

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

ÉTUDE DE L'IMPACT DE LA SUBSTITUTION DU NICKEL PAR LE FER DANS  
L'ALLIAGE HAUTE ENTROPIE  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{(1+x)}Ni_{(1-x)}$  ET EFFET DE L'AJOUT DU  
GRAPHITE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA  
MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR  
ALIZÉE POT

OCTOBRE 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  
MAITRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

**Direction de recherche :**

---

Jacques Huot Université du Québec à Trois-Rivières  
Directeur de recherche

---

Alexandre Maitre Université de Limoges, France  
Codirecteur de recherche

**Jury d'évaluation**

---

Jacques Huot Université du Québec à Trois-Rivières  
Directeur de recherche

---

Thomas Auvray Université du Québec à Trois-Rivières  
Évaluateur externe

---

Siméon Nachev Cégep à Trois-Rivières  
Évaluateur externe



## REMERCIEMENTS

Je tenais à remercier mon directeur de recherches, Jacques HUOT, qui a fait son possible pour m'aider tout au long de mes recherches et pour ses cours toujours plus enrichissants. Je lui suis reconnaissante de m'avoir acceptée comme étudiante et de m'avoir fourni de précieux conseils pendant ces mois de recherches et de rédaction.

Un grand merci également à mes professeurs en France, Alexandre MAITRE, Romain LUCAS, Nicolas PRADEILLES et Rémy BOULESTEIX, qui même de loin, m'ont accompagné durant mes recherches et mes doutes.

Je voudrais également sincèrement remercier Raphaël et Marie-Ève, à qui je créais de nouveaux problèmes au laboratoire chaque semaine, et qui m'aidaient à les résoudre, toujours avec un grand sourire.

Je remercie mes collègues de travail, que j'ai pris plaisir à apprendre à connaître, avec qui j'ai aimé discuter, qui m'ont toujours prodigué de précieux conseils, avec qui j'ai partagé des rires et des cafés. Je remercie particulièrement Chourouk et Daniela, qui ont été là pour moi et m'ont accompagnée tout au long de ces travaux, jouant le rôle de guides et d'encadrantes, pour finalement devenir des amies.

Un merci particulier à mes ami·e·s d'ici, qui m'ont vu dans tous mes états, autant pour des jaunes d'œuf que pour mon mémoire, et qui ont cru en moi et m'ont poussé à toujours faire de mon mieux.

Je remercie surtout ma famille, mes ami·e·s et tous mes proches en France qui, même à plus de 5400 km, n'ont jamais cessé de me soutenir et de croire en moi. Ils m'ont toujours réconfortée et encouragée à me dépasser pour terminer et rentrer à la maison.



## RÉSUMÉ

L'hydrogène est difficile à stocker à cause de sa faible densité à température ambiante, ce qui lui fait occuper beaucoup d'espace. Les alliages à haute entropie sont développés pour assurer un stockage sûr et compact de cet élément.

Dans la première partie de ce mémoire, l'étude de l'impact de la substitution progressive du nickel par le fer dans la série d'alliage  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1+x}Ni_{1-x}$  ( $x=0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1$ ) a été faite. Ces alliages ont été synthétisés par fusion par arc électrique, et caractérisés grâce à la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et aux cycleurs à hydrogène.

Cette étude a mis en évidence que la structure cristalline, la phase de Laves C14, des échantillons tels que coulés n'étaient pas impactée par la substitution du nickel par le fer. La microstructure des échantillons présente une hétérogénéité de composition locale due à un désordre local. La capacité d'absorption n'est pas significativement impactée.

Dans la deuxième partie de ce travail, l'ajout du graphite pulvérulent dans l'échantillon  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1.5}Ni_{0.5}$  a été étudié. Cet ajout manuel ne modifie pas la structure de l'échantillon, ce qui prouve que les particules de graphite ne s'introduisent pas dans la maille cristalline de l'alliage. Les capacités d'absorption sont globalement diminuées dans les échantillons où du graphite a été ajouté.

**Mots-clés :** Alliages à haute entropie, stockage solide réversible de l'hydrogène, phase de Laves C14, substitution du nickel, fusion à arc.

## ABSTRACT

Hydrogen is difficult to store because of its low density at room temperature, which makes its storage difficult. High-entropy alloys are developed to ensure safe and compact storage.

In the first part of this work, the study of the impact of the progressive substitution of nickel by iron in the alloy series  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}$  ( $x=0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1$ ). These alloys were synthesized by arc melting, and characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and hydrogen cycling devices.

This study revealed that the crystalline structure, the Laves phase C14, of the as-cast samples was not affected by the substitution of nickel by iron. The microstructure of the samples shows a local compositional heterogeneity due to local disorder. The absorption capacity is not significantly impacted.

In the second part of this work, the addition of pulverulent graphite to the sample  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}$ . This manual addition doesn't modify the structure of the sample, which proves that the graphite particles do not enter the crystalline lattice of the alloy. The absorption capacities are generally reduced in the samples where graphite was added.

**Mots-clés :** High entropy alloy, reversible hydrogen storage, C14 Laves phase, Ni substitution, arc melting.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>V</b>
<b>RÉSUMÉ.....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES .....</b>	<b>XIV</b>
<b>LISTE DES SYMBOLES.....</b>	<b>XV</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I.....</b>	<b>3</b>
<b>L’HYDROGÈNE COMME VECTEUR ÉNEGÉTIQUE.....</b>	<b>3</b>
1.1 Vecteur énergétique.....	3
1.2 Stockage de l’hydrogène.....	3
1.2.1 Les hydrures.....	5
1.2.1.1 Les hydrures ioniques et covalents .....	6
1.2.1.2 Les hydrures métalliques .....	7
1.2.1.3 Courbe de Pression-Composition-Isotherme.....	8
1.2.1.4 Les hydrures intermétalliques et complexes.....	11
1.2.2 Les alliages à haute entropie.....	15
1.2.2.1 Paramètres thermodynamiques.....	16
1.2.2.2 Paramètres empiriques.....	18
1.2.2.3 Les alliages à haute entropie pour le stockage solide de l’hydrogène.....	21
1.2.2.4 Choix de l’alliage étudié.....	22
<b>CHAPITRE II .....</b>	<b>24</b>
<b>SYNTHÈSE ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION.....</b>	<b>24</b>
2.1 Synthèse des alliages .....	24
2.1.1 Matériaux utilisés.....	24
2.1.2 Synthèse par arc électrique .....	24

2.2	Caractérisation des matériaux.....	25
2.2.1	Mesures de sorption et de désorption de l'hydrogène .....	25
2.2.2	Diffraction des rayons X.....	28
2.2.3	Microscopie électronique à balayage.....	29
<b>CHAPITRE III.....</b>		<b>33</b>
<b>RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX COMPLÉMENTAIRES POUR L'ÉCHANTILLON <math>Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{(1+x)}Ni_{(1-x)}</math>.....</b>		<b>33</b>
3.1	Présentation des calculs thermodynamiques et empiriques théoriques .....	33
3.2	Cartographie élémentaire.....	35
3.3	Conclusion.....	36
<b>CHAPITRE IV.....</b>		<b>37</b>
<b>ÉTUDE DE L'IMPACT DE L'AJOUT DU GRAPHITE SUR L'ÉCHANTILLON <math>Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1.5}Ni_{0.5}</math>.....</b>		<b>37</b>
4.1	Structure cristalline des alliages .....	37
4.2	Capacité de sorption de l'hydrogène .....	40
4.3	Courbe de Pression-Composition-Isotherme.....	43
4.4	Conclusion.....	44
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>		<b>45</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>		<b>46</b>
<b>ANNEXE : ARTICLE.....</b>		<b>52</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
<b>Tableau 1-1</b>	Hydrures ioniques binaires et leur capacité gravimétrique. ....	6
<b>Tableau 1-2</b>	Exemple d'hydrures complexes et de leur capacité gravimétriques et volumétriques. ....	14
<b>Tableau 2-1</b>	Métaux utilisés, leur pureté, leur morphologie et leur point de fusion. ....	24
<b>Tableau 3-1</b>	Paramètres thermodynamiques et empiriques des alliages $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{(1+x)}\text{Ni}_{(1-x)}$ avec ( $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ ). ....	33
<b>Tableau 4-1</b>	Paramètres cristallographiques des échantillons tels que coulés ainsi que du graphite. ....	40

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure</b>		<b>Page</b>
<b>Figure 1.1</b>	Régime de fonctionnement typique des technologies de stockage de l'hydrogène. ....	4
<b>Figure 1.2</b>	Comparatif volumétrique des différents moyens de stockage pour 4 kg d'hydrogène. ....	5
<b>Figure 1.3</b>	Tableau des hydrures binaires et l'électronégativité d'Allred-Rochow. ....	6
<b>Figure 1.4</b>	Schéma des six étapes de la formation d'un hydrure par absorption d'hydrogène. ....	8
<b>Figure 1.5</b>	Schéma d'une courbe Pression-Composition-Isotherme (PCI) idéale à différentes températures et la courbe de Van't Hoff associée. ....	9
<b>Figure 1.6</b>	Courbe PCI réelle d'un hydrure. ....	11
<b>Figure 1.7</b>	Stabilité des hydrures. ....	12
<b>Figure 1.8</b>	Illustration des sites tétraédriques interstitiels dans les phases de Laves C14, C36 et C15. ....	14
<b>Figure 1.9</b>	Comparaison illustrative entre les alliages conventionnels (gauche) et les alliages à haute entropie (droite). ....	16
<b>Figure 1.10</b>	Lien entre les paramètres $\delta$ et $\Omega$ pour les alliages multicomposants. ....	19
<b>Figure 1.11</b>	Relation entre la concentration d'électrons de valence et la stabilité des phases BCC et FCC dans plusieurs systèmes d'alliages à haute entropie. ....	20
<b>Figure 2.1</b>	Four à arc électrique utilisé. ....	25
<b>Figure 2.2</b>	Interface du logiciel utilisé pour les mesures de sorption et désorption d'hydrogène. ....	26
<b>Figure 2.3</b>	Schéma du principe de la diffraction de Bragg. ....	28
<b>Figure 2.4</b>	Schéma d'un montage d'un diffractomètre type Bragg-Brentano $\theta$ - $2\theta$ . ....	29
<b>Figure 2.5</b>	Principe d'un microscope électronique à balayage. ....	30
<b>Figure 2.6</b>	Types d'émissions résultants de l'interaction rayonnement/matière. ....	30
<b>Figure 2.7</b>	Dimensions spatiales des différentes zones d'émissions. ....	31
<b>Figure 3.1</b>	Micrographies par électrons rétrodiffusés avec cartographies élémentaires de l'alliage $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1.25}Ni_{0.75}$ tel que coulé et analyse chimique. ....	35
<b>Figure 4.1</b>	Patrons de diffraction des rayons X du graphite (a) et des échantillons $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1.5}Ni_{0.5+y}\%_mC$ tels que coulés (c, d, e). ....	38
<b>Figure 4.2</b>	Activation des échantillons $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1.5}Ni_{0.5+y}\%_mC$ avec et sans l'ajout de graphite ....	41
<b>Figure 4.3</b>	Courbe de la première absorption du graphite seul. ....	42
<b>Figure 4.4</b>	Courbe Pression-Composition-Isotherme à température ambiante des échantillons $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1.5}Ni_{0.5+y}\%_mC$ . ....	43



## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AHE	Alliage à Haute Entropie
AIE	Agence Internationale de l'Energie
BCC/CC	Body Centered Cubic/Cubique Centré
CGH <sub>2</sub>	Compressed Gaseous Hydrogen
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Spectroscopie à Dispersion d'Energie
VEC	Valence Electron Concentration
FCC	Cubique à Face Centrée
HCP	Hexagonal Compact
HEA	High Entropy Alloy
LH <sub>2</sub>	Liquid Hydrogen
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
PCI	Pression-Composition-Isotherme
SSH <sub>2</sub>	Solid Storage Hydrogen

## LISTE DES SYMBOLES

<b>Symbole</b>	<b>Unité</b>	<b>Description</b>
$Q$	J	Quantité de chaleur
$\text{Å}$	$\text{Å}$	Angstrom
$P$	Pa	Pression
$\Delta H$	kJ/mol	Enthalpie
$\Delta S$	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	Entropie
$R$	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	Constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
$\Delta G$	J	Energie libre
$c_i$	mol	Concentration molaire
$r$	nm	Rayon atomique
$d_{hkl}$	$\text{Å}$	Distance interplanaire
$\theta_{hkl}$	$^{\circ}$	Angle de Bragg
$\lambda$	$\text{Å}$	Longueur d'onde
$T_m$	$^{\circ}\text{C}$	Température de fusion

## INTRODUCTION

La demande énergétique mondiale est en constante augmentation et la nécessité de réduire l'utilisation d'énergie fossile pour limiter les gaz à effet de serre se fait pressante. Dans ce contexte, l'hydrogène s'impose comme un vecteur énergétique stratégique dans le cadre de la transition vers des énergies plus vertes. Il présente des avantages notables, notamment grâce à sa combustion propre et sa capacité à stocker l'énergie pour la redistribuer sous une autre forme ultérieurement. Selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), cet élément pourrait avoir un rôle clé dans l'atteinte des objectifs climatiques, à condition que des solutions fiables soient développées pour une production à faible émission, mais surtout pour son stockage [1].

Un des défis majeurs à surmonter concernant l'hydrogène est le stockage. Ce dernier est considéré comme étant le principal obstacle technique et économique, notamment dans les applications mobiles [2]. Trois grandes voies technologiques principales sont actuellement distinguées : le stockage physique (hydrogène liquide ou gazeux), l'adsorption physique (physisorption sur des matériaux poreux) et le stockage chimique (liquides organiques, hydrures métalliques, etc.) [2].

Le stockage physique, principalement sous forme de gaz, est la solution la plus répandue aujourd'hui, mais elle nécessite des matériaux résistants, pour des normes de sécurité. Le stockage sous forme liquide, nécessitant la liquéfaction de l'hydrogène, est très énergivores, ce qui réduit le panel d'applications possibles [3].

En parallèle, le stockage solide, basé sur l'adsorption ou l'absorption de l'hydrogène, suscite un vif intérêt. Les matériaux adsorbants offrent une grande surface spécifique et une structure poreuse, favorisant l'adsorption réversible du dihydrogène, mais présentent encore des capacités limitées, notamment à température ambiante [3]. A contrario, les matériaux absorbants, tels que les hydrures métalliques, permettent un stockage réversible des atomes d'hydrogène, avec des densités massiques et volumiques prometteuses [4].

Ces systèmes sont reconnus pour leur bonne stabilité et réversibilité, mais ils possèdent des performances limitées en capacité de stockage et ne répondent que partiellement aux exigences de température et de pression pour des applications mobiles [4].

C'est dans l'optique d'obtenir de meilleure capacité de stockage que les alliages à haute entropie (AHE) ont été développés pour ce type d'applications [5]. L'entropie de configuration élevée de ces matériaux favorise la formation de structure monophasique aux propriétés thermodynamiques ajustables.

Dans ce cadre, le travail présenté vise à étudier l'impact sur la structure, la microstructure et la capacité d'absorption, de la modification du ratio Fe/Ni dans l'alliage à haute entropie  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}$ . En parallèle, des expérimentations visant à étudier l'influence de l'ajout de graphite pulvérulent sur l'échantillon  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}$  sont menées afin d'évaluer les potentielles modifications de la structure et des capacités d'absorption de l'hydrogène.

Ce mémoire est divisé en cinq parties. Le chapitre I est une revue bibliographique concernant principalement le stockage solide par absorption de l'hydrogène. Le chapitre II présente les techniques de synthèse et de caractérisations utilisées durant ces expérimentations. Le chapitre III relate une partie des résultats expérimentaux concernant la série d'échantillons  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}$ . Le chapitre IV concerne les résultats obtenus par l'ajout du graphite sur l'échantillon  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}$ . Enfin, le chapitre V est l'article en cours de rédaction, qui présente la majorité des résultats relatifs aux échantillons  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}$ , complétant les résultats du chapitre III.

# CHAPITRE I

## L'HYDROGÈNE COMME VECTEUR ÉNERGÉTIQUE

### 1.1 Vecteur énergétique

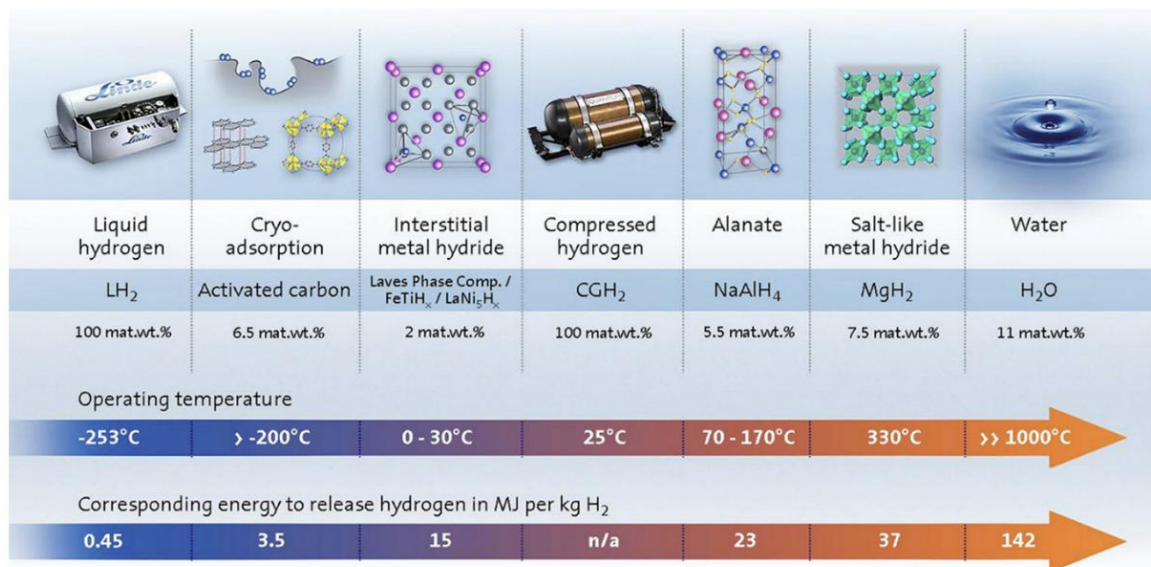
L'hydrogène en tant que tel n'est pas une énergie. Il est considéré comme un vecteur énergétique, c'est-à-dire qu'il permet de transporter l'énergie d'un point A à un point B afin d'être utilisée sous forme de travail mécanique ou de chaleur [6]. Les avantages de l'hydrogène quant à son utilisation en tant que vecteur d'énergie reposent principalement sur le fait que sa combustion ne produit pas de dioxyde de carbone, mais bien de l'eau, comme l'indique littéralement son nom.

### 1.2 Stockage de l'hydrogène

La question du stockage de l'hydrogène constitue un problème de taille. Bien que sa combustion puisse libérer une énergie de 120 MJ/kg, il possède une très faible densité à température ambiante, soit 0,090 kg/m<sup>3</sup> [7], ce qui le rend particulièrement difficile à stocker de manière sûre et compacte. De fait, trois méthodes de stockage principales sont aujourd'hui utilisées : le stockage comprimé (CGH<sub>2</sub>), le stockage cryogénique (LH<sub>2</sub>) et le stockage solide (SSH<sub>2</sub>) [8]. Cette dernière méthode sera au cœur de ce mémoire. La figure 1.1 [9], [10] compare les trois méthodes de stockage évoquées précédemment.

Le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse (CGH<sub>2</sub>) est une technologie maîtrisée. Son utilisation principale réside principalement dans le domaine automobile. Pour une autonomie avoisinant les 500 km, un véhicule doit être en mesure de stocker entre 5 et 6 kg d'hydrogène, cette masse nécessite une pression comprise entre 35 et 70 MPa [10]. Une pression de stockage inférieure à celle-ci serait la cause d'une capacité énergétique insuffisante, tandis qu'une pression supérieure pourrait endommager le réservoir [4], [10].

