendre mes cris d'excitation et de merveille à chaque nouvelle découverte et compréhension, mais aussi pour me consoler avec une étreinte face à chaque défi et chaque larme de frustration. Même avec tous les outils, dispositifs et équipements que je connais, je ne peux mesurer ni quantifier l'importance que tu as dans ce voyage. Je ne t'attendais pas ; je ne t'ai pas demandé, mais tu ne sais pas combien je te remercie et je t'aime.

Merci également à Ele Ulate-Kolitsky, qui, plus qu'une collègue, est devenue une grande amie. J'apprécie ta compagnie et ton soutien au début de la pandémie, en espérant que nous n'abandonnerons jamais les soirées de pizza et de vin. Je remercie également le professeur Alejandro Martinez qui m'a soutenue et initiée à la recherche scientifique ainsi que le Dr. Ahmed Hourri qui m'a offerte l'opportunité d'explorer d'autres domaines académiques enrichissants, contribuant ainsi à mon parcours et à mon cheminement scientifique. Ma gratitude s'étend à mes collègues et amis du laboratoire : Priyanka, Francia, Nacho, Faranak, Chourouk, Ravi... et à tous ceux qui ont fait partie de cette aventure.

Je dois également mentionner ma famille, qui dans les moments difficiles a pris soin de la personne la plus importante de ma vie, ma fille Samara. Et à Valeria "la pollo", merci pour les heures de conversation qui ont enrichi ma compréhension scientifique.

Enfin, à ma chère Samarita, l'amour de ma vie, bien que tu ne comprennes peut-être pas tout aujourd'hui, tout ce que je fais, je le fais en pensant à toi. Je t'encourage à poursuivre tes rêves avec amour et dévouement, car je serai toujours à tes côtés pour te soutenir à chaque étape. Je t'aime de tout mon cœur.

RÉSUMÉ

Les variations de la stœchiométrie des alliages influencent directement l'arrangement et le lien entre les atomes au sein du réseau cristallin. La distribution précise des éléments détermine la formation de différentes phases, structures cristallines et joints de grains. Ces variations structurelles impactent profondément les propriétés d'hydrogénation de l'alliage, telles que la cinétique, les processus d'activation et les capacités d'absorption. De même, l'ajout d'éléments et la substitution partielle jouent un rôle crucial pour atteindre les propriétés désirées sur le terrain. Comprendre l'effet sur la structure cristalline, la microstructure et les propriétés d'hydrogénation aide lors de la conception des alliages pour la recherche actuelle et future.

Considérant que dans la série d'alliages TiCrV, l'alliage Ti₂CrV montre la plus grande capacité d'absorption d'hydrogène, cette recherche le prend comme base pour évaluer le comportement de l'hydrogénation. L'objectif principal de cette recherche est d'investiguer l'effet de l'ajout du Zr₃Fe à l'alliage Ti₂CrV primaire dans la composition Ti₂CrV + X% Zr₃Fe (X = 0, 2, 4, 6, 8 et 10). Le remplacement partiel du Ti par le Zr dans le rapport stœchiométrique Ti_{2-x}Zr_xCrV (X = 0.5, 1.0, 1.5 et 2.0) a également été étudié comme un deuxième système. Enfin, un troisième système a été sélectionné pour étudier les phases présentes dans l'alliage TiFe + 12 % en poids (ZrV₂). Cela implique l'analyse de la microstructure, de la structure cristalline et des propriétés d'hydrogénation (absorption, désorption et cinétique) de chacun.

Dans le premier système, le comportement de stockage d'hydrogène de Ti₂CrV + X % en poids Zr₃Fe, où X = 2, 4, 6, 8 et 10 a été étudié. La synthèse de tous les échantillons a été réalisée par fusion à l'arc, suivie d'une caractérisation utilisant la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie à dispersion d'énergie. L'échantillon de Ti₂CrV pur tel que synthétisé présentait une microstructure monophasée. Cependant, l'ajout de Zr₃Fe a conduit à une transformation remarquable, résultant en l'apparition d'une phase secondaire riche en Zr. Il a été constaté que la première hydrogénation est améliorée avec l'ajout d'au moins 6 % en poids de Zr₃Fe, évitant tout préchauffage de l'échantillon. Ces échantillons ont atteint leur capacité maximale en environ 10 minutes à température ambiante. La capacité maximale enregistrée était de 4,2 % en poids H pour l'échantillon avec X = 6 % en poids Zr₃Fe, tandis que pour X = 8 et 10 % en poids Zr₃Fe, la capacité enregistrée était de 4,1 % et 4,0 % en poids, respectivement.

Dans la deuxième approche, l'effet de la substitution du Ti par le Zr sur la structure cristalline, la microstructure et le comportement de la première hydrogénation de Ti_{2-x}Zr_xCrV où X = 0.5, 1.0, 1.5 et 2.0 a été étudié. Les échantillons ont été synthétisés par fusion à l'arc et caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie. La capacité d'hydrogénation a été mesurée à l'aide d'un

appareil Sieverts fait maison. Le Ti_2CrV pur cristallise dans une structure cubique centrée (CC). La substitution du Ti par le Zr conduit à l'apparition de phases secondaires, notamment une phase Laves C15 pour les échantillons contenant du Ti, et une phase Laves C15 plus une phase riche en Zr pour l'échantillon $X = 2.0$. La substitution du Ti par le Zr a augmenté les paramètres de la grille dans les deux phases pour tous les échantillons. L'augmentation du contenu en Zr a rendu la première hydrogénation plus rapide, mais a réduit la capacité d'hydrogène.

Enfin, le troisième système explore la microstructure, le comportement d'hydrogénation et les transformations de phase des phases primaires et secondaires au sein d'un alliage $\text{TiFe} + 12\%$ en poids ZrV_2 , en analysant deux compositions distinctes précédemment rapportées : $\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$ et $\text{Fe}_{37}\text{Ti}_{44}\text{Zr}_9\text{V}_{10}$. Les échantillons ont été synthétisés par fusion à l'arc et caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie. La capacité d'hydrogénation a été mesurée à l'aide d'un appareil Sieverts fait maison. Il a été démontré que les deux échantillons présentent d'excellentes cinétiques, avec une capacité d'absorption de 0,9 % en poids pour l'alliage $\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$, et de 2,3 % en poids pour l'alliage $\text{Fe}_{37}\text{Ti}_{44}\text{Zr}_9\text{V}_{10}$. Les résultats ont montré que, lorsqu'ils sont fondus séparément, ces alliages ne présentent pas la même composition de phase que dans l'alliage parent. Cela signifie que, dans nos conditions de synthèse, les alliages sont dans un état métastable. Ces observations soulignent que, pour les alliages multiéléments, la structure cristalline finale d'une composition donnée dépend fortement de la méthode de synthèse.

La thèse est divisée en six chapitres, chacun abordant des aspects spécifiques du stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques, avec un accent sur les alliages TiCrV . Le chapitre I est une introduction, fournissant un aperçu du stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques, en soulignant l'importance des alliages du système TiCrV . Le chapitre II plonge dans les détails expérimentaux, donnant les techniques employées et offrant une explication concise de la théorie sous-jacente à chaque méthode. Les chapitres III, IV et V correspondent à l'étude et aux résultats des premiers, deuxièmes et troisièmes systèmes, respectivement. Enfin, le chapitre VI offre une conclusion générale basée sur les résultats de la thèse et propose des orientations pour la recherche et le développement futurs dans ce domaine.

ABSTRACT

Variations in alloy stoichiometry directly influence the arrangement and bonding between atoms within the crystal lattice. The precise distribution of elements determines the formation of different phases, crystal structures, and grain boundaries. These structural variations profoundly impact the alloy's hydrogenation properties, such as kinetics, activation processes, and absorption capacities. Similarly, the addition of elements and partial substitution plays a crucial role in achieving desired properties in the field. Understanding the effect on the crystal structure, microstructure, and hydrogenation properties helps during alloy design for both the present and future research.

Considering that within the TiCrV alloy series, the Ti_2CrV alloy exhibits the highest hydrogen absorption capacity, this research takes it as a basis to evaluate the behavior of hydrogenation. The main goal of this research is to investigate the effect on the crystal structure, microstructure, and first hydrogenation properties of adding Zr_3Fe into the primary Ti_2CrV alloy in the composition $\text{Ti}_2\text{CrV} + X\% \text{Zr}_3\text{Fe}$ ($X=0, 2, 4, 6, 8$, and 10). The partial replacement of Ti with Zr, within the stoichiometric ratio $\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{CrV}$ ($X=0.5, 1.0, 1.5$, and 2.0) was also studied as a second system. Finally, a third system was selected to study the phases present in the $\text{TiFe} + 12 \text{ wt.}\% (\text{ZrV}_2)$ alloy. This involves the analysis of the microstructure, crystal structure, and hydrogen properties (absorption, desorption, and kinetics) of each one.

In the first system, the hydrogen storage behavior of $\text{Ti}_2\text{CrV} + X \text{ wt.}\% \text{Zr}_3\text{Fe}$, where $X = 2, 4, 6, 8$, and 10 was investigated. The synthesis of all samples was carried out through arc-melting, followed by characterization using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy. The pure- Ti_2CrV as-cast sample presented a single-phase microstructure. However, the addition of the Zr_3Fe led to a remarkable transformation, resulting in the appearance of a Zr-rich secondary phase. It was found that the first hydrogenation is improved with the addition of at least $6 \text{ wt.}\%$ of Zr_3Fe , avoiding any preheating of the sample. These samples achieved their maximum capacity in approximately 10 minutes at room temperature. The maximum capacity recorded was $4.2 \text{ wt.}\% \text{H}$ for the sample with $X=6 \text{ wt.}\% \text{Zr}_3\text{Fe}$, while for $X=8$ and $10 \text{ wt.}\% \text{Zr}_3\text{Fe}$, the capacity recorded was $4.1 \text{ wt.}\%$ and $4.0 \text{ wt.}\%$, respectively.

In the second approach, the effect of the substitution of Ti by Zr on the crystal structure, microstructure, and first hydrogenation behavior of $\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{CrV}$ where $X=0.5, 1.0, 1.5$, and 2.0 have been investigated. The samples were synthesized by arc-melting and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy. The hydrogenation capacity was measured using a home-made Sieverts apparatus. Pure- Ti_2CrV crystallizes in a body-centered cubic structure (BCC). Substitution of Ti by Zr leads to the appearance of secondary phases, namely a C15 Laves phase for the Ti-containing samples,

and a C15 Laves phase plus a Zr-rich phase for the X= 2.0 sample. The substitution of Ti by Zr increased the lattice parameters in both phases for all samples. Increasing Zr content made the first hydrogenation faster but reduced the hydrogen capacity.

Finally, the third system delves into the microstructure, hydrogenation behavior, and phase transformations of primary and secondary phases within a TiFe + 12 wt.% ZrV₂ alloy, analyzing two distinct compositions previously reported: Fe₅₂Ti₄₀Zr₃V₅ and Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀. The samples were synthesized by arc melting, and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy. The hydrogenation capacity was measured using a home-made Sieverts apparatus. It was shown that both samples present excellent kinetics, with an absorption capacity of 0.9 wt.% for the Fe₅₂Ti₄₀Zr₃V₅ alloy, and 2.3 wt.% for Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀ alloy. The results showed that, when melted separately, these alloys did not show the same phase composition as in the parent alloy. This means that, under our synthesis conditions, the alloys are in a metastable state. The main finding is that, for multi-element alloys, the final crystal structure of a given composition is strongly dependent on the synthesis method.

The thesis is divided into six chapters, each addressing specific aspects of hydrogen storage in metal hydrides, with a focus on TiCrV alloys. Chapter I is an introduction, providing an overview of hydrogen storage in metal hydrides, emphasizing the significance of TiCrV-system alloys. Chapter II delves into the experimental details, giving the techniques employed and offering a concise explanation of the underlying theory behind each method. Chapters III, IV, and V correspond to the study and results of the first, second and third systems, respectively. Lastly, Chapter VI offers a general conclusion based on the thesis findings and proposes directions for future research and development in this field.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES FIGURES.....	xi
LISTE DES TABLEAUX	xii
1. CHAPITRE I. ÉCONOMIE DE L'HYDROGÈNE.....	13
1.1. Contexte de l'Hydrogène.....	13
1.2. Production d'hydrogène.	15
1.3. Stockage de l'hydrogène.	17
1.3.1. Stockage physique.....	18
1.3.2. Physisorption et Chimisorption.	21
1.4. Hydrures métalliques.....	22
1.4.1. Thermodynamique des hydrures métalliques.....	23
1.4.2. Types d'hydrures métalliques.....	25
1.4.3. Le système Ti-Cr-V et l'alliage Ti ₂ CrV.	27
1.5. Objectif et structure de la thèse.	29
2. CHAPITRE II. MATÉRIAUX ET MÉTHODES.....	31
2.1. Stoechiométrie des alliages.	31
2.1.1. Système 1 : Ti ₂ CrV + X% Zr ₃ Fe (X= 0, 2, 4, 6, 8, et 10).	31
2.1.2. Système 2 : Ti _{2-x} Zr _x CrV (X= 0.5, 1.0, 1.5, et 2.0)	32
2.1.3. Système 3 : Phases primaires et secondaires de TiFe + 12 % en poids (ZrV ₂).....	32
2.2. Éléments et Synthèse - La Fusion par Arc.	33
2.3. Caractérisation des matériaux.....	33
2.3.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie Dispersive en Rayons X (EDX).....	34
2.3.2. Diffraction des Rayons X (XRD).....	37

2.3.3. Appareil de type Sieverts.	38
3. CHAPITRE 3. SYSTÈME 1 : EFFET DE L'AJOUT DE Zr_3Fe SUR LE COMPORTEMENT DE STOCKAGE D'HYDROGÈNE DES ALLIAGES Ti_2CrV.	41
3.1. Contenu de l'article 1.....	41
4. CHAPITRE 4. SYSTÈME 2 : EFFETS DE LA SUBSTITUTION DU Ti PAR Zr SUR LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS DE STOCKAGE D'HYDROGÈNE DE L'ALLIAGE Ti_2CrV	55
4.1. Contenu de l'article 2.	55
5. CHAPITRE V. SYSTÈME 3 : MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE PREMIÈRE HYDROGÉNATION DES COMPOSITIONS DES PHASES PRIMAIRES ET SECONDAIRES DANS L'ALLIAGE $TiFe + 12\% (ZrV_2)$	71
5.1. Contenu de l'article 3.	71
6. CHAPITRE VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	86
RÉFÉRENCES	88

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Production mondiale d'hydrogène en 2020 et 2021. Source : [13].	16
Figure 1.2. Méthodes de stockage de l'hydrogène. Source : Adapté [17].	18
Figure 1.3. Schéma des réservoirs de Type I, Type II, Type III et Type IV. Source : [19]	19
Figure 1.4. Représentation schématique de la physisorption -adsorption (a) et de la chimisorption - absorption (b–d) de l'hydrogène. Dans la physisorption (a), les molécules d'hydrogène s'accumulent à la surface d'un matériau poreux sans réagir chimiquement avec lui. Dans la chimisorption, les molécules d'hydrogène réagissent avec la surface du matériau, se dissocient en atomes (b), se positionnent aléatoirement dans le matériau hôte (c), et forment finalement des liaisons avec les atomes métalliques pour créer un composé d'hydruure (d), où les atomes d'hydrogène adoptent une disposition régulière. Source : [34].	22
Figure 1.5. Isotherme pression-composition (les valeurs sont pour LaNi_5) et une courbe de Van't Hoff (logarithme de la pression d'équilibre ou pression de plateau contre l'inverse de la température). Les axes verticaux indiquent la pression d'hydrogène correspondante ou le potentiel électrochimique équivalent, et les horizontaux correspondent à la concentration d'hydrogène. Source : [7].	23
Figure 1.6. L'hydrogène occupe des sites octaédriques ou tétraédriques dans les hydrures interstitiels. Les sites interstitiels sont marqués par des points bruns. Source : [43].	26
Figure 2.1. Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage (MEB) [16].	34
Figure 2.2. Représentation schématique de trois types de filaments [84].	35
Figure 2.3. Représentation schématique des interactions qui se produisent en raison du faisceau d'électrons incident avec la surface [16].	36
Figure 2.4. Représentation schématique de l'Équation de Bragg [88].	38
Figure 2.5. Représentation schématique de l'interface du logiciel Labview.	39

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Propriétés physiques et chimiques de l'hydrogène, du méthane et de l'essence. Adapté [7].	14
Tableau 1.2. Méthodes de stockage physique de l'hydrogène [19].	19
Tableau 1.3. Composés intermétalliques et leurs propriétés de stockage de l'hydrogène [43].	26
Tableau 1.4. Capacités d'absorption d'hydrogène et structures cristallines de différents alliages de base TiCrV.	29
Tableau 2.1. Description de la matière première.....	33

1. CHAPITRE I. ÉCONOMIE DE L'HYDROGÈNE

1.1. Contexte de l'Hydrogène.

L'hydrogène suscite un intérêt depuis de nombreuses années, remontant à l'époque où Jules Verne écrivait dans son livre *L'Île mystérieuse* : « Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour utilisée comme carburant, que l'hydrogène et l'oxygène qui la constituent, utilisés seuls ou ensemble, fourniront une source inépuisable de chaleur et de lumière, d'une intensité que le charbon ne peut atteindre ». Depuis lors, des chercheurs et des économistes du monde entier étudient le potentiel d'une économie de l'hydrogène comme solution aux problèmes liés à l'utilisation des énergies fossiles. Leur étude repose sur quatre prémisses clés : l'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers ; il a été prouvé qu'il peut alimenter des moteurs à combustion interne ainsi que des piles à combustible ; la combustion moléculaire de l'hydrogène avec l'oxygène produit de la chaleur, et leur combinaison dans une pile à combustible génère à la fois la chaleur et l'électricité ; enfin, la vapeur d'eau est le seul sous-produit du processus, ce qui favorise la réduction des émissions polluantes associées à la combustion des énergies fossiles [1], [2].

L'hydrogène, en tant que vecteur énergétique, possède le potentiel de jouer un rôle crucial dans la transition vers des systèmes énergétiques plus durables. Il sert de vecteur énergétique intermédiaire, facilitant le transport et le stockage de l'énergie, tandis que le pétrole, le bois et le gaz naturel sont des sources d'énergie primaires, fournissant directement l'énergie. Cette distinction est essentielle lorsqu'on exprime le rôle de l'hydrogène dans le contexte énergétique global. Avec une valeur calorifique entre 120 MJ/kg (valeur calorifique inférieure - PCI) et 142 MJ/kg (valeur calorifique supérieure - PCS), l'hydrogène a une valeur calorifique d'environ trois fois supérieure à celle de l'essence et du méthane [3], ce qui en fait le combustible chimique avec la plus haute valeur calorifique par masse [4]. Le Tableau 1.1 fournit une comparaison des propriétés physiques et chimiques de l'hydrogène, du méthane et de l'essence. Contrairement aux combustibles fossiles, l'hydrogène est une source d'énergie écologique et non polluante. De plus, ses propriétés physiques et chimiques uniques en font un choix idéal pour la synthèse et le traitement de matériaux tant à l'échelle de laboratoire qu'industrielle. Récemment, l'hydrogène a également émergé comme une solution prometteuse pour la production d'énergie et le secteur des transports. [5], [6].

Tableau 1.1. Propriétés physiques et chimiques de l'hydrogène, du méthane et de l'essence. Adapté [7].

Propriétés	Hydrogène	Méthane	Essence
Formule chimique	H ₂	CH ₄	- CH ₂ -
PCI (MJ/kg)	120	50.04	44.64
Émissions (kg CO ₂ / kg de combustible)	0.0	2.75	3.1
Température d'auto-inflammation (°C)	585	540	228-501
Température de flamme (°C)	2045	1875	2200
Limites d'inflammabilité dans l'air (Vol%)	4-75	5.3-15	1.0-7.6
Énergie minimale d'inflammation (mW s)	0.02	0.29	0.24
Propagation de la flamme dans l'air (m/s)	2.65	0.4	0.4
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	0.61	0.16	0.05

Ces prémisses conduisent à la déduction que l'établissement d'un système basé sur l'hydrogène en remplacement des combustibles fossiles pourrait fournir une solution significative aux problèmes environnementaux, notamment dans l'industrie, le transport et les systèmes de chauffage, qui contribuent à environ 73.2 % des émissions mondiales de gaz à effet de serre [8]. Cependant, en tant que vecteur énergétique, l'hydrogène présente des défis spécifiques liés à sa production, son stockage et sa distribution.

Comparativement à l'essence, qui nécessite également des étapes complexes comme l'extraction, le transport et le raffinage du pétrole brut, le coût de l'hydrogène est sensiblement plus élevé. Par exemple, en Californie, où les prix de l'essence étaient en moyenne de 4.44 USD par gallon en novembre 2024, une voiture à essence avec une efficacité moyenne de 48 km par gallon peut atteindre une autonomie de 450 à 650 km avec un plein, pour un coût moyen d'environ 0.09 USD par km [9], [10]. En revanche, le prix du kilogramme d'hydrogène dans cette même région est de 32.94 USD, et un véhicule à hydrogène avec une efficacité moyenne de 96 km par kilogramme peut parcourir environ 580 km avec un réservoir plein (6 kg), ce qui porte le coût moyen à 0.34 USD par km [11]. Cela signifie qu'en termes de coût par km, l'hydrogène est actuellement près de quatre fois plus cher que l'essence, malgré une efficacité énergétique supérieure. Le coût de l'hydrogène vert dépend de facteurs comme le prix des électrolyseurs, de l'électricité et des conditions locales, et pour être compétitif, il devra diminuer à des niveaux compris entre 4.5 et 6.5 USD/kg [12].

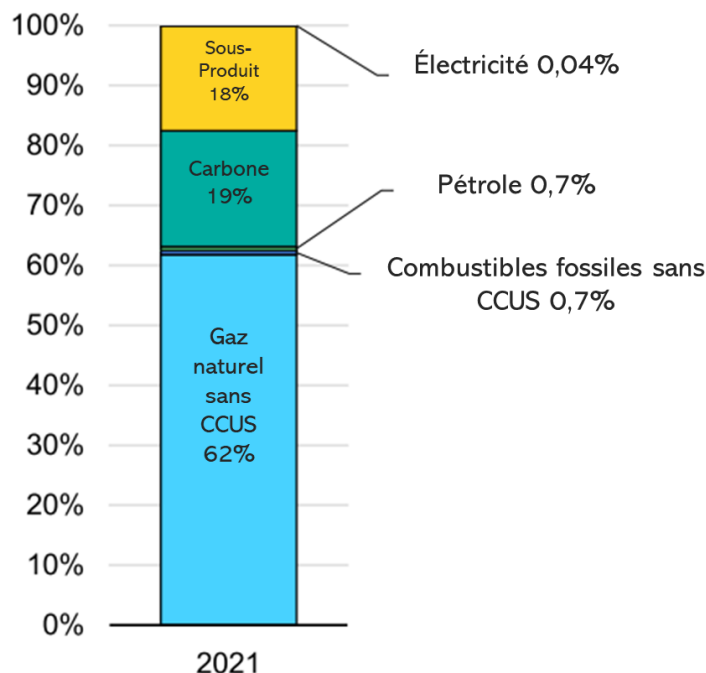
En termes de stockage et de transport, l'essence bénéficie d'une infrastructure bien établie, ce qui facilite son utilisation à grande échelle. En revanche, l'hydrogène nécessite des investissements importants pour développer des infrastructures spécialisées, comme des réservoirs haute pression, des systèmes cryogéniques et des pipelines adaptés, afin de garantir sa sécurité et son efficacité. De plus, l'économie de l'hydrogène repose souvent sur un support de stockage avant son utilisation finale, sauf dans certains processus industriels spécifiques où il est consommé directement après sa production.

Ainsi, bien que l'hydrogène présente des avantages significatifs en termes de réduction des émissions de gaz à effet de serre et de densité énergétique, il reste actuellement moins compétitif que l'essence sur le plan économique, sauf lorsqu'il est soutenu par des subventions ou des incitations fiscales. Passer d'une économie basée sur les combustibles fossiles à une économie basée sur l'hydrogène implique de surmonter des défis économiques et logistiques majeurs, mais ouvre également la voie à une transition énergétique durable [6].

Par conséquent, dans le contexte de l'économie de l'hydrogène, la production, le stockage, et le transport restent des éléments cruciaux. Au cours des dernières décennies, diverses méthodes ont été étudiées pour développer des systèmes sûrs, fiables et économiques. Dans la prochaine section, les technologies de production et de stockage seront explorées, en mettant en lumière les progrès réalisés pour concrétiser l'économie de l'hydrogène.

1.2. Production d'hydrogène.

Bien qu'il soit l'élément le plus abondant dans l'univers, l'hydrogène moléculaire gazeux représente moins de 1 % de sa composition, la majorité étant liée chimiquement à d'autres éléments dans divers composés tels que l'eau [7]. Par conséquent, l'hydrogène doit être produit. Bien qu'il existe différentes méthodes de production d'hydrogène, le gaz naturel demeure la principale source, comme le montre la Figure 1.1. Cependant, il est important de noter qu'en 2021, la production mondiale totale d'hydrogène s'est élevée à 94 millions de tonnes (Mt) et a entraîné plus de 900 Mt d'émissions de CO₂ [13].



Note: CCUS= Captage, Utilisation et Stockage du Carbone.
IEA. Tous droits réservés

Figure 1.1. Production mondiale d'hydrogène en 2020 et 2021. Source : [13].

L'hydrogène peut être produit par divers procédés, impliquant différentes sources d'énergie primaires et divers composés contenant de l'hydrogène. Bien que l'efficacité et les émissions de dioxyde de carbone soient des critères importants lors de la sélection du processus de production, le coût demeure le principal facteur pour les entreprises de production d'hydrogène. La méthode la plus couramment utilisée est le reformage à la vapeur d'hydrocarbures fossiles. La source d'hydrocarbures la plus économique est, en l'occurrence, les hydrocarbures à chaîne courte, principalement le méthane, avec des rendements pouvant atteindre 80% [14]. Cependant, ce processus nécessite une purification approfondie du gaz produit et émet du dioxyde de carbone [15].

Un autre processus thermochimique est la gazéification des hydrocarbures, en particulier du charbon, mais il émet une quantité significative de CO₂ et nécessite une purification complexe. Les chercheurs se concentrent désormais sur la gazéification de la biomasse, du bois et des déchets organiques, qui peut atteindre des rendements allant jusqu'à 55% [15]. Des processus biologiques et photochimiques sont également à l'étude, notamment la bio-photosynthèse de micro-organismes tels que les algues vertes ou les cyanobactéries.

L'une des méthodes prometteuses pour la production d'hydrogène est l'électrolyse, qui consiste à utiliser un électrolyseur pour diviser l'eau en ses éléments constitutifs à l'aide d'un potentiel électrique. Ce processus permet d'obtenir une pureté élevée du produit et peut

atteindre des rendements allant jusqu'à 85% (sur la base du pouvoir calorifique élevé) avec certaines versions d'AEL (électrolyseur alcalin) et HTEL (électrolyse haute température) [15]. L'électrolyse à membrane échangeuse de protons (PEM) peut produire entre 0.5 et 10 Nm³ d'hydrogène par heure, avec des rendements variant de 50 à 80% en fonction de la taille de l'installation [15]. Ce processus ne produit aucune émission si l'électricité utilisée provient de sources renouvelables telles que l'énergie éolienne ou solaire [14].

Chaque méthode de production de l'hydrogène est associée à une « couleur » spécifique, permettant de distinguer les différentes techniques selon le procédé utilisé. Par exemple, l'hydrogène brun est produit à partir du charbon par gazéification. L'hydrogène gris, qui représente les trois quarts de la production mondiale d'hydrogène, est produit à partir du gaz naturel par reformage à la vapeur. Cependant, la gazéification et le reformage à la vapeur de méthane entraînent tous deux des émissions importantes de CO₂. L'hydrogène bleu, également produit à partir de combustibles fossiles, utilise la technologie de capture et de stockage du carbone (CSC) pour réduire les émissions. Enfin, lorsque le processus est l'électrolyse et est alimenté par des sources d'énergies renouvelables telles que l'énergie solaire ou éolienne, l'hydrogène produit est appelé « hydrogène vert ». Cette méthode est la plus respectueuse de l'environnement, car elle ne génère aucune émission directe de CO₂ lors de la production.

1.3. Stockage de l'hydrogène.

Pour déployer l'économie de l'hydrogène, il est nécessaire de disposer d'une méthode sûre et efficace pour stocker l'hydrogène, tant dans des applications mobiles que stationnaires. Cependant, le stockage de l'hydrogène représente l'un des plus grands défis en raison de sa faible densité volumétrique à la température et pression ambiantes, ce qui complique son stockage à haute densité énergétique par unité de volume [16]. En conséquence, différentes méthodes ont émergé en tant que solutions pour le stockage de l'hydrogène, pouvant être largement classifiées en deux catégories : stockage physique et stockage chimique, comme illustré dans la Figure 1.2.

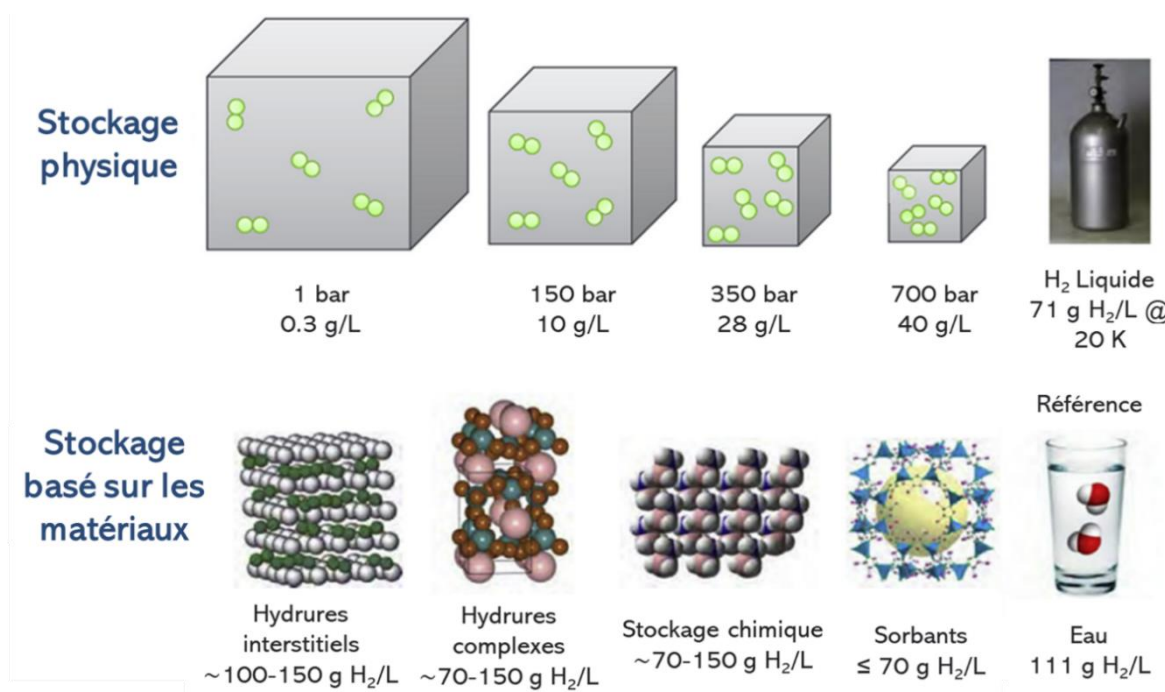


Figure 1.2. Méthodes de stockage de l'hydrogène. Source : Adapté [17].

L'hydrogène peut être stocké physiquement sous forme comprimée ou liquide, lesquels ont été largement utilisés et ont atteint un niveau de développement étendu et consolidé dans l'industrie de l'hydrogène. Cependant, pour faire progresser davantage l'économie de l'hydrogène, des méthodes de stockage novatrices basées sur des matériaux sont en cours d'investigation. Ces méthodes comprennent, entre autres, les hydrures métalliques, les hydrures complexes, les matériaux microporeux et nanostructurés [18]. Cependant, chaque méthode de stockage a ses propres avantages et inconvénients, qui dépendent de son application spécifique et des conditions de fonctionnement. Ces facteurs sont discutés plus en détail ci-dessous.