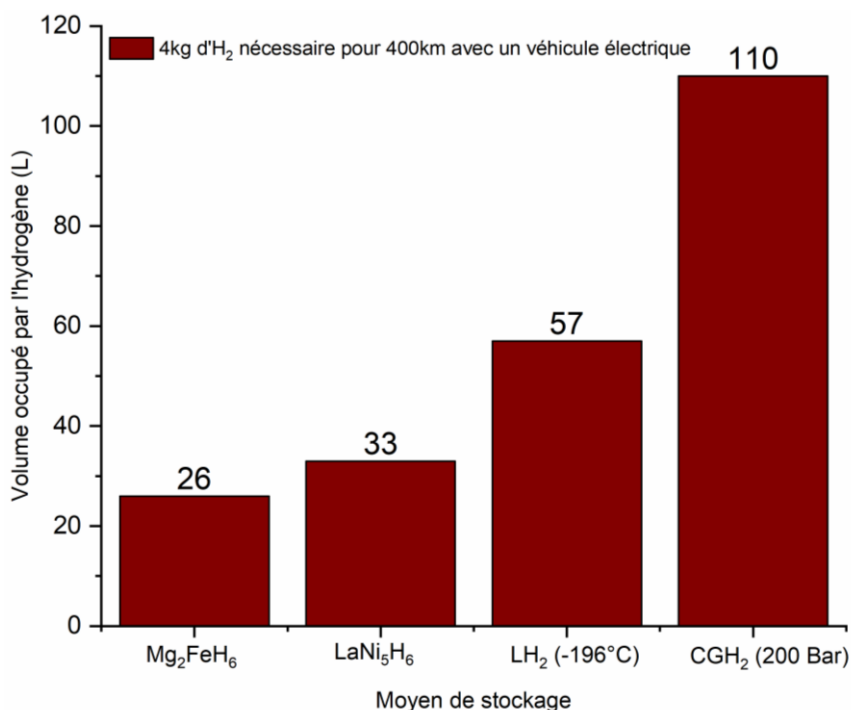
Le défi majeur de ce type de stockage réside dans la nécessité de concevoir des réceptacles robustes fabriqués avec des matériaux composites qui assurent une bonne sécurité, tels que les fibres de carbone [4].



**Figure 1.1** Régime de fonctionnement typique des technologies de stockage de l'hydrogène.

Le stockage liquide de l'hydrogène (LH<sub>2</sub>) offre une densité de stockage plus élevée que la méthode évoquée précédemment. Cette densité présente un avantage pour des utilisations imposant un volume plus réduit, comme l'aéronautique et le spatial [5]. Le stockage liquide nécessite de maintenir une température comprise entre 20 et 30 K. Le maintien à cette température consomme 30% de l'énergie chimique fournit par l'hydrogène [5], [9]. De plus, l'apport de chaleur dans le réservoir, due à la conduction, la convection et le rayonnement thermique, est à l'origine de l'évaporation de l'hydrogène, ce qui augmente la pression dans le contenant [10].

Ces deux méthodes, bien qu'étant les plus répandues, ne permettent pas un stockage compact et sûr de l'hydrogène. Le stockage solide a alors été développé afin d'obtenir une manière moins expansive de conserver l'hydrogène. La figure 1.2 (tirée de [11]) présente un diagramme explicitant les volumes occupés par une même masse d'hydrogène dans les différents moyens de stockage.



**Figure 1.2** Comparatif volumétrique des différents moyens de stockage pour 4 kg d'hydrogène.

Il est clair que pour un même volume à stocker, les hydrures métalliques permettent un stockage plus compact. De plus, ces derniers ne nécessitent pas l'application d'une haute pression, ni de températures cryogéniques, ce qui permet une réduction des dépenses énergétiques pour stocker l'hydrogène. Ces matériaux ont donc été au cœur de nombreuses recherches ces dernières années.

### 1.2.1 Les hydrures

Le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques se fait par absorption, c'est-à-dire que les atomes d'hydrogène entrent dans le volume de la maille, contrairement à l'adsorption où la molécule de dihydrogène se fixe à la surface du matériau.

Le nom d'hydrures est donné aux composés formés par l'hydrogène et un autre élément du tableau périodique. Les hydrures binaires peuvent être de trois natures différentes, illustrées dans la figure 1.3 [12] : ioniques, covalents et métalliques.

■ Ionic hydrides  
■ Covalent polymeric hydrides  
■ Covalent hydrides  
■ Metallic hydrides

1	2											13	14	15	16	17	18
H																	He
2.20																	
LiH	BeH <sub>2</sub>											BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	Ne
0.97	1.47											2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	
NaH	MgH <sub>2</sub>											AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl	Ar
1.01	1.23											1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	
KH	CaH <sub>2</sub>	ScH <sub>2</sub>	TiH <sub>2</sub>	VH VN <sub>2</sub>	CrH (CrH <sub>2</sub> )	Mn	Fe	Co	NiH <sub>2</sub>	CuH	ZnH <sub>2</sub>	(GaH <sub>3</sub> )	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr	Kr
0.91	1.04	1.30	1.33	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.79	1.86	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	
RbH	SrH <sub>2</sub>	YH <sub>2</sub> YH <sub>3</sub>	ZrH <sub>2</sub>	(NbH <sub>2</sub> )	Mo	Tc	Ru	Rh	PdH <sub>2</sub>	Ag	(CdH <sub>2</sub> )	(InH <sub>3</sub> )	SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Tc	HI	Xe
0.89	0.99	1.11	1.22	1.23	1.30	1.36	1.42	1.45	1.35	1.42	1.48	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	
CsH	BaH <sub>2</sub>	LaH <sub>2</sub> LaH <sub>3</sub>	HfH <sub>2</sub>	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	(AuH <sub>3</sub> )	(HgH <sub>2</sub> )	(TlH <sub>3</sub> )	PbH <sub>4</sub>	BiH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Po	HAt	Rn
0.86	0.97	1.08	1.23	1.33	1.40	1.46	1.52	1.55	1.44	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.76	1.90	
Fr	Ra	AcH <sub>2</sub>															
		1.00															
		CaH <sub>2</sub>	PrH <sub>2</sub> PrH <sub>3</sub>	NdH <sub>2</sub> NdH <sub>3</sub>	Pm	SmH <sub>2</sub> SmH <sub>3</sub>	EuH <sub>2</sub>	GdH <sub>2</sub> GdH <sub>3</sub>	TbH <sub>2</sub> TbH <sub>3</sub>	DyH <sub>2</sub> DyH <sub>3</sub>	HoH <sub>2</sub> HoH <sub>3</sub>	ErH <sub>2</sub> ErH <sub>3</sub>	TmH <sub>2</sub> TmH <sub>3</sub>	(YbH <sub>2</sub> ) YbH <sub>3</sub>	LuH <sub>2</sub> LuH <sub>3</sub>		
		1.06	1.07	1.07		1.07	1.01	1.11	1.10	1.10	1.10	1.11	1.11	1.06	1.14		
		ThH <sub>2</sub>	PaH <sub>2</sub>	UH <sub>2</sub>	NpH <sub>2</sub> NpH <sub>3</sub>	PuH <sub>2</sub> PuH <sub>3</sub>	AmH <sub>2</sub> AmH <sub>3</sub>	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
		1.11	1.14	1.20	1.20	1.22	1.2										

**Figure 3.3** Tableau des hydrures binaires et l'électronégitivité d'Allred-Rochow.

### 1.2.1.1 Les hydrures ioniques et covalents

Les hydrures ioniques sont constitués d'un atome d'hydrogène et d'un métal très électronégatif, de type alcalin ou alcalino-terreux. Ces hydrures ont peu de covalence et un caractère ionique très élevé dans la liaison Métal-Hydrogène [13].

Le tableau 1-1 présente quelques exemples d'hydrures ioniques ainsi que leur capacité gravimétrique et volumétrique si concerné.

**Tableau 1-1** Hydrures ioniques binaires et leur capacité gravimétrique.

Hydrures	Capacité volumétrique (g·H <sub>2</sub> /L)	Capacité gravimétrique (wt.% H <sub>2</sub> )	Référence
MgH <sub>2</sub>	109	7.6	[14]
LiH		12.6	[15]
NaH		4.2	[16]

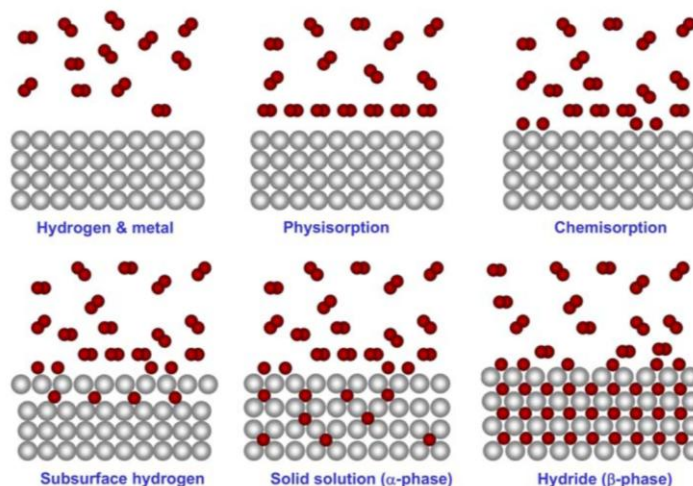
Les hydrures covalents possèdent une liaison purement covalente, à l'instar des liens établies par un proton dans un acide faible. Ces matériaux existent sous formes de molécules discrètes, comme les polymères ou les oligomères, et ne contiennent

généralement pas de paires cation-anion semblables aux hydrures métalliques complexes. Les hydrures covalents possèdent des liaisons fortes et stables, de sorte qu'ils ne peuvent pas absorber d'hydrogène supplémentaire ; ils ne libèrent l'hydrogène que par décomposition thermique ou hydrolyse, sans réversibilité [13].

### *1.2.1.2 Les hydrures métalliques*

Les hydrures métalliques sont formés entre un métal hôte et un atome d'hydrogène via une liaison métallique. L'électron de l'hydrogène participe à la bande de conduction du métal pour créer une liaison métallique [17].

Ce type d'hydrure est formé en 6 étapes distinctes : i) la phase gazeuse et le métal sont deux phases bien définies, ii) les molécules de dihydrogène sont physisorbées à la surface du métal et établissent des liaisons faibles de type Van der Waals ( $\approx 10$  kJ/mol), iii) les molécules de dihydrogène sont dissociées et chimisorbées en formant des liaisons avec les atomes métalliques ( $\approx 50$  kJ/mol/H<sub>2</sub>), iv) les atomes d'hydrogène migrent dans la sous-surface du métal, v) les atomes diffusent dans le réseau et forme une solution solide  $\alpha$  avec un ratio hydrogène/métal (H/M) inférieur à 0.1 et vi) quand la concentration d'hydrogène dans le métal devient importante, cela conduit à la formation de l'hydrure, la phase  $\beta$  [12]. Les étapes de ce processus sont présentées en figure 1.4 [12]. Lorsque l'hydrogène rentre dans la maille cristalline, le volume de celle-ci peut augmenter jusqu'à 3 Å par atome d'hydrogène [18].



**Figure 1.4** Schéma des six étapes de la formation d'un hydrure par absorption d'hydrogène.

Le mécanisme d'hydruration peut être écrit de la manière suivante [19] :



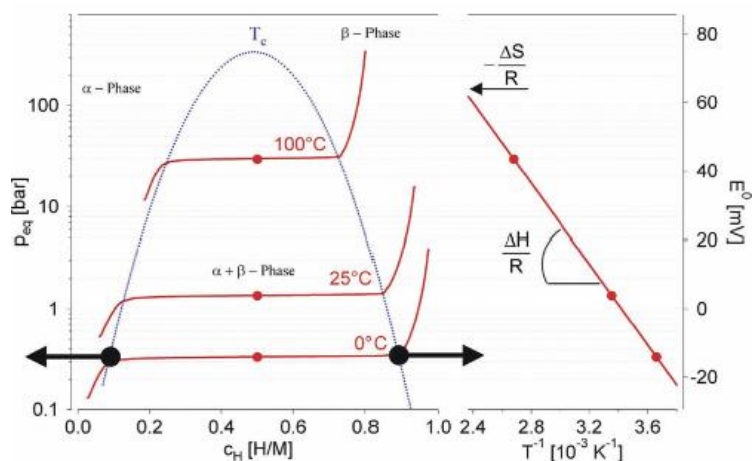
L'absorption est un phénomène exothermique ( $Q < 0$ ), a contrario de la désorption qui est endothermique ( $Q > 0$ ).

Ce processus peut être limité par la distance minimale nécessaire entre deux atomes d'hydrogène, cette dernière doit être de minimum 2.1 Å afin de ne pas reformer la molécule  $H_2$ . De plus, la stabilité de l'hydrure dépend de l'espace disponible sur le site interstitiel. Les métaux absorbent l'hydrogène dans des sites allant de 0.33 à 0.43 Å, mais les plus stables sont formés avec un rayon de 0.4 Å minimum [18].

La première hydruration, appelée activation, nécessite parfois un temps d'incubation. Elle consiste en deux étapes. La première réduit la couche d'oxyde à la surface en sous-oxyde et la seconde transforme les sous-oxydes en sous-hydroxydes [20].

### 1.2.1.3 Courbe de Pression-Composition-Isotherme

La thermodynamique de cette réaction est décrit par les courbes Pression-Composition-Isotherme (PCI) (Figure 1.5 [21]).



**Figure 1.5** Schéma d'une courbe Pression-Composition-Isotherme (PCI) idéale à différentes températures et la courbe de Van't Hoff associée.

A basse concentration, l'hydrogène est dissout dans le métal et forme la solution solide  $\alpha$  où l'hydrogène est distribué aléatoirement dans le réseau cristallin du métal. Cette phase a la même structure que le métal pur. Quand la pression de gaz augmente, les interactions H-H deviennent importantes et la phase  $\beta$  apparaît [22]. La pression d'équilibre  $P_{eq}$  de la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  est donnée par la loi de Van't Hoff :

$$\ln P_{eq} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (1.2)$$

où  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$ ,  $T$  la température et  $R$  la constante des gaz parfaits.

La variation d'entropie sera toujours proche de l'entropie standard du dihydrogène, à savoir  $130 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}(\text{H}_2)^{-1}$ , indépendamment de la nature du métal hôte [23]. L'entropie de la réaction restera toujours négative car l'hydrogène passe d'une phase gazeuse (désordonnée) à une phase plus ordonnée [24]. L'application directe et graphique de la loi de Van't Hoff est représentée en figure 1.5 par le graphique  $\ln(P_{eq})=f(1/T)$ . Cette droite

nous permet d'obtenir directement  $\Delta H$  et  $\Delta S$ ,  $\frac{\Delta H}{R}$  étant la pente de la droite et  $\frac{\Delta S}{R}$  l'ordonnée à l'origine.

Le comportement thermodynamique réel des hydrures n'est pas toujours semblable à la courbe PCI présentée en figure 1.5. Lors de la réalisation de ces courbes, il est commun de voir une hystérésis  $H_f$  entre le plateau de d'absorption et de désorption. Ce phénomène peut être dû aux contraintes mécaniques générés par la formation des hydrures. Cette contrainte nécessite l'application d'une pression différente pour initier la désorption de l'hydrure [25]. Quantitativement, l'hystérésis correspond à la différence d'énergie libre [22] :

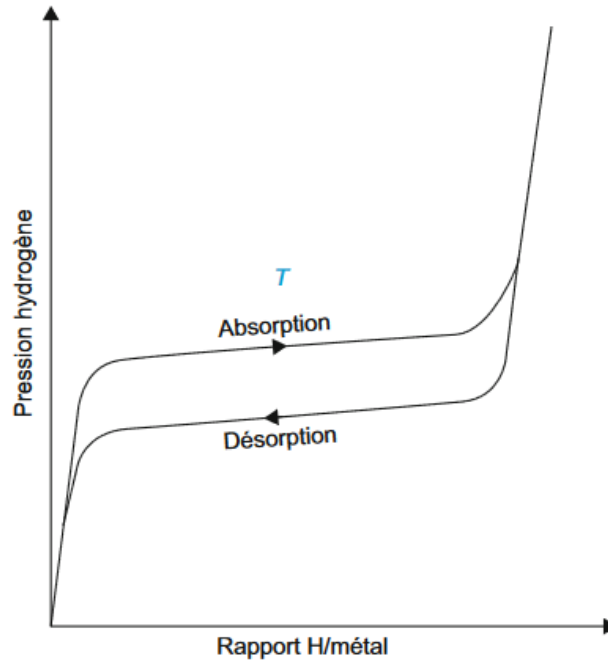
$$\Delta G_{H_2}(hyst) = RT \ln \left( \frac{P_A}{P_D} \right) \quad (1.3)$$

avec  $P_A$  et  $P_D$  représente respectivement la pression d'absorption et de désorption.

Le calcul de l'hystérésis se fait avec la formule suivante [26] :

$$H_f = \ln \left( \frac{P_A}{P_D} \right) \quad (1.4)$$

La figure 1.6 [27] représente l'allure d'une PCI réelle.



**Figure 1.6** Courbe PCI réelle d'un hydrure.

Un autre élément à considérer sur une courbe PCI réel est la pente  $S_f$  des plateaux d'équilibre. Elle peut être la résultante d'une inhomogénéité locale de composition, mais aussi d'une déformation du réseau induite par la coexistence de plusieurs éléments sur un même site cristallographique [28]. Il est possible de calculer cette pente avec la formule suivante :

$$S_f = \frac{d \ln(P)}{d(C_{max}(wt. \%))} \quad (1.5)$$

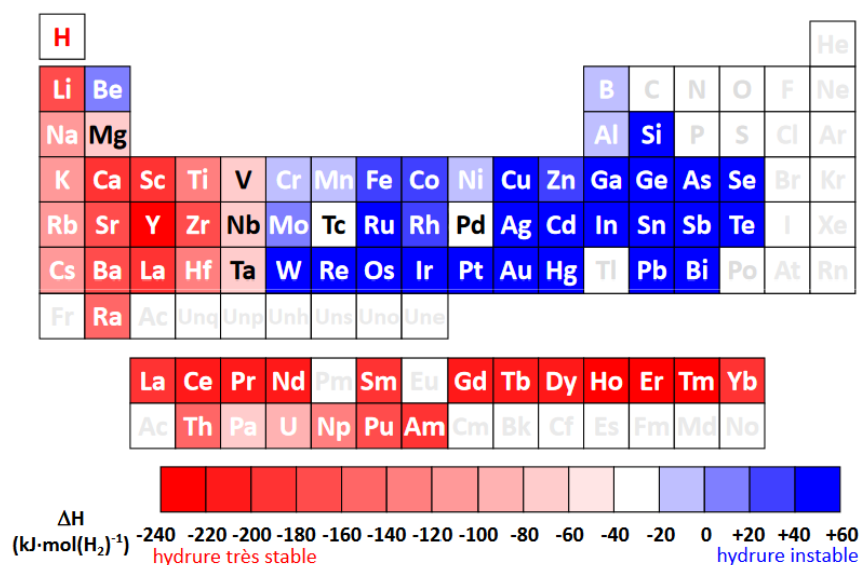
où  $C_{max}(wt. \%)$  la capacité maximale d'absorption à la pression  $P$ .

#### **1.2.1.4 Les hydrures intermétalliques et complexes**

La plupart des éléments peuvent former des hydrures. Cependant, leur température et leur pression de dissociation ne conviennent pas pour la majorité des applications. Les alliages sont alors étudiés afin de répondre à des besoins spécifiques. Le premier composé intermétallique capable d'absorber l'hydrogène de manière réversible a été étudié par

Libowitz *et al.* [29] en 1958. Toutefois, le système alliage-hydrogène se trouve être plus complexe à étudier, notamment à cause de la configuration et la géométrie des sites interstitiels disponibles.

Les hydrures intermétalliques sont composés de métaux de transition dans lesquels l'hydrogène va occuper les sites octaédriques et/ou tétraédriques interstitiels grâce à des liaisons métalliques [23]. Les composés intermétalliques sont composés d'un élément de type A (Ti, La, Zr, Hf, ...) qui forme des hydrures stables avec l'hydrogène, et de type B (Ni, Fe, Co, Mn, Cr, ...) qui forme des hydrures instables. La figure 1.7 [24] présente une classification des éléments selon leur stabilité sous forme d'hydrure.



**Figure 1.7** Stabilité des hydrures.  
Une enthalpie négative traduit un hydrure stable.

L'enthalpie de formation des hydrures est un paramètre fondamental de la réaction d'hydrogénation. En 1973, Miedema [30] propose un outil semi-empirique qui permet d'estimer l'enthalpie de formation des alliages binaires à partir des propriétés des éléments purs. Cette théorie repose sur une approche « d'atome macroscopique » selon laquelle chaque atome est considéré comme un bloc homogène dans son état métallique [31]. Lors de la formation d'un alliage, les contacts entre atomes différents induisent la modification de la densité électronique et un transfert de charge lié à la différence de potentiel chimique

entre les éléments [31], [32]. Ce modèle est basé sur la considération des changements d'énergie des atomes individuels lors de la synthèse d'un alliage [32].

Dans le cadre du stockage de l'hydrogène, le modèle de Miedema a été adapté pour estimer l'enthalpie de formation des hydrures ternaires [33]. L'équation de formation de ces matériaux est décrite comme suit :



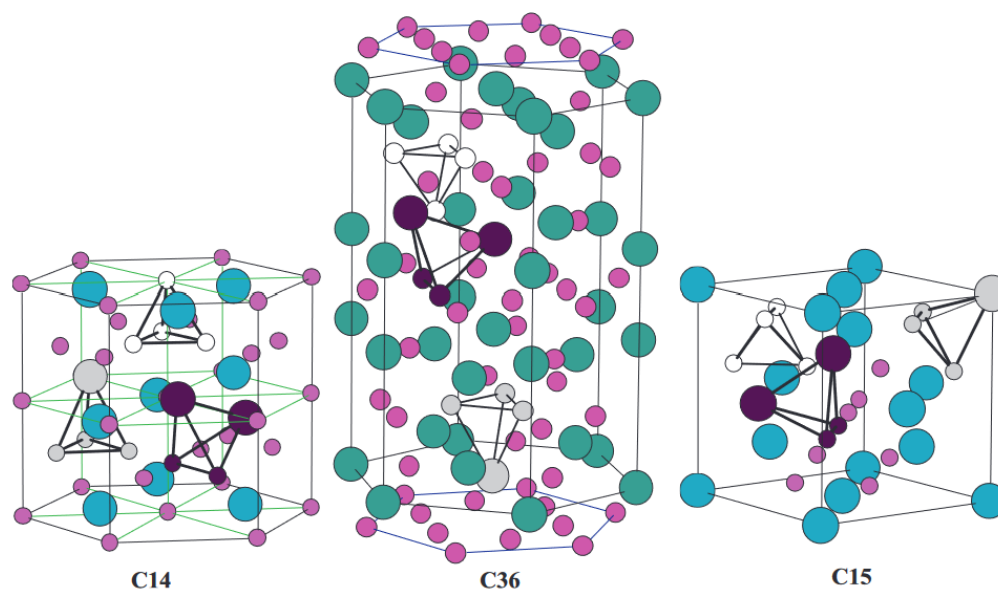
L'enthalpie de formation de l'hydrure ternaire peut-être calculée ainsi [33] :

$$\Delta H(AB_nH_{2x}) = \Delta H(AH_x) + \Delta H(B_nH_x) - \Delta H(AB_n) \quad (1.7)$$

Cette relation est couramment appelée *règle de réversibilité de Miedema*. Elle indique que plus un alliage est stable, plus l'hydrure associé sera instable, et inversement [22].

Les hydrures intermétalliques se classent en plusieurs catégories selon leur stœchiométrie et la structure qu'ils adoptent. Les alliages de type AB, par exemple TiFe [34] qui peut stocker jusqu'à 1.9% en masse d'hydrogène [35] mais est difficilement activé à cause de la couche d'oxyde formée à sa surface, ce qui impose l'application d'une température et de pression élevées pour débiter l'absorption. Les alliages AB<sub>5</sub> comme LaNi<sub>5</sub> [36] possèdent une bonne réversibilité à température ambiante et une activation facile, cependant leur capacité d'absorption est limitée et dans le cas du LaNi<sub>5</sub> ne dépasse pas 1.4% [35] et le cyclage diminue leur performance [23], [37].

Les alliages de type AB<sub>2</sub>, plus connus sous le nom de phases de Laves, se distinguent par leur structure cristallographique spécifiques présentés en figure 1.8 [38]. L'alliage TiMn<sub>1.5</sub> peut absorber jusqu'à 1.9% [35]. Ce type de matériaux offrent une cinétique d'activation rapide et une grande plage de température de fonctionnement. Cependant, leurs hydrures sont stables à température ambiante ce qui rend leur désorption difficile [23], [37].



**Figure 1.8** Illustration des sites tétraédriques interstitiels dans les phases de Laves C14, C36 et C15. Les gros et petits cercles représentent respectivement les atomes de type A et B. Les sites  $AB_3$  sont en gris,  $B_4$  en blanc et  $A_2B_2$  en violet.

Les phases de Laves présentent des sites interstitiels de 3 natures différentes :  $A_2B_2$ ,  $AB_3$  et  $B_4$ . Il existe au total 17 sites tétraédriques par formule unitaire : 4  $AB_3$ , 12  $A_2B_2$  et 1  $B_4$ . Tous les sites ne peuvent pas être occupés simultanément, il est possible de stocker jusqu'à 6,3 atomes d'hydrogène par unité formulaire [38]. Le site  $A_2B_2$  est le site principal pour le stockage de l'hydrogène [39].

Les hydrures complexes, quant à eux, sont composés d'un contre-ion électropositif et d'un complexe de coordination avec lequel l'hydrogène se lie par une liaison covalente :  $[BH_4]^-$ ,  $[NH_2]^-$  et  $[AlH_4]^-$  [14].

Le tableau 1-2 présente quelques hydrures complexes avec leur capacité volumétrique et gravimétrique.

**Tableau 1-2** Exemple d'hydrures complexes et de leur capacité gravimétriques et volumétriques.

Hydrures	Capacité volumétrique (g·H <sub>2</sub> /mL)	Capacité gravimétrique (wt.% H <sub>2</sub> )	Référence
LiBH <sub>4</sub>	0.66	18.4	[40]
Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.79	14.8	[41]

NaBH <sub>4</sub>	1.07	10.8	[42]
Na <sub>3</sub> AlH <sub>6</sub>	1.45	5.9	[43]
LiAlH <sub>4</sub>	0.92	10.6	

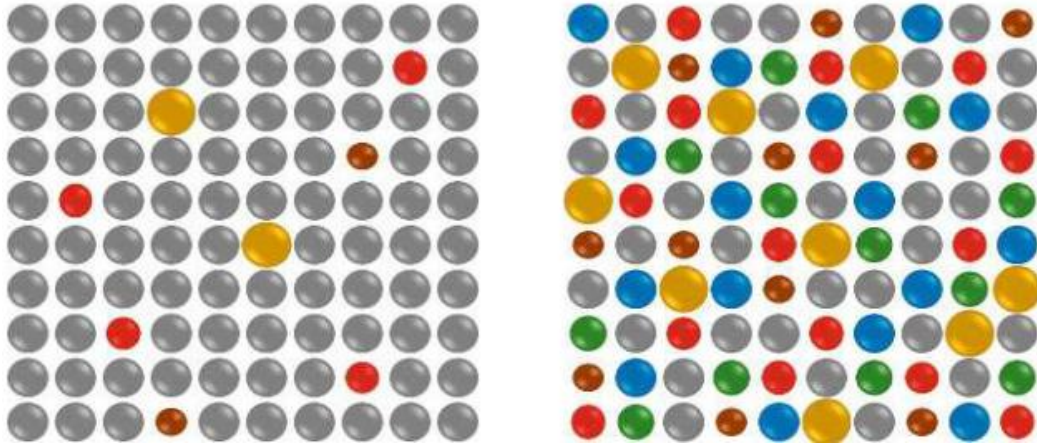
Malgré leur capacité de stockage notable, le principal obstacle rencontré avec ces matériaux réside dans leur grande stabilité lorsqu'ils sont déshydrogénés, ce qui rend l'absorption de l'hydrogène possible seulement sous des conditions extrêmes. Diverses recherches ont été faites afin d'adapter les propriétés de ces hydrures : le nanoconfinement, la substitution d'anion ou de cation ou encore la conception de matériau pouvant former un eutectique ou des composites réactifs d'hydrures [43].

Bien que les hydrures soient une classe de matériaux intéressante pour stocker l'hydrogène, ils demandent communément l'application de paramètres extérieurs trop énergivores, comme une température ou une pression trop élevée. Récemment, une nouvelle classe de matériaux, appelée alliages à haute entropie, a été étudiée pour le stockage de l'hydrogène. L'avantage principal de ces alliages est la possibilité de former de très nombreux composés pour ajuster les propriétés et les paramètres d'utilisation des hydrures.

### 1.2.2 Les alliages à haute entropie

Les alliages conventionnels sont généralement composés de deux éléments, dont un principal qui compose la matrice. Les alliages à hautes entropie diffèrent de cette définition puisqu'ils sont composés de cinq éléments ou plus, dans des proportions comprises entre 5 et 35 % atomique chacun [44]. La différence entre ces deux types d'alliages est illustrée en figure 1.9 [45].

C'est en 2004 que les chercheurs Yeh [46] et Cantor [47] étudient des alliages multi-composants qu'ils nommèrent plus tard alliages à haute entropie.



**Figure 1.9** Comparaison illustrative entre les alliages conventionnels (gauche) et les alliages à haute entropie (droite).

Les alliages à haute entropie sont des solutions solides désordonnées qui se solidifient en adoptant des structures cristallines simples, cubique face centrée (CFC), cubique centrée (CC/BCC) et hexagonale compacte (HCP), ce qui implique une répartition aléatoire sur le seul site du réseau cristallin disponible [44], [45].

La stabilité des phases dans les alliages à haute entropie est expliquée par les propriétés thermodynamiques et quelques paramètres empiriques.

### 1.2.2.1 Paramètres thermodynamiques

La stabilité des alliages à haute entropie dépend de l'énergie libre de Gibbs, elle-même liée à l'enthalpie et l'entropie [48] :

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1.8)$$

avec  $\Delta H_{mix}$  et  $\Delta S_{mix}$  respectivement l'enthalpie et l'entropie de mélange, et T la température absolue.

L'entropie de mélange totale d'un AHE est composé de 4 termes [49] :

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_{mix}^{conf} + \Delta S_{mix}^{vib} + \Delta S_{mix}^{elec} + \Delta S_{mix}^{magn} \quad (1.9)$$

où  $\Delta S_{mix}^{conf}$  est l'entropie configurationnelle du mélange,  $\Delta S_{mix}^{vib}$  est l'entropie vibrationnelle du mélange,  $\Delta S_{mix}^{elec}$  est l'entropie de mélange électronique et  $\Delta S_{mix}^{magn}$  est l'entropie de mélange magnétique.

Les alliages à haute entropie formant des solutions solides considérées comme idéales, l'entropie et l'enthalpie non-configurationnelle sont alors négligeables [48]. La contribution principale de l'entropie provient de l'entropie configurationnelle [50] :

$$\Delta S_{mix}^{conf} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i) \quad (1.10)$$

avec la constante des gaz parfaits  $R=8.314$  J/mol, et  $c_i$  la composition du  $i$ -ième sur les  $N$  éléments. Cette formule peut être adaptée afin de calculer l'entropie configurationnelle idéale totale pour des proportions équimolaires d'espèces [51] :

$$\Delta S_{mix}^{conf} = R \ln(n) \quad (1.11)$$

où  $n$  représente le nombre de composants constituant l'alliage.

A température ambiante, les AHE monophasés ou polyphasés ont une entropie configurationnelle supérieure à  $1.5R$ . A titre de comparaison, les alliages à basse entropie, composés de 1 ou 2 éléments ont une entropie configurationnelle inférieure à  $1R$  et les alliages à moyenne entropie, formés de 2 à 4 composants, possèdent une entropie configurationnelle comprise entre  $1R$  et  $1.5R$  [49].

L'enthalpie de mélange d'un alliage multi-composants d'un système à  $n$  éléments est exprimé ainsi [52] :

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (1.12)$$

où  $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{AB}^{mix}$  est le paramètre d'interaction de la solution régulière du i-ème et j-ème élément,  $c_i$  et  $c_j$  sont le pourcentage atomique du i-ème et j-ème composant. Les valeurs de  $\Delta H_{AB}^{mix}$  peuvent être retrouvées dans le papier de Takeuchi et Inoue [53], elles représentent l'enthalpie de mélange du mélange binaire.

Un alliage à haute entropie ne sera stable que si l'énergie libre de Gibbs est négative, ce qui implique que  $|\Delta H_{mix}| < |T\Delta S_{mix}|$  et  $\Delta S_{mix} > 0$ . Des composés intermétalliques se forment si  $|\Delta H_{mix}| > |T\Delta S_{mix}|$  et  $\Delta H_{mix} < 0$ . Si  $\Delta H_{mix} > 0$  et  $|\Delta H_{mix}| > |T\Delta S_{mix}|$  alors une séparation de phase peut avoir lieu. Si  $|\Delta H_{mix}|$  n'est que légèrement plus grand que  $|T\Delta S_{mix}|$  et que  $|\Delta H_{mix}| < 0$ , alors une sous-structure ordonnée peut se former, pouvant être accompagné de désordre un ou plusieurs sites du sous réseau [50], [54].

### 1.2.2.2 Paramètres empiriques

Les phases des alliages peuvent être prédites à l'aide de plusieurs paramètres empiriques. En 2008, *Zhang et al.* [55] propose un paramètre de distorsion de réseau  $\delta$  qui permet de décrire l'effet global de la différence de tailles des atomes dans les alliages multi-élémentaires :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (1.13)$$

où  $N$  est le nombre de composants dans l'alliage,  $c_i$  est le pourcentage atomique du i-ème composant,  $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$  est la moyenne des rayons atomiques et  $r_i$  le rayon du i-ème élément.

En 2012, *Yang et Zang* [52] introduisirent le paramètre  $\Omega$  qui combine l'entropie et l'enthalpie de mélange du système :

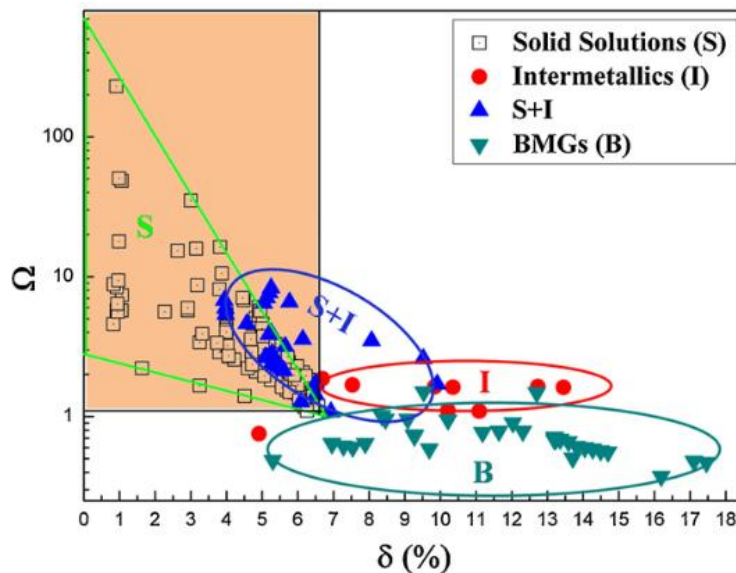
$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (1.14)$$

Avec

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (1.15)$$

qui représente la température de fusion de l'alliage et  $(T_m)_i$  la température de fusion du  $i$ -ième élément.

La valeur de  $\Omega$  peut prédire la structure d'un alliage à haute entropie. Lorsque  $\Omega > 1$  le terme  $T_m \Delta S_{mix}$  est prédominant dans l'expression de l'énergie libre et que  $\delta \leq 6.6\%$ , la formation de la phase solution solide est favorisée. A contrario, quand  $\Omega < 1$ , c'est le terme  $\Delta H_{mix}$  qui prédomine l'expression et l'alliage prévaut à générer un composé intermétallique [52]. La figure 1.10 [52] présente le lien entre le paramètre  $\Omega$  et  $\delta$ .



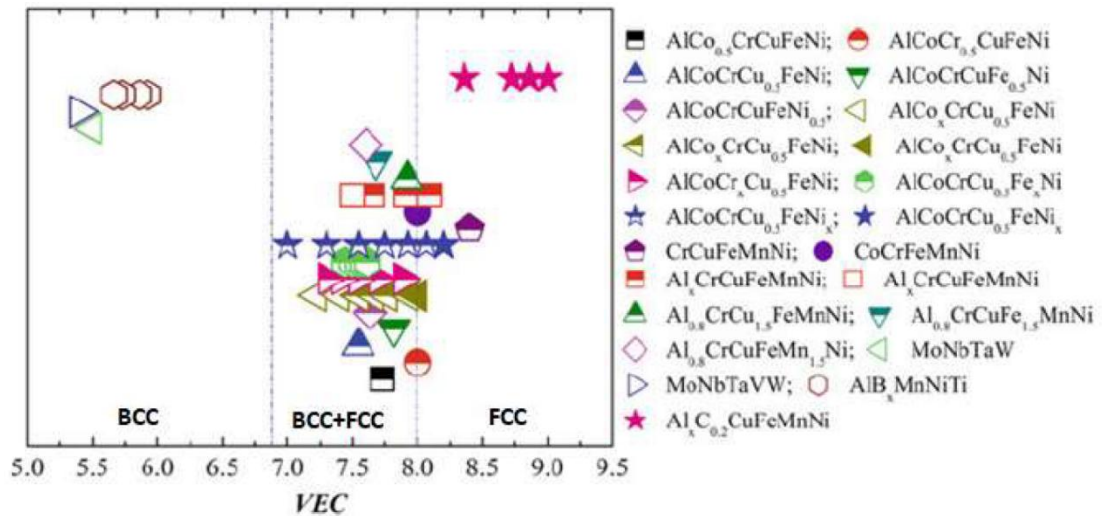
**Figure 1.10** Lien entre les paramètres  $\delta$  et  $\Omega$  pour les alliages multicomposants. S+I indique la présence de solution solide et de composés intermétalliques, BMGs représente les alliages pouvant former une phase amorphe.

La concentration en électron de valence (VEC) est utilisée pour prévoir la phase formée par l'alliage, FCC ou BCC notamment. Elle est exprimée ainsi [56] :

$$VEC = \sum_{i=1}^N c_i (VEC)_i \quad (1.16)$$

avec  $(VEC)_i$  la concentration en électron de valence du  $i$ -ième élément et  $c_i$  la concentration de cet élément.

Si la valeur de la VEC est inférieure à 6.87, l'alliage adopte une structure BCC, si cette valeur est supérieure à 8, le matériau cristallise dans une structure FCC. Si la valeur de la VEC est comprise entre 6.87 et 8, la phase stable est une coexistence des phases BCC et FCC[57], [58], ces valeurs sont illustrées dans la figure 1.11 [59].



**Figure 1.11** Relation entre la concentration d'électrons de valence et la stabilité des phases BCC et FCC dans plusieurs systèmes d'alliages à haute entropie.

D'après Gorban' *et al* [60], la phase de Laves C14 est formée à hauteur de 100% pour des valeurs de VEC comprises entre 6 et 7.

En 2015, Ye *et al.* [61] ont introduit le paramètre  $\phi$  qui permet de prédire la stabilité de solution solide dans les alliages à haute entropie, c'est-à-dire prédire s'ils formeront un alliage mono ou multiphasique :

$$\phi = \frac{S_c - S_H}{|S_E|} \quad (1.17)$$

avec  $S_c$  l'entropie configurationnelle,  $S_H = \frac{|\Delta H_{\text{mix}}|}{T_m}$  l'entropie complémentaire et  $S_E$  est l'entropie de mélange excédentaire.

Lorsque  $\phi < 10$ , il est plus probable que l'alliage soit multiphasé ou un composé intermétallique. Si la valeur de  $\phi$  est supérieure à 20, alors le composé a plus de chance d'être une solution solide monophasique. Entre 10 et 20, il s'agit d'une zone de transition, où la formation des phases dépend de la composition de l'alliage [57], [58].

### ***1.2.2.3 Les alliages à haute entropie pour le stockage solide de l'hydrogène***

Les alliages à haute entropie, initialement connus pour leurs performances mécaniques, ont récemment été introduits comme une nouvelle classe prometteuse de matériaux pour le stockage solide de l'hydrogène. Leur intérêt dans ce domaine repose sur la combinaison des propriétés thermodynamiques, cinétiques et structurales, provenant de leur compositions à plusieurs éléments [62].

Les structures désordonnées de ces alliages favorisent le stockage de l'hydrogène. La distorsion du réseau induit par les différences de rayons atomiques augmente le nombre de sites interstitiels disponibles pour les atomes d'hydrogène. L'effet cocktail, c'est-à-dire l'interaction synergiques entre les éléments, permet l'ajustement des propriétés d'absorption et de désorption de l'hydrogène. Ces deux effets, conjugués avec la diffusion lente des atomes due à la variation d'énergie potentielle du réseau, contribuent au maintien de la microstructure après plusieurs cycles absorption/désorption [63].

En pratique, plusieurs alliages à haute entropie ont montré des capacités de stockage intéressantes. Par exemple, l'alliage TiVZrNbHf, de structure BCC, atteint une capacité de 2,7% massiques d'hydrogène [64]. De même, l'alliage  $\text{Ti}_{0.30}\text{V}_{0.25}\text{Cr}_{0.10}\text{Zr}_{0.10}\text{Nb}_{0.25}$ , de

structure BCC également, présente une absorption à cinétique rapide et réversible de 3% massique [65].