1.3.1. Stockage physique.

Le stockage physique de l'hydrogène peut être réalisé sous forme gazeuse à l'aide de systèmes haute pression (35-70 MPa) et/ou sous forme liquide à l'aide de températures cryogéniques inférieures au point d'ébullition de l'hydrogène à la pression atmosphérique (-252.8 °C) [16]. Selon la pression et la température de stockage, un système de stockage peut être classé davantage comme liquide, cryo-comprimé ou comprimé [19]. Le Tableau 1.2 montre la densité de stockage de l'hydrogène pour chacune de ces méthodes, ainsi que la pression et la température de fonctionnement.

Tableau 1.2. Méthodes de stockage physique de l'hydrogène [19].

Méthode	Densité de stockage (g/L)	Pression d'opération et Température
Comprimé	40	70 MPa, 15 °C
Liquide	71	0.1 MPa, -253 °C
Cryo-comprimé	90	35 MPa, -233 °C

Le stockage d'hydrogène comprimé est largement utilisé dans le secteur du transport, notamment pour les véhicules à pile à combustible [20]. Les réservoirs de stockage de gaz à haute pression sont généralement fabriqués à partir de matériaux composites, associant un revêtement (généralement en aluminium, en acier ou en polymère) avec des fibres de carbone enroulées autour et scellées avec une résine polymère [21]. Selon sa conception et sa composition structurelle, ces réservoirs sont catégorisés par l'American Society of Mechanical Engineers (ASME) et l'Organisation internationale de normalisation (ISO) en quatre types, comme le montre la Figure 1.3. Les réservoirs de type I sont des cylindres métalliques avec une pression de fonctionnement limitée à 20 MPa, principalement adaptés aux applications stationnaires ; les réservoirs de type II sont des cylindres métalliques à paroi épaisse enveloppés de composites en résine de fibre, également adaptés aux applications stationnaires, avec une plage de pression de fonctionnement similaire à celle du type I ; les réservoirs de type III présentent un revêtement métallique et un enroulement de composite en résine de fibre ; et les réservoirs de type IV sont doublés de polymère et enveloppés de composites en résine de fibre, offrant une solution à haute résistance [19]. Actuellement, bien que les réservoirs de type III et de type IV, caractérisés par un revêtement interne et un composite de fibre de carbone externe, soient utilisés dans certaines applications portables où leur légèreté est essentielle [22], les industries utilisent en pratique principalement les réservoirs de type I en raison de leur coût plus faible [23].

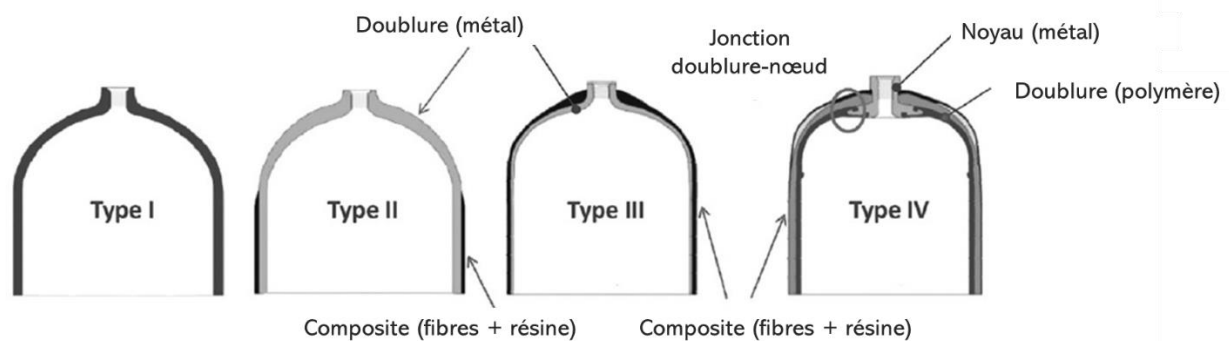


Figure 1.3. Schéma des réservoirs de Type I, Type II, Type III et Type IV. Source : [19]

Pour atteindre une autonomie moyenne de 482 km, comparable à celle d'un véhicule à essence équipé d'un réservoir de 50 litres, un véhicule électrique à pile à combustible (FCEV) nécessite environ 5 kg d'hydrogène [24]. À une pression de 70 MPa, cela correspond à un système de stockage d'hydrogène occupant environ 200 litres d'espace, soit 3 à 4 fois le

volume des réservoirs d'essence généralement trouvés dans les voitures actuelles [25]. Ces réservoirs peuvent fonctionner à des pressions de travail nominales de 35 et 70 MPa [19]. Dans le cas de systèmes à réservoir unique, les capacités gravimétriques et volumétriques sont de 3.9 % en poids et de 23.8 g-hydrogène/L pour un réservoir conventionnel enroulé avec des matériaux T700/époxy. Ces capacités s'améliorent à 4.2 % en poids et 24.4 g-hydrogène/L lors de l'utilisation d'un réservoir enroulé avec de la résine T700/lc et une dimension modifiée. De plus, la capacité gravimétrique augmente à 4.3 % en poids et 24.6 g-hydrogène/L avec une conception de réservoir alternative [26].

Comme on peut l'observer, l'hydrogène comprimé à une pression standard de 70 MPa a une capacité volumétrique relativement faible. Passer à des pressions encore plus élevées pourrait améliorer la capacité volumétrique, mais comprimer l'hydrogène à 70 MPa nécessite une quantité significative d'énergie et soulève des préoccupations pratiques et de sécurité [21]. De plus, la forme du récipient sous pression n'est pas la plus efficace en termes d'espace pour les véhicules. Des formes alternatives sont explorées, mais elles sont plus complexes à fabriquer et entraînent une capacité gravimétrique inférieure pour l'hydrogène.

D'autre part, l'hydrogène liquide est une méthode de stockage attrayante pour de grandes quantités d'hydrogène, surtout en raison de sa densité élevée qui facilite le transport par camion-citerne, train ou navire. L'utilisation du stockage d'hydrogène liquide offre une solution aux limitations de poids et de taille des systèmes de stockage comprimés. Cependant, il nécessite de l'énergie pour atteindre la basse température de fonctionnement du processus de liquéfaction, consommant entre 11.9 et 15 kWh par kg d'hydrogène, et contribue significativement au coût de liquéfaction de 2.5 à 3.0 USD par kg d'hydrogène [27]. Comme le montrent certaines études, les coûts spécifiques de liquéfaction diminuent généralement avec l'augmentation de la capacité de l'usine de liquéfaction; cependant, cela dépend en grande partie du coût de l'électricité, qui peut varier entre 40 et 120 USD par MWh selon la localisation géographique et les infrastructures disponibles [27]–[31]. Même si les réservoirs de stockage d'hydrogène liquide nécessitent moins d'espace que l'hydrogène comprimé, la température de fonctionnement exige une isolation thermique coûteuse pour limiter les pertes dues au phénomène d'évaporation.

Pour répondre aux défis du stockage d'hydrogène liquide, le stockage d'hydrogène cryo-comprimé est actuellement en développement en tant que méthode hybride combinant l'hydrogène comprimé et liquide. Cela implique la compression d'hydrogène à 30 MPa et son stockage entre -150 °C et -240 °C. Cette technologie offre les avantages d'une densité plus élevée, d'un coût réduit, d'un poids moindre et d'une sécurité accrue par rapport aux autres méthodes de stockage. Bien que la technologie des systèmes de ravitaillement en hydrogène comprimé à 35 MPa est mature avec une mise en œuvre mondiale, les systèmes de ravitaillement pour l'hydrogène liquide et cryo-comprimé restent en développement et nécessitent encore des essais approfondis. Cela représente un défi supplémentaire pour

l'intégration généralisée de ces méthodes de stockage, mais leur potentiel pour améliorer l'efficacité et réduire les coûts à long terme les rend particulièrement prometteurs dans les applications futures [32].

1.3.2. Physisorption et Chimisorption.

Il existe deux approches distinctes pour parvenir au stockage de l'hydrogène par des moyens basés sur les matériaux ou à l'état solide. La première implique la physisorption, où l'hydrogène moléculaire est absorbé à la surface du matériau par des interactions faibles de Van der Waals. La seconde est la chimisorption, où la molécule d'hydrogène est dissociée en atomes d'hydrogène, qui forment ensuite une liaison chimique avec l'atome métallique [19].

L'adsorption de l'hydrogène, ou physisorption, a été largement étudiée pour divers matériaux carbonés (tels que les fibres et les nanotubes), les polymères poreux, les zéolithes, les MOFs (Metal Organic Frameworks) - qui sont constitués d'un ligand organique et d'un métal-, et les COFs (Covalent Organic Frameworks). Cependant, comme les molécules de gaz d'hydrogène sont faiblement attachées à la surface de l'adsorbant en raison des forces de Van der Waals sans former de liaisons chimiques, l'atteinte de densités de stockage d'hydrogène significatives nécessite des basses températures (-196 °C) et des pressions élevées (1-10 MPa) [33]. De plus, l'enthalpie d'adsorption faible (1-10 kJ/mol) et la taille de l'hydrogène moléculaire limitent la densité volumétrique pouvant être atteinte, en particulier lors de l'utilisation de matériaux avec une grande surface spécifique. Par conséquent, cette technique fait face à plusieurs défis.

La Figure 1.4 illustre une représentation schématique des processus de physisorption (Figure 1.4a) et de chimisorption (Figure 1.4b-d) de l'hydrogène. La séquence d'images de 1.4b à 1.4d dépeint les étapes du processus de chimisorption, où la molécule d'hydrogène subit une dissociation lors de l'interaction avec la surface du solide. Les atomes d'hydrogène résultants sont ensuite absorbés à des emplacements aléatoires à l'intérieur du matériau, formant finalement des liaisons métalliques, covalentes ou ioniques avec les atomes métalliques, conduisant à la formation d'un composé d'hydrure où les atomes d'hydrogène sont positionnés à un emplacement spécifique dans la structure.

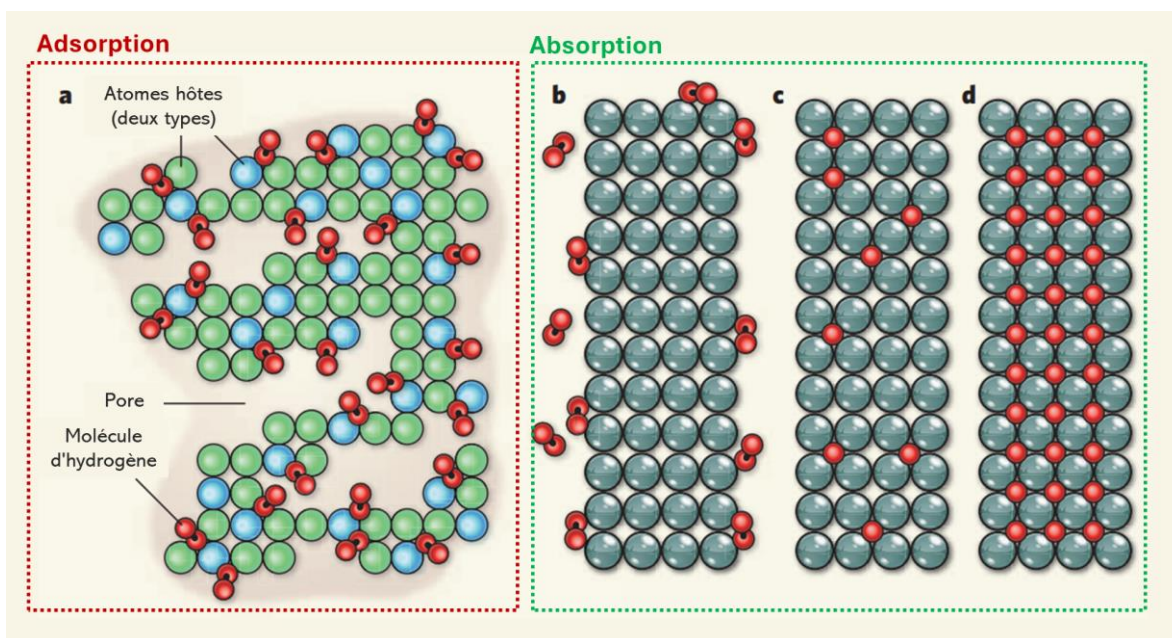


Figure 1.4. Représentation schématique de la physisorption -adsorption (a) et de la chimisorption -absorption (b–d) de l'hydrogène. Dans la physisorption (a), les molécules d'hydrogène s'accumulent à la surface d'un matériau poreux sans réagir chimiquement avec lui. Dans la chimisorption, les molécules d'hydrogène réagissent avec la surface du matériau, se dissocient en atomes (b), se positionnent aléatoirement dans le matériau hôte (c), et forment finalement des liaisons avec les atomes métalliques pour créer un composé d'hydruure (d), où les atomes d'hydrogène adoptent une disposition régulière. Source : [34].

1.4. Hydrures métalliques.

Les hydrures métalliques sont des matériaux attractifs pour le stockage de l'hydrogène, en raison de leurs avantages tels que des densités volumétriques plus élevées que les formes liquides et gazeuses, la sécurité, le faible coût, l'absence d'émissions toxiques, de bonnes capacités d'absorption et de désorption [6], [35], [36]. Cependant, leur applicabilité est limitée en raison de leur faible densité gravimétrique d'hydrogène, de la cinétique d'absorption, de la durée de vie des cycles, de la non-réversibilité et des procédures d'activation. Il est important de mentionner que les applications des hydrures métalliques ne se limitent pas seulement au stockage de l'hydrogène ; leur utilisation s'étend également au stockage de chaleur, à la génération d'hydrogène, ou en tant qu'électrode négative dans les batteries Ni-MH [37].

Selon la nature de la liaison métal-hydrogène, les hydrures métalliques peuvent être classés en trois types de base : ionique, covalent et métallique. Dans le premier cas, l'hydrogène réagit avec les métaux alcalins et alcalino-terreux, acceptant un électron du métal hôte pour former un ion chargé négativement (H^-) [38]. Les hydrures métalliques covalents sont des composés formés entre l'hydrogène et les non-métaux, où les atomes avec des électronégativités similaires partagent des paires d'électrons [39]. Enfin, les hydrures métalliques sont formés par des métaux de transition, y compris les séries des terres rares et

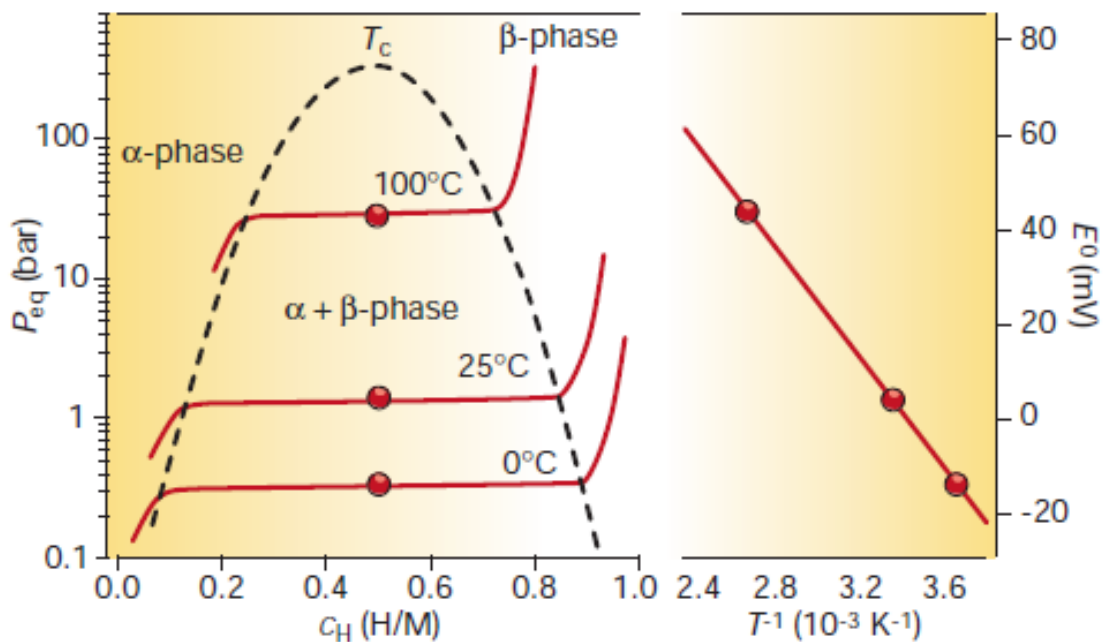
actinides. Dans ce cas, l'hydrogène agit comme un métal pour former des liaisons métalliques, résultant en des conductivités thermiques et électriques élevées. Ces matériaux peuvent être des composés stœchiométriques et non stœchiométriques et peuvent être formés soit par réaction directe hydrogène-métal, soit par réaction électrochimique [39].

1.4.1. Thermodynamique des hydrures métalliques.

Lorsqu'il est exposé à l'hydrogène, un métal formant des hydrures (M) subit une réaction exothermique conduisant à la formation d'un hydrure métallique. Cette réaction peut être décrite comme suit :



Où M correspond au métal formant l'hydrure, et Q est la chaleur de réaction de la formation de l'hydrure. Il s'agit d'une réaction réversible sous une pression et une température spécifique, dépendant de la nature de l'alliage. La réaction de formation de l'hydrure est exothermique, malgré la grande quantité d'énergie requise pour son activation, tandis que sa réaction de décomposition est endothermique. La thermodynamique de la formation d'hydrure métallique peut être étudiée par des mesures isothermes de la pression de l'hydrogène en fonction de la concentration d'hydrogène (Isothermes Pression-Composition -PCI), et le résultat du tracé de Van't Hoff. La Figure 1.5 illustre un schéma de PCI (à gauche) et de tracé de Van't Hoff (à droite).



Les axes verticaux indiquent la pression d'hydrogène correspondante ou le potentiel électrochimique équivalent, et les horizontaux correspondent à la concentration d'hydrogène. Source : [7].

Les courbes PCI ont trois régions distinctes : phase α , phase $\alpha + \beta$, et phase β . La phase α est représentée par une faible concentration d'hydrogène, qui augmente progressivement à mesure que la pression d'hydrogène monte jusqu'à atteindre une pression de plateau. Comme la concentration d'hydrogène dans cette région est relativement faible ($H/M < 0.1$, où H et M sont, respectivement, le nombre d'atomes d'hydrogène et de métaux dans la cellule unitaire), les atomes d'hydrogène se dissolvent dans le sous-réseau du métal/alliage, formant la solution solide de phase α [40]. Deux phases sont présentes dans cette région : la phase métallique α et le gaz hydrogène.

Dans la région II, la concentration d'hydrogène continue d'augmenter à une pression constante (région de plateau), conduisant à la transformation de la phase α saturée en phase β (phase d'hydrure) avec un accroissement progressif de la concentration. Pendant l'équilibre des phases α et β , les isothermes présentent un plateau plat, dont la longueur détermine la quantité de stockage d'hydrogène réversible réalisable avec de faibles variations de pression ou de température. Dans certains cas, une pression d'hydrogène plus élevée peut entraîner l'apparition de plateaux supplémentaires dans les isothermes, liés à la formation progressive de nouvelles phases d'hydrure [16]. Cela dépend de la structure cristalline du matériau et des conditions expérimentales. Cependant, dans la Figure 1.5, un seul plateau est montré, reflétant la transition principale entre la phase α et la phase β . À ce stade, le système a maintenant trois phases distinctes (la phase α existante, la phase β nouvellement formée, et le gaz hydrogène), et deux composants (le métal et l'hydrogène). Le comportement du plateau peut être compris en considérant le degré de liberté du système tel que décrit par la règle de phase de Gibbs, comme suit :

$$P + f = C + 2 \quad \text{Équation 1.2}$$

Où P et C sont, respectivement, le nombre de phases et de composants dans un alliage en conditions d'équilibre à pression constante. Le paramètre f représente le nombre de degrés de liberté thermodynamiques dans le système, c'est-à-dire, le nombre de propriétés intensives indépendantes requises pour définir l'état du système pour chaque phase. Ainsi, selon la règle de phase de Gibbs, dans cette région II (région de plateau), où coexistent les phases α et β , $f=1$. Par conséquent, dans la région à deux phases, la concentration augmente tandis que la pression d'hydrogène reste constante. Une fois la phase β pure atteinte, indiquée par la disparition complète de la phase α , le système possède deux degrés de liberté [41]. Ceci marque le début de la région III, où l'hydrogène est incorporé dans la solution solide au sein de la phase β , entraînant une hausse de la pression d'hydrogène avec une augmentation de la concentration [7].

La pression d'équilibre est soumise à la température et est associée aux changements d'enthalpie (H) et d'entropie (S), le premier caractérise la stabilité de la liaison métal-hydrogène et représente la quantité de chaleur absorbée ou libérée pendant l'hydrogénation; tandis que le second terme correspond principalement au changement du gaz hydrogène moléculaire en hydrogène dissous, donc cela peut être considéré comme une constante [7]. La pression de plateau en fonction de la température peut être tracée par la loi de Van't Hoff comme le montre la Figure 1.5 (à droite), et suit l'équation :

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Équation 1.3}$$

Où P_{eq} est la pression d'hydrogène d'équilibre, P_0 est la pression de référence, habituellement la pression atmosphérique, T est la température et R est la constante des gaz (8.314 J/K mol). ΔS et ΔH sont, respectivement, l'entropie et l'enthalpie de la transition $\alpha \rightarrow \beta$. À partir de la pente d'un tracé de $\ln(P_{eq}/P_0)$ versus $1/T$ il est possible de dériver la valeur de ΔH , et à partir de l'interception avec l'axe vertical, la valeur correspondante de ΔS [40]. Les tracés de Van't Hoff sont une indication de la stabilité thermique de l'hydruure [42]. La stabilité thermodynamique peut être réduite en augmentant la pression de plateau à une température donnée [16].

1.4.2. Types d'hydrures métalliques.

Les hydrures métalliques sont des hydrures interstitiels dans lesquels les atomes d'hydrogène occupent des sites spécifiques au sein du réseau cristallin métallique. Ces sites peuvent prendre la forme d'un tétraèdre ou d'un octaèdre, comme illustré à la Figure 1.6, composés respectivement de quatre ou six atomes de métal hôte. La formation des hydrures métalliques entraîne une expansion du réseau métallique, résultant généralement en une augmentation de volume au niveau cristallin d'environ 20-30% [43]. La plupart des éléments ont la capacité de former des hydrures, mais leurs pressions et températures de dissociation sont souvent inadaptées pour des applications portables, comme les systèmes de stockage dans des véhicules hybrides ou les piles à combustible, qui devraient typiquement se situer entre 0 et 100 °C et des pressions d'hydrogène de 0.1 à 1 MPa [39]. En revanche, d'autres applications, comme le stockage thermique dans des systèmes de concentrateurs solaires à haute température, exigent des hydrures capables d'absorber et de désorber à des températures bien plus élevées, souvent au-delà de 300 °C [44]. Par conséquent, le développement d'alliages devient nécessaire pour répondre aux exigences spécifiques de chaque type d'application. Cependant, le système alliage-hydrogène est plus complexe par rapport au système métal-hydrogène en raison de la présence de différentes configurations chimiques et géométriques des sites interstitiels [39]. De ce fait, des recherches approfondies ont été menées sur les hydrures intermétalliques.

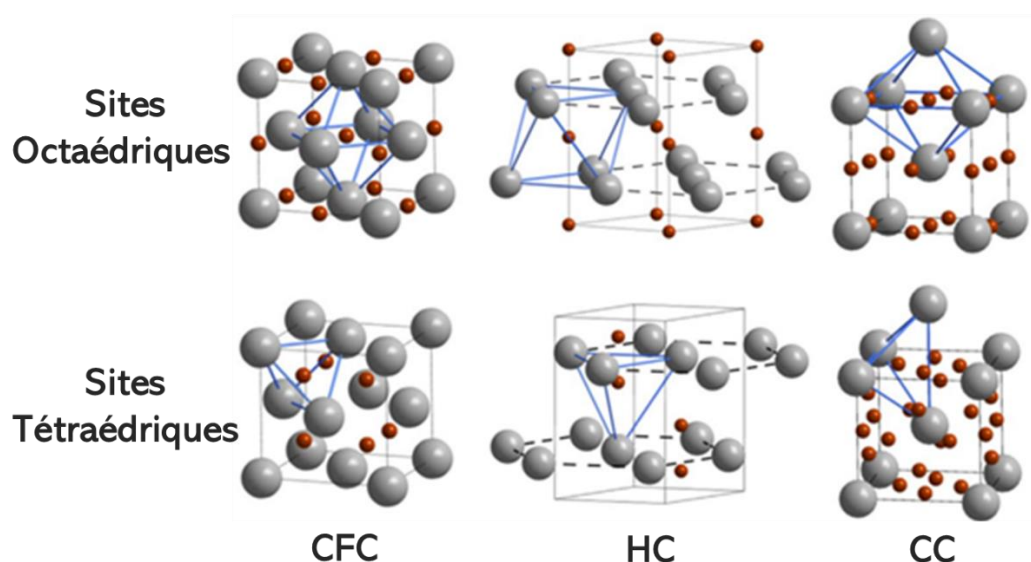


Figure 1.6. L'hydrogène occupe des sites octaédriques ou tétraédriques dans les hydrures interstitiels. Les sites interstitiels sont marqués par des points bruns. Source : [43].

Tableau 1.3 montre plusieurs types d'hydrures intermétalliques. Dans la plupart des cas, les composés intermétalliques, notés A_xB_y , se composent typiquement d'un métal (A) qui forme facilement des hydrures stables et d'un autre élément (B) qui ne forme pas d'hydrures stables. Ces intermétalliques peuvent être catégorisés en fonction de leur stœchiométrie, tels que : AB_5 (par exemple, $LaNi_5$, $CaNi_5$), AB_2 (par exemple, $ZrMn_2$, ZrV_2), AB (par exemple, $TiFe$), et A_2B (par exemple, Mg_2Ni) [39]. Les métaux et alliages avec une structure cristalline cubique centrée (CC) ont des arrangements moins serrés par rapport aux structures cubiques à faces centrées (CFC) et hexagonales compactes (HC). Parmi les hydrures métalliques, les alliages CC démontrent la plus haute capacité réversible de stockage d'hydrogène, atteignant environ 3 % en poids à la température ambiante [43].

Tableau 1.3. Composés intermétalliques et leurs propriétés de stockage de l'hydrogène [43].

Type d'hydrure	Métal/ Alliage	Hydrure	Structure	% en poids d'hydrogène	T °C (0.1 MPa)
Élémentaire	Pd	$PdH_{0.6}$	$Fm3m$	0.57	-
AB_5	$LaNi_5$	$LaNi_5H_6$	$P6/mm$	1.40	12
AB_2	$TiMn_{1.5}$	$TiMn_{1.5}H_{2.5}$	$P6/mm$	1.90	-21
A_2B	Mg_2Ni	Mg_2NiH_4	$P6mm$	3.62	255
AB	$FeTi$	$FeTiH_2$	$Pm3m$	1.90	-8
CC	TiV_2	TiV_2H_4	CC	2.6	-

1.4.3. Le système Ti-Cr-V et l'alliage Ti₂CrV.

Le système à base de Ti-V forme des alliages de solutions solides cubiques centrées très prometteurs pour les applications pratiques de stockage d'hydrogène en raison de leur plus grande capacité de stockage d'hydrogène [45], ainsi que d'une réactivité remarquablement rapide avec l'hydrogène. Le titane peut atteindre une teneur maximale en hydrogène de 3.78 % en poids, tandis que le vanadium peut absorber jusqu'à 5.94 % en poids d'hydrogène. Il est largement reconnu que Ti et V peuvent former des solutions solides à divers ratios, et ces solutions solides montrent un comportement réactif à l'hydrogène sans subir de décomposition [46]. Cependant, ces alliages ont été associés à certaines limitations notables, y compris une très faible capacité de désorption et un processus d'activation complexe. Afin d'améliorer la performance globale de ces alliages, les chercheurs ont étudié l'impact de l'incorporation d'un autre élément tels que Cr, Mn et Fe [47]. Dans ce contexte, les composés Ti-V forment la base d'alliages tels que Ti-V-Fe, Ti-V-Mn et Ti-V-Cr, qui ont une structure cubique centrée (CC) et présentent généralement une haute capacité de stockage d'hydrogène gravimétrique (3.8 % en poids¹) [48].

Les alliages Ti-V-Cr sont un sous-ensemble spécifique du système Ti-V-X, où le chrome est le troisième élément d'alliage. Le système à base de TiVCr a été largement étudié [49]–[52], et est considéré comme très prometteur pour le stockage d'hydrogène, en raison de sa structure cubique centrée, qui permet sa diffusion dans des conditions de température et de pression modérées [53]. De même, il présente une capacité de stockage supérieure par rapport aux systèmes traditionnels comme AB_x (X=1, 2, 5) [54]. Cependant, le système d'alliage Ti–Cr–V est généralement difficile à activer, montre un long temps d'incubation pendant la première hydrogénation, et sa capacité réversible est relativement pauvre à température ambiante en raison de la faible pression de désorption de la phase monohydrure [55].

Kabutomori *et collab.*, ont trouvé que la capacité d'absorption-désorption d'hydrogène de l'alliage CC TiCrV (Ti₃₃Cr₃₃V₃₃) diminue d'environ 70% après 1000 cycles par rapport à sa capacité initiale. Cette diminution est principalement attribuée au désordre résultant du cyclage. De plus, cet alliage (Ti₃₃Cr₃₃V₃₃) présente une excellente résistance à la pulvérisation par rapport à d'autres composés intermétalliques [56]. Cho *et collab.*, ont étudié différentes compositions du système Ti-Cr-V, identifiant que les capacités de stockage d'hydrogène des alliages dépendent fortement du rapport de composition Ti/Cr, avec les valeurs maximales observées à un rapport Ti/Cr d'environ 0.75. Ils ont également trouvé que les paramètres de maille augmentaient linéairement avec l'augmentation du rapport Ti/Cr [57].

¹ Cette capacité maximale de 3.8 % en poids est une référence générale obtenue pour certaines compositions spécifiques et dans des conditions optimales. Tous les alliages à structure cubique centrée (CC) ne permettent pas systématiquement d'atteindre cette valeur, car elle dépend de la composition de l'alliage, des conditions expérimentales et des méthodes d'activation employées.

De même, le système TiCrV a été étudié dans d'autres ratios stœchiométriques tels que $Ti_{(0.22+X)}Cr_{(0.28+1.5X)}V_{(0.5-2.5X)}$ où $0 \leq X \leq 0.12$ [58]. Les résultats ont indiqué qu'en contrôlant les paramètres de maille dans une certaine plage (3.02 - 3.04 Å), les capacités de stockage d'hydrogène des alliages dépassaient 3% en masse, et les capacités de stockage d'hydrogène réversibles étaient également relativement élevées. L'alliage $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ a montré un taux d'absorption d'hydrogène notablement rapide, avec plus de 95% de l'hydrogène absorbé dans les 10 premières minutes [58].

Des recherches ultérieures ont été menées sur l'effet de la substitution partielle de certains des éléments principaux par des métaux tels que Zr, Fe, Ni ou Nb. L'étude de Basak *et collab.* a démontré que la substitution du Cr par le Fe facilite le processus d'activation. Ils ont trouvé que la composition $Ti_{0.8}V_{0.4}Fe_{0.2}Cr_{0.6}$ peut absorber l'hydrogène sans aucune action préalable ou traitement thermique. Cependant, la substitution du Cr réduit la capacité d'absorption d'hydrogène [59]. Dixit et Huot ont démontré que Zr_7Ni_{10} est un meilleur additif comparé au Zr, pour les alliages $Ti_XV_{70-X}Cr_{30}$ ($X=10$ à 50) [60], [61]. Cet additif permet une activation à température ambiante, présentant une cinétique améliorée par rapport aux alliages avec des additifs de Zr. De plus, les auteurs soulignent une capacité d'absorption d'hydrogène accrue pour les compositions avec une teneur plus élevée en Ti [60]. De même, les investigations se concentrant sur les alliages à base de Ti-Cr-V ont montré que l'ajout ou la substitution partielle d'éléments tels que Zr peut considérablement améliorer les processus d'activation. Cela pourrait être attribué à la coexistence d'une phase secondaire avec la matrice CC, qui facilite la dissociation de l'hydrogène, améliorant la cinétique de la réaction [62]–[64].

Parmi la série d'alliages Ti-Cr-V, Ti_2CrV présente la plus haute capacité d'absorption d'hydrogène à température ambiante, récemment rapportée à 4.37 % en poids par Kumar *et collab.* [52], et 4.1 % en poids par Hu *et collab.* [65]. Cependant, la capacité de stockage réversible de cette composition est limitée, et son processus d'activation nécessite des températures aussi élevées que 400 °C. Pour améliorer les propriétés de stockage d'hydrogène de l'alliage, il est important d'explorer l'ajout ou la substitution partielle avec des éléments tels que Zr, Fe, ou des intermétalliques comme Zr_3Fe afin d'améliorer sa performance. Dans le présent travail, la sélection des éléments de substitution et des ajouts dans le système Ti_2CrV a été guidée par des propriétés spécifiques identifiées dans la littérature scientifique. Par exemple, l'utilisation du zirconium (Zr) se justifie par sa capacité à stabiliser les phases secondaires et à élargir les paramètres de maille, ce qui facilite la dissociation de l'hydrogène et améliore la cinétique d'activation [66]. De même, le composé intermétallique Zr_3Fe , capable d'absorber jusqu'à 2 % en poids d'hydrogène sous basse pression à température ambiante, présente un intérêt particulier [67]. L'étude de l'effet de l'ajout de petites quantités de Zr_3Fe dans l'alliage Ti_2CrV permet d'évaluer son influence sur la première hydrogénation, tout en maintenant les performances globales du système principal. Le Tableau 1.4 présente un aperçu des différents alliages à base de TiCrV, et de leurs capacités de stockage d'hydrogène et structures cristallines.

Tableau 1.4. Capacités d'absorption d'hydrogène et structures cristallines de différents alliages de base TiCrV.

Alliage	Structure cristalline	Capacité d'absorption de H (% en poids de H)	Température (K)	Référence
Ti ₁₆ Cr ₃₄ V ₅₀	CC	2.24*	293	[68]
Ti ₂₅ Cr ₅₀ V ₂₅	-	3.35	273	[68]
Ti _{0.8} V _{0.05} Cr _{0.15}	CC	3.7	-	[69]
Ti _{0.8} V _{0.1} Cr _{0.1}	CC	3.79	-	[69]
Ti _{0.8} V _{0.13} Cr _{0.07}	CC	3.6	-	[69]
	α-HC			
Ti _{0.7} V _{0.1} Cr _{0.2}	CC	3.51	-	[69]
	C15- TiCr ₂			
Ti _{0.7} V _{0.15} Cr _{0.15}	CC	3.81	-	[69]
Ti _{0.7} V _{0.2} Cr _{0.1}	CC	3.5	-	[69]
Ti ₁₀ V ₆₀ Cr ₃₀ + 4% Zr ₇ Ni ₁₀	CC TC	1.0	TA	[61]
Ti ₂₀ V ₅₀ Cr ₃₀ + 4% Zr ₇ Ni ₁₀	CFC TC	3.0	TA	[61]
Ti ₃₀ V ₄₀ Cr ₃₀ + 4% Zr ₇ Ni ₁₀	CFC TC	3.2	TA	[61]
Ti ₄₀ V ₃₀ Cr ₃₀ + 4% Zr ₇ Ni ₁₀	CFC TC	3.4	TA	[61]
Ti ₅₀ V ₂₀ Cr ₃₀ + 4% Zr ₇ Ni ₁₀	CFC	3.6	TA	[61]
Ti ₅₀ V ₂₀ Cr ₃₀ + 4% Zr	CFC	3.7	TA	[70]
	TC			
Ti _{0.16} Zr _{0.05} Cr _{0.22} V _{0.57}	CC	3.55 / 2.14*	303	[57]
	Cr ₂ Zr			
Ti ₁₆ Cr ₃₄ V ₄₉ Fe	CC	1.91*	293	[68]
Ti ₁₆ Cr ₃₀ V ₅₀ Nb ₄	CC	2.21*	303	[68]
Ti ₂ CrV	CC	4.37	TA	[52]
		4.1		[65]
*Capacité réversible d'hydrogène (en % en poids H).				

1.5. Objectif et structure de la thèse.

L'objectif principal de cette recherche est d'étudier l'effet sur la structure cristalline, la microstructure et les propriétés de première hydrogénation de l'ajout du composé intermétallique Zr₃Fe dans l'alliage primaire Ti₂CrV dans la composition Ti₂CrV+ X% Zr₃Fe (X=0, 2, 4, 6, 8, and 10). Le remplacement partiel du Ti par le Zr dans le rapport stœchiométrique Ti_{2-x}Zr_xCrV (X=0.5, 1.0, 1.5, and 2.0) a également été étudié.

La thèse est divisée en six chapitres, chacun abordant des aspects spécifiques du stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques, avec un accent sur les alliages TiCrV. Le chapitre I est une introduction, fournissant un aperçu du stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques, en soulignant l'importance des alliages du système TiCrV. Le chapitre II plonge dans les détails expérimentaux, donnant les techniques employées et offrant une explication concise de la théorie sous-jacente à chaque méthode. Le chapitre III correspond à l'article intitulé « Effet de l'ajout de Zr_3Fe sur le comportement de stockage d'hydrogène des alliages Ti_2CrV » qui a été publié dans le Journal « Heliyon ». Le chapitre IV est l'article « Effets de la substitution de Ti par Zr, sur la microstructure et les propriétés de stockage d'hydrogène de l'alliage Ti_2CrV » publié dans « Heliyon ». Le chapitre V correspond à l'article « Microstructure et propriétés de première hydrogénation des compositions de phases primaires et secondaires dans l'alliage $TiFe + 12\%$ en poids (ZrV_2) » qui a été publié dans « ChemEngineering ». Enfin, le chapitre VI offre une conclusion générale basée sur les résultats de la thèse et propose des directions pour la recherche future et le développement dans ce domaine.

2. CHAPITRE II. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

2.1. Stœchiométrie des alliages.

Les variations de la stœchiométrie des alliages influencent directement l'arrangement atomique dans le réseau cristallin. La distribution précise des éléments détermine la formation de différentes phases, structures cristallines, et joints de grains. Ces variations structurelles ont un impact profond sur les propriétés d'hydrogénation de l'alliage, telles que la cinétique, les processus d'activation et les capacités d'absorption. De même, l'ajout d'éléments et la substitution partielle jouent un rôle crucial dans l'obtention des propriétés optimisées, telles qu'une plus haute capacité d'absorption, une cinétique plus rapide et une stabilité sous conditions de cyclage, nécessaires pour des applications pratiques. Comprendre l'effet sur la structure cristalline, la microstructure et les propriétés d'hydrogénation aide à faire des choix éclairés lors de la conception d'alliages pour les recherches présentes et futures.

Considérant que, dans la série d'alliages TiCrV, l'alliage Ti₂CrV montre la plus haute capacité d'absorption d'hydrogène, cette recherche le prend comme base pour évaluer le comportement de l'hydrogénation. À cet égard, la présente investigation englobe trois systèmes, décrits ci-dessous :

2.1.1. Système 1 : Ti₂CrV + X% Zr₃Fe (X= 0, 2, 4, 6, 8, et 10).

L'objectif principal de la première investigation était d'étudier l'influence de l'ajout intermétallique de Zr₃Fe sur la première hydrogénation du Ti₂CrV pur, dans la composition Ti₂CrV + X% Zr₃Fe (X= 0, 2, 4, 6, 8, et 10). Pour cela, l'alliage Ti₂CrV pur a été initialement hydrogéné pour établir un point de référence. Ensuite, nous avons introduit des pourcentages variables de l'intermétallique Zr₃Fe et étudié leur effet sur la structure cristalline, la microstructure et le comportement à l'hydrogénation.

L'ajout de composés intermétalliques Zr-Fe à l'alliage principal est envisagé comme une stratégie prometteuse pour améliorer les propriétés de stockage d'hydrogène, particulièrement en termes de cinétique et de capacité de stockage d'hydrogène [53]. En conséquence, ce système particulier a attiré une attention considérable et fait actuellement l'objet de recherches approfondies [67], [71]–[74]. Spécifiquement, le Zr₃Fe, avec sa capacité d'absorption de 2 % en poids à température ambiante sous basse pression, émerge comme un candidat prometteur pour les applications d'hydrogène stationnaires [67]. De plus, le Zr₃Fe devrait offrir une phase complémentaire à la matrice CC de Ti₂CrV. La coexistence de cette phase secondaire avec la matrice faciliterait le processus de dissociation de l'hydrogène, conduisant à l'amélioration de la première hydrogénation, également appelée activation.

2.1.2. Système 2 : $\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{CrV}$ ($X= 0.5, 1.0, 1.5, \text{ et } 2.0$)

Le deuxième système a été sélectionné pour comprendre l'effet de la substitution du Ti par le Zr sur la structure cristalline, la microstructure et la première hydrogénation dans les alliages de composition $\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{CrV}$ ($X= 0.5, 1.0, 1.5, \text{ and } 2.0$).

La substitution partielle du Ti par le Zr dans les alliages Ti_2CrV est un choix stratégique pour améliorer les propriétés d'hydrogénation sur la base de plusieurs considérations. En général, lorsqu'un élément est substitué par un autre, les propriétés de stockage d'hydrogène de l'alliage peuvent subir des variations. Cela pourrait être dû à la formation de phases secondaires qui coexistent aux côtés de la phase principale [64], [75]. De plus, comme le Zr est dans le même groupe que le Ti, mais possède un rayon atomique plus grand, la substitution partielle du Ti par le Zr entraîne souvent une expansion des paramètres du réseau [76].

Des études précédentes ont rapporté que la substitution du Ti par des éléments comme le Fe, Co, Ni [54], et Mo [65], peut améliorer la cinétique et la thermodynamique du processus de désorption. Cependant, ces substitutions conduisent généralement à une diminution progressive de la capacité de stockage d'hydrogène. Notamment, l'impact de la substitution du Ti par le Zr dans l'alliage Ti_2CrV n'a pas été documenté dans la littérature existante. Dans l'ensemble, la substitution du Ti par le Zr dans les alliages Ti_2CrV est un choix délibéré pour capitaliser sur les propriétés favorables du Zr en matière de stockage d'hydrogène et sa capacité à influencer la structure cristalline et la cinétique de l'alliage.

2.1.3. Système 3 : Phases primaires et secondaires de $\text{TiFe} + 12 \text{ \% en poids } (\text{ZrV}_2)$.

Le troisième système a été sélectionné pour étudier les phases présentes dans l'alliage $\text{TiFe} + 12 \text{ \% en poids } (\text{ZrV}_2)$. Cela implique l'analyse de la microstructure, de la structure cristalline et des propriétés d'hydrogène (absorption, désorption et cinétique) de chacune.

Récemment, Peng *et collab.* ont découvert que l'ajout de $X \text{ \% en poids de } \text{ZrV}_2$ ($X= 2, 4, 8, \text{ and } 12$) améliore la première hydrogénation de l'alliage TiFe , avec une capacité de stockage d'hydrogène maximale d'environ $1.6 \text{ \% en poids}$ pour $X= 12$ [77]. L'alliage a été identifié comme un système multiphase avec une phase principale de structure TiFe et une phase secondaire de structure Fe_2Ti (phase de Laves C14), qui augmente linéairement avec la quantité d'additif. Par conséquent, il est envisageable que l'amélioration de la cinétique de la première hydrogénation soit associée à la présence d'une phase secondaire qui agit comme une voie d'accès pour l'hydrogène [77]–[81]. Cependant, une diminution significative de la réversibilité de l'alliage avec l'augmentation de la phase secondaire a également été identifiée. Ainsi, la relation entre les structures de phase devrait être étudiée plus avant, pour comprendre l'influence de chaque phase sur la capacité d'absorption et de désorption de l'hydrogène, le processus d'activation et la cinétique de la réaction.

Par conséquent, la phase primaire et secondaire de $\text{TiFe} + 12 \text{ \% en poids de } \text{ZrV}_2$ a été étudiée. La phase principale (TiFe) a été rapportée avec une composition de $\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$,

et la phase secondaire (phase de Laves C14) avec une composition de $\text{Fe}_{37}\text{Ti}_{44}\text{Zr}_9\text{V}_{10}$ [77]. Les compositions ont été synthétisées séparément, et la structure cristalline, la microstructure, la première hydrogénation et le comportement cyclique ont été analysés pour chaque phase.

2.2. Éléments et Synthèse - La Fusion par Arc.

Les éléments utilisés dans la présente recherche ont été achetés chez Alfa Aesar® et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Ils sont listés au Tableau 2.1.

Tableau 2.1. Description de la matière première.

Élément	Pureté	Description
Ti	99.95%	Éponge, 3-19 mm
Cr	99.0%	Pièces, irrégulières
V	99.7%	Pièces, irrégulières
Zr	99.5%	Éponge, 0.84-25.4 mm
Fe	99.98%	Granules, 1-2 mm

Les matériaux ont été synthétisés dans un four à arc électrique à l'échelle de laboratoire. Cet appareil se compose d'une chambre de fusion, où le matériau à fondre est placé, d'un système de refroidissement continu, et de deux électrodes, à savoir un creuset en cuivre (agissant comme anode) et une électrode en tungstène (cathode). Pour assurer l'homogénéité, chaque pastille a été retournée et refondue quatre fois. Avant chaque fusion, la chambre a été mise sous vide à l'aide d'une pompe Varian IDP-3 jusqu'à ce que le manomètre atteigne environ -30 inHg, puis remplie d'argon, un gaz inerte, pour limiter la contamination par d'oxygène. Ce processus de mise sous vide et de remplissage avec de l'argon, appelé cycle de purges, a été répété trois fois avant chaque fusion ou refusion. Cette méthode de synthèse a été choisie pour deux raisons principales : sa ressemblance avec un processus industriel et sa reproductibilité dans d'autres études de recherche.

2.3. Caractérisation des matériaux.

La caractérisation des matériaux a été réalisée à l'aide de différentes techniques. Pour étudier la morphologie des échantillons, un Microscope Électronique à Balayage (MEB) a été utilisé. La composition chimique des alliages a été déterminée à partir de la Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDX). Pour étudier la structure cristalline des alliages, une mesure de diffraction des rayons X (XRD) a été réalisée. Les patrons XRD ont été analysés par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel TOPAS pour déterminer l'abondance des phases, le paramètre de maille, la microdéformation et la taille des cristallites des alliages [82]. Ensuite, chacune de ces techniques sera détaillée.

2.3.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Spectroscopie Dispersive en Rayons X (EDX).

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une technique utilisée pour analyser la microstructure des matériaux et obtenir des images haute résolution des surfaces des échantillons. Cette technique puissante repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons très énergétiques et l'échantillon à analyser, générant divers signaux qui fournissent des informations précieuses telles que la morphologie de surface, la topographie et la composition chimique. Pour cette étude, les analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Hitachi SU3500 opéré à 20 kV, équipé d'un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) de marque Oxford Instrument, modèle MaxN50. Une représentation schématique d'un microscope électronique à balayage est présentée dans la Figure 2.1.

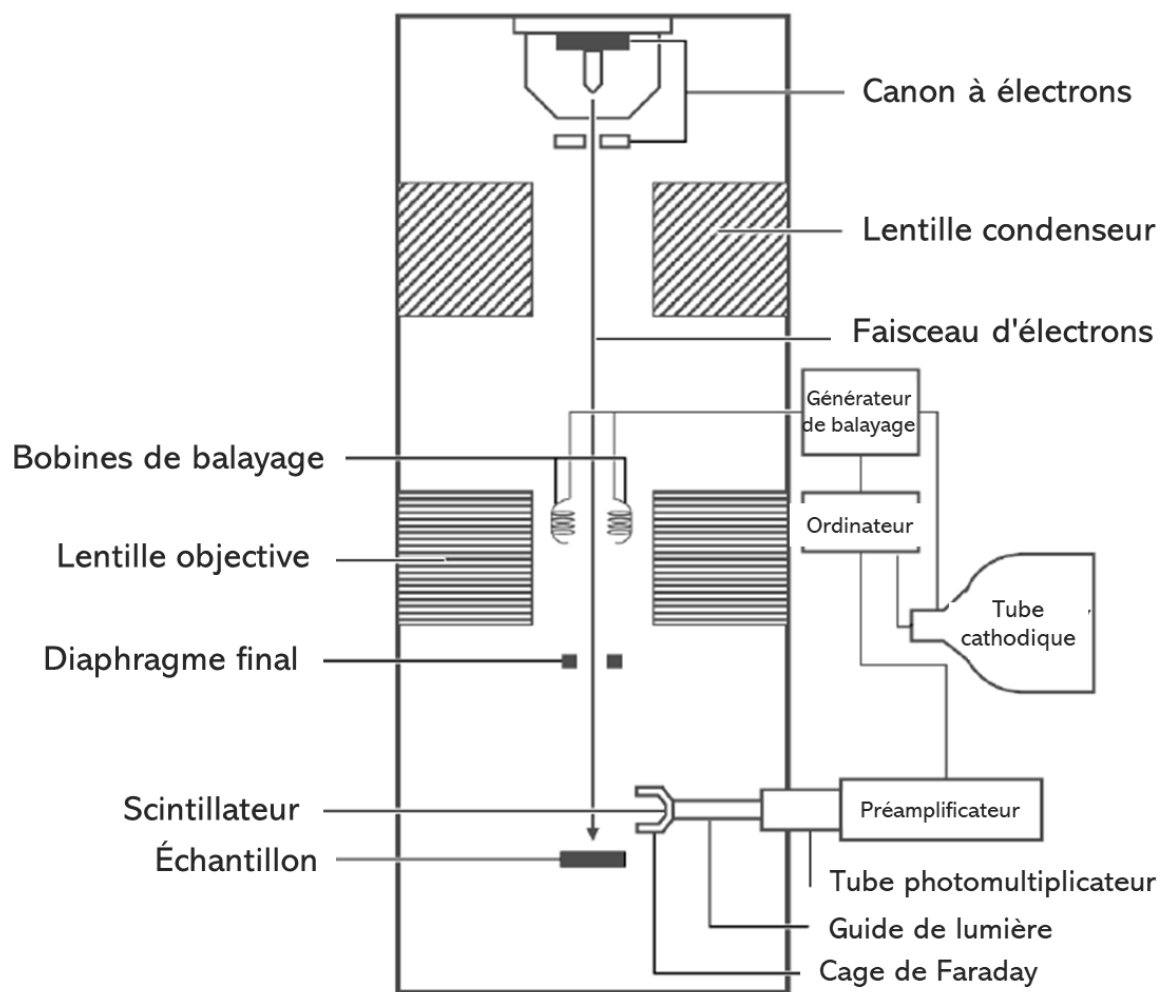


Figure 2.1. Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage (MEB) [16].

Un microscope électronique à balayage (MEB) est principalement constitué d'un canon à électrons qui émet un faisceau d'électrons hautement focalisé. Les canons à électrons peuvent être classés en deux types : thermoïonique et à émission de champ [83]. Le canon à

électrons le plus simple utilise un fil de tungstène chauffé pour produire des électrons. En contraste, les types plus coûteux utilisent soit des cristaux chauffés comme l'hexaborure de lanthane (LaB₆) ou le tungstène, soit ils utilisent un potentiel électrique élevé pour extraire les électrons de ces cristaux sans les chauffer. La Figure 2.2 montre une représentation schématique de trois types de filaments : a) un fil de tungstène (W), b) un ensemble cristallin d'hexaborure de lanthane (LaB₆), et c) un cristal de tungstène (pour les canons à émission de champ : FEGs) [84].

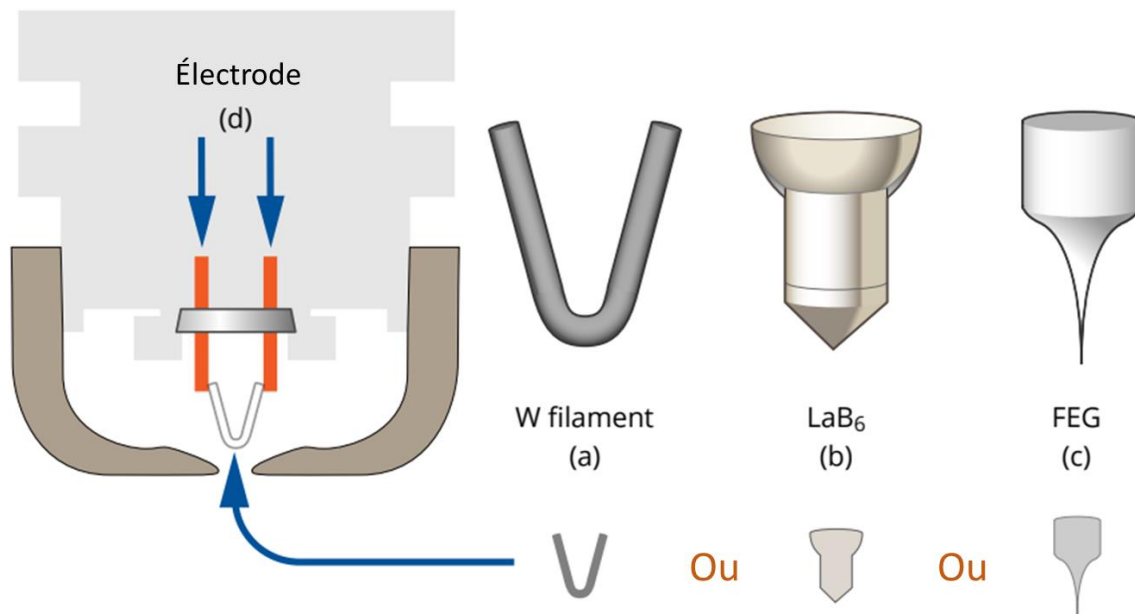


Figure 2.2. Représentation schématique de trois types de filaments [84].

Les électrons générés sont accélérés et focalisés par une série de lentilles électromagnétiques. Ces lentilles comprennent des lentilles condensatrices et des lentilles objectives qui aident à contrôler la taille et la forme du faisceau d'électrons en ajustant l'ouverture et les champs magnétiques des lentilles. Lorsque les électrons entrent en collision avec les atomes de l'échantillon, différents types de signaux sont générés, fournissant des informations sur la topographie et la composition chimique de l'échantillon. Ces signaux incluent des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, la cathodoluminescence, et des rayons X caractéristiques. La Figure 2.3 illustre certaines de ces interactions.

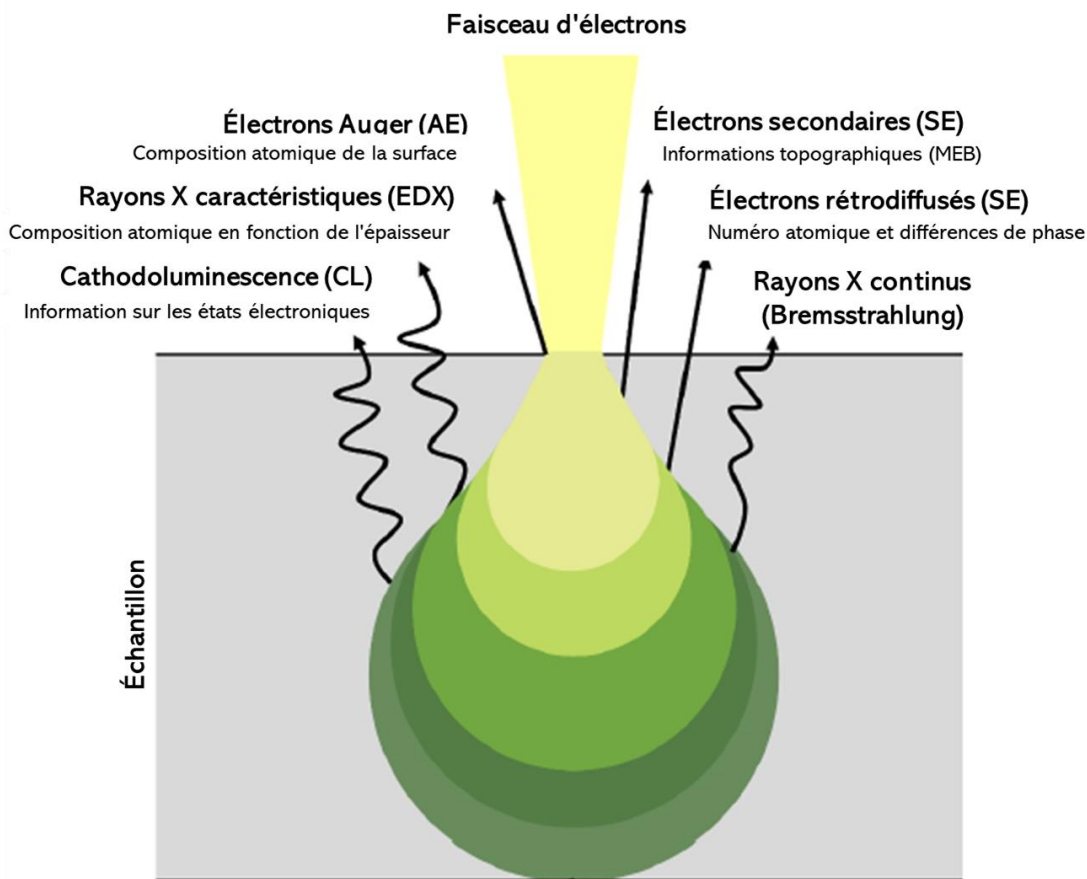


Figure 2.3. Représentation schématique des interactions qui se produisent en raison du faisceau d'électrons incident avec la surface [16].

Lorsqu'il y a contact entre les électrons et l'échantillon, les électrons seront déviés. Lorsque le faisceau d'électrons incident dévie de sa trajectoire et qu'il y a une perte d'énergie, cela est connu sous le nom de diffusion inélastique [85]. Les électrons secondaires sont des produits d'interactions inélastiques. Ils possèdent moins d'énergie que les électrons du faisceau original et sont collectés par un détecteur spécialisé dans le MEB. La quantité d'électrons secondaires collectés dépend de la topographie et de la composition de l'échantillon. Ce type d'interaction fournit des informations sur la forme et la texture de la surface de l'échantillon.

D'autre part, les électrons rétrodiffusés sont ceux qui entrent en collision avec les atomes de l'échantillon et rebondissent dans différentes directions sans aucune perte d'énergie. Par conséquent, cette interaction est de type élastique et permet au faisceau de pénétrer plus profondément dans l'échantillon analysé que les électrons secondaires. Le nuage d'électrons de l'échantillon analysé influencera la profondeur d'interaction des électrons rétrodiffusés [86]. La quantité et l'énergie de ce type d'interaction fournissent des informations sur la composition chimique de l'échantillon. De plus, les éléments plus lourds, en raison de leurs noyaux plus grands, sont plus susceptibles de dévier les électrons et de générer une plus grande quantité d'électrons rétrodiffusés. Dans l'image MEB, les zones avec des signaux

d'électrons rétrodiffusés plus élevés apparaissent plus lumineuses. Cela permet d'obtenir des images qui montrent un contraste chimique et une abondance, fournissant des informations sur la distribution des phases, ainsi que la distribution des éléments légers et lourds dans l'échantillon et les joints de grains.

Une autre interaction courante est l'émission de rayons X caractéristiques. Cela se produit lorsque le faisceau d'électrons incident a suffisamment d'énergie pour déloger des électrons des atomes de l'échantillon. Lorsque cela se produit, les électrons délogés laissent derrière eux des trous dans le nuage électronique de l'atome. D'autres électrons de niveaux d'énergie plus élevés peuvent tomber dans ce trou et libérer de l'énergie sous forme de rayons X caractéristiques. Ces rayons X sont collectés par un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). L'énergie des rayons X émis dépend des éléments présents dans l'échantillon, fournissant des informations sur sa composition élémentaire.

2.3.2. Diffraction des Rayons X (XRD).

La diffraction des rayons X (X-Ray Diffraction XRD) est une technique utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux, ce qui inclut l'identification des phases, la détermination des paramètres de maille, la taille des cristallites et la microdéformation. Le motif de diffraction est produit par l'interférence constructive de rayons X monochromatiques lorsqu'ils se réfléchissent sur des plans diffractants. Les conditions d'interférence constructive sont données par la loi de Bragg [87]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Équation 2.1}$$

Où d_{hkl} est la distance entre les plans atomiques du matériel avec les indices de Miller h , k , et l , θ est l'angle entre le faisceau de rayons X incident et la surface de l'échantillon, n est un entier représentant l'ordre de réflexion, et λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés. La Figure 2.4 montre une représentation schématique de l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon, illustrant deux ondes qui sont en phase et rencontrent les plans de tous les atomes dans l'échantillon, avec ces plans séparés par une distance d_{hkl} . Lorsque les ondes frappent le cristal, elles subissent un angle réfléchi égal à l'angle incident θ . Pour que les deux ondes restent en phase après réflexion, la longueur du chemin CBD doit être un multiple entier (n) de longueurs d'onde (λ), c'est-à-dire, $n\lambda$. Cela donne la loi de Bragg.

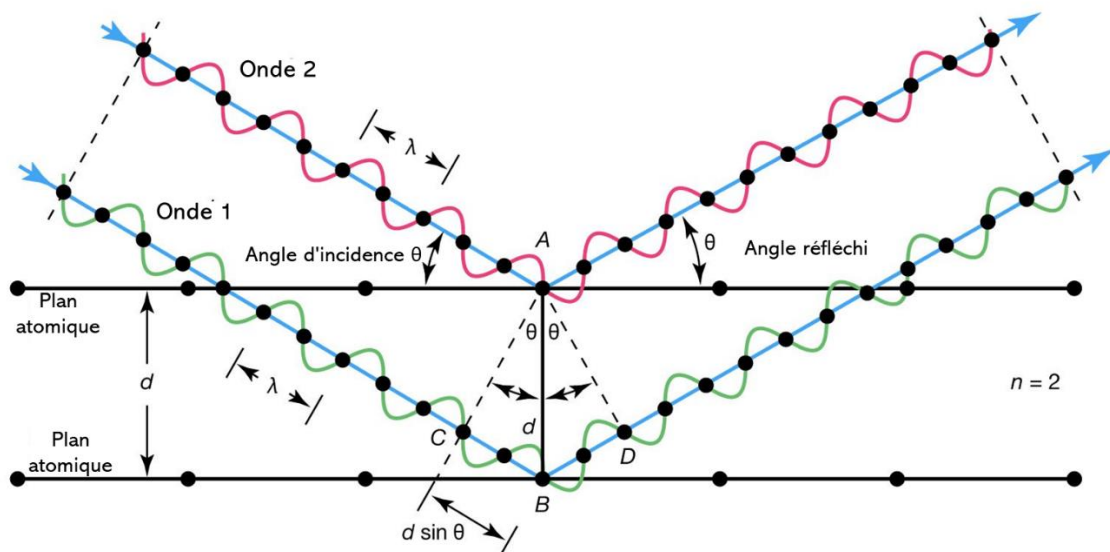


Figure 2.4. Représentation schématique de l'Équation de Bragg [88].

Un détecteur enregistre l'intensité du faisceau réfléchi en fonction de l'angle de diffraction. Un goniomètre permet la rotation couplée de l'échantillon et du détecteur. L'analyse quantitative des motifs de diffraction est effectuée en utilisant la technique d'affinement de Rietveld, qui est une méthode des moindres carrés itérative qui compare un motif de diffraction expérimental à un motif théorique [89]. Pendant le processus d'affinement de Rietveld, les paramètres structuraux du modèle sont variés, minimisant la différence entre le motif de diffraction calculé à partir du modèle et le motif de diffraction mesuré expérimentalement. Une fois que la structure cristalline a été identifiée et que le processus d'affinement terminé, les paramètres cristallographiques, tels que les paramètres de maille, la taille des cristallites, la microdéformation et l'abondance des phases sont déterminés.

Dans la présente recherche, la technique de diffraction des rayons X a été réalisée en utilisant un diffractomètre « Bruker D8 Focus » avec un tube à rayons X à anode de cuivre, opéré à 40 kV et 40 mA. La radiation utilisée était Cu K α avec une longueur d'onde de $\lambda = 0.15406$ nm. Le diffractomètre est une configuration de Bragg-Brentano (θ - 2θ), où le faisceau incident forme un angle θ avec la surface de l'échantillon et le détecteur est positionné à 2θ par rapport au faisceau incident.