Le nombre important d'éléments compris dans les alliages à haute entropie permet une grande diversité de composition, favorisant l'optimisation des performances. La multiplicité compositionnelle permet d'adapter les propriétés d'hydrogénation en conservant la stabilité structurale sous les contraintes imposées par le cyclage [66].

Les alliages à haute entropie représentent une nouvelle alternative modulable et prometteuse pour le développement des systèmes de stockage sous forme solide de l'hydrogène, en respectant des critères de sûreté et de durabilité.

#### ***1.2.2.4 Choix de l'alliage étudié***

Le choix de l'alliage à haute entropie de type TiZrCrMnFeNi se base sur des travaux récents. Les alliages  $Ti_xZr_{2-x}CrMnFeNi$ , à structure de Laves C14, ont montré une capacité de stockage allant jusqu'à 1.7% massique, avec une cinétique rapide et une bonne réversibilité, sans nécessité de traitement thermique préalable. Ces performances sont attribuées à la nature des sites interstitiels  $A_2B_2$ , particulièrement favorables à l'insertion des atomes d'hydrogène dans la structure. Les calculs *ab initio* effectués par *Mohammadi et al.* [67] prouvent que faire varier le ration Ti/Zr permet d'ajuster l'énergie de liaison hydrogène-métal autour d'une valeur de -0.1eV, valeur optimale pour la désorption à température ambiante. De plus, ce système ne montre pas de signe d'oxydation, même après une manipulation et un broyage sous air [67].

A partir de l'étude de ces travaux, le système  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1+x}Ni_{1-x}$  a été choisi afin d'examiner les effets de la substitution progressive du nickel par le fer sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène, la structure et la microstructure de l'alliage. Le nickel est reconnu pour améliorer la cinétique d'absorption, tandis que le fer, plus abondant et moins onéreux, pourrait influencer les propriétés thermodynamiques. La modification du ratio Fe/Ni permet de modifier les propriétés électroniques, la stabilité de la phase ou encore la

pression d'équilibre. L'objectif de cette étude est d'identifier la composition optimale de ce système, celle qui présente la meilleure réversibilité à température ambiante et la meilleure capacité de cyclage.

## CHAPITRE II

### SYNTHÈSE ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

#### 2.1 Synthèse des alliages

##### 2.1.1 Matériaux utilisés

Le tableau 2-1 présente les métaux utilisés durant les expérimentations.

**Tableau 2-1** Métaux utilisés, leur pureté, leur morphologie et leur point de fusion.

Éléments	Pureté (%)	Morphologie	Point de fusion (°C)
Ti	99.95	Éponges	1 668
Zr	99.5	Éponges	1 855
Cr	99.995	Pièces	1 907
Mn	99.9	Pièces	1 246
Fe	99.98	Granules	1 538
Ni	99.98	Lingotins	1 455

La température de fusion du manganèse étant bien plus basse que celle des autres métaux utilisés, son évaporation mène à une perte de masse dans l'échantillon final. Pour combler cette perte, un ajout de 5% en masse de manganèse a été effectué pour chaque synthèse.

##### 2.1.2 Synthèse par arc électrique

Le four à arc possède un fonctionnement simple. L'appareil utilisé, présenté en figure 2.1 est le modèle MAM-1 de la marque Edmund Bülher. Les différents métaux sont mis dans un creuset en cuivre qui tient le rôle d'anode. La seconde électrode, la cathode, est une pointe en tungstène qui surplombe le creuset. Le courant appliqué provoque un arc électrique entre les deux électrodes. Les éléments sont alors fondus par effet Joule. La

température locale peut dépasser les 2000°C, permettant ainsi une fonte rapide des métaux.



**Figure 2.1** Four à arc électrique utilisé.

La pastille d'environ 3 grammes obtenue a été retournée et refondue 4 fois afin d'assurer une bonne homogénéité de la pièce. Le refroidissement du creuset est assuré par un circuit de circulation d'eau. La différence de température entre l'intérieur de la chambre du four et le creuset en cuivre fait office de trempe pour l'échantillon et impact directement la microstructure de l'échantillon.

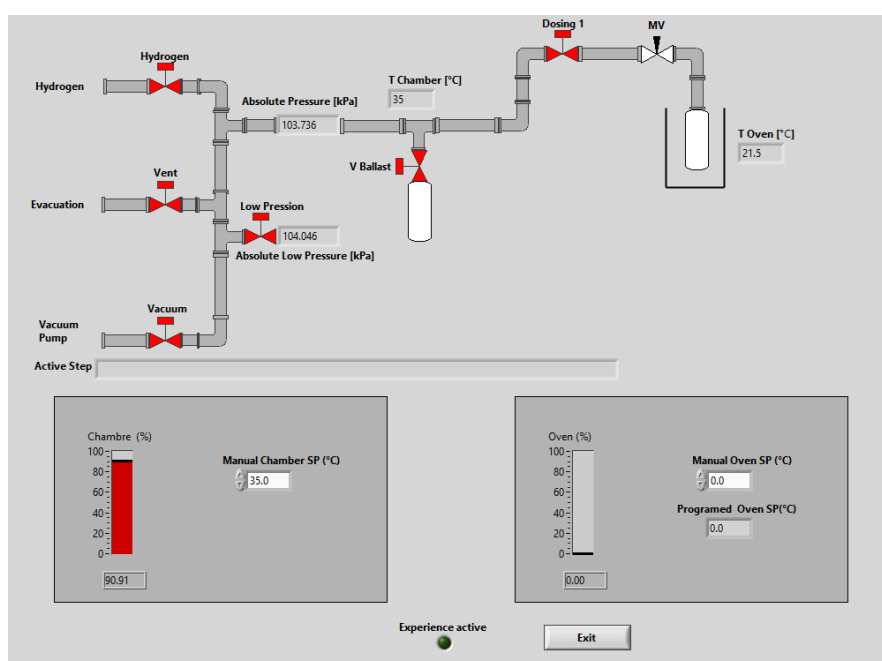
## **2.2 Caractérisation des matériaux**

### **2.2.1 Mesures de sorption et de désorption de l'hydrogène**

L'appareil utilisé pour les mesures est de type Sievert, fabriqué au sein de notre laboratoire. Cet appareil de titration est utilisé pour caractériser la cinétique et la capacité d'absorption de l'alliage. La cinétique d'absorption correspond au taux d'hydrogène absorbé ou désorbé, en un temps donné, par l'échantillon. La capacité d'absorption

correspond à la proportion maximale d'hydrogène à l'équilibre thermodynamique, cette capacité est étudiée grâce aux courbes Pression-Composition-Isotherme (PCI) [13].

Les mesures réalisées sont volumétriques. L'échantillon est placé dans un volume calibré. Lors de l'absorption, la pression différentielle entre le volume expérimental et le volume de référence est mesurée. Cette pression correspond à la quantité d'hydrogène absorbée étant donné que le volume de référence est constant. La figure 2.2 présente l'interface du logiciel utilisé pour l'appareil de titration d'hydrogène.



**Figure 2.2** Interface du logiciel utilisé pour les mesures de sorption et désorption d'hydrogène.

Après la synthèse, les échantillons sont broyés sous air à l'aide d'un mortier et d'un pilon. La poudre ainsi obtenue est pesée et introduite dans le porte échantillon du cycleur. Avant quelconque lancement de manipulation, un vide d'une heure est effectué à température ambiante, afin d'éliminer l'air présent dans le circuit.

Les courbes d'activation ont été obtenues sous une pression de 4000 kPa. Les désorptions sont obtenues sous pression atmosphériques. Ces manipulations ont été effectuées à

température ambiante. Un vide d'une heure à 200°C permet d'assurer une désorption totale de l'échantillon avant de réaliser les PCI. Les courbes PCI ont été obtenues à température ambiante à une pression de 1800 kPa.

La quantité de gaz réel dans un volume donné est donnée par l'équation fondamentale des gaz parfaits [68] :

$$PV = nRT \quad (2.1)$$

$P$  étant la pression du système,  $V$  le volume occupé par le gaz,  $n$  la quantité de matière,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température du système.

L'équation des gaz parfaits peut être réécrite pour des gaz réels avec les coefficients de viriel, dont le premier (B) suffira ici car les pressions étudiées sont faibles [68], admettant ainsi un comportement relativement proche des gaz parfaits :

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

La pression différentielle  $\Delta P$  mesurée correspondant à une quantité de matière d'hydrogène  $n$ , il est possible d'obtenir cette dernière grâce à cette équation [69] :

$$\Delta n = 2 \frac{V \Delta P}{RT \left( 1 + \frac{B}{V} \right)} \quad (2.3)$$

La quantité en masse d'hydrogène absorbée est alors exprimé ainsi [69] :

$$H\%_m = \frac{m_H}{m_{all} + m_H} \quad (2.4)$$

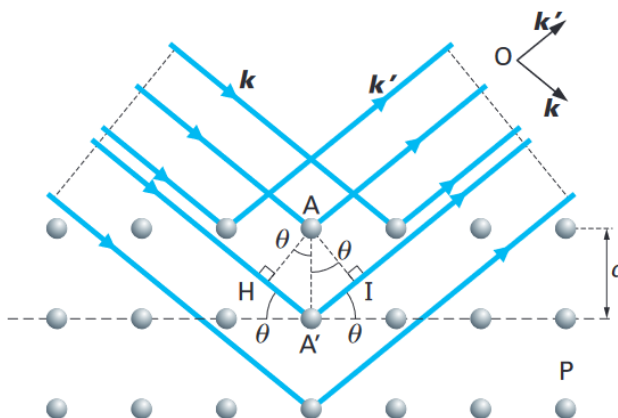
Avec  $m_H$  la masse d'hydrogène et  $m_{all}$  la masse de l'alliage.

### 2.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour identifier et caractériser les phases cristallines présentes dans un matériau. Le rayonnement incident a une longueur d'onde du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. La diffraction X est basée sur les interférences constructives des rayons X monochromatiques par les plans atomiques de l'échantillon [70]. Si l'interférence est constructive, elle suit la loi de Bragg, exprimée par la relation suivante :

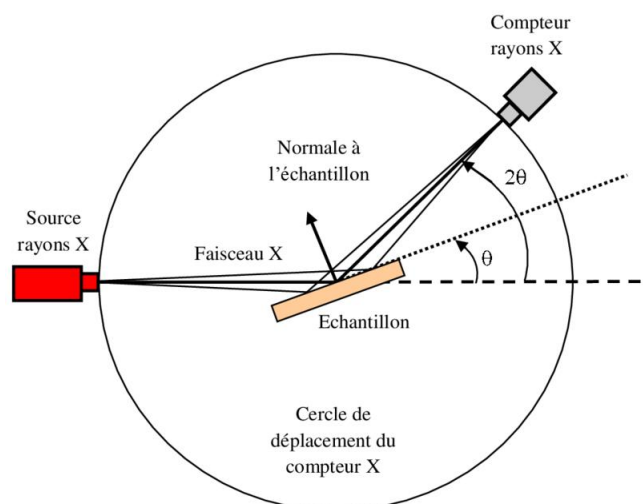
$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.5)$$

Avec  $d_{hkl}$  la distance interplanaire,  $\theta_{hkl}$  l'angle de Bragg,  $n$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X. Les indices  $h, k$  et  $l$  représentent les indices de Miller. La loi de Bragg est illustrée par la figure 2.3 [71].



**Figure 2.3** Schéma du principe de la diffraction de Bragg.

L'appareil utilisé dans cette étude est le Bruker D8 Focus avec un tube à rayons X avec une anode de cuivre  $\lambda_{K\alpha}=1.5406 \text{ \AA}$ . Le diffractomètre a une configuration Bragg-Brentano, avec un montage  $\theta$ - $2\theta$  : l'échantillon est orienté suivant un angle  $\theta$  par rapport à la source de rayons X et le détecteur se déplace pour rester à un angle  $2\theta$  du rayon incident. La figure 2.4 [72] schématise un montage de type Bragg-Brentano.

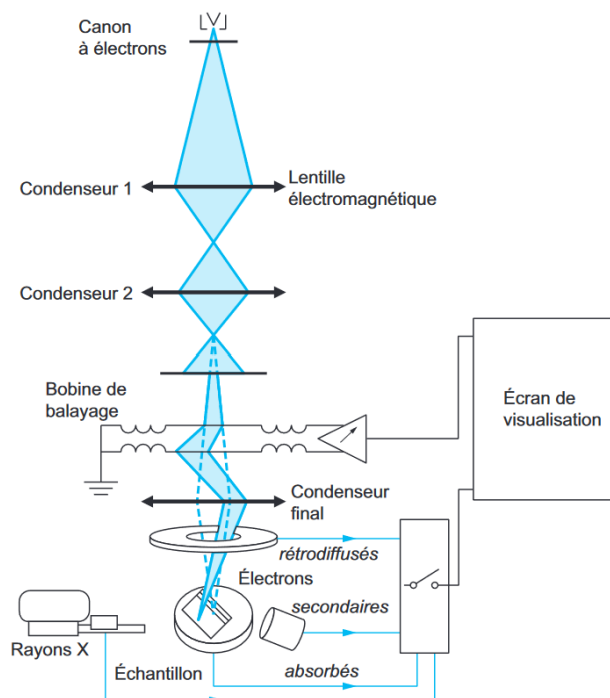


**Figure 2.4** Schéma d'un montage d'un diffractomètre type Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ .

La relation de Bragg permet de déterminer la distance  $d_{hkl}$  entre deux plans cristallographiques, et, grâce à une base de données, de trouver les phases présentes. Les positions des pics sur le diffractogramme correspondent aux distances interréticulaires, à partir desquelles il est possible de déterminer les paramètres de maille grâce aux indices de Miller. La largeur des pics est influée par la taille des cristallites et les microdéformations au sein de l'échantillon. Les paramètres cités précédemment peuvent être obtenus après un affinement de type Rietveld grâce au logiciel TOPAS. Le raffinement de Rietveld est une méthode itérative qui ajuste les paramètres cristallographiques et de profil pour minimiser l'écart entre le profil expérimenté et le profil simulé [73].

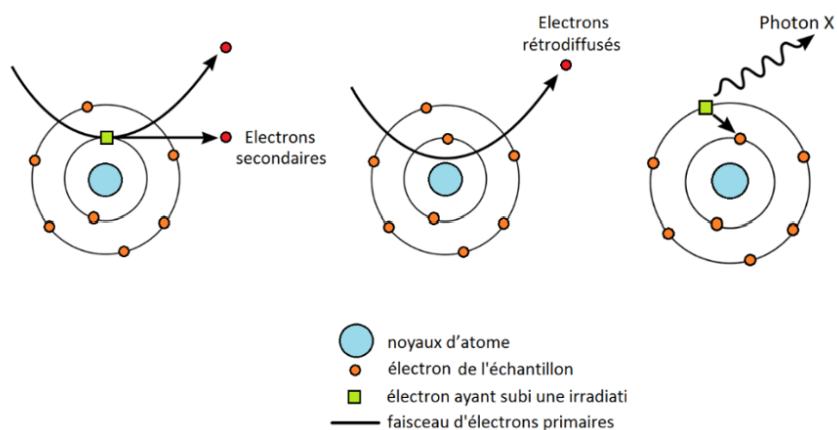
### 2.2.3 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour observer la surface d'un échantillon, plus précisément sa microstructure. La figure 2.5 [74] est un schéma de principe d'un MEB. Cet appareil fonctionne grâce à un faisceau d'électrons généré par la chauffe d'un filament en tungstène. Les électrons ainsi générés sont accélérés et focalisés à l'aide de lentilles électromagnétiques. Les bobines défectrices sont les éléments qui balayent séquentiellement l'objet.



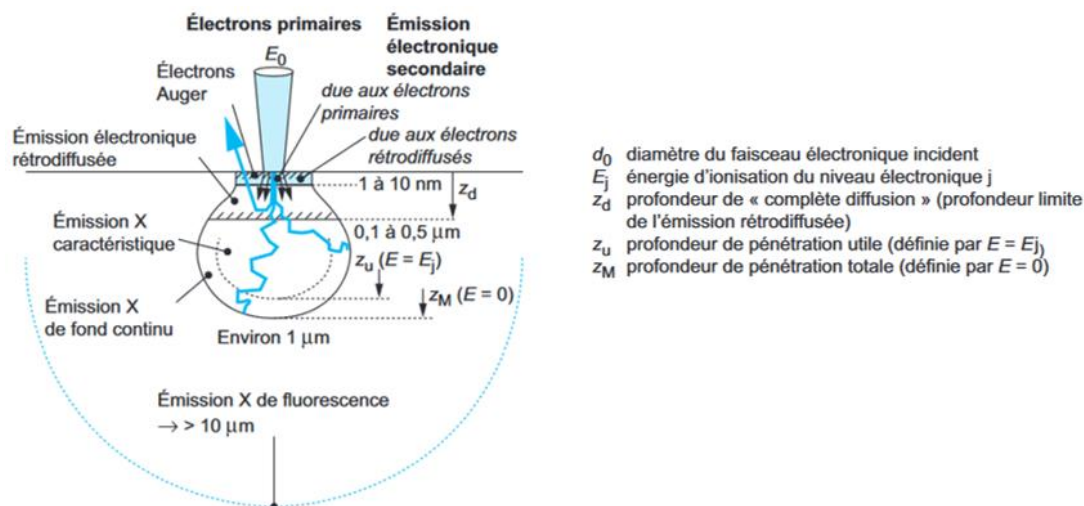
**Figure 2.5** Principe d'un microscope électronique à balayage.

La figure 2.6 [75] présente les différents types d'émissions résultants de l'interaction du rayonnement et de la matière. Dans le cadre de cette étude, les émissions étudiées seront les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et le photons X.



**Figure 2.6** Types d'émissions résultants de l'interaction rayonnement/matière.

Les émissions électroniques sont issues de différentes zones de la « poire d'interaction » présentée en figure 2.7 [74].



**Figure 2.7** Dimensions spatiales des différentes zones d'émissions.

Les électrons secondaires sont émis d'une zone de seulement quelques nanomètres sous la surface de l'impact du faisceau incident. Ils permettent d'obtenir des données topographiques sur l'échantillon. Ces électrons sont le résultat de l'interaction inélastique des électrons primaires avec les électrons des couches électroniques externes de l'échantillon irradié. Il existe deux types d'électrons secondaires. Les premiers sont émis grâce aux électrons primaires (incidents), tandis que les seconds sont émis grâce aux électrons rétrodiffusés. Ils possèdent une énergie faible, ne dépassant pas 50 eV.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires qui ont été déviés élastiquement, c'est-à-dire sans perte d'énergie, en passant à proximité du noyau de l'atome. Les électrons rétrodiffusés sont très énergétiques et pénètrent l'échantillon en profondeur, permettant l'obtention d'informations concernant les variations locales de poids atomiques. Un atome lourd, avec un grand numéro atomique, rétrodiffuse les électrons plus fortement que des atomes légers. Cette différence permet de visualiser des intensités colorimétriques variées qui correspondent aux variations des nombres atomiques dans l'échantillon.

Les photons X sont obtenus via une désexcitation radiative de l'échantillon. La transition d'un électron d'une couche externe vers une couche interne, pour combler une lacune, provoque une émission radiative sous forme de photon X. L'énergie de ce photon est égale

à la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques. La spectroscopie dispersive en énergie (EDS) permet d'analyser l'énergie de ces photons et ainsi remonter aux éléments présents dans l'échantillon et les quantifier.

## CHAPITRE III

### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX COMPLÉMENTAIRES POUR L'ÉCHANTILLON $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{(1+x)}Ni_{(1-x)}$

Des travaux récents ont montré que l'alliage  $TiZrCrMnFeNi$ , avec une phase principale C14, peut absorber jusqu'à 1,7 % en masse d'hydrogène à température ambiante sans traitement thermique préalable [67], [76]. Une étude plus récente du même alliage a démontré que les variations de la taille des particules de cet alliage n'affectent pas de manière significative sa capacité d'absorption à température ambiante, mais influencent seulement son temps d'incubation [77].

Après l'étude de ces travaux et des manipulations préliminaires, il a été décidé de travailler sur l'alliage  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1+x}Ni_{1-x}$ . La décision de substituer le nickel a un but principalement économique puisque le fer est moins onéreux que le nickel.

#### 3.1 Présentation des calculs thermodynamiques et empiriques théoriques

Le tableau 3-1 recense les paramètres relatifs à l'alliage  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1+x}Ni_{1-x}$ .