2.3.3. Appareil de type Sieverts.

Dans la quantification de la quantité d'hydrogène absorbée ou adsorbée par un échantillon spécifique, deux types généraux de techniques sont couramment utilisés : gravimétrique et volumétrique. La technique gravimétrique détermine la quantité d'hydrogène absorbée par l'échantillon en mesurant les changements de sa masse, tandis que la technique volumétrique mesure le changement de pression de l'hydrogène dans un volume fixe en contact direct avec l'échantillon [90]. Les techniques gravimétriques nécessitent

l'utilisation d'une microbalance de haute précision capable de mesurer les changements de masse de l'échantillon de microgrammes à milligrammes [91]. Cependant, elles présentent des limitations associées aux effets de la pression du gaz et aux vibrations mécaniques, qui peuvent entraîner des mesures inexactes [92].

D'autre part, la technique volumétrique semble être plus efficace et fiable pour quantifier la quantité d'hydrogène qui peut être absorbée ou désorbée par un échantillon, bien qu'elle présente également des sources potentielles d'erreur. Par exemple, des variations de température ou des fuites dans le système peuvent affecter la précision des mesures, et un calibrage précis du volume de l'appareil est indispensable pour obtenir des résultats fiables. Dans cette étude, environ 1000 mg de matériau ont été utilisés. De plus, le système a été validé avec l'utilisation de standards comme le LaNi_5 pour vérifier la répétabilité et la précision des courbes d'absorption, assurant ainsi la fiabilité des données obtenues. Cette technique est réalisée à l'aide d'un dispositif de type Sieverts, où l'absorption d'hydrogène entraîne une diminution de la pression observée, tandis que la désorption entraîne une augmentation. La Figure 2.5 présente un schéma de l'interface réelle utilisée dans cette étude. Le contrôle du système est assuré via le logiciel Labview, et l'interface montre les différentes valves (en rouge), un réservoir de compensation (connecté à la valve V Ballast), ainsi que les indicateurs de pression et de température.

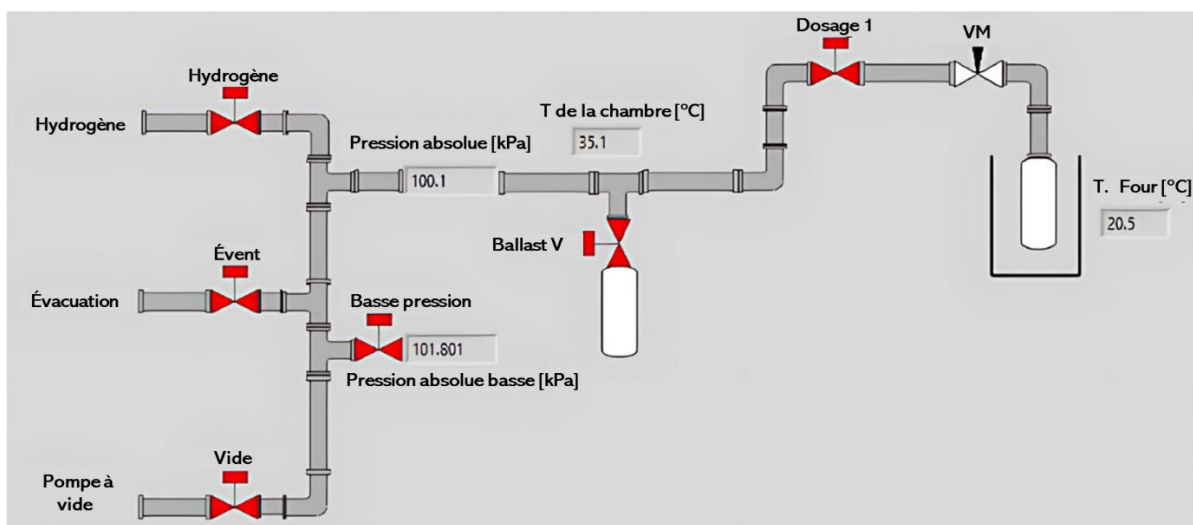


Figure 2.5. Représentation schématique de l'interface du logiciel Labview.

La quantité d'hydrogène absorbée par l'échantillon est calculée en utilisant la loi des gaz réels :

$$PV = nRT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right) \quad \text{Équation 2.2}$$

Où P est la pression, V est le volume, n est le nombre de moles d'hydrogène, R est la constante universelle des gaz et T est la température. Les termes B , C , et D sont des

coefficients viraux représentant des corrections pour tenir compte des écarts par rapport au comportement idéal des gaz. Dans de nombreuses applications pratiques, les coefficients viraux d'ordre supérieur peuvent être ignorés, et l'équation se simplifie en :

$$PV = nRT\left(1 + \frac{B}{V}\right) \quad \text{Équation 2.3}$$

Pour déterminer la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée, il est nécessaire d'utiliser la pression différentielle, comme suit :

$$n = \frac{\Delta PV}{RT\left(1 + \frac{B}{V}\right)} \quad \text{Équation 2.4}$$

D'autre part, la quantité d'hydrogène absorbée (en pourcentage de masse) peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\text{wt. \% } H \text{ absorbé} = \frac{\text{masse } H}{(\text{masse échantillon} + \text{masse } H)} \quad \text{Équation 2.5}$$

Enfin, pour obtenir une isotherme complète, l'étape suivante utiliserait les valeurs de Δn et P_f comme point de départ. La procédure standard pour mesurer les courbes PCI suit généralement les étapes suivantes :

- Augmentation progressive de la pression : La pression d'hydrogène dans le système est augmentée par paliers incrémentaux, typiquement à partir de 10 kPa jusqu'à une pression maximale (par exemple 2000 kPa), tout en maintenant une température constante.
- Temps d'équilibre : À chaque palier de pression, un temps d'attente est respecté pour permettre à l'échantillon d'atteindre un équilibre thermodynamique.
- Mesure de l'hydrogène absorbé : Une fois l'équilibre atteint à un palier donné, la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée est calculée en fonction de la variation de pression dans le système.
- Répétition des étapes : La pression est ensuite augmentée au palier suivant, et le processus est répété jusqu'à atteindre la pression maximale définie pour l'expérience.

Répéter la procédure à différentes pressions et températures résultera en la mesure d'une isotherme d'absorption complète [90]. Dans cette recherche, les échantillons synthétisés ont été écrasés à l'aide d'un mortier et d'un pilon en acier trempé dans une boîte à gants sous une atmosphère d'argon. La poudre obtenue a été pesée (environ 600 mg) et placée dans le porte-échantillon. La première procédure d'hydrogénation (activation) pour tous les échantillons a été réalisée sous une pression d'hydrogène de 2000 kPa à température ambiante (TA).

3. CHAPITRE 3. SYSTÈME 1 : EFFET DE L'AJOUT DE Zr_3Fe SUR LE COMPORTEMENT DE STOCKAGE D'HYDROGÈNE DES ALLIAGES Ti_2CrV

Le contenu présenté dans ce chapitre se concentre sur les résultats du premier système étudié dans la recherche actuelle, qui est l'ajout de Zr_3Fe à l'alliage Ti_2CrV . Ces premières observations nous ont fourni une meilleure compréhension de l'effet sur la première hydrogénation ou activation du système mentionné lorsque divers pourcentages de Zr_3Fe (2 %, 4 %, 6 %, 8 % et 10 %) sont ajoutés. Les résultats à présenter dans les sections suivantes de ce chapitre incluent l'évolution de la morphologie des échantillons à mesure que Zr_3Fe est ajouté dans différentes proportions, les courbes de première hydrogénation de tous les échantillons et les analyses par diffraction des rayons X.

3.1. Contenu de l'article 1.

Les résultats présentés ci-après correspondent au texte intégral de l'article publié dans le journal « Heliyon » : Bellon Monsalve, D., Ulate-Kolitsky, E., Martínez-Amariz, A.-D., & Huot, J. (2023). Effect of Zr_3Fe addition on hydrogen storage behaviour of Ti_2CrV alloys. Heliyon, 9(12), e22537. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e22537>.

EFFECT OF Zr₃Fe ADDITION ON HYDROGEN STORAGE BEHAVIOUR OF Ti₂CrV ALLOYS

Daniela Bellon Monsalve^{a,b,2}, Elena Ulate-Kolitsky^c, Alejandro-David Martínez-Amariz^b, Jacques Huot^a,

^a Hydrogen Research Institute, Université Du Québec à Trois-Rivières, QC, G9A 5H7, Canada

^b Universidad de Santander, Facultad de Ingenierías y Tecnologías, Instituto de Investigación Xerira, Bucaramanga, Colombia.

^c Centre de Métallurgie du Québec, 3095 Rue Westinghouse Parc Industriel Des Hautes-Forges, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada

ABSTRACT

In this work, the hydrogen storage behavior of Ti₂CrV + X wt.% Zr₃Fe, where X = 2, 4, 6, 8 and 10 was investigated. The synthesis of all samples was carried out through arc-melting, followed by comprehensive characterization using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy. The pure-Ti₂CrV as-cast sample presented a single-phase microstructure. However, the addition of the Zr₃Fe led to a remarkable transformation, resulting in the appearance of a Zr-rich secondary phase. It was found that the first hydrogenation is improved with the addition of at least 6 wt.% of Zr₃Fe, avoiding any preheating of the sample. These samples achieved their maximum capacity in approximately 10 minutes at room temperature. The maximum capacity recorded was 4.2 wt.% H for the sample with X=6 wt.% Zr₃Fe, while for X=8 and 10 wt.% Zr₃Fe, the capacity recorded was 4.1 wt.% and 4.0 wt.%, respectively.

KEYWORDS

Hydrogen storage, Metal hydrides, TiCrV system, Crystal structure, X-ray diffraction.

INTRODUCTION

In the last decade, there has been a growing interest towards the hydrogen economy as a promising option to decarbonize a wide range of sectors, as well as to diversify the energy matrix and to strengthen countries' energy security [1]. However, its storage remains the main barrier to its wide utilization. Several approaches to store hydrogen safely and with acceptable rates of absorption and desorption have been investigated, among which physical storage and chemical storage stand out [2]–[4].

Metal hydrides are considered appealing materials for hydrogen storage owing to their high volumetric density, safety, no toxicity emission, along with their effective uptake and release capacities [5]–[7]. However, some of the most common barriers to their application are related to low gravimetric hydrogen density, limited cyclability, non-reversibility, high cost, and complex activation processes. Several alloys have been studied, and different

² Corresponding author: daniela.bellon@uqtr.ca; dan.bellon@mail.udes.edu.co

methods have been developed to overcome those drawbacks, such as microstructural lattice defects creation [8], [9], alloying substitution [10], [11], or use of additives [12]–[14].

Ti-V-based system forms body-centered cubic solid solution alloys, which show great potential for real-world hydrogen storage applications due to their relatively good hydrogen storage capacity as well as a remarkably rapid reactivity with hydrogen [15]. Both Ti and V have the individual ability to readily absorb significant amounts of hydrogen. Titanium can attain its highest hydrogen content of 3.78 wt.%, while vanadium can uptake as much as 5.94 wt.% H [16]. It is widely recognized that Ti and V are capable of forming solid solutions at various ratios, and these solutions exhibit hydrogen-reactive behavior without undergoing disproportionation [16]. However, these alloys have been associated with certain noticeable limitations, including a limited release capacity and a complex first-hydrogenation process. To enhance the effectiveness of these alloys, researchers have investigated the impact of incorporating another element such as Cr, Mn, and Fe [17]. In this regard, Ti-V compounds form the basis of alloys such as Ti-V-Fe, Ti-V-Mn, and Ti-V-Cr, which have a body-centered cubic structure and typically exhibit a high gravimetric hydrogen storage capacity (3.8 wt.%) [18]–[21].

Ti-V-Cr alloys are a specific subset within the Ti-V-X system, where chromium is the third alloying element. Extensive research has been conducted on the TiVCr-based system [22]–[25], and is regarded as extremely favorable for hydrogen storage because of its crystal structure (BCC), which enables hydrogen diffusion at relatively modest operational conditions (temperature and pressure) [26]. Additionally, it offers a superior storage capacity in comparison to conventional systems such as AB_x ($X=1, 2, 5$) [27]. This makes the alloys of this system interesting candidates for hydrogen storage applications [14], [28]. However, their ability to reversibly store hydrogen is diminished, primarily as a result of the monohydride's low plateau pressure. Additionally, long incubation times have been reported during their first hydrogenation [29]–[31].

Within the Ti-Cr-V alloy series, Ti_2CrV has the highest hydrogen absorption capacity [32]. Kumar et al., and more recently Huazhou et al. reported the maximum absorption capacity of Ti_2CrV of more than 4.1 wt.% at room temperature [25], [33]. Nevertheless, the capacity for reversible storage remains limited. Also, the activation process requires temperatures of 400 °C [33]. Other studies have analyzed the cyclability of the alloy and reported enhancements in hydrogen storage behavior through the addition of elements like Mo, Fe, Co, and Ni [14–16].

Zr-Fe intermetallic compounds have been shown to improve the hydrogen storage properties such as kinetics and hydrogen storage capacity, when added to the main alloy [26]. As a result, this system is the focus of comprehensive research [34]–[38]. In the case of Zr_3Fe , it has an absorption capacity of 2.0 wt.% at room temperature and low pressure, it could be considered a suitable option for stationary hydrogen-based applications [34].

In the present work, the effect on the crystal structure, microstructure and first hydrogenation behavior of the addition of Zr_3Fe to the Ti_2CrV alloy was studied. Specifically, compositions $Ti_2CrV + X \text{ wt.}\% Zr_3Fe$ ($X=0, 2, 4, 6, 8$ and 10) were investigated.

EXPERIMENTAL DETAILS

All the elements Ti (99.95%), Cr (99%), V (99.7%), Zr (99.5%), and Fe (99.99%) were purchased from Alpha Aesar®. All materials were mixed in the specified quantities and subsequently synthesized through arc-melting in an argon atmosphere to prevent oxidation. During the melting process, each pellet underwent four consecutive turnovers and remelting to achieve homogeneity.

The material characterization was carried out using different techniques. To study the morphology of the samples, Scanning Electron Microscope (SEM) was carried out in a Hitachi VP-SEM SU1510 in the backscattering mode (BSE). To probe the chemical composition of the samples the Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) was used (Oxford Instrument X-Max 20 mm² column). To investigate the sample's crystal structure, X-ray diffraction (XRD) measurements were conducted using a D8 Focus Bruker X-ray powder diffractometer with Cu K α radiation. The XRD patterns were then subjected to analysis through the Rietveld method, employing TOPAS software to identify phase composition, lattice parameters, microstrain, and crystallite size of the alloys [39].

The hydrogen sorption and desorption behavior were studied using a homemade Sievert-type apparatus. The synthesized samples were manually crushed within an argon-filled glove box, employing a hardened mortar and pestle. It should be noted that there was no specific control over the particle size after the crushing step. The first hydrogenation (activation) procedure for all samples was done under 2000 kPa of hydrogen pressure at room temperature (RT). Pure- Ti_2CrV , that did not activate at room temperature, underwent an activation heat treatment at 400 °C under dynamic vacuum for one hour.

RESULTS AND DISCUSSION

Morphology

Figure 1(a-f) shows the backscattered electron images obtained by SEM of the as-cast samples. Figure 1(a) shows the pure- Ti_2CrV alloy, the microstructure is uniform but there is some change of grey shade. Figures 1(b-f) show the presence of regions with different shades of grey and also bright regions when Zr_3Fe is added. As the amount of Zr_3Fe rises, the relative surface area of the bright region increases as it can be observed for the $x=6, 8$, and $10 \text{ wt.}\%$ compositions. Table 1 shows the overall chemical composition of the samples measured by EDS and is compared to the nominal composition. The recorded values for most samples are close to the nominal compositions.

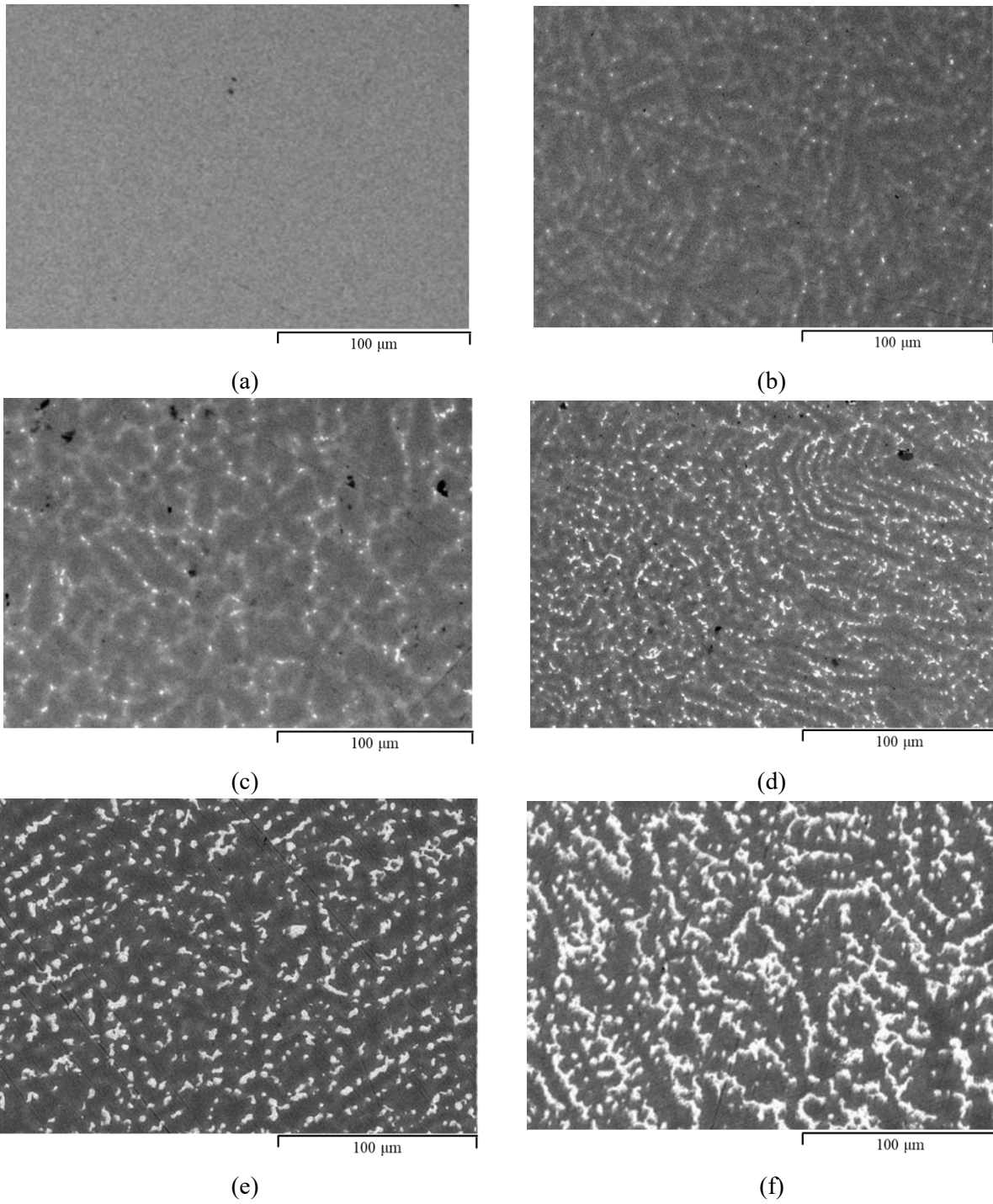


Figure 6. Backscattered electrons image of (a) Ti_2CrV , (b) $\text{Ti}_2\text{CrV} + 2\% \text{Zr}_3\text{Fe}$, (c) $\text{Ti}_2\text{CrV} + 4\% \text{Zr}_3\text{Fe}$, (d) $\text{Ti}_2\text{CrV} + 6\% \text{Zr}_3\text{Fe}$, (e) $\text{Ti}_2\text{CrV} + 8\% \text{Zr}_3\text{Fe}$, (f) $\text{Ti}_2\text{CrV} + 10\% \text{Zr}_3\text{Fe}$.

Table 2. Chemical composition, in at. %, of the samples EDS analysis (uncertainty is ± 0.2 for all values).

Alloy		Chemical composition (at. %)				
		Ti	V	Cr	Zr	Fe
Ti ₂ CrV	Nominal value	50.0	25.0	25.0	-	-
	Measured value	53.1	25.3	21.5	-	-
Ti ₂ CrV + 2% Zr ₃ Fe	Nominal value	49.4	24.7	24.7	0.9	0.3
	Measured value	51.2	24.6	22.0	1.8	0.4
Ti ₂ CrV + 4% Zr ₃ Fe	Nominal value	48.8	24.4	24.4	1.8	0.6
	Measured value	50.6	23.3	23.1	2.1	0.8
Ti ₂ CrV + 6% Zr ₃ Fe	Nominal value	48.2	24.1	24.1	2.6	0.9
	Measured value	49.1	23.5	23.3	3.0	1.0
Ti ₂ CrV + 8% Zr ₃ Fe	Nominal value	47.7	23.8	23.8	3.5	1.2
	Measured value	47.7	24.1	22.4	4.4	1.3
Ti ₂ CrV + 10% Zr ₃ Fe	Nominal value	47.1	23.6	23.6	4.3	1.4
	Measured value	47.0	23.3	22.8	5.2	1.7

Table 2 displays the chemical composition of each area as determined by EDS. The relative amount of each region was calculated by image analysis, The overall composition of the matrix region is essentially the same for all alloys. On the other hand, the composition of the bright region is Zr-rich and varies between samples. The bright region for X= 2 and 4 wt.% has a similar composition ~25 at. % Zr, 14 at. % Cr, 12 at. % V and 46 at. % Ti. Similarly, the compositions of the bright region for X= 6, 8, and 10 wt.% samples are very close: ~14 at. % Zr, 25 at. % Cr, 17 at. % V, 41 at. % Ti and 2 at. % Fe.

Table 3. Chemical composition, in at. % of the matrix and bright region from EDS analysis (uncertainty is ± 0.2 for all values).

Alloy	Region	Area (%)	Chemical composition (at. %)				
			Ti	V	Cr	Zr	Fe
Ti ₂ CrV	Matrix	100	53.1	25.3	21.5	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
Ti ₂ CrV +2% Zr ₃ Fe	Matrix	98	50.6	25.4	22.3	1.4	0.3
	Bright region	2	45.7	13.7	15.9	23.7	0.6
Ti ₂ CrV +4% Zr ₃ Fe	Matrix	96	50.1	25.0	23.0	1.2	0.6
	Bright region	4	47.4	11.4	13.3	27.1	0.6
Ti ₂ CrV +6% Zr ₃ Fe	Matrix	93	47.3	26.4	24.0	1.5	0.8
	Bright region	7	41.2	17.1	25.6	13.6	2.4
Ti ₂ CrV +8% Zr ₃ Fe	Matrix	87	47.5	26.1	23.0	2.4	1.1
	Bright region	13	42.6	17.3	22.7	14.9	2.4
Ti ₂ CrV+10% Zr ₃ Fe	Matrix	77	48.1	24.5	23.4	2.6	1.3
	Bright region	23	39.1	18.0	25.7	14.2	3.0

Effect of Zr₃Fe on first hydrogenation

Figure 2(a) shows the activation curves at room temperature and 2000 kPa for the different samples from 0 to 10 wt.% of Zr₃Fe. After 24 hours, the X= 2 and 4 wt.% samples did not absorb hydrogen while the 6, 8 and 10 wt.% samples showed good first hydrogenation

kinetics. The maximum capacity achieved was 4.2 wt.% for $X=6$, although this composition exhibits slower kinetics than $X=8$ and 10, the full hydrogenation is still reached within 10 minutes. A hydrogen absorption capacity of 4.1 wt.% and 4.0 wt.% was registered for $X=8$ and 10, respectively. It can be correlated with how the absorption capacity slightly decreases as the amount of Zr_3Fe increases. Nevertheless, we see that the addition of at least 6% of Zr_3Fe is required to improve the first hydrogenation kinetics and therefore avoid the heat treatment step at high temperature before activation.

The activation curve of the composition with 10 wt.% Zr_3Fe has two distinct steps: one between 2.8 and 3 wt.%, the other between 3.65 and 3.85 wt.%. A similar behaviour is seen for the 6 wt.% Zr_3Fe but at different capacities and is practically inexistent for 8 wt.% Zr_3Fe (see Figure 2(b)).

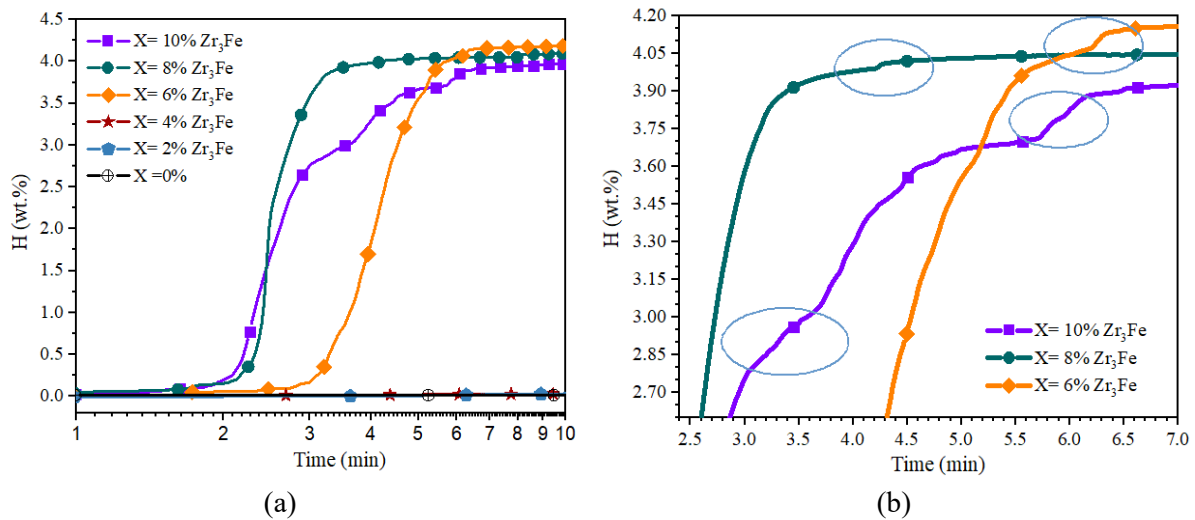


Figure 7. $Ti_2CrV + X\%$ Zr_3Fe ($X = 0, 2, 4, 6, 8$, and 10) (a) activation at 2000 kPa H pressure and RT, without heating, (b) Detailed look at the change of slope in hydrogenated samples.

Effect of heat treatment

As the sample without Zr_3Fe could not activate at RT, we investigated the effect of a prior heat treatment. Figure 3 shows the activation at room temperature of a Ti_2CrV sample after a heat treatment at 400 °C for one hour under vacuum. When the sample is heated before hydrogenation, the absorption is complete in less than one hour.

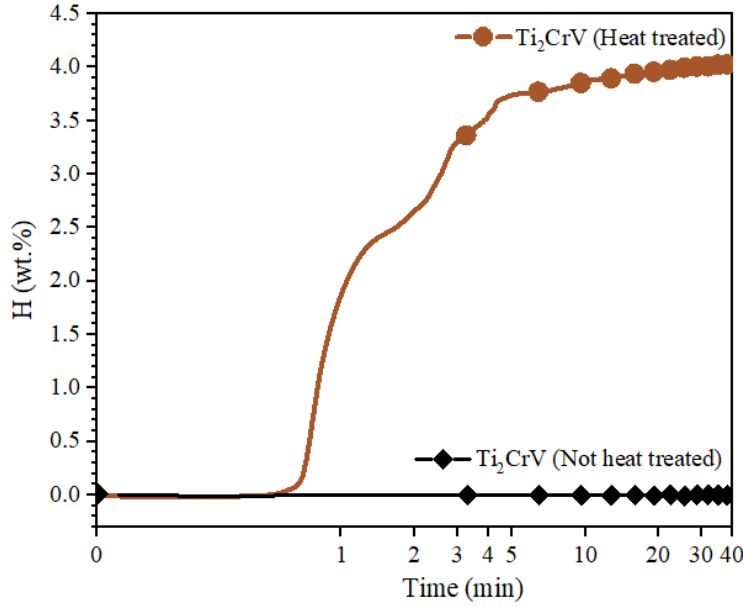


Figure 8. The Ti₂CrV first hydrogenation at 2000 kPa of hydrogen pressure and RT with and without heating.

Crystal structure

Figure 4 shows the XRD patterns of as-cast samples. All as-cast samples present a single-phase BCC structure. However, the SEM/EDX investigation shows the presence of two distinct regions: grey and bright. This is particularly troublesome for the 10% Zr₃Fe pattern which has 23% of the bright phase by area. From the EDX analysis, it is evident that the bright phase is zirconium-rich. Zirconium has a much bigger atomic radius than the other atoms and thus, the formation of a Laves phase is possible. However, the amount of zirconium is too small to reach the AB₂ stoichiometry. Therefore, a BCC structure is adopted instead. To confirm this, we computed the average atomic radius for the grey and bright regions for all compositions. The results are shown in Table 3. From this table it is possible to see that the average atomic radius for the grey region is almost the same, for all compositions. For the bright region, there is a general trend of decreasing average atomic radius with increasing Zr₃Fe addition. The maximum difference of average atomic radius is about 4%. Therefore, it could be expected that, if the bright region also has a BCC structure, then the lattice parameter will differ by only 4% compared to the BCC of the grey region. However, such a difference in the lattice parameter means a difference of almost two degrees for the (1 1 0) peak at around 41° and a difference of almost 4° for the (2 2 0) peak at around 88°. Clearly, this is not what is seen in the diffraction patterns of Figure 4. Therefore, further analysis such as synchrotron diffraction is planned to provide deeper insights into the structural differences observed.

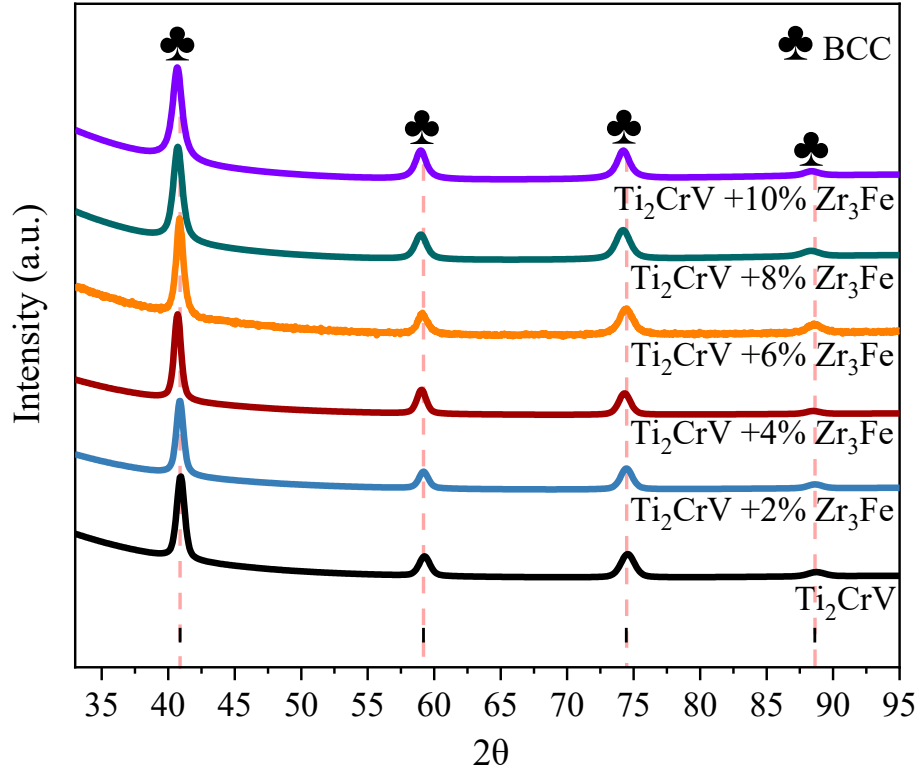


Figure 9. XRD patterns of as-cast samples $\text{Ti}_2\text{CrV} + X\% \text{Zr}_3\text{Fe}$ ($X=0, 2, 4, 6, 8, 10$). Diffraction peaks: black for Ti_2CrV , pink for Zr_3Fe .

Table 4. Average atomic radii (in Å) of samples in as-cast state.

Region	X=0	X=2	X=4	X=6	X=8	X=10
Grey region	1.404	1.406	1.404	1.400	1.403	1.403
Bright region	-	1.451	1.468	1.421	1.426	1.419

The crystallographic parameters of the samples in their as-cast state are presented in Table 4. All samples have comparable “a” lattice parameter and microstrain. The crystallite size is roughly constant up to $x = 6$ wt.%. When the proportion of Zr_3Fe further increases the crystallite size decreases.

Table 5. Crystallographic parameters of the as-cast samples. The number in parentheses is the uncertainty on the last significant digit.

Alloy	Rwp	a (Å)	V (Å ³)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
Ti_2CrV	4.27	3.1190 (7)	30.34 (2)	17.4 (1)	0.27 (1)
$\text{Ti}_2\text{CrV} + 2\% \text{Zr}_3\text{Fe}$	3.99	3.1216 (6)	30.42 (2)	16.4 (8)	0.21 (8)
$\text{Ti}_2\text{CrV} + 4\% \text{Zr}_3\text{Fe}$	4.93	3.1190 (7)	30.34 (2)	18.8 (1)	0.23 (9)
$\text{Ti}_2\text{CrV} + 6\% \text{Zr}_3\text{Fe}$	2.21	3.1236 (4)	30.48 (1)	16.0 (4)	0.25 (4)
$\text{Ti}_2\text{CrV} + 8\% \text{Zr}_3\text{Fe}$	2.77	3.1286 (5)	30.62 (1)	10.4 (2)	0.24 (7)
$\text{Ti}_2\text{CrV} + 10\% \text{Zr}_3\text{Fe}$	2.84	3.1246 (5)	30.51 (2)	8.0 (2)	0.12 (1)

Figure 5 shows the XRD patterns of the samples after hydrogenation at room temperature. The samples with $X=0, 2$, and 4 wt.% that did not activate showed only a BCC

structure. The 6, 8, and 10 wt.% Zr_3Fe samples all presented FCC structures after activation. It is a widely recognized fact that the hydrided form of a BCC alloy becomes FCC. Therefore, the emergence of the FCC phase can be directly attributed to the existence of the BCC phase in the as-cast condition. Table 5 shows the crystallographic parameters after activation. We see that, for the samples that did not absorb hydrogen, the BCC lattice parameters are practically the same as in the as-cast state. The microstrains are also the same. This means that hydrogen did not even enter in a solid solution for these compositions. For the alloys that did absorb hydrogen, we see that the crystallite size is slightly smaller, while there is an increase in the microstrain.

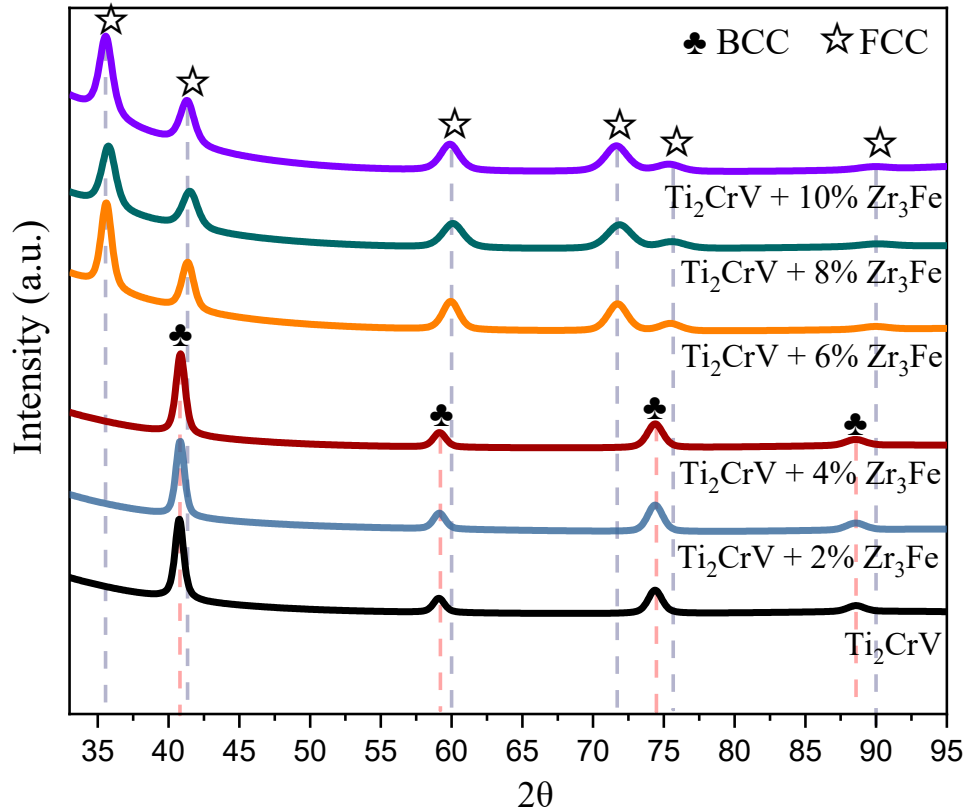


Figure 10. XRD patterns of hydrogenated samples $Ti_2CrV + X\% Zr_3Fe$ ($X=0, 2, 4, 6, 8, 10$).

Table 6. Crystallographic parameters of the activated samples. The number in parentheses is the uncertainty on the last significant digit.

Alloy	Rwp	Phase	a (Å)	V (Å ³)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
Ti_2CrV	6.29	BCC	3.1190 (1)	30.34 (3)	12.7 (8)	0.22 (1)
$Ti_2CrV + 2\% Zr_3Fe$	6.03	BCC	3.1221 (8)	30.43 (2)	14.1 (8)	0.22 (1)
$Ti_2CrV + 4\% Zr_3Fe$	6.31	BCC	3.1247 (1)	30.51 (3)	14.3 (1)	0.28 (1)
$Ti_2CrV + 6\% Zr_3Fe$	5.79	FCC	4.364 (2)	83.09 (1)	11.6 (1)	0.38 (2)
$Ti_2CrV + 8\% Zr_3Fe$	5.54	FCC	4.366 (3)	83.23 (2)	8.3 (8)	0.46 (2)
$Ti_2CrV + 10\% Zr_3Fe$	5.86	FCC	4.368 (3)	83.34 (2)	8.0 (7)	0.40 (3)

CONCLUSIONS

The effect of Zr_3Fe addition on first hydrogenation kinetics (activation) of Ti_2CrV alloy was investigated. Samples with less than 6 wt.% Zr_3Fe did not activate at room temperature but, for higher proportion of Zr_3Fe the alloys fully absorbed in less than 10 minutes. All samples were single-phase BCC despite showing regions with distinct chemical compositions mainly differing by the zirconium content. A fast first hydrogenation could also be achieved by heat treating the sample at high temperature under vacuum.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

Data included and referenced in article. Additional data will be available on request.

REFERENCES

- [1] International Energy Agency, “The Future of Hydrogen: Seizing today’s opportunities,” *IEA Publ.*, no. June, p. 203, 2019, [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- [2] N. Ma, W. Zhao, W. Wang, X. Li, and H. Zhou, “Large scale of green hydrogen storage : Opportunities and challenges,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–18, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.09.021.
- [3] V. Aranda, D. Rodrigo, J. Huot, W. Jos, and G. Zepon, “Hydrogen storage properties of the $TiVFeZr$ multicomponent alloy with C14-type laves phase structure. 162(August).,” *Intermetallics*, vol. 162, no. August, pp. 1–7, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.108020>.
- [4] L. Luo *et al.*, “High-entropy alloys for solid hydrogen storage: a review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–25, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.146.
- [5] M. M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M. Sahlberg, M. H. Sørby, and B. C. Hauback, “Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 55, pp. 29140–29149, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.223.
- [6] S. K. Chen, P. H. Lee, H. Lee, and H. T. Su, “Hydrogen storage of C14-CrFeV₂MnW₂Ti₂V₂Zr₂ alloys,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 210, pp. 336–347, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.08.008.
- [7] K. Benyelloul, L. Seddik, Y. Bouhadda, M. Bououdina, H. Aourag, and K. Khodja, “Effect of pressure on structural, elastic and mechanical properties of transition metal hydrides Mg_7TMH_{16} (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr and Nb): First-principles investigation,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 111, no. May, pp. 229–237, 2017, doi: 10.1016/j.jpcs.2017.08.001.
- [8] K. Edalati, H. Shao, H. Emami, H. Iwaoka, E. Akiba, and Z. Horita, “Activation of titanium-vanadium alloy for hydrogen storage by introduction of nanograins and edge dislocations using high-pressure torsion,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 21, pp.

8917–8924, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.146.

- [9] K. Edalati, E. Akiba, and Z. Horita, “High-pressure torsion for new hydrogen storage materials,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 185–193, 2018, doi: 10.1080/14686996.2018.1435131.
- [10] S. I. Towata, T. Noritake, A. Itoh, M. Aoki, and K. Miwa, “Effect of partial niobium and iron substitution on short-term cycle durability of hydrogen storage Ti-Cr-V alloys,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 7, pp. 3024–3029, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.100.
- [11] E. M. Dematteis, D. M. Dreistadt, G. Capurso, J. Jepsen, F. Cuevas, and M. Latroche, “Fundamental hydrogen storage properties of TiFe-alloy with partial substitution of Fe by Ti and Mn,” *J. Alloys Compd.*, vol. 874, p. 159925, 2021, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159925>.
- [12] J. Manna, B. Tougas, and J. Huot, “First hydrogenation kinetics of Zr and Mn doped TiFe alloy after air exposure and reactivation by mechanical treatment,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 20, pp. 11625–11631, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.043.
- [13] A. K. Patel, A. Duguay, B. Tougas, C. Schade, P. Sharma, and J. Huot, “Microstructure and first hydrogenation properties of TiFe alloy with Zr and Mn as additives,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 1, pp. 787–797, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.239.
- [14] V. Dixit and J. Huot, “Investigation of the microstructure, crystal structure and hydrogenation kinetics of Ti-V-Cr alloy with Zr addition,” *J. Alloys Compd.*, pp. 1115–1120, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.292.
- [15] T. Kumar Das, A. Kumar, P. Ruz, S. Banerjee, and V. Sudarsan, “Hydrogen storage properties of Ti₂FeV BCC solid solution,” *J. Chem. Sci.*, vol. 131, no. 9, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1007/s12039-019-1674-x.
- [16] K. Nomura; and E. Akiba, “H₂ Absorbing-desorbing characterization of the Ti-V-Fe alloy system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 231, pp. 513–517, 1995.
- [17] E. Akiba, “Hydrogen-absorbing alloys,” vol. 4, pp. 267–272, 1999.
- [18] A. D. M. Amariz, “INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL E DA CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO EM LIGAS A BASE DE TiCr,” 2012.
- [19] L. Pickering, D. Reed, A. I. Bevan, and D. Book, “Ti-V-Mn based metal hydrides for hydrogen compression applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 645, no. S1, pp. S400–S403, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.12.098.
- [20] S. Basak, K. Shashikala, P. Sengupta, and S. K. Kulshreshtha, “Hydrogen absorption properties of Ti-V-Fe alloys: Effect of Cr substitution,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4973–4977, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.06.022.

- [21] S. Suwarno, J. K. Solberg, J. P. Maehlen, B. Krogh, and V. A. Yartys, "Influence of Cr on the hydrogen storage properties of Ti-rich Ti-V-Cr alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 9, pp. 7624–7628, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.149.
- [22] A. Kamble, P. Sharma, and J. Huot, "Effect of doping and particle size on hydrogen absorption properties of BCC solid solution 52Ti-12V-36Cr," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 16, pp. 11523–11527, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.137.
- [23] 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," *J. Alloys Compd.*, vol. 620, pp. 101–108, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.08.156.
- [24] M. Balcerzak, M. Wagstaffe, R. Robles, M. Pruneda, and H. Noei, "Effect of Cr on the hydrogen storage and electronic properties of BCC alloys: Experimental and first-principles study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 28996–29008, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.186.
- [25] A. Kumar, K. Shashikala, S. Banerjee, J. Nuwad, P. Das, and C. G. S. Pillai, "Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 3677–3682, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.135.
- [26] A. Martínez-Amariz and D. Bellon, "Effect of adding ZrM (M=Fe, Ni) intermetallic compounds on the hydrogen absorption/desorption properties of TiCr_{1.1}V_{0.9} alloy," *Heliyon*, vol. 8, no. 3, pp. 1–7, 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09042.
- [27] A. Kumar, S. Banerjee, C. G. S. Pillai, and S. R. Bharadwaj, "Hydrogen storage properties of Ti₂-xCrVM_x (M = Fe, Co, Ni) alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 30, pp. 13335–13342, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.096.
- [28] 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," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 15, pp. 7424–7429, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.106.
- [29] H. C. Lin, K. M. Lin, K. C. Wu, H. H. Hsiung, and H. K. Tsai, "Cyclic hydrogen absorption-desorption characteristics of TiCrV and Ti_{0.8}Cr_{1.2}V alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4966–4972, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.07.057.
- [30] J. M. Abdul and L. H. Chown, "Influence of Fe on hydrogen storage properties of V-rich ternary alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 4, pp. 2781–2787, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.154.
- [31] J. Liu *et al.*, "Microstructure and hydrogen storage properties of Ti–V–Cr based BCC-type high entropy alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 56, pp. 28709–28718, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.137.
- [32] A. Kumar, K. Shashikala, S. Banerjee, J. Nuwad, P. Das, and C. G. S. Pillai, "Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy," *Int. J. Hydrogen Energy*,

vol. 37, no. 4, pp. 3677–3682, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.135.

- [33] H. Hu, C. Ma, and Q. Chen, “Improved hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy by Mo substitutional doping,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 1–9, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.212>.
- [34] W. Liu, O. D. Feyta, T. T. Debela, J. R. Hester, C. J. Webb, and E. M. A. Gray, “Experimental and computational modelling study of Ni substitution for Fe in Zr₃Fe and its hydride,” *J. Alloys Compd.*, vol. 781, pp. 131–139, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.054.
- [35] B. O. Mukhamedov *et al.*, “Thermodynamic and physical properties of Zr₃Fe and ZrFe₂ intermetallic compounds,” *Intermetallics*, vol. 109, no. July 2018, pp. 189–196, 2019, doi: 10.1016/j.intermet.2019.01.018.
- [36] S. F. Matar, a. F. Al Alam, D. Gédéon, and N. Ouaini, “Changes in electronic, magnetic and bonding properties from Zr₂FeH₅ to Zr₃FeH₇ addressed from ab initio,” *Solid State Sci.*, vol. 25, pp. 55–62, 2013, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2013.08.002.
- [37] I. Y. Zavaliy, R. V. Denys, R. Černý, I. V. Koval’Chuck, G. Wiesinger, and G. Hilscher, “Hydrogen-induced changes in crystal structure and magnetic properties of the Zr₃MO_x (M = Fe, Co) phases,” *J. Alloys Compd.*, vol. 386, no. 1–2, pp. 26–34, 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.05.064.
- [38] F. Stein, G. Sauthoff, and M. Palm, “Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe-Zr system,” *J. Phase Equilibria*, vol. 23, no. 6, pp. 480–494, 2002, doi: 10.1361/105497102770331172.
- [39] A. A. Coelho, “TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 51, no. 1, pp. 210–218, 2018, doi: 10.1107/S1600576718000183.

4. CHAPITRE 4. SYSTÈME 2 : EFFETS DE LA SUBSTITUTION DU Ti PAR Zr SUR LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS DE STOCKAGE D'HYDROGÈNE DE L'ALLIAGE Ti_2CrV

Ce chapitre se concentre sur les résultats du deuxième système étudié dans la recherche actuelle, qui est la substitution du Ti par Zr dans l'alliage Ti_2CrV . Ces premières observations nous ont fourni une meilleure compréhension de l'effet de la substitution du Ti par Zr sur la structure cristalline, la microstructure et la première hydrogénation ou activation du système mentionné. La stœchiométrie des alliages étudiés était $Ti_{2-x}Zr_xCrV$ où $x = 0.5, 1.0, 1.5$, et 2.0 .

4.1. Contenu de l'article 2.

Les résultats présentés dans les sections suivantes de ce chapitre correspondent au texte intégral de l'article publié dans le journal « Heliyon ». : Bellon Monsalve, D., Ulate-Kolitsky, E., Martínez-Amariz, A.-D., & Huot, J. (2024). Effects of Ti substitution by Zr, on the microstructure and hydrogen storage properties of $Ti_{2-x}Zr_xCrV$ ($x = 0.5, 1, 1.5, 2$) Alloys. Heliyon. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e35739>

EFFECTS OF Ti SUBSTITUTION BY Zr, ON THE MICROSTRUCTURE AND HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF $\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{CrV}$ ($x = 0.5, 1, 1.5, 2$) ALLOYS

Daniela Bellon Monsalve^{a,b,3}, Elena Ulate-Kolitsky^c, Alejandro-David Martínez-Amariz^b, Jacques Huot^a

^a Hydrogen Research Institute, Université Du Québec à Trois-Rivières, QC, G9A 5H7, Canada

^b Universidad de Santander, Facultad de Ingenierías y Tecnologías, Instituto de Investigación Xerira, Bucaramanga, Colombia.

^c Centre de Métallurgie du Québec, 3095 Rue Westinghouse Parc Industriel Des Hautes-Forges, Trois-Rivières, Québec, G9A 5E1, Canada.

ABSTRACT

The effect of the substitution of Ti by Zr on the crystal structure, microstructure, and first hydrogenation behavior of $\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{CrV}$ where $X = 0.5, 1.0, 1.5$, and 2.0 have been investigated. The samples were synthesized by arc-melting and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy. The hydrogenation capacity was measured using a home-made Sieverts apparatus. Pure- Ti_2CrV crystallizes in a body-centered cubic structure (BCC). Substitution of Ti by Zr leads to the appearance of a secondary phase, namely a C15 Laves phase for the Ti-containing samples, and C15 Laves phase plus a Zr-rich phase for the $X = 2.0$ sample. The substitution of Ti by Zr increased the lattice parameters in both phases for all samples. Increasing Zr content made the first hydrogenation faster but reduced the hydrogen capacity.

KEYWORDS

Hydrogen storage, Metal hydrides, TiCrV system, Ti Substitution, X-ray diffraction.

INTRODUCTION

Present energy supply systems are undergoing a radical transition because of the need to reduce greenhouse gas emissions and mitigate their impact on climate change. For this reason, there is a worldwide effort to find cleaner energy sources and decarbonize the energy sector. Hydrogen as an energy vector could be part of the solutions. However, although large-scale deployment of the hydrogen economy has become a priority, it still presents major challenges associated with its cost, storage, and delivery, especially for applications in the transport sector [1], [2].

In the specific case of hydrogen storage, there is considerable efforts on developing a safe system that can compete with existing energy storage systems. Hydrogen storage in a solid-state medium is considered to be a safe and effective means to achieve hydrogen deployment [3]. Different classes of alloys have been studied, such as AB_2 , AB_3 , and AB_5 -type, which have good performance at moderate temperatures. However, their gravimetric density is low [4]–[8]. Other systems such as light metal hydrides (boron hydrides, aluminum

³ Corresponding author: daniela.bellon@uqtr.ca; dan.bellon@mail.udes.edu.co (D. Bellon).

hydrides, metal-organic framework materials) showed a better gravimetric density, but poor cyclability and desorption at moderate temperatures, which represents a barrier for their use in practical applications [3], [9]–[12].

Ti-Cr-V series alloys have shown great potential for use as practical hydrogen storage materials, given by their good performance at moderate temperatures and pressures [13], [14]. However, several authors have reported a long incubation time during the first hydrogenation for those alloys, as well as a low plateau pressure of the monohydride which impacts the reversible capacity [15], [16]. Among these Ti-Cr-V series alloys, the Ti_2CrV alloy has the highest hydrogen absorption capacity at room temperature (4.37 wt.% [17] and 4.1 wt.% [3], [18]). However, its activation process is difficult, as it requires to be heated to temperatures of 400 °C before the first hydrogenation. Likewise, the low plateau pressure of the alloy makes its use difficult for practical applications [3], [17].

To overcome these drawbacks, several authors have studied substitutions of Ti or V atoms. Typically, partial substitution of Ti, Cr, or V by elements such as Zr, Mn, or Fe results in variations on the hydrogen storage properties of the alloys, mainly due to the formation of Laves phases [19]–[22]. Similarly, because Zr is in the same group as Ti in the periodic table, but has a larger atomic radius, the partial substitution of Ti by Zr usually leads to an increase in the lattice parameters [22]. Some authors reported an improvement in the kinetics and thermodynamics of the desorption process when Ti is substituted by Fe, Co, Ni [23], and Mo [3], but a progressive loss in the hydrogen storage capacity. However, to our knowledge, the effect of Ti substitution by Zr in Ti_2CrV alloy has not been reported in the literature. In this paper, we present the crystal structure, microstructure, and first hydrogenation behavior of $\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{CrV}$ ($x=0.5, 1.0, 1.5, \text{ and } 2$) alloys.

EXPERIMENTAL DETAILS

The synthesis of all samples was done by arc-melting under argon atmosphere. All the elements Ti (99.95%), Cr (99%), V (99.7%), and Zr (99.5%) were purchased from Alpha Aesar and used without further purification. During the synthesis process, each pellet was turned over and remelted four times to ensure homogeneity.

The morphology and microstructure of the samples were analyzed using a Scanning Electron Microscope (SEM) on a Hitachi SU3500 apparatus equipped with an EDX -Energy Dispersive X-ray Spectrometer (Oxford instrument model Max^{N50}). The relative abundance of each region was calculated from backscattered micrographs by using ImageJ® software [24]. To study the crystal structure of the samples, X-ray diffraction (XRD) was carried out on a D8 Focus Bruker X-ray powder diffractometer with Cu K α radiation. The XRD patterns were analyzed by the Rietveld method using TOPAS software to determine the phase abundance, lattice parameter, microstrain, and crystallites size of the samples [25].

Finally, the hydrogenation and dehydrogenation measurements were done using a homemade Sievert-type apparatus. The first hydrogenation (activation) study of the samples was done at room temperature and a hydrogen pressure of 2000 kPa. The dehydrogenation was done under dynamic vacuum by pumping at 450 °C for one hour.

RESULTS AND DISCUSSION

Morphology

Figure 1(a-d) shows the backscattered electron images of the as-cast samples obtained by SEM. All samples show regions of different shades (dark, bright, and gray) in the backscattered micrographs. The EDX chemical analysis of these regions showed that the shade variation is due to the difference in chemical composition. Table 1 shows the overall chemical composition of the samples measured by EDX and is compared to the nominal composition. The measured values for the samples are close to the nominal compositions, confirming the accuracy and consistency of sample preparation.

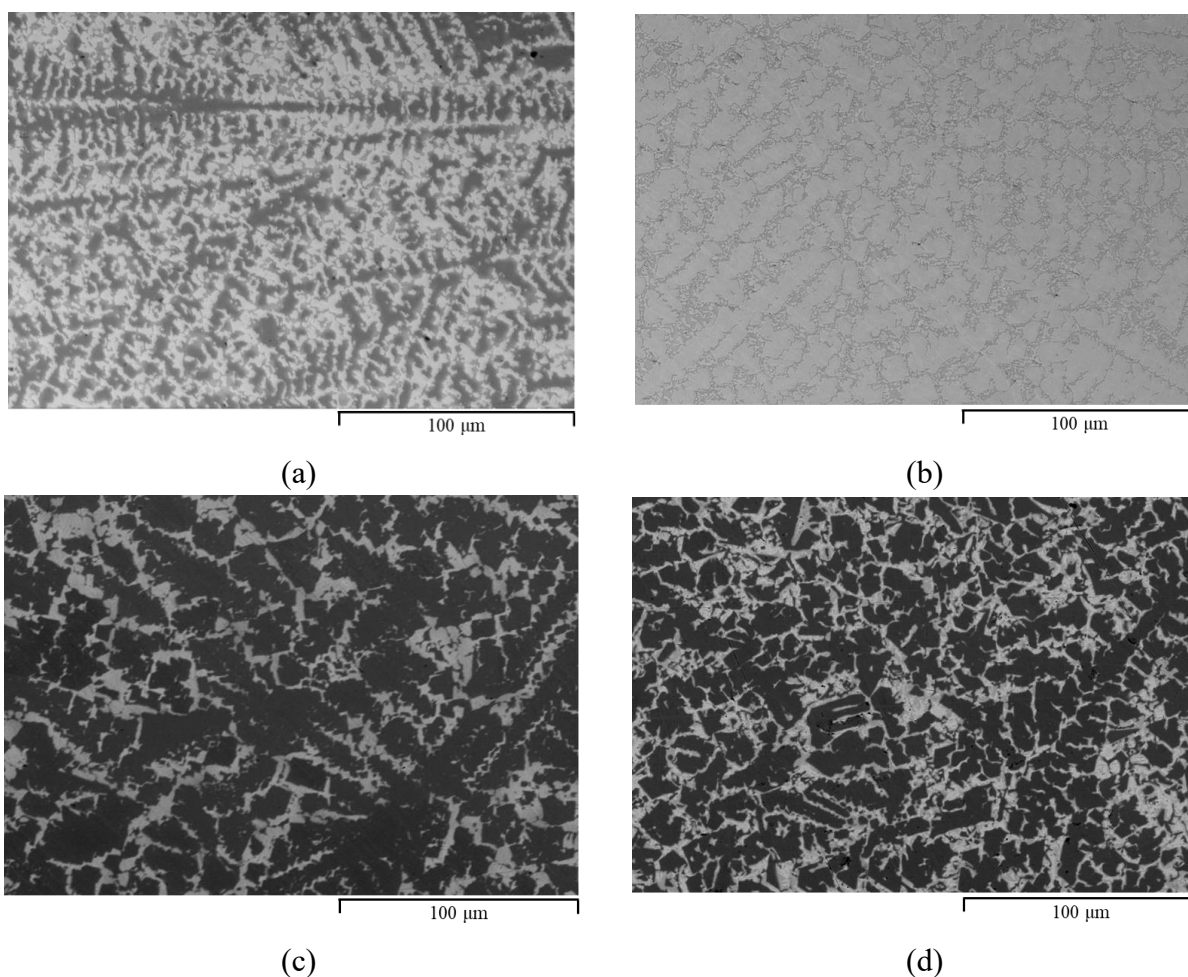


Figure 11. Backscattered electron image of (a) $\text{Ti}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{CrV}$ (b) TiZrCrV , (c) $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{CrV}$ and, (d) Zr_2CrV .

Table 7. Chemical composition, in at. % of the samples EDX analysis (uncertainty is ± 0.2 for all values).

Alloy		Chemical composition (at. %)			
		Ti	V	Cr	Zr
Ti _{1.5} Zr _{0.5} CrV (X=0.5)	Nominal value	37.5	25.0	25.0	12.5
	Measured value	38.0	25.2	24.5	12.2
TiZrCrV (X=1.0)	Nominal value	25.0	25.0	25.0	25.0
	Measured value	25.5	24.9	24.6	24.9
Ti _{0.5} Zr _{1.5} CrV (X=1.5)	Nominal value	12.5	25.0	25.0	37.5
	Measured value	12.2	25.2	24.7	37.9
Zr ₂ CrV (X=2.0)	Nominal value	---	25.0	25.0	50.0
	Measured value	---	24.5	24.5	51.0

Table 2 shows the chemical composition of each region as measured by EDX and the relative area as calculated by image analysis. It is apparent that the ratio between the amount of dark and bright regions changes throughout all samples. We see that the chemical compositions of the dark and bright phases drastically change from one alloy to another.

Table 8. Chemical composition, in at. % of the dark and bright regions determined by EDX analysis (uncertainty is ± 0.2 for all values).

Alloy	Region	Relative Area (%)	Chemical composition (at. %)			
			Ti	V	Cr	Zr
Ti _{1.5} Zr _{0.5} CrV (X=0.5)	Bright	54	38.7	22.2	23.1	15.9
	Dark	46	37.9	31.6	25.1	5.4
TiZrCrV (X=1.0)	Bright	70	21.5	26.0	27.0	25.4
	Dark	30	42.2	20.0	12.2	25.6
Ti _{0.5} Zr _{1.5} CrV (X=1.5)	Bright	24	25.6	7.3	1.8	65.3
	Dark	76	7.1	28.0	31.3	33.6
Zr ₂ CrV (X=2.0)	Bright	36	---	13.2	11.0	75.8
	Dark	64	---	28.3	31.8	39.9

Crystal structure of as-cast alloys

The XRD patterns of as-cast samples are shown in Figure 2. We observed that all the as-cast samples presented a two-phase structure, which correlates with the SEM results. The samples with X= 0.5, 1.0 and 1.5, have a structure composed of a BCC phase and a C15 Laves phase (space group Fd-3m, MgCu₂ prototype), while the sample with X=2.0 shows a C15 Laves phase (space group Fd-3m, MgCu₂ prototype) along with an additional hexagonal phase (Zr-rich phase). The best fit of this hexagonal phase was given by a close pack structure (space group P6₃/mmc, Mg-prototype). Although this hexagonal phase may resemble the C14 Laves phase in terms of its space group, detailed Rietveld analysis indicates distinct differences in Bragg peaks positions and lattice parameters, suggesting it is a completely different phase. This distinction is crucial because the expected C14 phase (MgZn₂ prototype) was not observed in our samples, which adds a novel insight to the phase stability in these ternary alloys. The presence of this hexagonal phase raises multiple questions. First, Cr and V atoms have an atomic radius much smaller than Zr atom. Therefore, a close pack model

where all atoms are on the same lattice point does not match the closed pack hypothesis. Second, to our knowledge, there are no ternary Zr-Cr-V alloys that have a stoichiometry close to the one given in Table 2. Thirdly, the binary phase diagrams Cr-Zr and V-Zr show that the solubility of Cr and V in the hexagonal Zr phase is very small. Therefore, we may expect that this phase could be metastable.

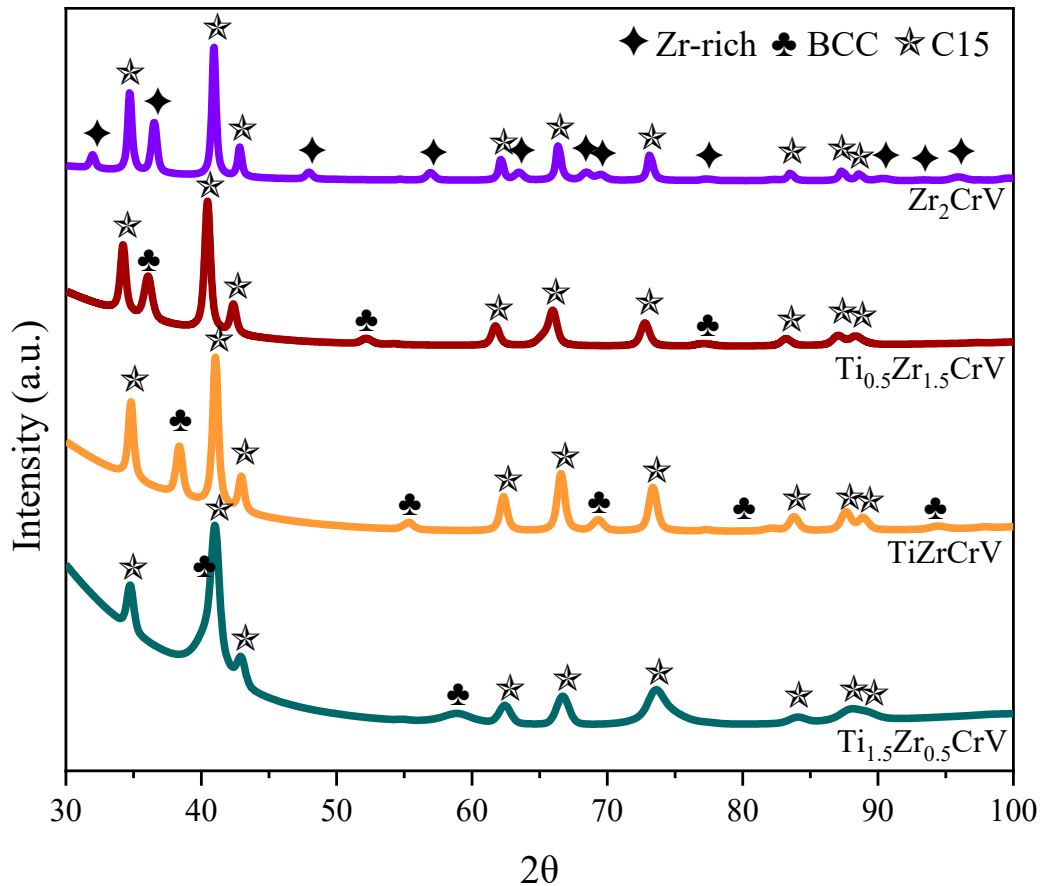


Figure 12. X-ray diffraction patterns of as-cast samples $\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{CrV}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5,$ and 2.0).