**Tableau 3-1** Paramètres thermodynamiques et empiriques des alliages  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{(1+x)}Ni_{(1-x)}$  avec ( $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ ).

Alliage	$\Delta H_{mix}(kJ/mol)$	$\Delta S_{mix}(JK^{-1}mol^{-1})$	$\Omega$	$T_m$ (°C)	VEC	$\delta$ (%)
X=0	-21.63	1.78R	0.92	1619.2	6.51	10.31
X=0.25	-21.54	1.77R	1.24	1624.3	6.43	10.27
X=0.5	-17.62	1.74R	1.33	1620.3	6.30	10.21
X=0.75	-16.04	1.68R	1.41	1623.6	6.22	10.16
X=1	-14.43	1.55R	1.45	1629.9	6.14	10.11

Ces valeurs numériques ont été obtenues par l'application des formules présentées dans les parties 1.2.2.1 et 1.2.2.2.

La série d'alliage présente une modification des paramètres thermodynamiques et empiriques à mesure de la modification du ratio Fe/Ni.

L'enthalpie de mélange  $\Delta H_{\text{mix}}$  augmente avec le taux de fer. La diminution de cette valeur traduit une affinité chimique légèrement affaiblie entre les éléments. Cependant, plus l'enthalpie de mélange est proche de 0, plus la formation de solution solide stable est favorisée [78].

L'entropie de mélange  $\Delta S_{\text{mix}}$  est maximale pour  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFeNi}$ . Cette valeur maximum correspond à une répartition chimique particulièrement équilibrée des éléments, traduisant un désordre maximal de la structure. A mesure que le fer remplace le nickel, la valeur de l'entropie diminue puisque le nombre d'éléments passe de 6 à 5. La stabilité des phases présentées dans les alliages à haute entropie est assurée par l'effet entropique induit par le grand nombre d'éléments présent dans la structure [52].

Le paramètre  $\Omega$  augmente régulièrement et dépasse 1 à partir de  $x=0.25$ . D'après *Yang & Zang* [52], une valeur de  $\Omega$  supérieure à 1 favorise la formation d'une solution solide unique, ce qui ne veut pas dire qu'une valeur de ce paramètre inférieure à 1 traduit la formation systématique de deux ou plusieurs phases. La tendance de  $\Omega$  à augmenter avec la substitution du nickel par le fer suggère qu'une plus haute teneur en fer améliorerait la stabilité de l'alliage.

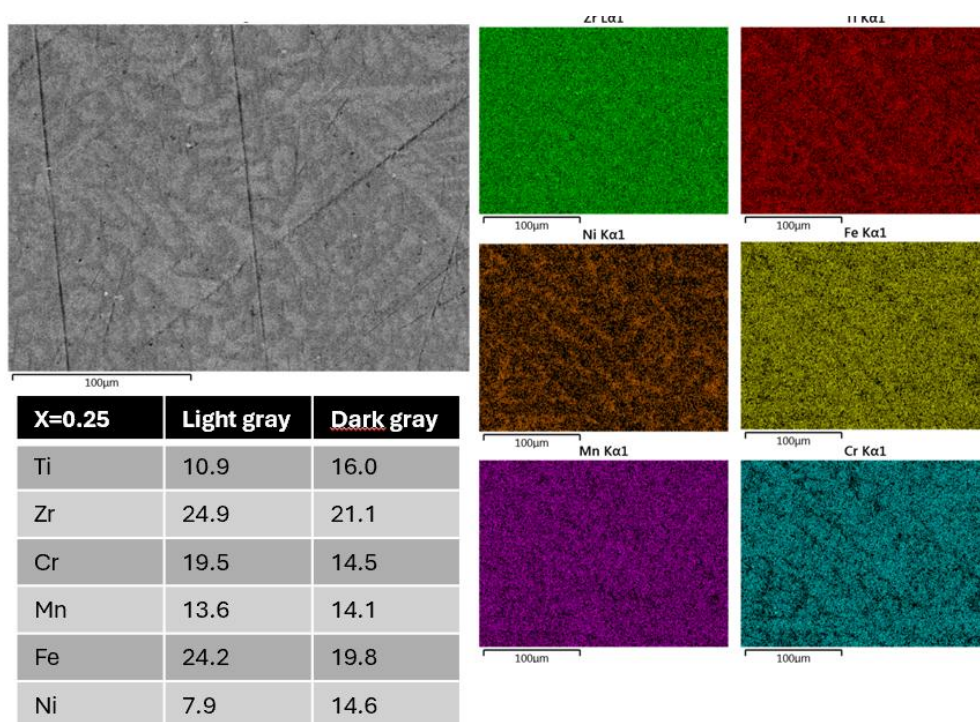
La concentration en électron de valence (VEC) diminue avec l'ajout de fer. Cette diminution est expliquée par le fait que le fer possède moins d'électrons de valence que le nickel. Dans son livre, *Mizutani* [79] indique que les valeurs recensées se trouvent dans la plage typique pour la formation de la phase BCC. Dans le cas de l'étude, la phase unique présente dans chacun des atomes est la phase de Laves C14. Cette phase est favorisée pour des valeurs de VEC comprises entre 6 et 7 [60]. D'après *Nygård et al.* [56], une corrélation directe existe entre la stabilité thermodynamique des AHE et la VEC.

La distorsion du réseau  $\delta$  reste globalement stable, en moyenne 10.20%, pour toute la série d'alliage. D'après *Yurchenko et al.* [80], une valeur de  $\delta$  supérieure à 5% est favorable à la formation de phases de Laves. Dans le cas de l'étude, tous les alliages ont des structures de type Laves (C14).

Les résultats expérimentaux présentés dans l'article du Chapitre V coïncident avec les valeurs calculatoires présentées ici.

### 3.2 Cartographie élémentaire

La cartographie des éléments présentée en figure 3.1 permet d'avoir un aperçu de la répartition élémentaire dans l'échantillon  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}$ . La répartition des éléments est similaire à celle des autres compositions, celle-ci a été sélectionnée arbitrairement.



**Figure 3.1** Micrographies par électrons rétrodiffusés avec cartographies élémentaires de l'alliage  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}$  tel que coulé et analyse chimique.

La micrographie BSE révèle deux zones distinctes, une claire et une foncée, ce qui suggère une hétérogénéité de composition locale. Les cartographies élémentaires effectuées par

EDS montrent que tous les éléments compris dans l'alliages sont répartis de manière relativement homogène à l'échelle microscopique. L'analyse chimique quantitative indique cependant une variation dans la composition de chaque zone : la zone foncée est riche en nickel et en titane, tandis que la zone claire est majoritairement composée de zirconium, de chrome et de fer. Cette différence de composition locale peut être le résultat d'un composé intermétallique ou d'une seconde phase. L'analyse de ces images ne permet pas à elle seule de déterminer la présence d'une phase unique ou de plusieurs. Ces résultats sont explicités dans le chapitre V, l'article, qui confirme que la structure monophasique est de type C14.

Le comportement étudié ici est cohérent avec les résultats déjà présentés dans la littérature. Les AHE possèdent une entropie élevée, ce désordre peut engendrer des variations locales de composition sans pour autant mener à la formation de plusieurs phases. Dans ces systèmes, de type  $AB_2$  par exemple, la structure cristallographique reste inchangée, mais les sites A et B sont occupés de manière aléatoire, ce qui induit un désordre chimique local. *Zhang et al.* [78] ont montré que les AHE qui présentent une structure monophasique sont stabilisés par l'entropie de configuration.

Dans ces conditions, il apparaît ici que l'hétérogénéité locale peut être interprétée comme un désordre à l'échelle microscopique, et non comme la présence d'une séparation de phases.

### 3.3 Conclusion

Bien que des contrastes chimiques locaux aient été mis en évidence par les analyses EDS, celles-ci ne permettent pas de conclure quant aux nombres de phases en présence dans les échantillons. Les variations locales de composition sont fréquentes dans les alliages à haute entropie et peuvent refléter un désordre chimique stabilisé par l'entropie de configuration du système. Les résultats des calculs thermodynamiques suggèrent l'hypothèse d'une solutions solide unique et stable.

Les résultats présentés ici sont complétés par l'article présenté dans le chapitre V.

## CHAPITRE IV

### ÉTUDE DE L'IMPACT DE L'AJOUT DU GRAPHITE SUR L'ÉCHANTILLON $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}$

Pour une explication concernant le contexte de l'ajout du graphite, il faut préciser que j'ai réalisé ce mémoire dans le cadre d'une bi-diplomation avec Limoges. Cette ville étant reconnu pour ses céramiques, il a été convenu que j'intégrerai du graphite à un de mes échantillons pour former ce qui pourrait se rapprocher d'un carbure.

L'ajout de graphite pulvérulent dans différentes proportions a été effectué sur l'échantillon  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}$  afin d'étudier le potentiel impact sur la structure et la capacité d'absorption de l'alliage.

Les ajouts de graphite ont été faits manuellement, au mortier, ce qui ne garantit pas une bonne homogénéité, ni une reproductibilité avérée.

#### 4.1 Structure cristalline des alliages

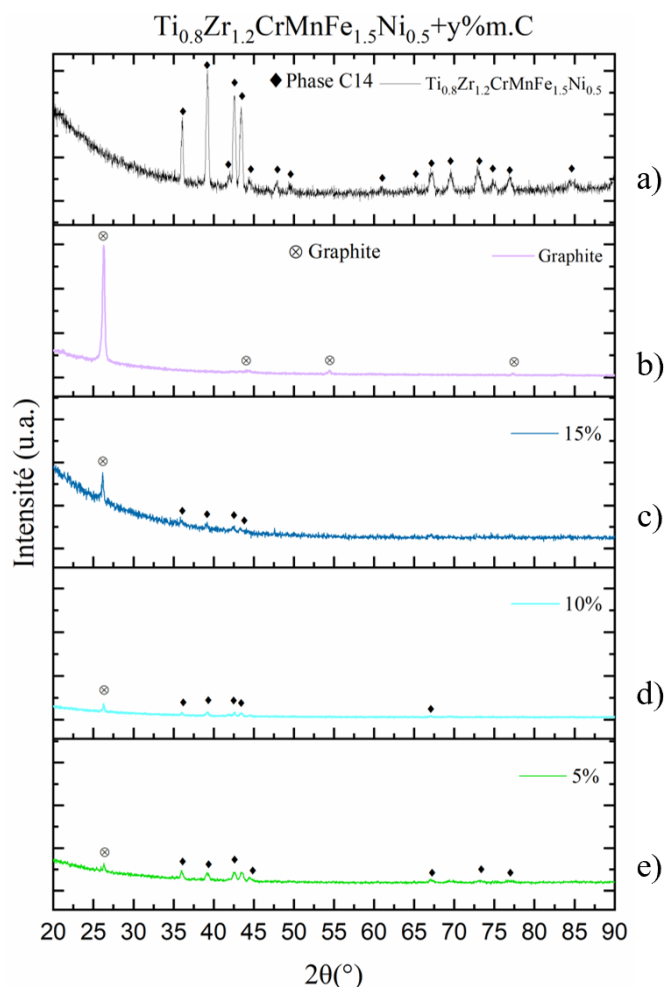
La structure cristalline des alliages a été déterminée par diffraction des rayons X. Les analyses ont été effectuées avec le logiciel Topas, afin de déterminer les phases présentes.

La figure 4.2a montre le diffractogramme de l'échantillon  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}$  pur. L'échantillon est monophasique, de phase de Laves C14.

Le patron de diffraction du graphite pur est présente figure 4.1b. Le diffractogramme possède 4 pics à  $27^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $54^\circ$  et  $77^\circ$ , qui correspondent respectivement aux plans cristallins (002), (101), (004) et (110) du graphite [81].

Ces deux patrons servent de références pour identifier les phases dans les échantillons composés de l'alliage et du graphite.

Pour un ajout de 5% massique de graphite à l'échantillon initial (figure 4.1e), les pics caractéristiques de la phase de C14 sont toujours bien visibles, avec une intensité relativement marquée. L'ajout de carbone n'a pas eu d'effet sur la structure de l'alliage initial. L'intensité des pics est plus faible que ceux de l'alliage seul parce que le graphite, possédant une taille de grain d'environ 19nm (voir tableau 4-1), enveloppe les particules de l'alliage, faisant obstacle aux rayons X. Le pic principal du carbone, à 27°, est également détecté, ce qui suggère que le carbone ne s'insère pas dans maille cristalline de l'alliage.



**Figure 4.1** Patrons de diffraction des rayons X du graphite (a) et des échantillons  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1.5}Ni_{0.5}+y\%mC$  tels que coulés (c, d, e).

Avec 10% massique de graphite (figure 4.1d), l'intensité des pics relatifs à la phase C14 a diminué. Cette diminution peut être le résultat d'une baisse de cristallinité de l'échantillon, ou, plus probablement, une diminution de la proportion de phase détectable. Le pic relatif au graphite resté inchangé, ce qui indique que le graphite et la phase C14 sont toujours dissociés.

Pour un ajout de 15% en masse de graphite (figure 4.1c), les pics de la phase C14 sont encore plus faibles et presque entièrement occultés par le bruit de fond. L'augmentation du taux de carbone induit une diminution de la proportion de la phase C14 détectable. La baisse du nombre et de l'intensité des pics de la phase de Laves peut être attribuée à un effet de masquage dû au carbone. Le pic du graphite est plus intense que pour les additions précédentes.

L'ajout de graphite pulvérulent ultérieurement à la synthèse par arc électrique de l'alliage a un effet sur la détectabilité de la phase de l'alliage par les rayons X. Pour un ajout de 5% en masse, la phase C14 reste bien visible, mais pour des proportions de graphite supérieures, la détection de cette phase devient plus difficile. Ces résultats montrent que la présence du graphite peut rendre l'identification des autres phases difficiles en raison de son effet de masquage.

L'étude structurale a été complétée par une analyse Rietveld permettant d'extraire les paramètres cristallographiques. Les résultats sont recensés dans le tableau 4-1.

Pour la phase C14, les paramètres et le volume de maille restent globalement constants, quel que soit le taux de graphite ajouté. La maille conserve des valeurs proches de celles de l'alliage pur, ce qui confirme que le graphite ajouté manuellement ne s'est pas inséré dans le réseau cristallin de l'alliage et ne provoque pas une augmentation du volume de la maille.

**Tableau 4-1** Paramètres cristallographiques des échantillons tels que coulés ainsi que du graphite.

Le nombre entre parenthèses est l'incertitude sur le dernier chiffre significatif.

Alliages	Phases	a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taille des cristallites (nm)	Micro-déformation (%)
Sans graph	C14 Laves	4.954 (8)	8.104 (2)	172.23 (6)	31.8 (2)	0.079 (7)
Y=5%	C14 Laves	4.944 (3)	8.094 (5)	171.30 (2)	32.0 (7)	0.182(2)
	Graphite	2.453 (3)	6.701 (8)	34.92 (9)	19.0 (4)	--
Y=10%	C14 Laves	4.953 (3)	8.095 (5)	172.0 (2)	27.0 (4)	0.08 (2)
	Graphite	2.456 (3)	6.720 (7)	35.10 (1)	19.0 (2)	--
Y=15%	C14 Laves	4.953 (8)	8.104 (2)	172.50 (8)	12.0 (4)	--
	Graphite	2.463 (8)	6.740 (2)	35.40 (3)	19.0 (3)	--
Graph	Graphite	2.464 (2)	6.719 (1)	35.32 (8)	19.1 (3)	--

Cependant, la taille des cristallites de l'alliage diminue graduellement avec l'augmentation de la teneur en graphite. Cette réduction est probablement liée à une dispersion hétérogène de l'alliage dans la poudre de graphite, ce qui induit un effet de masquage pendant les mesures. Cette explication est cohérente avec les résultats de la DRX.

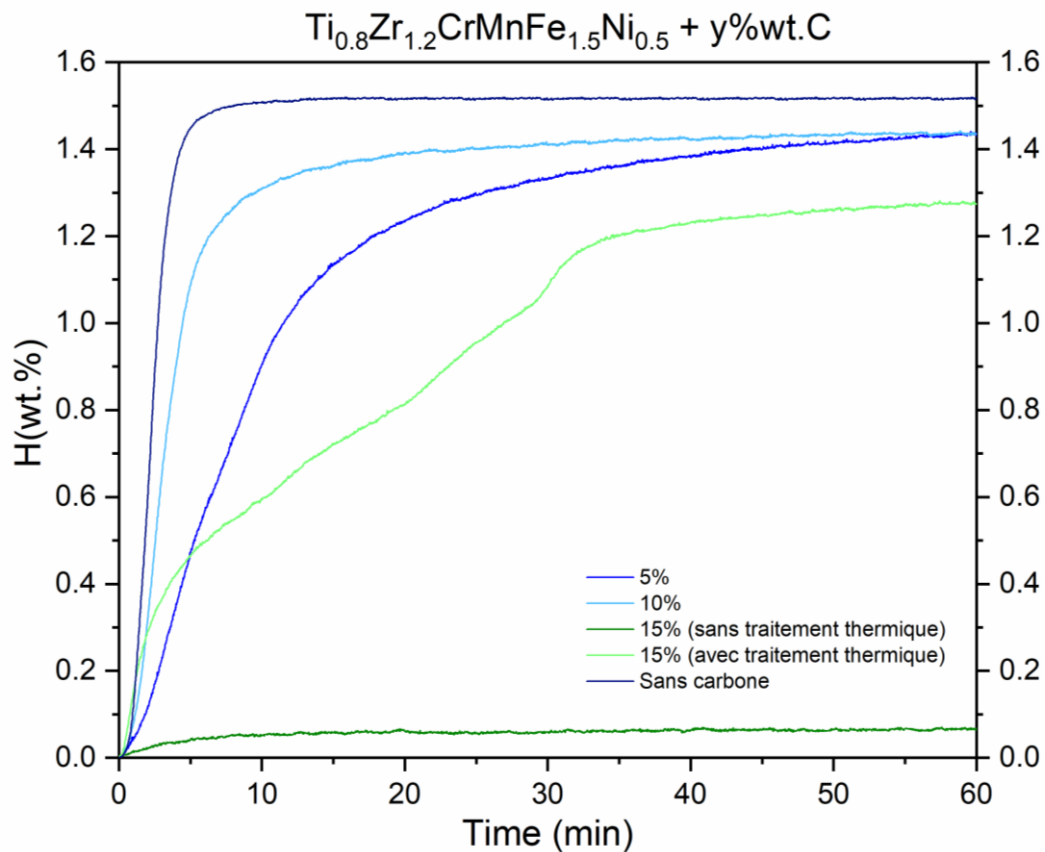
Les paramètres cristallographiques du graphite restent constants d'un échantillon à l'autre, ce qui confirme que le mélange manuel avec l'alliage n'a aucun impact sur lui.

En résumé, l'ajout de graphite pulvérulent ne modifie pas la structure cristalline de l'alliage  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1.5}Ni_{0.5}$  mais rend son identification difficile à cause de l'effet de masquage.

## 4.2 Capacité de sorption de l'hydrogène

Les premières hydrogénations, les activations, ont été réalisées à température ambiante, sous une pression de 40 bars.

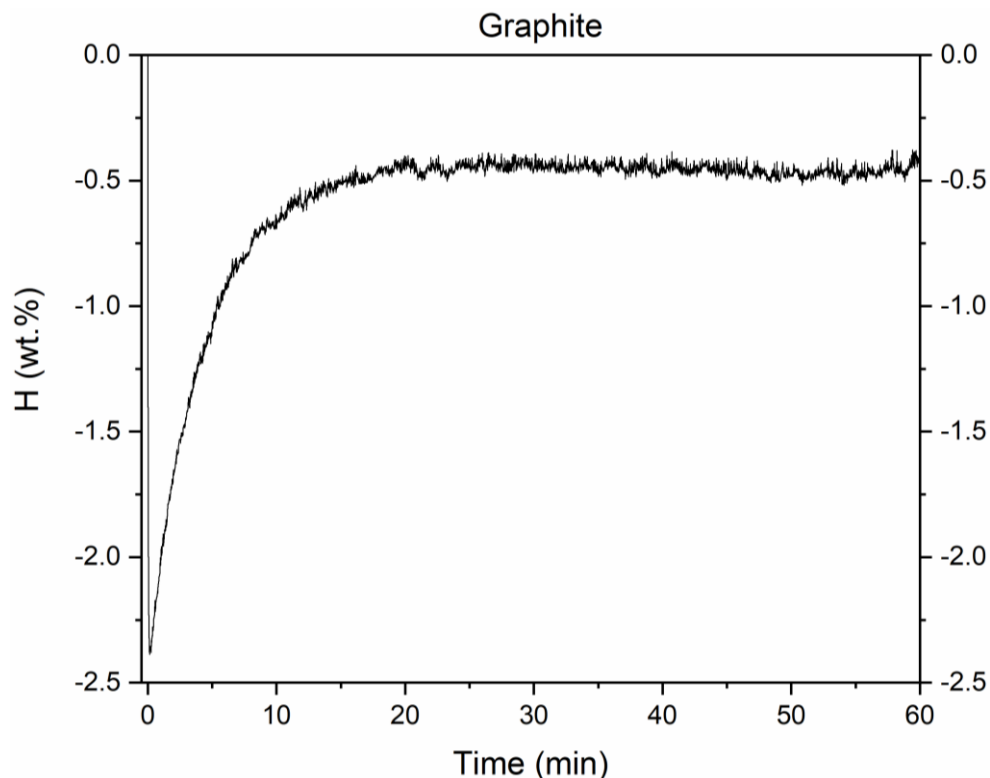
La figure 4.2 présente ces différentes activations. L'échantillon sans carbone absorbe à hauteur de 1.5%.



**Figure 4.2** Activation des échantillons  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1.5}Ni_{0.5} + y\%_mC$  avec et sans l'ajout de graphite

De manière générale, l'ajout de carbone diminue la capacité d'absorption de l'alliage. La poudre contenant 10% de carbone est la seule à avoir un résultat en adéquation avec les résultats attendus. La capacité d'absorption baisse d'environ 10%.

Pour compléter ces informations concernant les données d'absorption, l'expérience a été menée sur du graphite pur. Les résultats sont présentés dans la figure 4.3.



**Figure 4.3** Courbe de la première absorption du graphite seul.

Le carbone seul n'absorbe aucunement l'hydrogène. Sa présence ne peut donc pas améliorer la capacité d'absorption de l'échantillon présenté précédemment.

Aux vues des résultats, il n'est pas possible de trouver une explication concrète qui expliquerait le comportement des poudres sans effectuer d'analyses complémentaires.

La première étape pour ces caractérisations serait de mélanger la poudre d'alliage et le graphite avec un broyeur, afin d'assurer la reproductibilité et une bonne homogénéité pour tous les échantillons. Ce temps de broyage ne doit pas être trop long ou trop énergétique, afin d'éviter que le graphite n'aille sur les sites interstitiels du réseau cristallin de l'alliage, ou bien que ce dernier devienne amorphe.

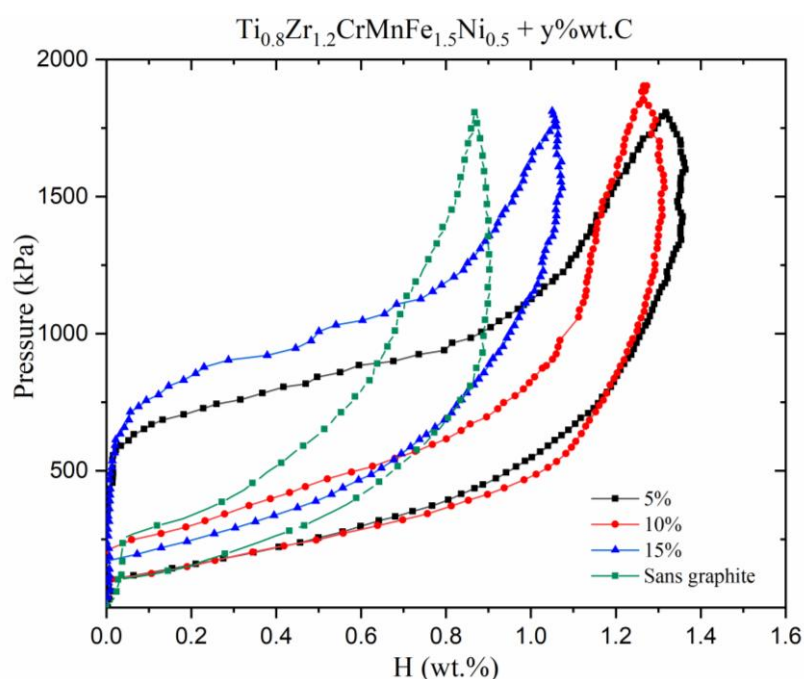
Le deuxième point consisterait à mesurer la conductivité thermique de l'alliage avec et sans le graphite. Pour cette caractérisation, il est nécessaire de faire des pastilles avec une presse et d'utiliser un appareil de conductivité thermique. Le graphite possède une conductivité thermique de 1950 W/m/K, ce qui est bien supérieure à celle des métaux. Or,

une conductivité thermique plus élevée permet une cinétique d'absorption plus rapide, puisque le phénomène d'absorption est exothermique.

La dernière étape serait de placer l'échantillon dans le porte échantillon, d'une part sous forme pulvérulente, d'autre part sous forme de pastille, afin de voir si la forme compacte de cet échantillon permettrait une absorption plus efficace de l'hydrogène, grâce à la conductivité thermique élevée de carbone.

### 4.3 Courbe de Pression-Composition-Isotherme

Les courbes PCI, présentées en figure 4.4, ont été obtenues à température ambiante avec une pression maximale appliquée de 19 bars.



**Figure 4.4** Courbe Pression-Composition-Isotherme à température ambiante des échantillons  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5} + y\% \text{mC}$ .

Les courbes obtenues montrent que lors de la deuxième hydrogénation, tous les alliages perdent en capacité. Cependant, cette diminution est moins drastique dans les échantillons contenant du graphite. Pour comprendre ce comportement, il serait nécessaire de mener d'autres expérimentations, citées dans la partie précédente.

Avec les informations actuelles, il n'est pas possible de déterminer la raison pour laquelle les échantillons contenant 5 et 15% de graphite voient leur plateau d'équilibre débuté à une pression si élevée. Ce phénomène n'est pas présent pour l'alliage seul, ni pour celui contenant 10% de graphite.

#### **4.4 Conclusion**

L'ajout de graphite, à différentes teneurs, dans l'alliage  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1.5}Ni_{0.5}$  ne modifie pas sa structure cristalline. Les patrons de diffraction montrent distinctement les deux présentes : la phase de Laves C14 et la phase graphite. La taille des cristallites de l'alliage diminue à mesure de l'augmentation du taux de carbone à cause de la dispersion hétérogène de l'alliage dans le graphite. Les mesures d'absorption et de PCI ne sont pas concluantes et nécessitent de nouvelles expérimentations afin de pouvoir être interprétées de manière concrètes.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce mémoire a porté sur l'étude d'une série d'alliage à haute entropie de type  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1+x}Ni_{1-x}$  avec  $x=0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1$ , dans le but d'analyser l'impact de la substitution progressive du nickel par le fer dans la structure cristalline, les capacités d'absorption de l'hydrogène ainsi que la microstructure. Les résultats ont montré que tous les alliages tels que coulés possèdent une phase de Laves C14 unique. La modification du ratio Fe/Ni n'a pas changé la stabilité structurale de l'alliage, bien que des hétérogénéités locales de composition soient observées à l'échelle microscopique. Concernant la capacité d'absorption, les variations restent globalement faibles, indiquant que cette substitution n'a pas d'effet notable sur les alliages. Cependant, il est vu dans l'article que l'échantillon n'ayant subi aucune substitution est celui qui possède les plateaux d'équilibre les plus bas, d'après les PCT effectuées, ce qui ferait de lui le système le plus intéressant pour des applications dans des batteries par exemple.

Dans un second temps, l'impact de l'ajout du graphite pulvérulent à l'échantillon  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1.5}Ni_{0.5}$  a été étudié. Bien que le graphite ne modifie pas la structure de l'alliage, son ajout mène à une baisse de la capacité de stockage du matériau. Ce comportement suggère que le graphite pourrait affecter la cinétique ou l'accès aux sites interstitiels.

Les résultats globaux montrent que les alliages à structure C14 sont favorables à une réversibilité à température ambiante du stockage de l'hydrogène. Cependant, il pourrait être intéressant de mener des expérimentations complémentaires, comme la diffraction des rayons X en atmosphère contrôlée pour identifier la modification de phase induite par l'insertion d'hydrogène sur les sites interstitiels de l'alliage. Il serait également judicieux de reproduire les PCI à différentes températures afin d'étude la thermodynamique de l'alliage. Enfin, étant donné que l'alliage n'ayant subi aucune substitution est celui qui présente les plateaux d'équilibre le plus bas, il serait intéressant de substituer le fer à la place du nickel dans la série d'alliage  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1-x}Ni_{1+x}$  afin d'analyser si l'augmentation du taux de nickel peut permettre une meilleure stabilité au cyclage.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] U. Remme, « Global Hydrogen Review 2024 », 2024.
- [2] A. J. Churchard *et al.*, « A multifaceted approach to hydrogen storage », 2011.
- [3] Y. Wen, « Advances in hydrogen storage materials for physical H<sub>2</sub> adsorption », *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025.
- [4] E. Rivard, M. Trudeau, et K. Zaghbi, « Hydrogen Storage for Mobility: A Review », *Materials*, vol. 12, n° 12, p. 1973, juin 2019, doi: 10.3390/ma12121973.
- [5] I. A. Hassan, H. S. Ramadan, M. A. Saleh, et D. Hissel, « Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 149, p. 111311, oct. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111311.
- [6] F. Orecchini, « The era of energy vectors », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, n° 14, p. 1951-1954, nov. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.01.015.
- [7] P. MALBRUNOT et T. K. Bose, *L'Hydrogène pour relever le défi énergétique du XXI<sup>e</sup> siècle*, John Libbey Eurotext. 2006.
- [8] A. Leon, *Hydrogen technology: mobile and portable applications*. in Green energy and technology. Berlin: Springer, 2008.
- [9] R. Von Helmolt et U. Eberle, « Fuel cell vehicles: Status 2007 », *Journal of Power Sources*, vol. 165, n° 2, p. 833-843, mars 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.073.
- [10] U. Eberle, M. Felderhoff, et F. Schüth, « Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, n° 36, p. 6608-6630, 2009, doi: 10.1002/anie.200806293.
- [11] L. Schlapbach et A. Züttel, « Hydrogen-storage materials for mobile applications », in *Materials for Sustainable Energy*, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010, p. 265-270. doi: 10.1142/9789814317665\_0038.
- [12] A. Züttel, « Hydrogen storage and distribution systems », *Mitig Adapt Strat Glob Change*, p. 343-365, 2003, doi: 10.1007/s11027-006-9076-z.
- [13] K. J. Gross *et al.*, « Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials », *Hydrogen Storage Materials*, 2012.
- [14] M. B. Ley *et al.*, « Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives », *Materials Today*, vol. 17, n° 3, p. 122-128, avr. 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.02.013.
- [15] S. Bahou, H. Labrim, M. Lakhal, et H. Ez-Zahraouy, « Improving the hydrogen storage properties of lithium hydride (LiH) by lithium vacancy defects: Ab initio calculations », *Solid State Communications*, vol. 371, p. 115167, oct. 2023, doi: 10.1016/j.ssc.2023.115167.
- [16] P. L. Bramwell, P. Ngene, et P. E. De Jongh, « Carbon supported lithium hydride nanoparticles: Impact of preparation conditions on particle size and hydrogen sorption », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 8, p. 5188-5198, févr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.062.

- [17] M. Moussa, « Vers une meilleure compréhension du mécanisme d'absorption de l'hydrogène dans les alliages multicomposants à haute entropie de composition HfTiNbVZr », Université du Québec à Trois-Rivières, Université de Bordeaux, 2023.
- [18] D. G. Westlake, « Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: geometric considerations », *Journal of the Less-Common Metals*, p. 251-273, 1982.
- [19] F. Lefebvre-Joud, L. Briottet, O. Gillia, et F. Nony, « Matériaux de la filière hydrogène - Stockage et transport », *Chimie verte*, avr. 2010, doi: 10.51257/a-v1-n1206.
- [20] C. Zhang, Y. Wu, L. You, X. Cao, Z. Lu, et X. Song, « Investigation on the activation mechanism of hydrogen absorption in TiZrNbTa high entropy alloy », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 781, p. 613-620, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.120.
- [21] H. Xu, T. Shi, H. Xu, et G. Yu, « Regulation and optimization of solid-state hydrogen storage process in thermochemical reactors with metal hydride by using gradient metal foams », *Applied Thermal Engineering*, vol. 264, p. 125464, avr. 2025, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2025.125464.
- [22] M. Klell *et al.*, *Handbook of Hydrogen Storage*, Michael Hirsher. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [23] Z. Chen, Z. Ma, J. Zheng, X. Li, E. Akiba, et H.-W. Li, « Perspectives and challenges of hydrogen storage in solid-state hydrides », *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 29, p. 1-12, janv. 2021, doi: 10.1016/j.cjche.2020.08.024.
- [24] B. Massicot, « Étude du système Fe–Ti–V et de ses applications au stockage de l'hydrogène », Université Paris XII, 2009.
- [25] X. Zhang *et al.*, « Hydrogen Compression Materials with Output Hydrogen Pressure in a Wide Range of Pressures Using a Low-Potential Heat-Transfer Agent », *Inorganics*, vol. 11, n° 5, p. 180, avr. 2023, doi: 10.3390/inorganics11050180.
- [26] Z. Dehouche, N. Grimard, F. Laurencelle, J. Goyette, et T. K. Bose, « Hydride alloys properties investigations for hydrogen sorption compressor », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 399, n° 1-2, p. 224-236, août 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.01.029.
- [27] J. Deschamps et L. Catoire, « Le stockage solide de l'hydrogène », *Physique Chimie*, sept. 2023, doi: 10.51257/a-v1-af3692.
- [28] H. Zhao, P. Yao, Y. Zhao, Z. Zeng, C. Xia, et T. Yang, « Microstructure and hydrogen storage properties of Zr-based AB<sub>2</sub>-type high entropy alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 960, p. 170665, oct. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.170665.
- [29] G. G. Libowitz, H. F. Hayes, et T. R. P. Gibb, « The System Zirconium–Nickel and Hydrogen », *J. Phys. Chem.*, vol. 62, n° 1, p. 76-79, janv. 1958, doi: 10.1021/j150559a019.
- [30] A. R. Miedema, « A simple model for alloys », *Philips tech. Rev.*, n° 6, oct. 1973.
- [31] R. F. Zhang, S. H. Zhang, Z. J. He, J. Jing, et S. H. Sheng, « Miedema Calculator: A thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema's Theory », *Computer Physics Communications*, vol. 209, p. 58-69, août 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2016.08.013>.
- [32] R. Boom et F. R. De Boer, « Enthalpy of formation of binary solid and liquid Mg alloys – Comparison of Miedema-model calculations with data reported in

- literature », *Calphad*, vol. 68, p. 101647, mars 2020, doi: 10.1016/j.calphad.2019.101647.
- [33] H. Van Mal, K. Buschow, et A. Miedema, « Hydrogen absorption in LaNi<sub>5</sub> and related compounds: experimental observations and their explanation », *Journal of the Less-Common Metals*, n° 35, p. 65-76, 1974.
- [34] J. J. Reilly et R. H. Wiswall, « Formation and properties of iron titanium hydride », *Inorg. Chem.*, vol. 13, n° 1, p. 218-222, janv. 1974, doi: 10.1021/ic50131a042.
- [35] H. Liu, J. Zhang, P. Sun, C. Zhou, Y. Liu, et Z. Z. Fang, « An overview of TiFe alloys for hydrogen storage: Structure, processes, properties, and applications », *Journal of Energy Storage*, vol. 68, p. 107772, sept. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107772.
- [36] K. S. Nahm, W. Y. Kim, S. P. Hong, et W. Y. Lee, « The reaction kinetics of hydrogen storage in LaNi<sub>5</sub> », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 17, n° 5, p. 333-338, mai 1992, doi: 10.1016/0360-3199(92)90169-W.
- [37] B. Sakintuna, F. Lamaridarkrim, et M. Hirscher, « Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review☆ », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, n° 9, p. 1121-1140, juin 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
- [38] J. Bodega, J. F. Fernández, F. Leardini, J. R. Ares, et C. Sánchez, « Synthesis of hexagonal C14/C36 and cubic C15 ZrCr<sub>2</sub> Laves phases and thermodynamic stability of their hydrides », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, n° 11, p. 1334-1342, nov. 2011, doi: 10.1016/j.jpcs.2011.08.004.
- [39] Y. Zhu *et al.*, « Development of AB<sub>2</sub>-type TiZrCrMnFeCoV intermetallic high-entropy alloy for reversible room-temperature hydrogen storage », *Journal of Energy Storage*, vol. 75, p. 109553, janv. 2024, doi: 10.1016/j.est.2023.109553.
- [40] M. B. Smith et G. E. Bass, « Heats and Free Energies of Formation of the Alkali Aluminum Hydrides and of Cesium Hydride. », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 8, n° 3, p. 342-346, juill. 1963, doi: 10.1021/je60018a020.
- [41] O. Zavorotynska, A. El-Kharbachi, S. Deledda, et B. C. Hauback, « Recent progress in magnesium borohydride Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Fundamentals and applications for energy storage », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 32, p. 14387-14403, août 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.015.
- [42] P. Martelli, R. Caputo, A. Remhof, P. Mauron, A. Borgschulte, et A. Züttel, « Stability and Decomposition of NaBH<sub>4</sub> », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 15, p. 7173-7177, avr. 2010, doi: 10.1021/jp909341z.
- [43] E. M. Dematteis *et al.*, « Hydrogen storage in complex hydrides: past activities and new trends », *Prog. Energy*, vol. 4, n° 3, p. 032009, juill. 2022, doi: 10.1088/2516-1083/ac7499.
- [44] M. Laurent-Brocq et J.-P. Couzinié, « Alliages multi-composants à haute entropie - Concepts, microstructures et propriétés mécaniques », *Étude et propriétés des métaux*, déc. 2017, doi: 10.51257/a-v1-re269.
- [45] C. Zlotea, « Nouveaux matériaux pour le stockage de l'hydrogène - Alliages métalliques multi-élémentaires hydrurables », *Chimie verte*, mai 2022, doi: 10.51257/a-v1-in403.
- [46] J.-W. Yeh *et al.*, « Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements Novel Alloy Design », vol. 6, n° 5, p. 299-303, 2004, doi: 10.1002/adem.200300578.

- [47] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, et A. J. B. Vincent, « Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 375-377, p. 213-218, juill. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [48] X. Chang, M. Zeng, K. Liu, et L. Fu, « Phase Engineering of High-Entropy Alloys », 2020.
- [49] W. Zhang, P. K. Liaw, et Y. Zhang, « Science and technology in high-entropy alloys », *Sci. China Mater.*, vol. 61, n° 1, p. 2-22, janv. 2018, doi: 10.1007/s40843-017-9195-8.
- [50] W. Steurer, « Single-phase high-entropy alloys – A critical update », *Materials Characterization*, vol. 162, p. 110179, avr. 2020, doi: 10.1016/j.matchar.2020.110179.
- [51] S. J. McCormack et A. Navrotsky, « Thermodynamics of high entropy oxides », *Acta Materialia*, vol. 202, p. 1-21, janv. 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2020.10.043.
- [52] X. Yang et Y. Zhang, « Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, n° 2-3, p. 233-238, févr. 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.
- [53] A. Takeuchi et A. Inoue, « Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element », *Mater. Trans.*, vol. 46, n° 12, p. 2817-2829, 2005, doi: 10.2320/matertrans.46.2817.
- [54] S. Sleiman, « Etude de la microstructure et des propriétés d'hydrogénation des alliages à haute entropie de TiHfZrNbV et de Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.1</sub> et de l'effet de la déformation mécanique sur l'alliage Ti<sub>1</sub>V<sub>0.9</sub>Cr<sub>1.1</sub> pour l'absorption d'hydrogène », Université du Québec à Trois-Rivières, 2023.
- [55] Y. Zhang, Y. J. Zhou, et J. P. Lin, « Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys », *ADVANCED ENGINEERING MATERIAL*, vol. 10, n° 6, p. 534-538, 2008, doi: 10.1002/adem.200700240.
- [56] M. M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M. H. Sørby, M. Sahlberg, et B. C. Hauback, « Counting electrons - A new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys », *Acta Materialia*, vol. 175, p. 121-129, août 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2019.06.002.
- [57] R. B. Strozi, D. R. Leiva, J. Huot, W. J. Botta, et G. Zepon, « An approach to design single BCC Mg-containing high entropy alloys for hydrogen storage applications », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, n° 50, p. 25555-25561, juill. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.087.
- [58] Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, et Y. Yang, « High-entropy alloy: challenges and prospects », *Materials Today*, vol. 19, n° 6, p. 349-362, juill. 2016, doi: 10.1016/j.mattod.2015.11.026.
- [59] Y. Yin, L. Zhou, D. Mu, H. Huang, M. Zhang, et H. Xiao, « Composition Design of High-Entropy Alloys: A Brief Review », in *Materials Science*, vol. 3, Y. Yin, H. Huang, M. Zhang, et L. Zhou, Éd., IntechOpen, 2025. doi: 10.5772/intechopen.1009182.
- [60] V. F. Gorban', N. A. Krapivka, et S. A. Firstov, « High-entropy alloys: Interrelations between electron concentration, phase composition, lattice parameter, and properties », *Phys. Metals Metallogr.*, vol. 118, n° 10, p. 970-981, oct. 2017, doi: 10.1134/S0031918X17080051.