Going back to the presence of C15 phase in these alloys, it is known that substitution of Ti by elements like Zr can lead to the formation of a secondary Laves phase, that coexist with the BCC phase [21], [26]. Typically, in these alloys, Zr and Ti are on the A sites, while the B site is occupied by transition elements from groups 5, 6, 7, and 8 [19]. The correlation between each region (bright or dark) and its corresponding phase in each sample was established by considering the data obtained from X-ray analysis, density measurements of individual phases, and the abundances determined from ImageJ. The EDX analysis revealed that the bright phase in the samples is zirconium-rich. Zr has a bigger atomic radius than the other atoms and thus, the formation of a Laves phase is possible. Considering the chemical composition of each region in the SEM micrographs, it was found that for $x = 0.5$ and 1.0 the bright region corresponded to the C15 Laves phase, whereas the dark region is the BCC phase. For $x = 1.5$ sample, the dark region corresponded to the C15 Laves phase, while the

bright region could be associated to the BCC phase. For the X= 2.0 sample, the dark region is the C15 Laves phase, and the bright region the Zr-rich phase.

It is interesting to note the composition of Laves phases in the X=0.5 and 1.0. While conventional understanding suggests that Zr and Ti occupy the A site, our results indicate that Ti should also occupy the B site alongside V and Cr. One possible explanation for this could be based on the composition-dependent site preference that can occur in ternary systems when an element has an intermediate size between the size of A elements and B elements [27]. This was observed by Bououdina *et al.*, in the study of Zr-Ti-Ni, where Zr exclusively occupies the A sites and Ni was only observed on the B sites, while Ti was found on both the A and B sites [28]. Similar behaviour was reported by Grytsiv *et al.*, in the Ti-Ni-Al system [29]. Further examples have been reported by Zinkevich and Mattern in the Fe-Mo-Zr system [30], by Joubert *et al.*, in the Fe-Nb-Zr system [31], and by Chu and Pope in the Hf-Nb-V system [32]. However, further in-depth analysis is required to conclusively confirm that it is the case in the alloys reported here.

The crystallographic parameters of the as-cast alloys are summarized in Table 3. As the proportion of Zr increases, the “a” lattice parameters and volume of the C15 phase increase in all alloys. Partial substitution of Ti by Zr lead to enlargement of lattice parameters. This behaviour was also observed by Zhou *et al.*, when studying the partial substitution of Ti by Zr in $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_{1.1}\text{Cr}_{0.7}\text{V}_{0.2}$ (X = 0.05–0.1) alloys [22], and by Oesterreicher & Bittner in $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_2$ (X= 0.2,0.4, 0.6, 0.8, 1.0) alloys [33].

In reference to the lattice parameters presented for the Zr-rich crystal structure, it is plausible that this corresponds to a metastable hcp-Zr phase oversaturated with Cr and V. However, a direct comparison with pure Zr is challenging due to the significant variability in reported lattice parameters. For instance, Pérez et al. reported lattice parameters of $a = 3.216 \text{ \AA}$ and $c = 5.154 \text{ \AA}$ [34], while Kissling reported values of $a = 3.2439 \text{ \AA}$ and $c = 5.203 \text{ \AA}$ [35]. This variability encompasses both smaller and larger parameters than those measured in our study, making a definitive comparison difficult.

Table 9. Crystallographic parameters of the as-cast samples. The number in parentheses is the uncertainty on the last significant digit.

Alloy	Phase	Phase abundance (wt.%)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
$\text{Ti}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{CrV}$ (X=0.5)	BCC	54(2)	3.130 (2)	---	30.67 (5)	4.0 (4)	0.54 (6)
	C15	46(2)	7.279 (3)	---	385.7 (5)	22 (3)	0.27 (1)
TiZrCrV (X=1.0)	BCC	15.6(7)	3.3249 (8)	---	36.76 (3)	12.7 (2)	0.34 (2)
	C15	84.4(7)	7.309 (1)	---	390.5 (2)	16.2 (5)	0.09 (8)
$\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{CrV}$ (X=1.5)	BCC	17.2(7)	3.4864 (9)	---	42.38 (3)	24 (5)	0.35 (2)
	C15	82.8(7)	7.330(1)	---	393.9 (2)	16.5 (5)	0.11 (7)
Zr_2CrV (X=2.0)	Zr-rich	27.8(6)	3.2397 (4)	5.166 (1)	46.96 (2)	20 (1)	0.16 (9)
	C15	72.8(6)	7.3268 (5)	---	393.35 (8)	22.0 (4)	0.01 (2)

First Hydrogenation

Figure 3 shows, for all samples, the first hydrogenation, also called activation, at room temperature and 2000 kPa. As shown in earlier work, the first hydrogenation of pure-Ti₂CrV is essentially impossible to perform without prior heat treatment [17], [18]. However, for substituted alloys, we measured an incubation time of a few minutes for X = 0.5, after which the hydrogenation is fast. For X > 0.5, there is no incubation time. The maximum hydrogen absorption capacity recorded was 3.5 wt.% for the X=0.5 alloy. We also observed that the Ti substitution by Zr leads to a decrease in the hydrogen absorption capacity, but not linearly.

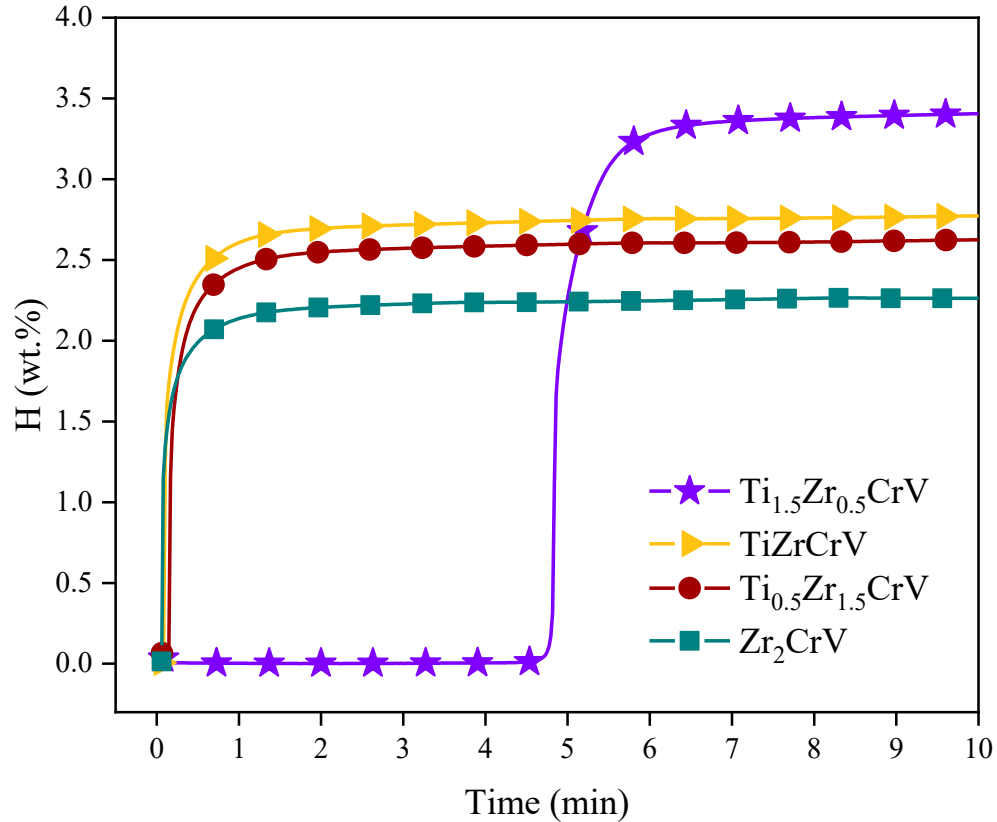


Figure 13. Ti_{2-x}Zr_xCrV (X= 0.5, 1.0, 1.5, and 2) activation under 2000 kPa of hydrogen pressure and at room temperature.

Crystal structure of hydrogenated alloys

The XRD patterns of the activated samples at room temperature are shown in Figure 4. From this figure, we see that for X =0.5 two phases are present: FCC and C15. For all other patterns, only C15 phase is present. This is in sharp contrast with the as-cast patterns where BCC and C15 phases were present. Table 4 presents the crystallographic parameters of the hydrogenated samples. An increase in the lattice parameter and volume values is observed for all phases, indicating the expansion of the crystal lattice due to hydrogen absorption.

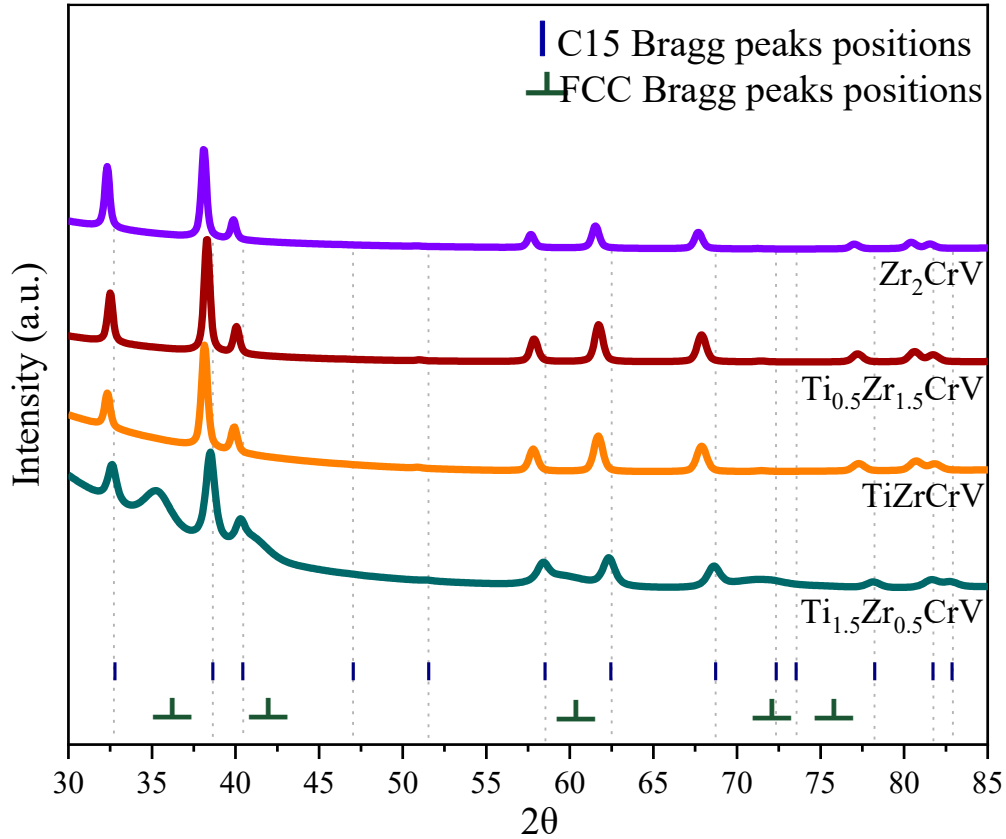


Figure 14. X-ray diffraction patterns of activated samples $\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{CrV}$ ($X = 0.5, 1.0, 1.5$, and 2).

Table 10. Crystallographic parameters of the activated samples. The number in parentheses is the uncertainty on the last significant digit.

Alloy	Phase	Phase abundance (%)	a (Å)	V (Å ³)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
$\text{Ti}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{CrV}$ ($X = 0.5$)	FCC	50(4)	4.376 (4)	83.8 (3)	6 (2)	0.9 (1)
	C15	50(4)	7.720 (5)	460.1(8)	12 (1)	0.13 (3)
TiZrCrV ($X = 1.0$)	C15	100	7.798 (2)	474.1 (4)	26 (2)	0.14 (1)
$\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{CrV}$ ($X = 1.5$)	C15	100	7.829 (2)	479.9 (3)	26 (2)	0.129 (8)
Zr_2CrV ($X = 2.0$)	C15	100	7.830 (2)	480.0(3)	26 (2)	0.09 (1)

The most obvious feature of Figure 4 is that, except for $X = 0.5$, all patterns are single phase C15. This indicates that, upon hydrogenation, the BCC phase transformed to a C15 phase. Compared to the as-cast C15 phases, the C15 phases of hydride samples have bigger lattice parameters. This increase could be due to two factors: The change in the overall stoichiometry of the C15 phase and also the presence of hydrogen in the interstitial sites of the structure. The crystallite size values are also bigger in the hydride samples than in the as-cast one. These increases of crystallite size may be related to the bigger lattice parameter.

Using the $X = 0.5$ patterns, we could estimate the hydrogen capacity of each phase. It is well accepted that the fully hydride BCC adopts an FCC structure with a hydrogen to metal

(H/M) of two. As the amount of BCC phase in the as-cast alloy (54 ± 2 wt.%) overlaps the amount of FCC phase in the hydride alloy (50 ± 4 wt.%) within the experimental error, we are confident that, for this alloy, the BCC phase did not transform to a C15 phase.

To support our assumption of $H/M=2.0$, we compared our data with theoretical values reported by Padurets et al. for $Ti_{0.315}V_{0.5}Cr_{0.185}$ and its hydride form $Ti_{0.315}V_{0.5}Cr_{0.185}H_{1.8}$ [36]. The reported volumes are divided by the number of formula units (f.u.) to obtain the volume per f.u., as shown in Table 5. The difference in volume per f.u. for the theoretical data is $5.31 \text{ \AA}^3$, which corresponds to a hydrogen volume of $2.95 \text{ \AA}^3$ in the FCC phase when assuming an H/M ratio of 1.80. Applying the same methodology to our data, the difference in volume per f.u. is $5.62 \text{ \AA}^3$, resulting in an H/M ratio of approximately 1.905, which is very close to $H/M=2.0$. However, considering that the hydrogen volume could range between $2 \text{ \AA}^3$ and $3 \text{ \AA}^3$, assuming a hydrogen volume of $2.81 \text{ \AA}^3$ results in an H/M ratio of exactly 2.0, confirming our assumption.

Table 11. Calculation of Volume per Formula Unit and Hydrogen Content.						
Phase	V (Å ³)	Formula Units (f.u.)	V/f.u. (Å ³)	ΔV/f.u. (Å ³)	H/M	Hydrogen V(Å ³)
Theoretical Data						
BCC Ti _{0.315} V _{0.5} Cr _{0.185}	29.12	2	14.56	5.31	1.8	2.95
FCC Ti _{0.315} V _{0.5} Cr _{0.185} H _{1.8}	79.51	4	19.87			
Our Data						
BCC (As-cast)	30.67	2	15.33	5.62	1.90 5	2.95
FCC (Hydrogenated)	83.8	4	20.95			

Considering the molecular mass of the BCC phase and an $H/M = 2$, we could calculate that the FCC phase absorbs 3.8 wt.% of hydrogen. Considering that this phase proportion in the alloy is 50%, it means that the FCC phase contributes to 1.9 wt.% of the total absorption. As the total capacity of this alloy is 3.5 wt.%, we could conclude that the C15 phase contributes to 1.6 wt.% of absorption. Therefore, the intrinsic capacity of the C15 phase is 3.2 wt.%.

The drastic reduction of the capacity for the alloys $X = 1, 1.5$ and 2 is difficult to understand. Part of the decrease is due to the heavier stoichiometry when Ti is replaced by Zr. Comparing the C15 unit cell mass of the $X = 0.5$ and $X = 2$, we could estimate that the capacity should be reduced by about 13 %, i.e., the theoretical capacity is reduced from 3.2 wt.% to about 2.7 wt.%. But the measured capacity is lower than this value. This may mean that the H/M value is also reduced when Ti is substituted by Zr.

Crystal structure of dehydrogenated alloys

In the hydride patterns of $X = 1.0, 1.5$ and 2.0 only the C15 phase was present. Therefore, it seems that hydrogenation produced a phase transformation from BCC to C15. In order to see if this transformation is reversible or not, we conducted desorption experiments at 450°C for 1 hour under dynamic vacuum. The X-ray diffraction patterns of the dehydrided alloys

are presented in Figure 5, and the Rietveld refinement results are summarized in Table 6. The analysis reveals that, except for $X=2.0$, all samples crystallize into a single C15 Laves phase.

The fact that the $X = 0.5$ sample is now showing only the C15 phase while in the hydride phase both C15 and FCC phases were present may indicate that the phase transformation happens in the dehydrogenation step. It should be stressed again that the ‘hydride’ patterns are most likely partially dehydrided because the X-ray patterns were recorded in air at room temperature. Depending on the relative stability of the phases, at room temperature some phases may be almost totally desorbed, other partially and other still fully hydride.

For the $X = 1.0$ and 1.5 , only the C15 phase is present in the dehydrided pattern. The lattice parameters are smaller than the ones of the ‘hydrided’ states but slightly bigger than the as-cast state. This difference might be attributed to residual hydrogen in the lattice or variations in chemical composition. Although we cannot definitively explain this observation at this time, further investigation should be done to understand the underlying mechanisms.

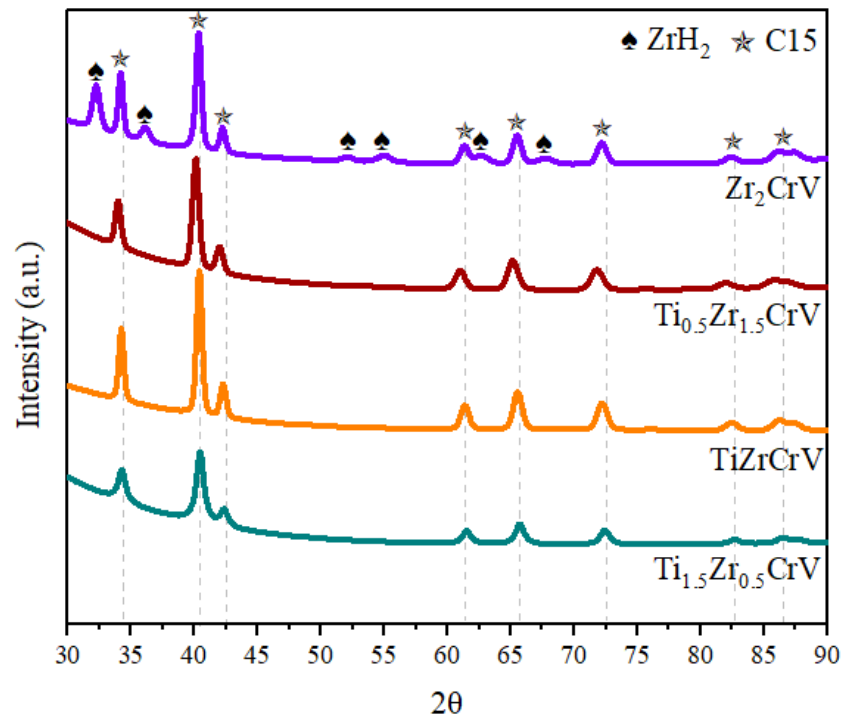


Figure 15. X-ray diffraction patterns of dehydrided samples $Ti_{2-x}Zr_xCrV$ ($X = 0.5, 1.0, 1.5$, and 2.0).

Table 12. Crystallographic parameters of the dehydrided samples. The number in parentheses is the uncertainty on the last significant digit.							
Alloy	Phase	Phase abundance (%)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
$Ti_{1.5}Zr_{0.5}CrV$ ($X=0.5$)	C15	100	7.369 (3)	---	400.1 (6)	10.3 (3)	---

Table 12. Crystallographic parameters of the dehydrided samples. The number in parentheses is the uncertainty on the last significant digit.

Alloy	Phase	Phase abundance (%)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
TiZrCrV (X=1.0)	C15	100	7.397 (2)	---	404.7 (3)	17.8 (9)	0.15 (1)
Ti _{0.5} Zr _{1.5} CrV (X=1.5)	C15	100	7.421 (3)	---	408.7 (4)	8.3 (5)	0.19 (1)
Zr ₂ CrV (X=2.0)	C15	76 (2)	7.3943(2)	---	404.3 (3)	30 (3)	0.21 (9)
	ZrH ₂	25 (2)	3.5054(1)	4.502 (5)	55.28 (9)	29 (9)	0.43 (3)

In the case of X = 2, two phases are present: the C15 phase and a phase that could be associated to ZrH₂. From Table 2 we see that the proportion of these phases are very close to the ones in the as-cast alloy. The presence of this Zr -rich precipitate could be explained by the fact that the bulk stoichiometry of this alloy Zr₂CrV does not match the stoichiometry of C15 phase that should be ZrCrV. Therefore, the surplus of Zr will precipitate in a Zr -rich phase. What is interesting is that, in the fully hydride state only the C15 phase is present. Therefore, it seems like the C15 phase is stabilized by hydrogen.

CONCLUSIONS

The effect of Ti substitution by Zr in Ti_{2-x}Zr_xCrV alloy was studied. While the pure-Ti₂CrV alloy crystallizes a single BCC phase, the complete Ti substitution in Zr₂CrV crystallizes in a two-phase system: C15 Laves phase and Zr-rich phase. The intermediate compositions for X=0.5, 1.0 and 1.5 also crystallize in a two-phase system: BCC and C15 Laves phase, with different chemical compositions. Notably, our findings suggest a possible co-occupation of Ti on both the A and B sites of Laves phases.

Upon hydrogenation, the substitution of Ti by Zr led to the appearance of FCC and C15 Laves phases for X=0.5, and only C15 Laves phase for X>0.5. Desorption experiments at 450 °C under dynamic vacuum conditions showed that most samples crystallized into a single C15 Laves phase after dehydrogenation, except for X=2.0, which exhibited a two-phase mixture of ZrH₂ and the C15 Laves phase. Notably, the BCC phase present in the as-cast samples seems to disappear upon dehydrogenation, therefore further investigation should be done to understand the underlying mechanisms.

The partial substitution of Ti by Zr facilitates the first hydrogenation of the samples, compared to the pure-Ti₂CrV alloy, which requires heating at 400 °C in a dynamic vacuum for one hour. The sample with X=0.5 exhibited a short incubation time before rapid hydrogen absorption, while samples with X>0.5 showed no incubation time. However, as the amount of Zr in the samples increases, the hydrogen absorption capacity decreases. The highest capacity recorded was 3.5 wt.% for X=0.5, and the lowest was 2.3 wt.% for X=2.0. The decrease in hydrogen capacity is due in part to the increase of the molecular mass when Ti is replaced by Zr. But reduction may also be related to a lower H/M value.

ACKNOWLEDGEMENTS:

The authors would like to thank student intern Laurine Magyar from the Université Paris Saclay, IUT D'Orsay, Paris, France, who performed the absorption tests in our laboratory, as part of her internship, under the supervision of Professor Jacques Huot.

DATA AVAILABILITY:

Data will be available on request.

REFERENCES:

- [1] International Energy Agency, "The Future of Hydrogen: Seizing today's opportunities," *IEA Publ.*, no. June, p. 203, 2019, [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- [2] J. E. Garzón Baquero and D. Bellon Monsalve, "From fossil fuel energy to hydrogen energy: Transformation of fossil fuel energy economies into hydrogen economies through social entrepreneurship," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–12, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.123.
- [3] H. Hu, C. Ma, and Q. Chen, "Improved hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy by Mo substitutional doping," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 1–9, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.212>.
- [4] M. W. Davids, T. Martin, M. Lototskyy, R. Denys, and V. Yartys, "Study of hydrogen storage properties of oxygen modified Ti- based AB₂ type metal hydride alloy," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–6, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.215.
- [5] B. P. Tarasov *et al.*, "Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–20, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.085.
- [6] H. Kim *et al.*, "Activation of Ti–Fe–Cr alloys containing identical AB₂ fractions," *J. Alloys Compd.*, vol. 864, pp. 1–8, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158876.
- [7] W. Liu, C. J. Webb, and E. M. A. Gray, "Review of hydrogen storage in AB₃ alloys targeting stationary fuel cell applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 5, pp. 3485–3507, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.054.
- [8] J. Xu *et al.*, "Enhanced cycling stability and reduced hysteresis of AB₅-type hydrogen storage alloys by partial substitution of Sn for Ni," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 53, pp. 22495–22509, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.05.071.
- [9] L. Liang, Q. Yang, S. Zhao, L. Wang, and F. Liang, "Excellent catalytic effect of LaNi₅ on hydrogen storage properties for aluminium hydride at mild temperature," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 78, pp. 38733–38740, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.130.
- [10] H. Liu *et al.*, "Aluminum hydride for solid-state hydrogen storage : Structure , synthesis , thermodynamics , kinetics , and regeneration," *J. Energy Chem.*, vol. 52, pp. 428–440, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.02.008.

- [11] L. H. Jepsen *et al.*, “Boron – nitrogen based hydrides and reactive composites for hydrogen storage,” *Mater. Today*, vol. 17, no. 3, pp. 129–135, 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.02.015> 129.
- [12] T. Jia, Y. Gu, and F. Li, “Progress and potential of metal-organic frameworks (MOFs) for gas storage and separation: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. July, pp. 12–15, 2022.
- [13] V. Dixit and J. Huot, “Investigation of the microstructure, crystal structure and hydrogenation kinetics of Ti-V-Cr alloy with Zr addition,” *J. Alloys Compd.*, pp. 1115–1120, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.292.
- [14] 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,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 15, pp. 7424–7429, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.106.
- [15] H. C. Lin, K. M. Lin, K. C. Wu, H. H. Hsiung, and H. K. Tsai, “Cyclic hydrogen absorption-desorption characteristics of TiCrV and Ti_{0.8}Cr_{1.2}V alloys,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4966–4972, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.07.057.
- [16] J. M. Abdul and L. H. Chown, “Influence of Fe on hydrogen storage properties of V-rich ternary alloys,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 4, pp. 2781–2787, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.154.
- [17] A. Kumar, K. Shashikala, S. Banerjee, J. Nuwad, P. Das, and C. G. S. Pillai, “Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 3677–3682, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.135.
- [18] D. Bellon, E. Ulate-kolitsky, A. Martínez-amariz, and J. Huot, “Effect of Zr₃Fe addition on hydrogen storage behaviour of Ti₂CrV alloys,” *Heliyon*, vol. 9, no. November, pp. 1–8, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e22537>.
- [19] E. Akiba and H. Iba, “Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution,” *Intermetallics*, vol. 6, no. 6, pp. 461–470, 1998, doi: 10.1016/S0966-9795(97)00088-5.
- [20] S. Basak, K. Shashikala, and S. K. Kulshreshtha, “Hydrogen absorption characteristics of Zr substituted Ti_{0.85}VFe_{0.15} alloy,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 350–355, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.07.023.
- [21] T. Kuriwa *et al.*, “New V-based alloys with high protium absorption and desorption capacity,” *J. Alloys Compd.*, vol. 293, pp. 433–436, 1999, doi: 10.1016/S0925-8388(99)00325-4.
- [22] P. Zhou *et al.*, “Development of Ti-Zr-Mn-Cr-V based alloys for high-density hydrogen storage,” *J. Alloys Compd.*, vol. 875, no. 160035, pp. 1–9, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.05.002.
- [23] A. Kumar, S. Banerjee, C. G. S. Pillai, and S. R. Bharadwaj, “Hydrogen storage properties of Ti₂-xCrVM_x (M = Fe, Co, Ni) alloys,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38,

no. 30, pp. 13335–13342, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.096.

- [24] J. Schindelin *et al.*, “Fiji: An open-source platform for biological-image analysis,” *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 676–682, 2012, doi: 10.1038/nmeth.2019.
- [25] A. A. Coelho, “TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 51, no. 1, pp. 210–218, 2018, doi: 10.1107/S1600576718000183.
- [26] S. W. Cho, C. S. Han, C. N. Park, and E. Akiba, “Hydrogen storage characteristics of Ti-Cr-V alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 288, no. 1–2, pp. 294–298, 1999, doi: 10.1016/S0925-8388(99)00096-1.
- [27] F. Stein and A. Leineweber, “Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 9, pp. 5321–5427, 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05509-2.
- [28] M. Bououdina, B. Lambert-Andron, B. Ouladdiaf, S. Pairis, and D. Fruchart, “Structural investigations by neutron diffraction of equi-atomic Zr-Ti(V)-Ni(Co) compounds and their related hydrides,” *J. Alloys Compd.*, vol. 356–357, pp. 54–58, 2003, doi: 10.1016/S0925-8388(03)00166-X.
- [29] A. Grytsiv *et al.*, “Atom order and thermodynamic properties of the ternary Laves phase $\text{Ti}(\text{Ti}_y\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x-y})_2$,” *Zeitschrift fur Krist.*, vol. 221, no. 5–7, pp. 334–348, 2006, doi: 10.1524/zkri.2006.221.5-7.334.
- [30] M. Zinkevich and N. Mattern, “Thermodynamic modeling of the Fe – Mo – Zr system,” *Acta Mater.*, vol. 50, pp. 3373–3383, 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00140-4.
- [31] J. M. Joubert, M. Andasmas, and J. C. Crivello, “Irregular homogeneity domains in ternary intermetallic systems,” *Appl. Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 1570–1589, 2015, doi: 10.3390/app5041570.
- [32] F. Chu and D. P. Pope, “The laves phase field in the Hf-V-Nb system,” *Scr. Metall. Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 399–404, 1992, doi: 10.1016/0956-716X(92)90619-P.
- [33] H. Oesterreicher and H. Bittner, “Studies of Hydride Formation in $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_2$,” *Mat. Res. Bull.*, vol. 24, no. c, pp. 1557–1565, 1989, doi: 10.1016/0025-5408(78)90031-4.
- [34] R. Jerlerud Pérez, C. Toffolon-Masclet, J. M. Joubert, and B. Sundman, “The Zr-Sn binary system: New experimental results and thermodynamic assessment,” *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 32, no. 3, pp. 593–601, 2008, doi: 10.1016/j.calphad.2008.04.001.
- [35] R. R. Kessling, “The binary system Zirconium-Boron,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 3, no. 1, 1949, Accessed: May 18, 2024. [Online]. Available: <https://uqtr.on.worldcat.org/atoztitles/link?sid=Entrez:PubMed&id=pmid:18129537>.
- [36] L. N. Padurets and et al, “Interaction of Ternary β -Ti Alloys Containing Group VB

and VIB Elements with Hydrogen,” *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 43, pp. 819–824, 1998, Accessed: May 18, 2024. [Online]. Available: https://books.google.ca/books?id=-dUwAQAAIAAJ&source=gbp_book_other_versions.

5. CHAPITRE V. SYSTÈME 3 : MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE PREMIÈRE HYDROGÉNATION DES COMPOSITIONS DES PHASES PRIMAIRES ET SECONDAIRES DANS L'ALLIAGE TiFe + 12 % (ZrV₂)

Ce chapitre présente les résultats du troisième système étudié dans la recherche actuelle, qui est l'analyse des phases primaires et secondaires de l'alliage TiFe +12 % en poids (ZrV₂). Ce changement d'orientation par rapport à nos objectifs initiaux, centrés sur l'étude de Ti₂CrV, découle de la prise de conscience que les systèmes précédents manquaient de pertinence pratique et d'applicabilité plus large. TiFe, en revanche, représente un alliage largement étudié avec un potentiel commercial significatif. En étudiant l'interaction de ses phases primaires et secondaires, nous visons à contribuer des perspectives importantes à la compréhension des systèmes d'hydruure métallique à base de TiFe, alignant notre recherche avec le corpus existant de connaissances et la poursuite des avancées pratiques.