- [61] Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, et Y. Yang, « Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule », *Scripta Materialia*, vol. 104, p. 53-55, juill. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.03.023.
- [62] T. P. Yadav, A. Kumar, S. K. Verma, et N. K. Mukhopadhyay, « High-Entropy Alloys for Solid Hydrogen Storage: Potentials and Prospects », *Trans Indian Natl. Acad. Eng.*, vol. 7, n° 1, p. 147-156, mars 2022, doi: 10.1007/s41403-021-00316-w.
- [63] T. R. Somo, M. V. Lototsky, V. A. Yartys, M. W. Davids, et S. N. Nyamsi, « Hydrogen storage behaviours of high entropy alloys: A Review », *Journal of Energy Storage*, vol. 73, p. 108969, déc. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.108969.
- [64] M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea, et U. Jansson, « Superior hydrogen storage in high entropy alloys », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 36770, nov. 2016, doi: 10.1038/srep36770.
- [65] A. Bouzidi, L. Laversenne, V. Nassif, E. Elkaim, et C. Zlotea, « Hydrogen Storage Properties of a New Ti-V-Cr-Zr-Nb High Entropy Alloy », *Hydrogen*, vol. 3, n° 2, p. 270-284, juin 2022, doi: 10.3390/hydrogen3020016.
- [66] Z. Ding, Y. Li, H. Jiang, et Y. Zhou, « The integral role of high-entropy alloys in advancing.pdf », *Interdisciplinary Materials.*, n° 4, p. 75-108, 2025, doi: 10.1002/idm2.12216.
- [67] A. Mohammadi *et al.*, « High-entropy hydrides for fast and reversible hydrogen storage at room temperature: Binding-energy engineering via first-principles calculations and experiments », *Acta Materialia*, vol. 236, p. 118117, sept. 2022, doi: 10.1016/j.actamat.2022.118117.
- [68] S. Chabab, P. Paricaud, et C. Coquelet, « Détermination des propriétés thermodynamiques des fluides - Fluides purs », *Physique énergétique*, sept. 2020, doi: 10.51257/a-v2-be8030.
- [69] European Commission. Joint Research Centre. Institute for Energy et D. P. Broom, *Hydrogen sorption measurements on potential storage materials: experimental methods and measurement accuracy*. LU: Publications Office, 2008. [En ligne]. Disponible sur: <https://data.europa.eu/doi/10.2790/86100>
- [70] B. Jouffrey et R. Portier, « Diffraction des métaux et alliages - Interactions particules-matière », *Étude et propriétés des métaux*, mars 2007, doi: 10.51257/a-v1-m4125.
- [71] B. Jouffrey et R. A. Portier, « Diffraction dans les métaux et alliages : conditions de diffraction », *Étude et propriétés des métaux*, juin 2007, doi: 10.51257/a-v1-m4126.
- [72] B. TLILI, « Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés. », Arts et Métiers ParisTech - Centre de Cluny Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés, 2010.
- [73] H. Stanjek et W. Häusler, « Basics of X-ray Diffraction », *Hyperfine Interactions*, vol. 154, n° 1-4, p. 107-119, 2004, doi: 10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38.
- [74] F. Brisset et J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », 2024.
- [75] C. Decroix, « Développement d'un matériau à base d'acétate de cellulose par plastification réactive en extrusion », Université de Lyon, 2019.
- [76] P. Edalati *et al.*, « Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrCrMnFeNi », *Scripta Materialia*, vol. 178, p. 387-390, mars 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.12.009.

- [77] H. Ha, S. J. Jung, S. G. Jeong, R. E. Kim, H.-K. Park, et H. S. Kim, « Enhancing hydrogen storage kinetics and capacity via particle size modulation in TiZrCrFeMnNi high-entropy alloy », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 99, p. 1047-1054, janv. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.12.185.
- [78] Y. Zhang *et al.*, « Microstructures and properties of high-entropy alloys », *Progress in Materials Science*, vol. 61, p. 1-93, avr. 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
- [79] U. Mizutani, *Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases*. Taylor & Francis Group, 2011.
- [80] N. Yurchenko, N. Stepanov, et G. Salishchev, « Laves-phase formation criterion for high-entropy alloys », *Materials Science and Technology*, vol. 33, n° 1, p. 17-22, janv. 2017, doi: 10.1080/02670836.2016.1153277.
- [81] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, et Z. Luo, « X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon », *Carbon*, vol. 45, n° 8, p. 1686-1695, juill. 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.03.038.

**ANNEXE : ARTICLE****Résumé de l'article :**

L'effet de la substitution du nickel par le fer sur les propriétés de stockage et la structure des alliages  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{(1+x)}\text{Ni}_{(1-x)}$  ( $x = 0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1$ ) a été étudié. La DRX a confirmé la présence de la phase C14 Laves dans toutes les compositions telles que coulées, avec un déplacement des pics vers des angles plus petits en raison de l'expansion du réseau. Les mesures cinétiques d'activation à température ambiante sous 40 bars n'ont montré aucun temps d'incubation et une cinétique rapide, avec une absorption maximale atteinte en moins de 10 minutes. Les échantillons ont tous été complètement désorbés à température ambiante en moins de 20 minutes. La capacité maximale de 1,58 % en poids a été atteinte pour  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1.75}\text{Ni}_{0.25}$ . Les mesures PCI ont montré que l'augmentation de la teneur en fer augmentait le plateau d'absorption de l'hydrure, indiquant la déstabilisation de l'alliage. L'hystérésis et la pente du plateau reflètent une variation des propriétés mécaniques et de la distorsion du réseau associée à la substitution du nickel par un élément à plus grand rayon atomique.



# MICROSTRUCTURE AND HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF

## Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>1.2</sub>CrMnFe<sub>1+x</sub>Ni<sub>1-x</sub> HIGH-ENTROPY ALLOY

Alizée Pot<sup>a,b</sup>, Chourouk Kefi<sup>a</sup>, Daniela Bellon Monsalve<sup>a</sup>, Nejc Klopčič<sup>c</sup>, Jacques Huot<sup>a,1</sup>

<sup>a</sup> Hydrogen Research Institute, Université Du Québec à Trois-Rivières, QC, G9A 5H7, Canada

<sup>b</sup> Université de Limoges, Faculté de Science et Techniques, Limoges, France

<sup>c</sup> HyCentA Research GmbH, Inffeldgasse 15, 8010 Graz, Austria

**ABSTRACT:** In this paper, we report the effect of the Fe/Ni ratio on the microstructure, crystal structure, and hydrogen absorption/desorption properties (PCI) of the HEA alloys Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>1.2</sub>CrMnFe<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>(1-x)</sub> alloys ( $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ ). SEM reveals local compositional heterogeneity, i.e., the crystallization of two phases with identical crystal structures but different compositions, as indicated by the contrast in grey levels. XRD illustrated the presence of the C14 Laves phase in all as-cast compositions. PCI measurements at room temperature showed that increasing the iron content increased the hydride absorption isotherm, indicating a destabilisation of the alloy.

**KEYWORDS:** Metal hydrides, Reversible Hydrogen Storage, High Entropy Alloys, Hydrogen storage, Ni substitution, PCI measurements.

### 1. INTRODUCTION

In the current context of energy transition, driven by the need for clean and sustainable energy, hydrogen represents a promising energy carrier for mobile and stationary applications [1]. However, the storage methods most developed to date, whether compression or liquefaction, are highly energy-intensive due to the need to apply high pressure and temperature. A promising alternative is solid-state hydrogen storage under moderate temperature and pressure using metal hydrides [2]. Solid-state storage is a promising method due to its high volumetric density and safety [3], and material used for this purpose are efficient because of their high volumetric capacity and low operation pressure [4].

High-entropy alloys (HEAs) are multicomponent materials composed of at least five main elements in near-equiatomic or equiatomic concentrations typically between 5 and 35 atomic % [5]. The popularization of HEAs is largely attributed to the work of *Cantor* [6] and *Yeh* [7],

---

<sup>1</sup> Corresponding author: [jacques.huot@uqtr.ca](mailto:jacques.huot@uqtr.ca)

who helped define their fundamental principles and potential. Initially developed for their mechanical performance, HEAs have recently emerged as promising candidates for solid-state hydrogen storage [8]. Their potential in this field lies in the combined thermodynamic, kinetic, and structural effects induced by their multi-elemental composition [9]. The high entropy of mixing promotes the formation of single-phase alloys and increases with the number of constituent elements. The disordered structures of HEAs promote hydrogen storage due to the lattice distortion caused by atomic size differences. The 'cocktail effect', referring to synergistic interactions between elements, enables tuning of hydrogen absorption and desorption properties [10]. Together with the slow atomic diffusion resulting from variations in lattice potential energy, these effects help preserve the microstructure over multiple absorption/desorption cycles [10]. The high number of elements facilitates the formation of solid solutions with simple structures such as FCC, BCC or HCP. In addition, the distortion and structure of these materials facilitate efficient diffusion of hydrogen into the lattice, enabling fast absorption and desorption kinetics [11].

Several HEAs have been investigated for their hydrogen absorption capacity, with different activations conditions, referring to the first hydrogen absorption/desorption cycle during which surface oxides are reduced and hydrogen begins to diffuse into the bulk [12], and hydrogenation capacities. While some alloys require thermal activation before absorbing hydrogen, other can uptake hydrogen directly without prior treatment. However, many of these materials still show limited hydrogen storage capacity, typically below 1.5 wt.%. The equiatomic TiZrHfMoNb alloy [13] reached a maximum absorption capacity of 1.18 wt.% after thermal activation at 500 °C for 10 hours under 40 bar of hydrogen. Similarly, the compositions  $Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Mo_{0.2}Nb_{0.2}$  and  $Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Mo_{0.3}Nb_{0.1}$  [14] showed hydrogen uptakes of 1.18 wt.% and 1.40 wt.%, respectively, under identical activation conditions. Other HEAs, such as MgAlTiFeNi [15], have been activated by reactive ball milling at 600 rpm for 24 hours under 3 MPa of H<sub>2</sub>. This alloy showed an initial hydrogen absorption of 0.87 wt.% in the first cycle, increasing slightly to 0.94 wt.% in the second cycle. In contrast, the alloy  $Ti_{20}Zr_{20}Nb_5Fe_{40}Ni_{15}$  [16] was activated at room temperature and achieved an absorption of 1.38 wt.% during the first cycle, followed by 1.14 wt.% in the second. The alloy  $MgZrTiFe_{0.5}Co_{0.5}Ni_{0.5}$  [17], prepared by ball milling under 0.7 MPa of argon for 24 hours, reached 1.2 wt.% hydrogen uptake. Lower absorption capacities have been reported for other compositions. MgTiCrVFe [18], milled for 72 hours at 30 °C, had a hydrogen absorption of 0.33 wt.%, while MgVAlCrNi [19], produced via high-energy ball milling under 3.0 MPa of hydrogen, absorbed only 0.3 wt.%.

Alloys based on Ti, Zr, Cr, Mn, Fe and Ni preferentially form an AB<sub>2</sub> type C14 Laves phase (space group P6<sub>3</sub>/mmc). This phase presents a particular interest due to its hexagonal structure allowing efficient insertion of hydrogen atoms on interstitial sites of which there are three types: A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub> and B<sub>4</sub>, with A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> being the main site for hydrogen storage [20], [21], [22]. Hydrides are formed by preferential occupation of the hydrogen atoms in the interstitial sites of the lattice. In this configuration, the theoretical maximum occupancy is 6 atoms per AB<sub>2</sub> formula unit [23], [24]. AB<sub>2</sub>-type high-entropy alloys exhibit good hydrogen absorption capacity at room temperature because they are composed of A-type atoms (Ti and Zr) and B-type atoms (Cr, Mn, Fe, and Ni), which have relatively smaller atomic radii. Although, the ideal atomic radius ratio is  $r_A/r_B \approx 1.225$  for Laves phases, reported values based on Goldschmidt radii range from 1.05 to 1.68 in existing systems [23], [25].

In multi-element alloys, the geometrical configuration of interstitial sites and the electronic play a key role in phase stability, which may in turn influence hydrogen absorption behaviour [20], [23]. It has been shown that the hydrogenation properties are influenced by the nature of the atoms occupying the A and B sites in the AB<sub>2</sub> [24], [26]. Alloys of this type are composed of atoms with a high affinity for hydrogen, A-type atoms (Ti and Zr) and elements with a lower affinity, B-type atoms (Cr, Mn, Fe, and Ni) [27].

Several studies have improved our understanding of the atomic distribution within the C14 lattice. The substitution of certain elements can induce local distortions, or phase transitions with the introduction of hydrogen into interstitial sites [28], [29]. Iron plays an important role in the thermodynamics of the alloy: it promotes hydrogen desorption due to its low affinity for hydrogen [24]. Recent work has shown that the TiZrCrMnFeNi alloy, with a C14 Laves main phase, can absorb up to 1.7% by mass of hydrogen at room temperature without any prior heat treatment [30]. A more recent study of the same alloy demonstrated that variations in particle size of this alloy do not significantly affect its absorption capacity at room temperature, but only influence its incubation time [31].

In this paper, we report the effect of increasing the Fe/Ni ratio in the alloys Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>1.2</sub>CrMnFe<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>(1-x)</sub> ( $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75$  and  $1$ ), on the microstructure and hydrogen absorption behaviour.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

All samples were synthesised by arc melting (MAM-1, Edmund Bülher) under an argon atmosphere in a water-cooled copper crucible. The raw elements Ti (99.9%), Zr (99.5%), Cr (99.9%), Mn (99.9%), Fe (99.9%) and Ni (99.9%) were purchased from Alfa Aesar®. An

excess of Mn (5% by weight) was added due to its low melting point. The 3 g pellets were turned over and melted four times to ensure a homogeneous composition.

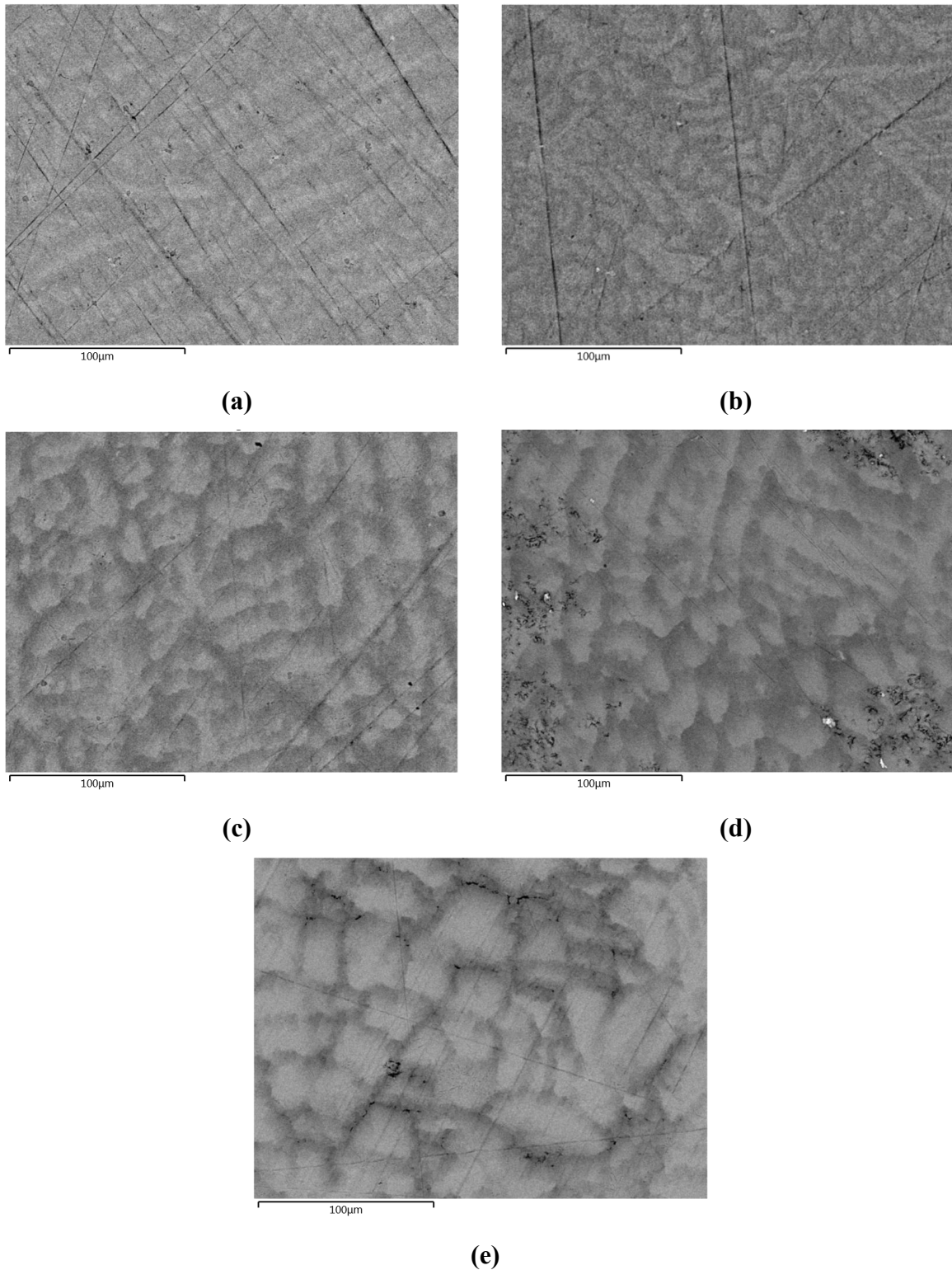
A Hitachi VP-SEM SU1510 scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) was used to study the microstructure of the alloys. To investigate the crystalline structure of the samples, X-ray diffraction was performed on a Bruker D8 Focus X-ray powder diffractometer with Cu  $K\alpha$  radiation. The percentage of each phase and the crystal structure parameters were determined by the Rietveld refinement method using TOPAS® software [32].

The hydrogenation and dehydrogenation measurements were carried out using a homemade Sievert-type apparatus [33]. The first hydrogenation was done at room temperature under a hydrogen pressure of 40 bars. No preheating treatment was conducted on the samples. Desorption was carried out at room temperature. The PCT curves were performed at room temperature, up to 18 bars of pressure.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Morphology

Figure 1 shows SEM backscattered electron images of as-cast  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{(1+x)}Ni_{(1-x)}$  samples ( $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ ). Scratch marks are due to polishing of the samples. All the SEM images show the presence of two regions of different shades: a light and darker shade. Figure 1(a-b) show the presence of dendrites. The formation of dendrites is linked to the composition of the samples, particularly the nickel content. A higher nickel concentration promotes local elemental segregation during solidification. *Zhao et al.* [34] reported that increasing the nickel content in  $(Ti_{32.5}V_{27.5}Zr_{7.5}Nb_{32.5})_{1-x}Ni_x$  alloy leads to the formation of dendrites. Furthermore, *Ponsoni et al.*[35], demonstrated that dendrites in the  $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})_1(Fe_{0.33}Mn_{0.33}Cr_{0.33})_2$  sample are associated with regions of varying compositions. As the Fe/Ni ratio increases, dendrites disappear, but the contrast between the two shades becomes more pronounced, as seen in Figures 1(c-e). The light grey shade increases proportionally with the Fe/Ni ratio. The compositions of each zone are listed in Table 3-2.



**Figure 1.** Backscattered electron image of  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1+X}\text{Ni}_{1-X}$  (a)  $X=0$ , (b)  $X=0.25$ , (c)  $X=0.5$ , (d)  $X=0.75$ , (e)  $X=1.0$ .

Table 3-1 shows the abundance of each element, measured by EDS, and the nominal quantities. The nominal and measured quantities are close.

**Tableau 3-1.** Chemical composition of  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{(1+x)}Ni_{(1-x)}$  in at. % of the samples EDS analysis (uncertainty is  $\pm 1$  for all values).