5.1. Contenu de l'article 3.

Les résultats présentés dans les sections suivantes de ce chapitre correspondent au texte intégral de l'article publié dans le journal « ChemEngineering » : Bellon Monsalve, D. ; Ulate-Kolitsky, E. ; Cubero-Sesin, J.M. ; Martínez-Amariz, A.-D. ; Huot, J. Microstructure and First Hydrogenation Properties of Individual Phases in TiFe + 12 wt. % ZrV₂ Alloy. ChemEngineering 2024, 8, 81. <https://doi.org/10.3390/chemengineering8040081>.

MICROSTRUCTURE AND FIRST HYDROGENATION PROPERTIES OF INDIVIDUAL PHASES IN TiFe + 12 wt.% ZrV₂ ALLOY

Daniela Bellon Monsalve ^{1,2}, Elena Ulate-Kolitsky ³, Jorge M. Cubero-Sesin ⁴,
Alejandro-David Martínez-Amariz ⁵, and Jacques Huot ^{6, *}

¹ Hydrogen Research Institute, Université Du Québec à Trois-Rivières, QC, G9A 5H7, Canada, daniela.bellon@uqtr.ca

² Universidad de Santander, Facultad de Ingenierías y Tecnologías, Instituto de Investigación Xerira, Bucaramanga, Colombia, dan.bellon@mail.udes.edu.co

³ Centre de Métallurgie du Québec, 3095 Rue Westinghouse Parc Industriel Des Hautes-Forges, Trois-Rivières, Québec, G9A 5E1, Canada, elena.rosemarie.ulate.kolitsky@cegeptr.qc.ca

⁴ Centro de Investigación y Extensión en Materiales, Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, 159-7050, Costa Rica, jcubero@itcr.ac.cr

⁵ Universidad de Santander, Facultad de Ingenierías y Tecnologías, Instituto de Investigación Xerira, Bucaramanga, Colombia, alejandrom@udes.edu.co

⁶ Hydrogen Research Institute, Université Du Québec à Trois-Rivières, QC, G9A 5H7, Canada, jacques.huot@uqtr.ca

* Correspondence: Jacques.huot@uqtr.ca

ABSTRACT

This study investigates the microstructure and first hydrogenation properties of Fe₅₂Ti₄₀Zr₃V₅ and Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀ alloys, which are individual phases present in the as-cast TiFe + 12 wt.% ZrV₂ alloy (parent alloy). The parent alloy exhibited fast first hydrogenation kinetics due to the interplay of these two phases. Our objective is to study the hydrogen storage behavior of these individual phases. The samples were synthesized by arc melting and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy. The results show that when these alloys are melted separately, they do not exhibit the same phase composition as in the parent alloy, indicating a metastable state under our synthesis conditions, which significantly impacts their hydrogen storage behavior. Hydrogenation capacity was measured using a home-made Sieverts apparatus. Both alloys demonstrated excellent first hydrogenation kinetics, with an absorption capacity of 0.9 wt.% for the Fe₅₂Ti₄₀Zr₃V₅ alloy and 2.3 wt.% for Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀ alloy. Our key finding is that the final crystal structure of multi-element alloys is highly dependent on the synthesis method.

KEYWORDS

Metal hydrides; TiFe alloy; Hydrogen storage; First hydrogenation; Microstructure.

INTRODUCTION

The transition to renewable energy sources presents several challenges, including the production, storage, and distribution of energy. Hydrogen, as a versatile energy carrier, plays a crucial role in this transition due to its potential for high energy density and low environmental impact [1], [2]. However, a major barrier to the widespread adoption of hydrogen energy systems is the development of safe, efficient, and cost-effective hydrogen storage methods [3]. Currently, high-pressure and liquid hydrogen storage methods are the most developed and widely used technologies; however, they present significant safety risks and demand substantial energy consumption [4]. Therefore, focus has shifted to innovative

materials and approaches such as magnesium-based alloys, which demonstrate high hydrogen storage capacity and improve their properties through alloying with metals like rare earth metals, carbon materials, and others [5]. High-entropy alloys, containing five or more elements, show significant potential in which the control of the mixture's configurational entropy and other parameters have allowed the prediction and control of phases formed in different alloy compositions and systems [6], [7]. Amorphous materials, which lack a crystalline structure, also stand out for the long-range disordered atomic structure, that allows a wider interstitial configuration diversity and provide hydrogen with more types of occupation sites [8]. Similarly, composite materials that combine different types of hydrogen storage materials, such as metal hydrides with polymers or carbon-based materials, exhibit optimized performance due to its ability to effectively control and prevent surface contamination from oxygen and moisture [9]. Metal-organic frameworks (MOFs) are being investigated for their high surface area and the high tunability brought by the co-existence of organic and inorganic units that allows to improve the hydrogen storage through various strategies [10], [11], while liquid organic hydrogen carriers (LOHCs) provide a novel method by chemically binding hydrogen to a liquid carrier [12]. Finally, borohydrides and complex hydrides offer significantly higher gravimetric hydrogen storage capacities [13]. Furthermore, solid-state hydrogen storage in metal hydrides offers a promising option for developing new hydrogen storage technologies due to its advantages over conventional methods, such as high volumetric capacity and low pressure and temperature operating conditions [4], [14], [15].

To be considered a promising hydride, a material must have fast hydrogen intake and outtake, with high reversible capacity under mild operational conditions [16]. A promising candidate for solid-state hydrogen storage is the TiFe alloy, known for its low cost and favorable operating conditions, typically at temperatures between 30-70 °C, and low pressures (1-2 MPa) [17]. Despite these advantages, the TiFe alloy exhibits slow kinetics during the initial hydrogenation process (activation), primarily due to the formation of a surface oxide layer that acts as a barrier for hydrogen absorption. To address this issue, high pressure and temperature conditions are often required during activation.

To overcome this drawback, several approaches have been studied, including microstructural refinement achieved by ball milling [16], [18], high-pressure torsion [19], and cold rolling [20], [21]. Similarly, another important alternative involves partial element substitution of Fe and/or Ti with transition metals such as Zr [22]–[24], V [25], Mn [23], [26], Ni [27], and Cr [28]. In most cases, transition metals have improved the kinetics by reducing or eliminating incubation time and increasing the rate at which the maximum capacity is reached.

A recent study by Peng demonstrated that the addition of ZrV₂ to TiFe alloys significantly enhances their hydrogenation properties. In particular, the TiFe + 12 wt.% ZrV₂ alloy (hereinafter referred to as the parent alloy) achieved a maximum hydrogen storage capacity of approximately 1.6 wt.% with improved first hydrogenation kinetics [29]. This

parent alloy is a multiphase system, with a primary phase of TiFe-type structure, of composition $\text{Fe}_{37}\text{Ti}_{44}\text{Zr}_9\text{V}_{10}$, and a secondary Fe_2Ti -type phase with composition $\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$. It is believed that the enhancement of the first hydrogenation kinetics is associated with the secondary phase fraction, as it acts as a gateway for the hydrogen in this system. However, it is also noted that an increase in the secondary phase fraction can adversely affect the reversibility of hydrogen in the alloy. Therefore, further studies on the relationship between phase structures are necessary to understand how each phase influences hydrogen absorption and desorption capacity, the activation process, and the reaction kinetics.

This study aims to investigate the individual contributions of the primary ($\text{Fe}_{37}\text{Ti}_{44}\text{Zr}_9\text{V}_{10}$) and secondary ($\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$) phases in the parent TiFe + 12 wt.% ZrV₂ alloy to better understand their roles in the hydrogen storage behavior. The alloys were synthesized separately using arc melting and characterized through X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy. The hydrogen storage capacities were measured using a custom-built Sieverts apparatus. Our findings highlight the significant influence of the synthesis method on the final crystal structure and hydrogenation properties, providing valuable insights for the development of efficient hydrogen storage materials.

MATERIALS AND METHODS

The synthesis of all samples was carried out by arc-melting under argon atmosphere. Three grams of each alloy composition were synthesized. The raw elements Ti (99.9%), Fe (99.9%), Zr (99.5%), and V (99.7%) were purchased from Alfa Aesar®. The pellets were turned and melted four times to ensure a homogeneous composition.

Material characterization was performed using several techniques. To study morphology, a Hitachi VP-SEM SU1510 scanning electron microscope equipped with an Energy Dispersive X-ray (EDX) spectrometer was used. The relative abundance of each region was quantified from backscattered electron micrographs using the image analyzing software ImageJ® [30]. To study the crystal structure of the samples, X-ray measurements were conducted on a D8 Focus Bruker X-ray powder diffractometer with Cu K α radiation. The percentage of each phase as well as crystal structure parameters were determined by Rietveld refinement method using TOPAS software [31].

First hydrogenation (activation) was studied using a homemade Sievert-type apparatus. One gram of each alloy composition was used for the hydrogenation measurements. To prevent the formation of oxide layers, the synthesized samples were hand-crushed under an argon atmosphere. The activation of the samples was conducted at room temperature (RT) under a hydrogen pressure of 20 bars.

RESULTS AND DISCUSSION

Morphology

Figure 1 shows a backscattered electron image obtained by SEM of the as-cast $\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$ alloy. The structure of the alloy exhibits two distinct shades of grey: a lighter gray and a darker gray. These differences in contrast suggest variations in the chemical composition throughout the alloy. Moreover, small black regions are observed. Table 1 shows the overall chemical composition of the $\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$ alloy, measured by EDX and compared to the nominal composition. The measured values for the alloys are close to the nominal compositions. Table 2 presents the chemical composition of each region as measured by EDX. The relative amount of each region was calculated using imageJ analysis. The light gray-contrast area has a composition close to Fe_2Ti stoichiometry which was the structure seen in the parent alloy. However, the abundance determined by imageJ is around 66 %. Nonetheless, the chemical composition is much closer to a ‘true’ Fe_2Ti stoichiometry than in the parent alloy. The darker-gray region shows a composition close to stoichiometric TiFe , with an abundance of around 28 %, while the black region consists of Ti-rich precipitates, with a measured abundance of ~ 6 %.

The presence of other phases beside the Fe_2Ti structure in the alloy, instead of a pure Fe_2Ti -type as seen in the parent alloy, can be attributed to the synthesis method. The rapid cooling and solidification inherent to the arc-melting process used for synthesis may lead to non-uniform distribution of elements, influencing phase formation and resulting in a mixture of phases rather than a single, uniform phase. Therefore, the processing conditions, including cooling rates and local temperature gradients within the melt, play a pivotal role in determining the final microstructure.

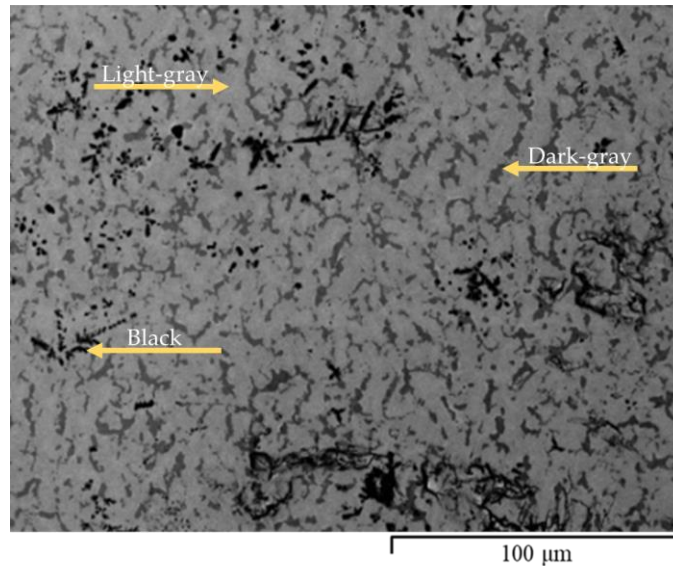


Figure 1. Backscattered electron image of $\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$ alloy.

Table 1. Overall chemical composition of the Fe₅₂Ti₄₀Zr₃V₅ alloy, measured by EDX and compared to the nominal composition (uncertainty is ±0.2 for all values).

Alloy	Region	Chemical composition (at%)			
		Fe	Ti	Zr	V
Fe ₅₂ Ti ₄₀ Zr ₃ V ₅	Nominal value	52.0	40.0	3.0	5.0
	Measured Value	50.5	40.3	4.9	4.3

Table 2. Chemical composition of Fe₅₂Ti₄₀Zr₃V₅, in at. %, of the different regions determined by EDX analysis (uncertainty is ±0.2 for all chemical composition values).

Alloy	Region	Phase abundance (%)	Chemical composition (at%)			
			Fe	Ti	Zr	V
Fe ₅₂ Ti ₄₀ Zr ₃ V ₅	Light-gray	66	59.9	32.5	2.6	5.0
	Dark-gray	28	48.8	47.1	1.1	3.1
	Black	6	1.3	93.2	5.0	0.5

Figure 2 shows a backscattered electron image obtained by SEM of the as-cast Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀ alloy. As for the previous alloy, light and dark grey areas are present, but here the microstructure is more dendritic. Black regions are also present. Table 3 shows the overall chemical composition of the Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀ alloy, measured by EDX and compared to the nominal composition. The measured values for the alloys are close to the nominal compositions. Table 4 presents the chemical composition of each region as measured by EDX, as well as the relative amount calculated by image analysis. Similarly to the previous alloy, the black regions are Ti-rich precipitates with a measured abundance of ~ 4 %. However, the dark-gray and light-gray regions show a similar composition with difference abundance, 64% and 32 %, respectively. This could be an indication the dark-gray and light-gray regions could be the same phase, exhibiting only a slight variation in chemical composition.

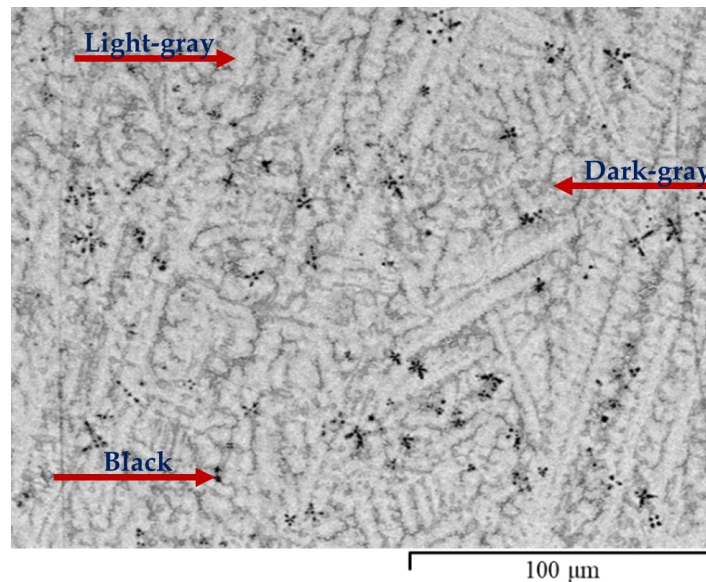


Figure 2. Backscattered electron image of Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀ alloy.

Table 3. Overall chemical composition of the Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀ alloy, measured by EDX and compared to the nominal composition (uncertainty is ±0.2 for all values).

Alloy	Region	Chemical composition (at%)			
		Fe	Ti	Zr	V
Fe ₃₇ Ti ₄₄ Zr ₉ V ₁₀	Nominal value	37.0	44.0	9.0	10.0
	Measured Value	35.2	43.3	11.9	9.6

Table 4. Chemical composition of Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀ alloy, in at. %, of the different regions determined by EDX analysis (uncertainty is ±0.2 for all values).

Alloy	Region	Phase abundance (%)	Chemical composition (at%)			
			Fe	Ti	Zr	V
Fe ₃₇ Ti ₄₄ Zr ₉ V ₁₀	Light grey	64	35.1	46.0	8.2	10.6
	Dark grey	32	37.0	40.2	12.3	10.5
	Black	4	5.3	82.4	10.3	2.1

Crystal structure of as-cast alloys

Figure 3 shows the XRD patterns of the two studied alloys in the as-cast condition. The alloy with composition Fe₅₂Ti₄₀Zr₃V₅ exhibited a distinct two-phase structure, consisting of Fe₂Ti-type and FeTi phases, along with an additional notable Ti peak. Correlating with the EDX analysis in Table 2, the light grey region corresponded to the Fe₂Ti-type phase, while the dark-grey region corresponded to the TiFe phase. The titanium peak identified in the XRD analysis is attributed to the presence of Ti-precipitates within the alloy. The Fe₂Ti-type phase has a hexagonal crystal structure, with space group 194 (P6₃/mmc), structure type MgZn₂. The TiFe phase is characterized by a cubic crystal structure, with the space group 221 (Pm-3m), structure type CsCl. The Ti-precipitates also display a hexagonal crystal structure with space group 194 (P6₃/mmc) and structure type Mg. Table 5 shows the crystallographic parameters as determined by Rietveld refinement. First, the phase abundances agree well with the results of the ImageJ analysis of the backscattered images. Second, the lattice parameters of the individual phases are close to the literature values. The three phases are nanocrystalline. The microstrain was not refined for the Ti phase because the abundance is too low to have significant peaks at high angles. To respect the A₂B stoichiometry of the Fe₂Ti phase, Fe and V were assigned to the A site, while Zr and Ti were assigned to the B site.

Table 5. Crystallographic parameters of the as-cast samples. The number in parentheses indicates the uncertainty in the last significant digit.

Alloy	Phase	Phase Abundance (%)	a (Å)	c (Å)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
Fe ₅₂ Ti ₄₀ Zr ₃ V ₅	Fe ₂ Ti	71.9 (4)	4.8919 (4)	7.9528 (8)	65 (6)	0.195 (3)
	TiFe	26.0 (4)	2.9835 (2)	-	34 (2)	0.077 (5)
	Ti	2.1 (2)	2.874 (1)	4.539 (4)	25 (5)	--
Fe ₃₇ Ti ₄₄ Zr ₉ V ₁₀	C14	92.0 (2)	5.0109 (4)	8.1420 (9)	57 (4)	0.231 (3)
	BCC	8.0 (2)	3.1502 (4)	-	21 (1)	--

For the $\text{Fe}_{37}\text{Ti}_{44}\text{Zr}_9\text{V}_{10}$ alloy, a distinct two-phase system was identified: a C14-Laves phase and a cubic phase. Surprisingly, the TiFe phase was not present in this alloy, while it was the main phase in the parent alloy. This indicates that casting by arc melting under our experimental conditions results in highly metastable alloys. Table 5 shows the phase abundance and crystallographic parameters evaluated from Rietveld refinement. Considering the stoichiometry of each region seen in Figure 2, we assigned the light and dark grey regions to the C14-Laves phase and the cubic phase to the black region. Regarding the C14 phase, EDX measurements indicate an average composition of 36% Fe, 43% Ti, 10% Zr, and 11% V. To maintain the AB_2 stoichiometry, each site should accommodate more than one element. Typically, in a Laves phase, elements such as Ti and Zr are expected to occupy the A sites, while Fe and V fill the B sites [32]. However, in this case, Ti atoms should occupy both the A and B sites, a situation reported in studies of similar multicomponent systems, such as TiVFeZr [1], Zr-Ti-Ni [33], and Ti-Ni-Al [34] alloys. Based on the average composition, we assumed the A site to be 70% Ti and 30% Zr, while the B site is 54% Fe, 16% V and 30% Ti.

The second phase identified in this alloy has the composition 82% Ti, 10% Zr, 2% V, and 5% Fe. In a Zr-Ti-P investigation, Oliynyk et al. found a high-temperature phase with a composition of 89% Ti, and 11% Zr, characterized as a BCC phase, space group Im-3m, structure type W [35]. The lattice parameter in our case is smaller than the reported by Oliynyk et al., likely due to the partial replacement of Ti and Zr atoms by smaller V and Fe atoms.

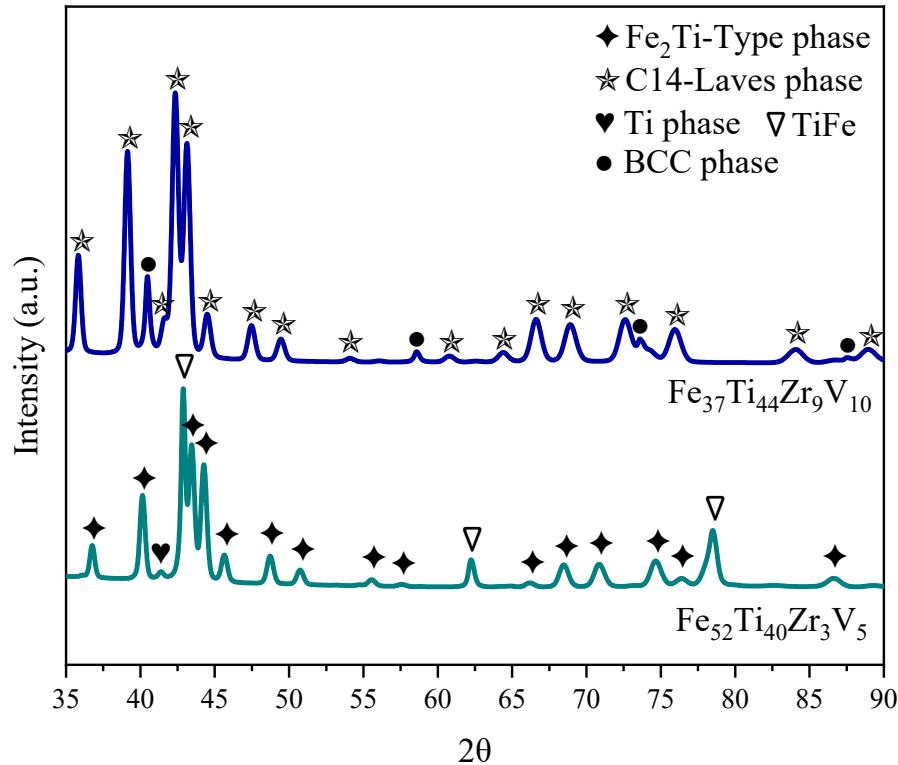


Figure 3. X-ray diffraction patterns of as-cast samples.

First hydrogenation (activation)

Figure 4 shows the activation curve of both alloys. The $\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$ alloy absorbed 0.9 wt.% of hydrogen, while the $\text{Fe}_{37}\text{Ti}_{44}\text{Zr}_9\text{V}_{10}$ alloy demonstrated a significantly higher capacity, reaching 2.3 wt.% of hydrogen. In his investigation, Lv reported a capacity of 1.65 wt.% [29]. Considering that the parent alloy was 57 wt.% $\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$ and 43 wt.% of $\text{Fe}_{37}\text{Ti}_{44}\text{Zr}_9\text{V}_{10}$, and using the capacities found in our investigation, we calculated a capacity of 1.5 wt.%. This is reasonably close to the capacity measured by Lv, considering that, in our case, the alloys were not pure Fe_2Ti and TiFe . The incubation time of the $\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$ alloy is about the same as the parent alloy, supporting Peng's explanation that the Fe_2Ti phase acts as a gateway for hydrogen to reach the TiFe phase. As the $\text{Fe}_{37}\text{Ti}_{44}\text{Zr}_9\text{V}_{10}$ alloy is mainly C14 phase, which was not present in the parent alloy, we could not compare its incubation time, but it suggests that the C14 phase may be a better gateway phase than the Fe_2Ti phase.

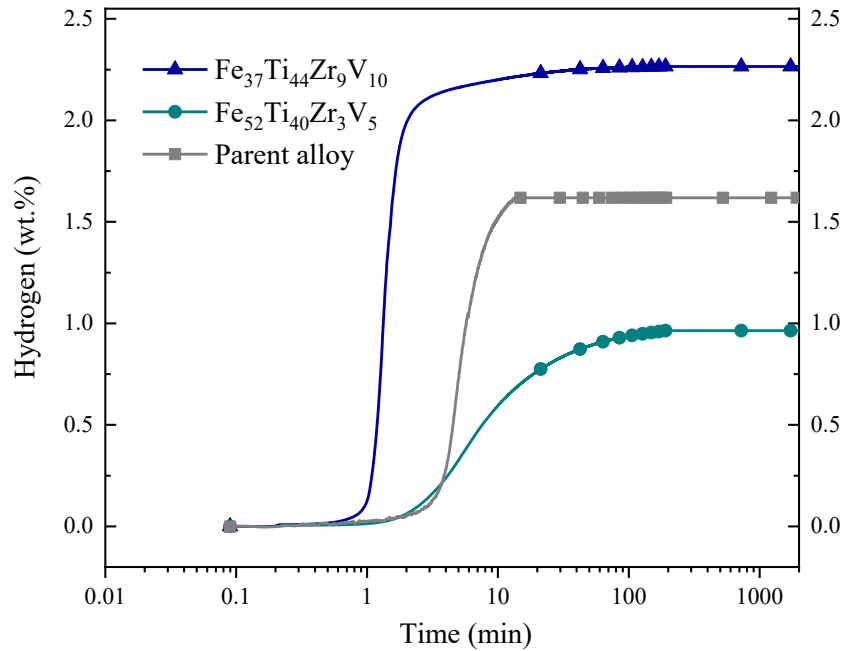


Figure 4. Activation of $\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$, $\text{Fe}_{37}\text{Ti}_{44}\text{Zr}_9\text{V}_{10}$ and $\text{TiFe} + 12 \text{ZrV}_2$ alloys at RT and 20 bars of hydrogen pressure.

Crystal structure of hydrided alloys

Figure 5 shows the XRD patterns of the hydrogenated alloys at room temperature, while Table 6 presents their crystallographic parameters. For the $\text{Fe}_{52}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_3\text{V}_5$ alloy, the XRD analysis reveals that the abundance of Fe_2Ti -type phase is essentially the same as in the as-cast alloy. The unit cell volume of this phase is slightly larger than in the as-cast state, indicating that some hydrogen is still in solid solution. Assuming a change of volume of $2.7 \text{ \AA}^3$ per hydrogen atom, we calculated that 0.3 wt.% of hydrogen is in solid solution in the Fe_2Ti -type phase. The pattern shows the presence of TiFe and TiFeH_2 peaks. The total abundance of these two phases is 23.6 wt.%, which is in good agreement with the 26 wt.% abundance of TiFe in the as-cast pattern. As the diffraction pattern was taken at room

temperature in air, it is normal that the hydride phase spontaneously desorbed under these conditions. Considering that the TiFe phase fully absorbed hydrogen with a nominal capacity of 1.86 wt.%, we get a contribution of 0.48 wt.% from the TiFe phase. This, added to the estimated 0.3 wt.% from the Fe₂Ti-type phase, gives a total capacity of 0.78 wt.%, which is quite close to the measured capacity of 0.9 wt.%.

For the Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀ alloy, the pattern consists of two phases: C14 and FCC (Face Centered Cubic). It is well known that the fully hydride form of a BCC alloy has the FCC structure. The abundance of the C14 and FCC phases perfectly matches the abundances of C14 and BCC in the as-cast state. The lattice parameters of the C14 phase are larger than those in the as-cast state, indicating that this phase is still in hydride state during the X-ray diffraction experiment.

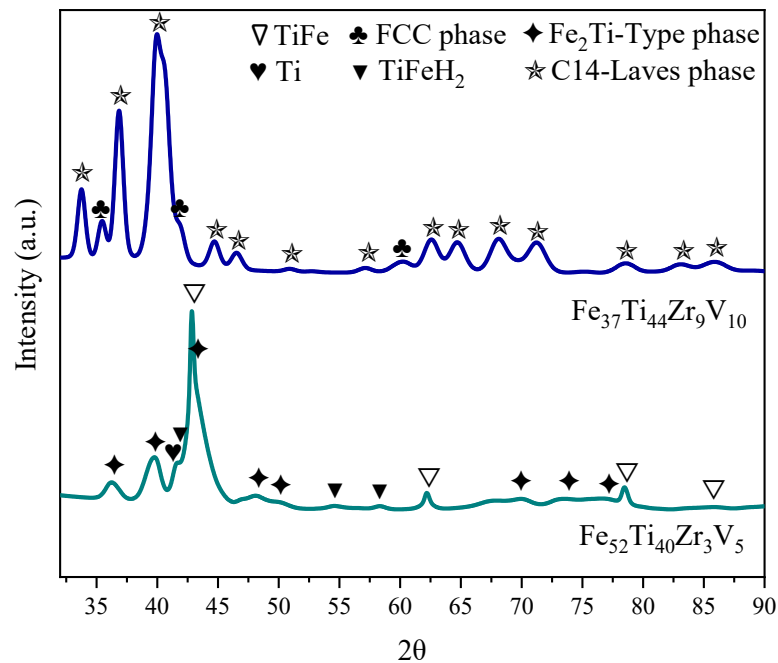


Figure 5. X-ray diffraction patterns of hydrogenated samples.

Table 6. Crystallographic parameters of the hydrogenated samples. The number in parentheses is the uncertainty on the last significant digit. For the TiFeH₂ phase, the b (Å) is 2.977 (2), and the Beta angle is 95.27° (4).

Alloy	Phase	Phase Abundance (%)	a (Å)	c (Å)	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
Fe ₅₂ Ti ₄₀ Zr ₃ V ₅	Fe ₂ Ti	69.0 (6)	4.955 (1)	8.070 (3)	45 (10)	0.75 (1)
	TiFe	15.6 (4)	2.9901 (5)	-	16.1 (5)	--
	TiFeH ₂	8.2 (4)	4.738 (2)	4.670 (2)	17 (1)	--
	Ti	7.2 (4)	2.921 (2)	4.391 (5)	8.7 (6)	--
Fe ₃₇ Ti ₄₄ Zr ₉ V ₁₀	C14	92.2 (3)	5.2886 (8)	8.600 (1)	29 (1)	0.443 (3)
	FCC	7.8 (3)	4.3706 (8)	--	8.8 (3)	-

CONCLUSIONS

This study investigated the first hydrogenation properties, microstructure, and crystal structure of the individual phases present in the parent alloy TiFe + 12 wt.% ZrV₂. Specifically, we analyzed the Fe₅₂Ti₄₀Zr₃V₅ and Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀ alloys. Our findings provide valuable insights into the behavior and characteristics of these phases when synthesized separately.

Both synthesized alloys exhibited distinct phases. The Fe₅₂Ti₄₀Zr₃V₅ alloy, expected to be a single-phase Fe₂Ti-type, exhibited a multiphase structure comprising 71.9 wt.% Fe₂Ti-type phase, 26.0 wt.% TiFe phase, and 2.1 wt.% Ti-precipitates. This indicates that our casting conditions result in the formation of metastable phases rather than a uniform single phase. Similarly, the Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀ alloy, anticipated to be a TiFe-type phase, instead consisted of 92 wt.% C14 Laves phase and 8 wt.% BCC phase. These results highlight the critical role of synthesis methods in determining the final phase composition and microstructure of multi-element alloys.

The hydrogen storage capacity of the Fe₅₂Ti₄₀Zr₃V₅ alloy was limited to 0.9 wt.% due to the low hydrogen absorption by the Fe₂Ti-type phase. In contrast, the Fe₃₇Ti₄₄Zr₉V₁₀ alloy demonstrated a higher hydrogen storage capacity of 2.3 wt.%, attributable to the predominant C14 Laves phase. These findings emphasize the influence of phase composition on hydrogen storage performance.

The presence of multiple phases in both alloys suggests that the rapid cooling and solidification inherent to the arc-melting process induce metastability. The formation of these metastable phases under our synthesis conditions underscores the importance of controlling processing parameters, such as cooling rates and local temperature gradients, to achieve desired phase stability and optimize hydrogen storage properties.

The study illustrates that the final crystal structure and hydrogen storage properties of multi-element alloys are highly dependent on the synthesis method. Understanding the relationship between processing conditions and phase formation is crucial for designing efficient hydrogen storage materials. Further research is needed to explore alternative synthesis techniques that can stabilize desired phases and enhance hydrogen storage capacities.

Author contributions: Conceptualization, D.B.M. and E.U.K.; methodology, D.B.M., and E.U.K.; validation, D.B.M. and J-H; formal analysis D.B.M., E.U.K., A.D.M.A., J.C.S., and J.H.; investigation, D.B.M.; resources, J.H.; data curation, D.B.M. and J.H.; writing—original draft preparation, D.B.M. and E.U.K.; writing—review and editing, D.B.M., E.U.K., and J.H.; supervision, J.C.S., A.D.M.A., and J.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data availability statement: Data is contained within the article.

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

REFERENCES

- [1] V. Aranda, D. Rodrigo, J. Huot, W. Jos, and G. Zepon, “Hydrogen storage properties of the TiVFeZr multicomponent alloy with C14-type laves phase structure. 162(August).,” *Intermetallics*, vol. 162, no. August, pp. 1–7, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.108020>.
- [2] J. E. Garzón Baquero and D. Bellon Monsalve, “From fossil fuel energy to hydrogen energy: Transformation of fossil fuel energy economies into hydrogen economies through social entrepreneurship,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–12, 2023, doi: [10.1016/j.ijhydene.2023.06.123](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.123).
- [3] A. K. Patel, A. Duguay, B. Tougas, C. Schade, P. Sharma, and J. Huot, “Microstructure and first hydrogenation properties of TiFe alloy with Zr and Mn as additives,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 1, pp. 787–797, 2020, doi: [10.1016/j.ijhydene.2019.10.239](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.239).
- [4] X. He et al., “Effect of cobalt substitution for nickel on microstructural evolution and hydrogen storage properties of La_{0.66}Mg_{0.34}Ni_{3.5-x}Co_x alloys,” *J. Rare Earths*, vol. 42, no. 5, pp. 930–939, 2024, doi: [10.1016/j.jre.2024.02.003](https://doi.org/10.1016/j.jre.2024.02.003).
- [5] C. N. C. Hitam, M. A. A. Aziz, A. H. Ruhaimi, and M. R. Taib, “Magnesium-based alloys for solid-state hydrogen storage applications: A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 60, pp. 31067–31083, 2021, doi: [10.1016/j.ijhydene.2021.03.153](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.153).
- [6] F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, and M. Felderhoff, “Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, no. 10, pp. 5191–5227, 2021, doi: [10.1039/d1ee01543e](https://doi.org/10.1039/d1ee01543e).
- [7] L. Serrano et al., “Development of Ti-V-Nb-Cr-Mn high entropy alloys for hydrogen storage,” *J. Alloys Compd.*, vol. 945, 2023, doi: [10.1016/j.jallcom.2023.169289](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169289).
- [8] L. J. Huang, H. J. Lin, H. Wang, L. Z. Ouyang, and M. Zhu, “Amorphous alloys for hydrogen storage,” *J. Alloys Compd.*, vol. 941, p. 168945, 2023, doi: [10.1016/j.jallcom.2023.168945](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168945).
- [9] S. Thangarasu, G. Palanisamy, Y. M. Im, and T. H. Oh, “An alternative platform of solid-state hydrides with polymers as composite/encapsulation for hydrogen storage applications: Effects in intermetallic and complex hydrides,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 56, pp. 21429–21450, 2023, doi: [10.1016/j.ijhydene.2022.02.115](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.115).
- [10] L. F. Chanchetti, D. R. Leiva, L. I. Lopes de Faria, and T. T. Ishikawa, “A scientometric review of research in hydrogen storage materials,” *Int. J. Hydrogen*

- Energy, vol. 45, no. 8, pp. 5356–5366, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.093.
- [11] X. Zhang, P. Liu, and Y. Zhang, “The application of MOFs for hydrogen storage,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 557, no. May, p. 121683, 2023, doi: 10.1016/j.ica.2023.121683.
 - [12] R. Nagar et al., “Recent developments in state-of-the-art hydrogen energy technologies – Review of hydrogen storage materials,” *Sol. Compass*, vol. 5, no. December 2022, p. 100033, 2023, doi: 10.1016/j.solcom.2023.100033.
 - [13] N. Klopčič, I. Grimmer, F. Winkler, M. Sartory, and A. Trattner, “A review on metal hydride materials for hydrogen storage,” *J. Energy Storage*, vol. 72, no. July 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.108456.
 - [14] K. S. Nivedhitha et al., “Advances in hydrogen storage with metal hydrides: Mechanisms, materials, and challenges,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 61, no. September 2023, pp. 1259–1273, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.335.
 - [15] A. Bishnoi, S. Pati, and P. Sharma, “Architectural design of metal hydrides to improve the hydrogen storage characteristics,” *J. Power Sources*, vol. 608, no. April, p. 234609, 2024, doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.234609.
 - [16] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, “Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 9, pp. 1121–1140, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
 - [17] J. Manna and J. Huot, “Effect of KCl Addition on First Hydrogenation Kinetics of TiFe,” *Compounds*, vol. 2, no. 4, pp. 240–251, 2022, doi: 10.3390/compounds2040020.
 - [18] H. Emami, K. Edalati, J. Matsuda, E. Akiba, and Z. Horita, “Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling,” *Acta Mater.*, vol. 88, pp. 190–195, 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2014.12.052.
 - [19] K. Edalati, J. Matsuda, H. Iwaoka, S. Toh, E. Akiba, and Z. Horita, “High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 11, pp. 4622–4627, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.185.
 - [20] J. Lang and J. Huot, “A new approach to the processing of metal hydrides,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 3, pp. 18–22, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.173.
 - [21] S. Amira and J. Huot, “Effect of cold rolling on hydrogen sorption properties of die-cast and as-cast magnesium alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 520, pp. 287–294, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.01.049.
 - [22] C. Gosselin and J. Huot, “Hydrogenation properties of TiFe doped with zirconium,” *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 11, pp. 7864–7872, 2015, doi: 10.3390/ma8115423.

- [23] P. Lv and J. Huot, "Hydrogenation improvement of TiFe by adding ZrMn₂," *Energy*, vol. 138, pp. 375–382, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.07.072.
- [24] P. Lv and J. Huot, "Hydrogen storage properties of Ti_{0.95}FeZr_{0.05}, TiFe_{0.95}Zr_{0.05} and TiFeZr_{0.05} alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22128–22133, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.091.
- [25] S. Kumar, G. P. Tiwari, S. Sonak, U. Jain, and N. Krishnamurthy, "High performance FeTi - 3.1 mass % V alloy for on board hydrogen storage solution," *Energy*, vol. 75, pp. 520–524, 2014, doi: 10.1016/j.energy.2014.08.011.
- [26] H. Shang, Y. Zhang, Y. Li, Y. Qi, S. Guo, and D. Zhao, "Effects of adding over-stoichiometrical Ti and substituting Fe with Mn partly on structure and hydrogen storage performances of TiFe alloy," *Renew. Energy*, vol. 135, pp. 1481–1498, 2019, doi: 10.1016/j.renene.2018.09.072.
- [27] T. I. Bratanich, S. M. Solonin, and V. V. Skorokhod, "Mechanical activation of hydrogen sorption with intermetallic compounds LaNi₅ and TiFe in powder systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 20, no. 5, pp. 353–355, 1995, doi: 10.1016/0360-3199(94)00062-5.
- [28] V. Y. Zadorozhnyy, S. N. Klyamkin, M. Y. Zadorozhnyy, O. V. Bermesheva, and S. D. Kaloshkin, "Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped by aluminum and chromium," *J. Alloys Compd.*, vol. 586, no. SUPPL. 1, pp. S56–S60, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.138.
- [29] P. Lyu, "Effect of Mechanical Deformation on Hydrogen Storage Properties of TiFe-Based Alloys," [Doctoral thesis, Université du Québec à Trois-Rivières], 2018.
- [30] J. Schindelin et al., "Fiji: An open-source platform for biological-image analysis," *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 676–682, 2012, doi: 10.1038/nmeth.2019.
- [31] A. A. Coelho, "TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 51, no. 1, pp. 210–218, 2018, doi: 10.1107/S1600576718000183.
- [32] E. Akiba and H. Iba, "Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution," *Intermetallics*, vol. 6, no. 6, pp. 461–470, 1998, doi: 10.1016/S0966-9795(97)00088-5.
- [33] M. Bououdina, B. Lambert-Andron, B. Ouladdiaf, S. Pairis, and D. Fruchart, "Structural investigations by neutron diffraction of equi-atomic Zr-Ti(V)-Ni(Co) compounds and their related hydrides," *J. Alloys Compd.*, vol. 356–357, pp. 54–58, 2003, doi: 10.1016/S0925-8388(03)00166-X.
- [34] A. Grytsiv et al., "Atom order and thermodynamic properties of the ternary Laves phase Ti(Ti_yNi_xAl_{1-x-y})₂," *Zeitschrift fur Krist.*, vol. 221, no. 5–7, pp. 334–348, 2006, doi: 10.1524/zkri.2006.221.5-7.334.

- [35] A. O. Oliynyk; S. V. Oryshchyn; and Y. F. Lomnytska, “New compounds and phase equilibria in the Zr-Ti-P system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 545, pp. 80–84, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.08.016.

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.

6. CHAPITRE VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'étude des systèmes de stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques répond à un besoin sociétal, relevant le grand défi de la transition énergétique et de la mise en œuvre de l'économie de l'hydrogène. Dans cette thèse, notre étude a été répartie entre l'examen de deux alliages principaux : Ti_2CrV et les phases présentes dans l'alliage $\text{TiFe} + 12\%$ en poids (ZrV_2). Dans ce contexte, les résultats présentés ici contribuent de plusieurs manières à préparer le terrain pour le développement futur dans le domaine de la science des matériaux et du stockage de l'hydrogène.

Le premier alliage, Ti_2CrV , a été choisi pour cette étude en fonction des rapports de la littérature sur sa capacité d'absorption et sa cinétique excellentes, éléments clés pour les applications des hydrures métalliques. Cet alliage a été étudié à travers deux systèmes différents : le premier système se concentrait sur l'analyse de l'impact de l'ajout de Zr_3Fe en divers pourcentages, tandis que le deuxième système visait à étudier les effets de la substitution du Ti par du Zr. Pour cet alliage, nous avons éclairé la manière dont l'ajout et la substitution d'éléments influencent directement la cinétique d'activation et les capacités de stockage de l'hydrogène de ces alliages. Les modifications peuvent entraîner une activation sans nécessiter de prétraitements, un aspect critique pour l'industrie et les applications pratiques. Cependant, les résultats de ce premier alliage mettent également en évidence l'importance de considérer d'autres facteurs dans les recherches futures, tels que la stabilité des hydrures formés et les mécanismes issus de l'interaction solide-gaz.

Bien que ce premier alliage forme des hydrures stables à haute température, ce qui le rend moins pratique pour les applications réelles, il offre des perspectives importantes en améliorant considérablement le processus d'activation. Cette amélioration représente un intérêt technologique significatif. Ainsi, les recherches futures pour cet alliage devraient se concentrer sur une compréhension plus approfondie de l'interaction des phases présentes dans l'alliage. Ces connaissances nous aideront à déterminer si une nouvelle composition dérivée de cet alliage de base pourrait conduire à des applications pratiques, compte tenu de la grande capacité d'absorption d'hydrogène de l'alliage.

D'autre part, l'analyse du deuxième alliage a impliqué l'étude de deux phases présentes dans l'alliage $\text{TiFe} + 12\%$ en poids (ZrV_2), rapportés dans la littérature. Ce deuxième alliage a été sélectionné en considérant que le développement des alliages à base de TiFe s'est avéré prometteur, et il existe un intérêt significatif pour améliorer le processus d'activation. Les résultats ont montré que, lorsqu'ils sont fondus séparément, ces alliages n'affichaient pas la même composition de phases que dans l'alliage parent. Cela signifie que, dans nos conditions de synthèse, les alliages sont dans un état métastable. Cela a un effet important sur les

comportements de stockage de l'hydrogène, soulignant que la métastabilité peut influencer l'efficacité du processus d'absorption/désorption de l'hydrogène.

Ces résultats mettent en évidence la sensibilité des alliages multiéléments aux paramètres de synthèse, soulignant l'importance d'un contrôle précis pour stabiliser les phases désirées. Ce travail est particulièrement important, car il ouvre plusieurs voies pour la recherche future. Des études ultérieures pourraient explorer l'impact de l'utilisation de méthodes de synthèse alternatives qui pourraient favoriser une structure cristalline plus stable sans compromettre les capacités de stockage de l'hydrogène du matériel, ce qui pourrait conduire à des solutions de stockage de l'hydrogène plus efficaces et pratiques. Parmi ces méthodes, des techniques telles que la trempe rapide, le broyage mécanique (en considérant ses limitations potentielles pour la capacité d'absorption), et des traitements thermiques sous atmosphères contrôlées (argon ou hydrogène) méritent d'être approfondies. L'utilisation de poudres atomisées, par exemple, permet d'obtenir des particules uniformes avec une taille contrôlée, réduisant ainsi les déséquilibres structuraux qui conduisent à la formation de phases métastables.

De plus, l'exploration d'autres techniques telles que le dépôt de vapeur ou la synthèse électrochimique pourrait offrir un contrôle exceptionnel sur la composition chimique et la microstructure des alliages. Ces méthodes permettent d'ajuster précisément les paramètres de croissance des phases, réduisant les risques de métastabilité et améliorant la stabilité à long terme des phases actives. En combinant ces approches avec des analyses approfondies des transformations de phases — par exemple, à travers des études *in situ* utilisant la diffraction des rayons X synchrotron ou des mesures à haute résolution — il serait possible de mieux comprendre les mécanismes fondamentaux derrière la formation des phases et leur comportement en conditions réelles. En parallèle, puisque l'état métastable affecte la performance de l'alliage, les travaux futurs pourraient également se concentrer sur la cinétique des transformations de phases au sein de ces alliages. Comprendre la dynamique de ces transformations pourrait conduire au développement de techniques pour manipuler les phases de manière intentionnelle, améliorant ainsi la performance du matériel comme moyen de stockage de l'hydrogène. En ciblant ces domaines, les chercheurs peuvent viser à optimiser les propriétés matérielles des alliages à base de TiFe, menant potentiellement à des percées dans la technologie de stockage de l'hydrogène qui sont à la fois efficaces et viables commercialement.

En résumé, cette étude contribue non seulement à approfondir notre compréhension des alliages à base de Ti₂CrV et de TiFe, mais elle établit également une base fondamentale pour des avancées futures dans le domaine du stockage de l'hydrogène. En poursuivant l'exploration des défis identifiés dans cette recherche, il sera possible de progresser vers le développement de systèmes de stockage de l'hydrogène plus efficaces, stables et économiquement viables.

RÉFÉRENCES

- [1] N. Armaroli and V. Balzani, *Energy for a Sustainable World*. 2010.
- [2] J. E. Garzón Baquero and D. Bellon Monsalve, “A Proposal for the Transformation of Fossil Fuel Energy Economies to Hydrogen Economies Through Social Entrepreneurship,” in *Entrepreneurial Innovation for Securing Long-Term Growth in a Short-Term Economy*, 2021, pp. 48–70.
- [3] N. A. A. Rusman and M. Dahari, “ScienceDirect A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications,” pp. 1–19, 2016.
- [4] A. Züttel, “Hydrogen storage methods,” *Naturwissenschaften*, vol. 91, no. 4, pp. 157–172, 2004, doi: 10.1007/s00114-004-0516-x.
- [5] B. Bowman and L. Klebanoff, “Historical Perspectives on Hydrogen, Its Storage, and Its Applications,” *Hydrog. Storage Technol. - Mater. Appl.*, pp. 65–90, 2013.
- [6] K. Benyelloul, L. Seddik, Y. Bouhadda, M. Bououdina, H. Aourag, and K. Khodja, “Effect of pressure on structural, elastic and mechanical properties of transition metal hydrides Mg7TMH16 (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr and Nb): First-principles investigation,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 111, no. May, pp. 229–237, 2017, doi: 10.1016/j.jpcs.2017.08.001.
- [7] L. Schlapbach and a Züttel, “Hydrogen-storage materials for mobile applications.,” *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 353–358, 2001, doi: 10.1038/35104634.
- [8] H. Ritchie, M. Roser, and P. Rosado, “CO₂ and Greenhouse Gas Emissions,” *OurWorldinData.org*, 2020. <https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions> (accessed Apr. 05, 2023).
- [9] U.S. Department of Energy, “Alternative Fuels Data Center: Fuel Prices,” *Energy Efficiency & Renewable Energy*, 2024. <https://afdc.energy.gov/fuels/prices.html> (accessed Nov. 28, 2024).
- [10] Stillwater Associates, “How does the cost of Hydrogen stack up against gasoline?,” 2022. <https://stillwaterassociates.com/how-does-the-cost-of-hydrogen-stack-up-against-gasoline/?cn-reloaded=1> (accessed Nov. 29, 2024).
- [11] U.S. Department of Energy, “Fuel Economy Guide,” 2022.
- [12] Hydrogen Council and McKinsey & Company, “Hydrogen Insights 2023 - The state off the global hydrogen economy, with a deep dive into renewable hydrogen cost evolution,” 2023. [Online]. Available: www.hydrogencouncil.com.
- [13] International Energy Agency, “Global Hydrogen Review 2022,” 2022. [Online]. Available: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/c5bc75b1-9e4d-460d-9056-6e8e626a11c4/GlobalHydrogenReview2022.pdf>.
- [14] D. Tang *et al.*, “State-of-the-art hydrogen generation techniques and storage methods: A critical review,” *J. Energy Storage*, vol. 64, no. March, p. 107196, 2023, doi:

10.1016/j.est.2023.107196.

- [15] M. Klell, H. Eichlseder, and A. Trattner, *Hydrogen in Automotive Engineering: Production, Storage, Application*. 2023.
- [16] E.-R. Ulate-Kolitsky, “Effect of Microstructural, Morphological and Chemical Variations on TiFe-Based Alloys for Hydrogen Storage,” Université du Québec à Trois-Rivières, 2022.
- [17] 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,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 1, pp. 289–311, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.195.
- [18] A. M. Robino Merlino, “Estudio de materiales aptos para almacenamiento de Hidrógeno,” *Univ. Nac. del Sur*, vol. 1, 2019.
- [19] S. Sapre, K. Pareek, and R. Rohan, *Compressed Hydrogen in Fuel Cell Vehicles: On-board Storage and Refueling Analysis*, First Edit. London New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2022.
- [20] Z. Abdin and K. R. Khalilpour, *Single and polystorage technologies for renewable-based hybrid energy systems*. Elsevier Inc., 2018.
- [21] G. Walker, *Solid-state hydrogen storage: Materials and Chemistry*. Cambridge England: Woodhead Publishing and Maney Publishing on behalf of The Institute of Materials, Minerals & Mining CRC, 2008.
- [22] Y. Li, Q. Li, W. Peng, Z. Hua, and J. Zheng, “A comparative analysis of the regulations , codes and standards for on-board high-pressure hydrogen storage cylinders,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–14, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.09.106.
- [23] D. Hjeij, Y. Biçer, and M. Koç, “Hydrogen strategy as an energy transition and economic transformation avenue for natural gas exporting countries: Qatar as a case study,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 8, pp. 4977–5009, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.151.
- [24] U.S. Department of Energy, “Fuel Cell Technologies Office,” 2017.
- [25] U.S. Department of Energy, “Fuel Cell Technologies Office,” 2017. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/articles/hydrogen-storage-fact-sheet>.
- [26] T. Q. Hua, H. Roh, and R. K. Ahluwalia, “Performance assessment of 700-bar compressed hydrogen storage for light duty fuel cell vehicles,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 25121–25129, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.123.
- [27] S. Z. Al Ghafri *et al.*, “Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, no. 7, pp. 2690–2731, 2022, doi: 10.1039/d2ee00099g.
- [28] X. J. Li, J. D. Allen, J. A. Stager, and A. Y. Ku, “Paths to low-cost hydrogen energy at a scale for transportation applications in the USA and China via liquid-hydrogen

- distribution networks,” *Clean Energy*, vol. 4, no. 1, pp. 26–47, 2020, doi: 10.1093/ce/zkz033.
- [29] P. M. Heuser, D. S. Ryberg, T. Grube, M. Robinius, and D. Stolten, “Techno-economic analysis of a potential energy trading link between Patagonia and Japan based on CO₂ free hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 25, pp. 12733–12747, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.156.
- [30] M. Raab, S. Maier, and R. U. Dietrich, “Comparative techno-economic assessment of a large-scale hydrogen transport via liquid transport media,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 21, pp. 11956–11968, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.213.
- [31] D. Teichmann, W. Arlt, and P. Wasserscheid, “Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 23, pp. 18118–18132, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.066.
- [32] H. Basma and F. Rodríguez, “Fuel cell electric tractor-trailers: Technology overview and fuel economy,” 2022. [Online]. Available: www.theicct.org.
- [33] J. Andersson and S. Grönkvist, “Large-scale storage of hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 11901–11919, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.063.
- [34] L. Schlapbach, “Hydrogen-fuelled vehicles,” *Nature*, vol. 460, pp. 809–811, 2009, doi: 10.1038/460809a.
- [35] M. M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M. Sahlberg, M. H. Sørby, and B. C. Hauback, “Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 55, pp. 29140–29149, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.223.
- [36] S. K. Chen, P. H. Lee, H. Lee, and H. T. Su, “Hydrogen storage of C14-CrFeV₂MnW₂Ti₂Zr₂ alloys,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 210, pp. 336–347, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.08.008.
- [37] P. Lv and J. Huot, “Hydrogenation improvement of TiFe by adding ZrMn₂,” *Energy*, vol. 138, pp. 375–382, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.07.072.
- [38] K. Young, *Metal Hydrides*. Elsevier Inc., 2013.
- [39] J. Huot, “Metal Hydrides,” in *Handbook of Hydrogen Storage: New materials for future energy storage*, 2010, pp. 81–116.
- [40] K. H. J. Buschow, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Chapter 47. Hydrogen absorption in intermetallic compounds*. 1984.
- [41] V. Dixit, “Study of the effect of Zr and 7Zr+10Ni addition on hydrogen storage behaviour of Ti-V-Cr alloys,” Thèse présentée à L’Université du Québec À Trois-Rivières, 2018.
- [42] G. G. Libowitz, “Metallic hydrides; fundamental properties and applications,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 55, no. 12, pp. 1461–1470, 1994, doi: 10.1016/0022-3697(94)90571-1.

- [43] K. T. Møller, T. R. Jensen, E. Akiba, and H. wen Li, "Hydrogen - A sustainable energy carrier," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 27, no. 1, pp. 34–40, 2017, doi: 10.1016/j.pnsc.2016.12.014.
- [44] D. A. Sheppard and C. E. Buckley, "The potential of metal hydrides paired with compressed hydrogen as thermal energy storage for concentrating solar power plants," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 18, pp. 9143–9163, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.271.
- [45] T. Kumar Das, A. Kumar, P. Ruz, S. Banerjee, and V. Sudarsan, "Hydrogen storage properties of Ti₂FeV BCC solid solution," *J. Chem. Sci.*, vol. 131, no. 9, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1007/s12039-019-1674-x.
- [46] K. Nomura; and E. Akiba, "H₂ Absorbing-desorbing characterization of the Ti-V-Fe alloy system," *J. Alloys Compd.*, vol. 231, pp. 513–517, 1995.
- [47] E. Akiba, "Hydrogen-absorbing alloys," vol. 4, pp. 267–272, 1999.
- [48] A. D. M. Amariz, "INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL E DA CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO EM LIGAS A BASE DE TiCr," 2012.
- [49] A. Kamble, P. Sharma, and J. Huot, "Effect of doping and particle size on hydrogen absorption properties of BCC solid solution 52Ti-12V-36Cr," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 16, pp. 11523–11527, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.137.
- [50] 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," *J. Alloys Compd.*, vol. 620, pp. 101–108, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.08.156.
- [51] M. Balcerzak, M. Wagstaffe, R. Robles, M. Pruneda, and H. Noei, "Effect of Cr on the hydrogen storage and electronic properties of BCC alloys: Experimental and first-principles study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 28996–29008, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.186.
- [52] A. Kumar, K. Shashikala, S. Banerjee, J. Nuwad, P. Das, and C. G. S. Pillai, "Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 3677–3682, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.135.
- [53] A. Martínez-Amariz and D. Bellon, "Effect of adding ZrM (M=Fe, Ni) intermetallic compounds on the hydrogen absorption/desorption properties of TiCr_{1.1}V_{0.9} alloy," *Heliyon*, vol. 8, no. 3, pp. 1–7, 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09042.
- [54] A. Kumar, S. Banerjee, C. G. S. Pillai, and S. R. Bharadwaj, "Hydrogen storage properties of Ti₂-xCrVM_x (M = Fe, Co, Ni) alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 30, pp. 13335–13342, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.096.
- [55] J. Liu *et al.*, "Microstructure and hydrogen storage properties of Ti–V–Cr based BCC-type high entropy alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 56, pp. 28709–28718, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.137.
- [56] T. Kabutomori, H. Takeda, Y. Wakisaka, and K. Ohnishi, "Hydrogen absorption

properties of TiCrA ($A \equiv V, Mo$ or other transition metal) B.C.C. solid solution alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 231, no. 1–2, pp. 528–532, 1995, doi: 10.1016/0925-8388(95)01859-X.

- [57] S. W. Cho, C. S. Han, C. N. Park, and E. Akiba, “Hydrogen storage characteristics of Ti-Cr-V alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 288, no. 1–2, pp. 294–298, 1999, doi: 10.1016/S0925-8388(99)00096-1.
- [58] S. W. Cho *et al.*, “Hydrogen absorption-desorption characteristics of Ti (0.22 + X)Cr(0.28 + 1.5X)V(0.5 - 2.5X) ($0 \leq X \leq 0.12$) alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 403, no. 1–2, pp. 262–266, 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.06.083.
- [59] S. Basak, K. Shashikala, P. Sengupta, and S. K. Kulshreshtha, “Hydrogen absorption properties of Ti-V-Fe alloys: Effect of Cr substitution,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4973–4977, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.06.022.
- [60] V. Dixit and J. Huot, “Investigation of the microstructure, crystal structure and hydrogenation kinetics of Ti-V-Cr alloy with Zr addition,” *J. Alloys Compd.*, vol. 785, pp. 1115–1120, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.292.
- [61] V. Dixit and J. Huot, “Structural, microstructural and hydrogenation characteristics of Ti-V-Cr alloy with Zr-Ni addition,” *J. Alloys Compd.*, vol. 776, pp. 614–619, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.283.
- [62] A. Martinez-Amariz, D. Peña, and D. dos Santos, “Effects of the Addition of Intermetallic Compounds Based on Zr in the First Hydrogenation Process of the TiCr_{1.1}V_{0.9} Alloy,” *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 74, no. 8, pp. 1873–1881, 2021, doi: 10.1007/s12666-021-02226-5.
- [63] M. Dornheim *et al.*, “Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites,” *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 10, pp. 841–846, 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.01.003.
- [64] S. Basak, K. Shashikala, and S. K. Kulshreshtha, “Hydrogen absorption characteristics of Zr substituted Ti_{0.85}VFe_{0.15} alloy,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 350–355, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.07.023.
- [65] H. Hu, C. Ma, and Q. Chen, “Improved hydrogen storage properties of Ti₂CrV alloy by Mo substitutional doping,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 1–9, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.212>.
- [66] S. Sleiman and J. Huot, “Microstructure and hydrogen storage properties of Ti₁V_{0.9}Cr_{1.1} alloy with addition of x wt % Zr (x = 0, 2, 4, 8, and 12),” *Inorganics*, vol. 5, no. 4, pp. 0–12, 2017, doi: 10.3390/inorganics5040086.
- [67] W. Liu, O. D. Feyta, T. T. Debela, J. R. Hester, C. J. Webb, and E. M. A. Gray, “Experimental and computational modelling study of Ni substitution for Fe in Zr₃Fe and its hydride,” *J. Alloys Compd.*, vol. 781, pp. 131–139, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.054.
- [68] S. I. Towata, T. Noritake, A. Itoh, M. Aoki, and K. Miwa, “Effect of partial niobium and iron substitution on short-term cycle durability of hydrogen storage Ti-Cr-V

- alloys,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 7, pp. 3024–3029, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.100.
- [69] S. Suwarno, J. K. Solberg, J. P. Maehlen, B. Krogh, and V. A. Yartys, “Influence of Cr on the hydrogen storage properties of Ti-rich Ti-V-Cr alloys,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 9, pp. 7624–7628, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.149.
- [70] V. Dixit and J. Huot, “Investigation of the microstructure, crystal structure and hydrogenation kinetics of Ti-V-Cr alloy with Zr addition,” *J. Alloys Compd.*, pp. 1115–1120, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.292.
- [71] B. O. Mukhamedov *et al.*, “Thermodynamic and physical properties of Zr_3Fe and $ZrFe_2$ intermetallic compounds,” *Intermetallics*, vol. 109, no. July 2018, pp. 189–196, 2019, doi: 10.1016/j.intermet.2019.01.018.
- [72] S. F. Matar, a. F. Al Alam, D. Gédéon, and N. Ouaini, “Changes in electronic, magnetic and bonding properties from Zr_2FeH_5 to Zr_3FeH_7 addressed from ab initio,” *Solid State Sci.*, vol. 25, pp. 55–62, 2013, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2013.08.002.
- [73] I. Y. Zavaliy, R. V. Denys, R. Černý, I. V. Koval’Chuck, G. Wiesinger, and G. Hilscher, “Hydrogen-induced changes in crystal structure and magnetic properties of the Zr_3MO_x ($M = Fe, Co$) phases,” *J. Alloys Compd.*, vol. 386, no. 1–2, pp. 26–34, 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.05.064.
- [74] F. Stein, G. Sauthoff, and M. Palm, “Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe-Zr system,” *J. Phase Equilibria*, vol. 23, no. 6, pp. 480–494, 2002, doi: 10.1361/105497102770331172.
- [75] K. Shashikala, S. Banerjee, A. Kumar, M. R. Pai, and C. G. S. Pillai, “Improvement of hydrogen storage properties of TiCrV alloy by Zr substitution for Ti,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 6684–6689, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.06.065.
- [76] P. Zhou *et al.*, “Development of Ti-Zr-Mn-Cr-V based alloys for high-density hydrogen storage,” *J. Alloys Compd.*, vol. 875, no. 160035, pp. 1–9, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.05.002.
- [77] P. Lyu, “Effect of Mechanical Deformation on Hydrogen Storage Properties of TiFe-Based Alloys,” [Doctoral thesis, Université du Québec à Trois-Rivières], 2018.
- [78] P. Jain, C. Gosselin, and J. Huot, “Effect of Zr, Ni and Zr_7Ni_{10} alloy on hydrogen storage characteristics of TiFe alloy,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 47, pp. 16921–16927, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.06.007.
- [79] C. Gosselin and J. Huot, “Hydrogenation properties of TiFe doped with zirconium,” *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 11, pp. 7864–7872, 2015, doi: 10.3390/ma8115423.
- [80] P. Lv and J. Huot, “Hydrogen storage properties of $Ti_{0.95}FeZr_{0.05}$, $TiFe_{0.95}Zr_{0.05}$ and $TiFeZr_{0.05}$ alloys,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22128–22133, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.091.

- [81] V. Razafindramanana, S. Gorsse, J. Huot, and J. L. Bobet, “Effect of hafnium addition on the hydrogenation process of TiFe alloy,” *Energies*, vol. 12, no. 18, pp. 1–9, 2019, doi: 10.3390/en12183477.
- [82] A. A. Coelho, “TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 51, no. 1, pp. 210–218, 2018, doi: 10.1107/S1600576718000183.
- [83] Microscopy Australia, “Scanning Electron Microscopy: Myscope Training.” pp. 1–59, 2023, [Online]. Available: https://myscope.training/pdf/MyScope_SEM.pdf.
- [84] Microscopy Australia, “Scanning Electron Microscopy: Myscope Training.” pp. 1–59, 2023.
- [85] S. L. Flegler, J. W. Heckman, and K. L. Klomparens, *Scanning and transmission electron microscopy: an introduction*. New York, 1993.
- [86] C. Gosselin, “Effets de l’Yttrium et du Zirconium sur les Propriétés d’Hydrogénation de l’Alliage Titane-Fer,” Université du Québec à Trois-Rivières, 2019.
- [87] B. L. Dutrow and C. M. Clark, “X-ray Powder Diffraction (XRD),” *Geochemical Instrumentation and Analysis*, 2023. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html (accessed Jun. 29, 2023).
- [88] T. E. of E. Britannica, “Bragg law | Definition, Equation, Diagram, & Facts | Britannica,” *Encyclopedia Britannica*, 2015. <https://www.britannica.com/science/Bragg-law> (accessed Jun. 29, 2023).
- [89] H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969, doi: 10.1107/s0021889869006558.
- [90] D. P. Broom, *Hydrogen sorption measurements on potential storage materials*. 2008.
- [91] D. P. Broom, “The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4871–4888, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.07.056.
- [92] S. Boulila, “Propriétés d’absorption de l’hydrogène sur un titane commercial pur Ti50A ayant subi du laminage à froid,” Université du Québec à Trois-Rivières et Université de Lorraine, 2021.