Composition		Chemical composition (at. %)					
		Ti	Zr	Cr	Mn	Fe	Ni
X=0	Nominal value	13.3	20.0	16.7	16.7	16.7	16.7
	Measured value	13.7	20.5	14.4	17.7	17.4	16.3
X=0.25	Nominal value	13.3	20.0	16.7	16.7	20.8	12.5
	Measured value	14.8	22.0	15.5	13.8	20.8	13.1
X=0.5	Nominal value	13.3	20.0	16.7	16.7	25.0	8.3
	Measured value	13.9	19.7	16.7	17.2	24.3	8.2
X=0.75	Nominal value	13.3	20.0	16.7	16.7	29.2	4.2
	Measured value	13.3	20.0	16.8	17.3	28.5	4.0
X=1.0	Nominal value	13.3	20.0	16.7	16.7	33.3	--
	Measured value	14.6	20.2	17.4	15.6	32.2	--

Table 3-2 shows the composition of the matrix (dark gray) and the lighter region. The light grey phase appears to have a relatively similar composition across the as-cast alloys, except for the amount of Fe and Ni, which changes. Chromium and manganese are evenly distributed between the two zones. Zirconium is slightly more present in the light zone, and titanium in the dark zone. For alloys with low substitutions ( $x=0$  and  $x=0.25$ ), iron is predominantly present in the light zone before becoming evenly distributed between the two zones in the more substituted samples. Nickel was initially more present in the matrix. The EDX data shows that the substitution of nickel by iron homogenises the sample despite local heterogeneity of composition.

Such compositional contrasts can be understood by considering the chemical interactions between elements: Ni is preferentially associated with Ti and Zr in the initial alloys, while Fe progressively substitutes Ni as its concentration increases, leading to a more homogeneous distribution. Cr and Mn, on the other hand, display weaker selective interactions and remain evenly distributed in both regions. These tendencies reflect the different chemical affinities and melting behaviors of the subsystems, which influence local segregation during solidification. Importantly, these variations occur within a single C14 Laves phase, highlighting that the overall phase stability is preserved despite local differences in composition.

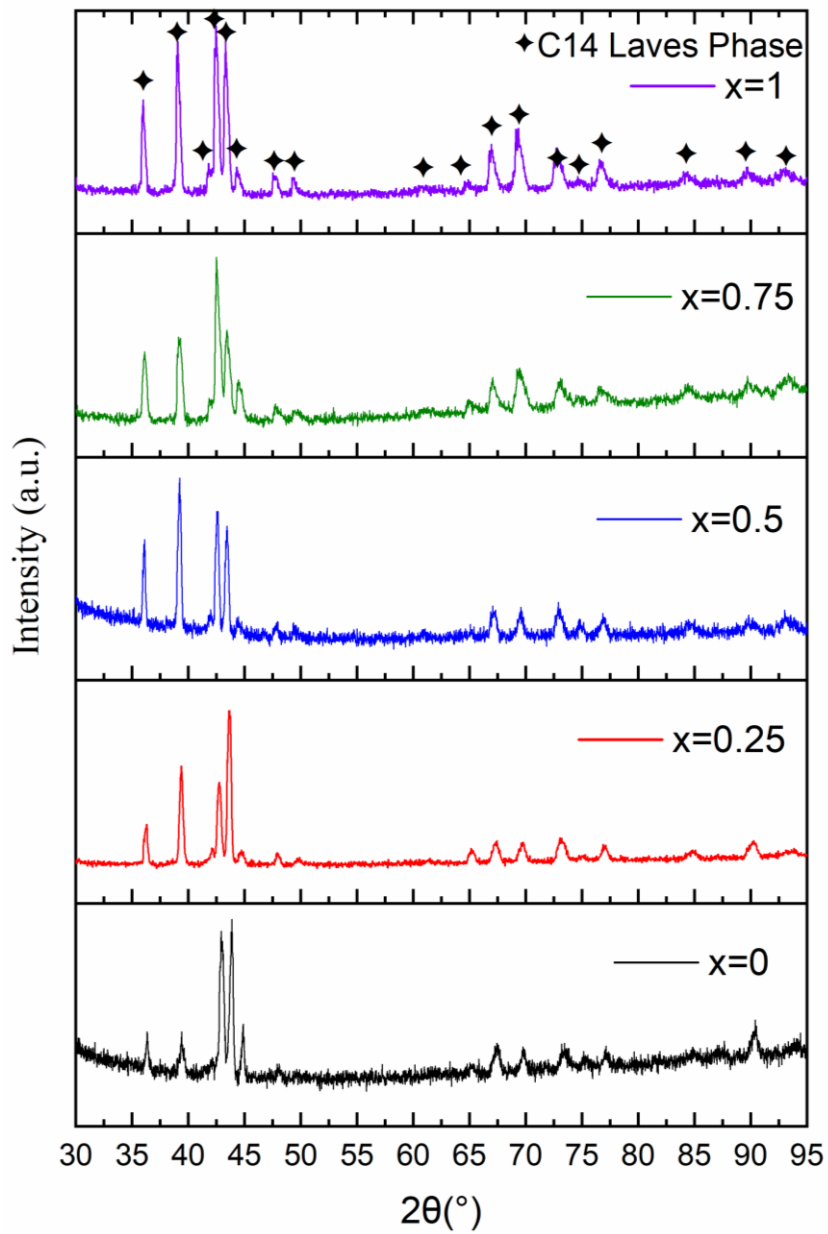
**Tableau 3-2.** Chemical composition of  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{1+X}Ni_{1-X}$  in at. % of the matrix and bright region from EDS analysis (uncertainty is  $\pm 0.2$  for all values).

Composition	Region	Chemical composition (at. %)					
		Ti	Zr	Cr	Mn	Fe	Ni
X=0	Light Gray	10.5	23.3	17.9	17.4	20.9	10.1
	Dark Gray	18.0	18.8	8.4	15.5	11.5	27.9
X=0.25	Light Gray	10.9	24.9	19.5	13.6	24.2	7.9
	Dark Gray	16.0	21.1	14.5	14.1	19.8	14.6
X=0.5	Light Gray	10.0	23.4	18.6	15.9	27.2	4.9

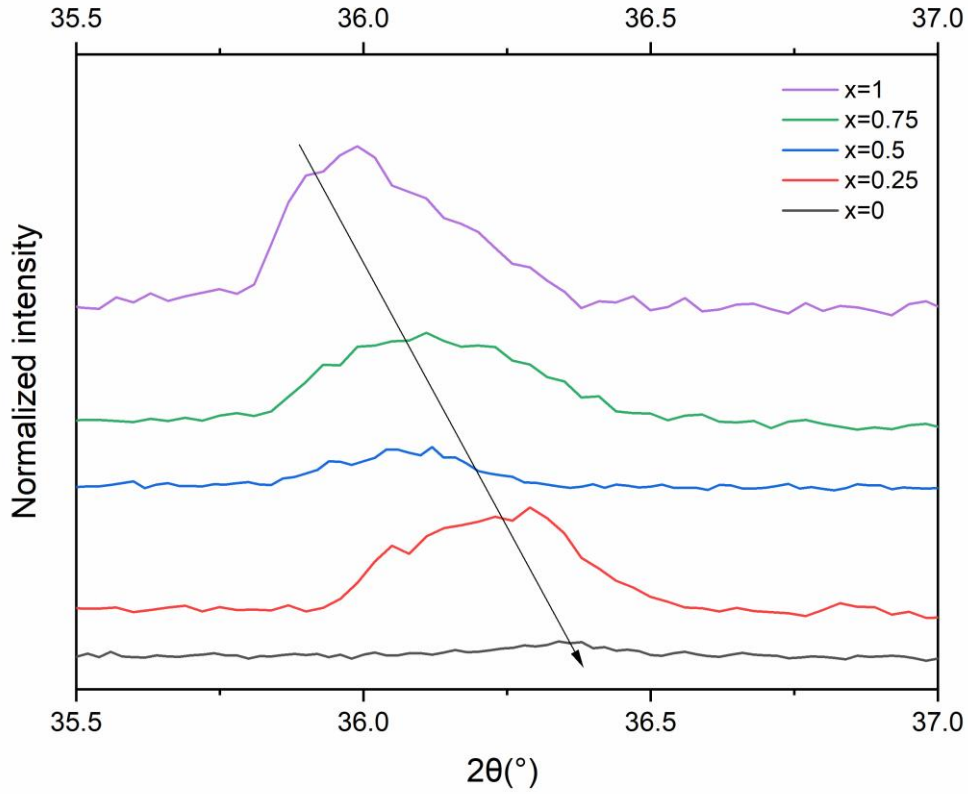
Composition	Region	Chemical composition (at. %)					
		Ti	Zr	Cr	Mn	Fe	Ni
X=0.75	Dark Gray	15.5	18.6	15.6	17.4	23.4	9.5
	Light Gray	9.4	24.1	17.9	15.9	30.5	2.2
	Dark Gray	17.6	15.1	15.3	19.4	25.9	6.8
X=1.0	Light Gray	9.4	25.1	18.3	14.0	33.2	--
	Dark Gray	17.8	17.5	16.9	16.4	31.3	--

### 3.2. Crystal structure of as-cast alloys

Figure 2 shows the XRD patterns of all as-cast samples  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{(1-x)}\text{Ni}_{(1-x)}$  ( $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ ). The Rietveld refinement results are presented in Table 3. All as-cast alloys exhibit a C14 Laves phase, with space group  $P6_3/mmc$ . These results are consistent with the SEM observation, where Ti and Zr atoms occupy the A site and Cr, Mn, Fe and Ni occupy the B sites. The absence of secondary phase confirms the sample are single-phase with local heterogeneous composition. A slight shift in peak positions is observed between the different compositions, as illustrated in Figure 3 for a representative diffraction peak. This shift, corresponding to a decrease in the diffraction angle, is consistently observed across all crystallographic reflections. This phenomenon is attributed to the larger atomic radius of iron compared to nickel, which leads to lattice expansion. This expansion is reflected in the lattice parameters presented in Table 3.



**Figure 2.** X-ray diffraction patterns of as-cast alloys  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}$  ( $X = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ and } 1.0$ ).



**Figure 3.** Shows magnified view of (2-10) peak of C14 Laves phase.

As shown in Table 3-3, the substitution of nickel by iron leads to a slight increase in the lattice parameter  $a$ , and consequently in the unit cell volume, which is attributed to the difference in atomic radii between iron (126 pm) and nickel (124 pm).

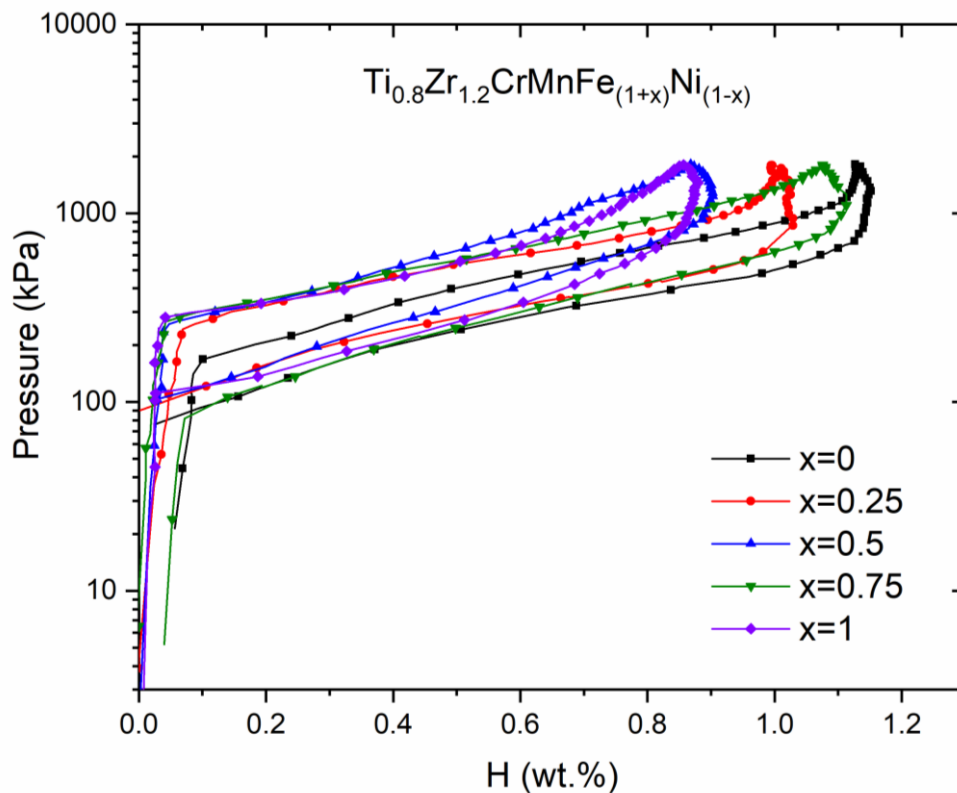
**Tableau 3-3.** Crystallographic parameters of the as-cast samples. The number in parentheses is uncertainty on the last significant digit.

Alloy	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Crystallite size (nm)	Microstrain (%)
X=0	4.950 (1)	8.116 (3)	172.23 (1)	32.0 (4)	0.140 (1)
X=0.25	4.951 (1)	8.040 (2)	172.02 (8)	32.0 (2)	0.109 (7)
X=0.5	4.954 (8)	8.104 (2)	172.23 (6)	31.8 (2)	0.079(7)
X=0.75	4.955 (1)	8.108 (2)	172.42 (1)	31.8 (3)	0.185 (8)
X=1.0	4.958 (7)	8.125 (1)	173.01 (6)	31.8 (2)	0.130 (4)

### 3.3. Pressure-Composition-Isotherms (PCIs) Measurements

Before the PCI measurements, all samples were first activated at room temperature under 40 bars of hydrogen. This essential step enabled all alloys to absorb hydrogen rapidly, with no incubation time, reaching approximately 1.55 wt.% within 10 minutes. Complete desorption was also achieved at room temperature within 20 minutes.

Figure 4 shows the absorption/desorption PCI curves at room temperature for all compositions. Although all alloys initially reached similar hydrogen capacities following activation, a drop in reversible capacity was observed after the first PCI cycle. The most pronounced capacity loss occurred for the  $x=1$  composition ( $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_2$ ), with a decrease from 1.51 wt.% to 0.86 wt.% corresponding to a reduction of approximately 65%. These values are summarized in Table 3-4, which also includes plateau pressures, hysteresis factors, and slope values for absorption and desorption.



**Figure 4.** PCT at room temperature of  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFe}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}$ .

As shown in Figure 4, all alloys were capable of performing full absorption/desorption cycles at room temperature. Among them, the  $x = 0$  composition ( $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{CrMnFeNi}$ ) exhibited the most favorable performance, with the highest reversible hydrogen capacity (1.13 wt.%) and the lowest isotherm pressures during absorption ( $P_a = 398$  kPa) and desorption ( $P_d = 241$  kPa), these

values were taken for an absorption of 0.5 wt.%H. These features make it particularly suitable for low-temperature hydrogen storage applications such as fuel cells.

All PCI curves exhibit a mild hysteresis and a sloped plateau, as visible in Figure 4 and quantitatively detailed in Table 3-4. This sloping behaviour is commonly attributed to compositional inhomogeneity and lattice strain caused by the presence of multiple elements occupying the crystallographic sites. The hysteresis ( $H_f$ ) results from mechanical stresses generated during hydride formation, indicates the pressure gap required to initiate dehydrogenation [36], [37]. Moderate hysteresis and slopes are advantageous features in reversible hydrogen storage, as they ensure smooth pressure variation during operation.

**Tableau 3-4.** Hydrogen storage properties of  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{(1+x)}Ni_{(1-x)}$  alloys.

Alloy	$C_{max}$ (wt.%) <sup>a</sup>	$C_{rev}$ (wt.%) <sup>b</sup>	$P_a$ (kPa) <sup>c</sup>	$P_d$ (kPa) <sup>d</sup>	$H_f$ <sup>e</sup>	$S_f$ (abs) <sup>f</sup>	$S_f$ (des) <sup>g</sup>
X=0	1.57	1.13	398	241	0.50	2.01	1.97
X=0,25	1.56	1.01	535	294	0.59	1.49	1.58
X=0,5	1.55	0.87	641	320	0.69	2.19	2.25
X=0,75	1.58	1.07	570	246	0.84	1.57	2.04
X=1	1.51	0.86	555	268	0.73	1.88	2.15

<sup>a</sup>Maximum , <sup>b</sup>reversible capacity , <sup>c,d</sup>Pressure of absorption and desorption plateau, <sup>e</sup>Hysteresis of curves calculated by  $\ln(P_a/P_d)$  [22], [38], [39] <sup>f,g</sup>Slope of absorption and desorption plateau calculated by  $d(\ln P)/d(H \text{ wt}\%)$  [22], [38], [39]

#### 4. Conclusions and future work

A series of high-entropy alloys,  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{(1+x)}Ni_{(1-x)}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ), were synthesised to study the impact of nickel substitution by iron on the hydrogen absorption capacity and structural properties of the alloy. The substitution modifies the alloy microstructure by influencing the distribution of elements between the different shade.

All sample showed a single C14 Laves phase. An increase in unit cell volume and lattice parameters was also identified and could be attributed to the introduction of a larger atom.

Considering the results, further experiments on the  $Ti_{0.8}Zr_{1.2}CrMnFe_{(1-x)}Ni_{(1+x)}$  series could be considered, as increasing the iron content did not lead to improved hydrogen storage performance, while the sample with the highest nickel content exhibited more favourable properties.

## References

- [1] E. M. Dematteis *et al.*, « Hydrogen storage in complex hydrides: past activities and new trends », *Prog. Energy*, vol. 4, n° 3, p. 032009, juill. 2022, doi: 10.1088/2516-1083/ac7499.
- [2] J. Deschamps et L. Catoire, « Le stockage solide de l'hydrogène », *Physique Chimie*, sept. 2023, doi: 10.51257/a-v1-af3692.
- [3] X. Ma, X. Ding, R. Chen, W. Cao, et Q. Song, « Study on hydrogen storage property of (ZrTiVFe) Al high-entropy alloys by modifying Al content », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, n° 13, p. 8409-8418, févr. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.172.
- [4] J. Hidalgo-Jiménez, J. M. Cubero-Sesín, K. Edalati, S. Khajavi, et J. Huot, « Effect of High-Pressure Torsion on First Hydrogenation of Laves Phase  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}(Mn_{1-X}Fe_X)Cr_1$  ( $X = 0, 0.2$  and  $0.4$ ) High Entropy Alloys », 2023, doi: 10.2139/ssrn.4548396.
- [5] D. Miracle et O. Senkov, « A critical review of high entropy alloys and related concepts », vol. 122, oct. 2016, doi: 10.106/j.actamat.2020.10.043.
- [6] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, et A. J. B. Vincent, « Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 375-377, p. 213-218, juill. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [7] J.-W. Yeh *et al.*, « Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes », *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, n° 5, p. 299-303, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.
- [8] T. P. Yadav, A. Kumar, S. K. Verma, et N. K. Mukhopadhyay, « High-Entropy Alloys for Solid Hydrogen Storage: Potentials and Prospects », *Trans Indian Natl. Acad. Eng.*, vol. 7, n° 1, p. 147-156, mars 2022, doi: 10.1007/s41403-021-00316-w.
- [9] T. P. Yadav, A. Kumar, S. K. Verma, et N. K. Mukhopadhyay, « High-Entropy Alloys for Solid Hydrogen Storage: Potentials and Prospects », *Trans Indian Natl. Acad. Eng.*, vol. 7, n° 1, p. 147-156, mars 2022, doi: 10.1007/s41403-021-00316-w.
- [10] T. R. Somo, M. V. Lototsky, V. A. Yartys, M. W. Davids, et S. N. Nyamsi, « Hydrogen storage behaviours of high entropy alloys: A Review », *Journal of Energy Storage*, vol. 73, p. 108969, déc. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.108969.
- [11] Y.-F. Yang *et al.*, « High entropy alloys: A review of preparation techniques, properties and industry applications », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 1010, janv. 2025, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.177691.
- [12] C. Zlotea, « Nouveaux matériaux pour le stockage de l'hydrogène - Alliages métalliques multi-élémentaires hydrurables », *Chimie verte*, mai 2022, doi: 10.51257/a-v1-in403.
- [13] H. Shen *et al.*, « A Novel TiZrHfMoNb High-Entropy Alloy for Solar Thermal Energy Storage », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 2, p. 248, févr. 2019, doi: 10.3390/nano9020248.
- [14] H. Shen *et al.*, « Compositional dependence of hydrogenation performance of Ti-Zr-Hf-Mo-Nb high-entropy alloys for hydrogen/tritium storage », *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 55, p. 116-125, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jmst.2019.08.060.
- [15] K. R. Cardoso, V. Roche, A. M. Jorge Jr, F. J. Antiquiera, G. Zepon, et Y. Champion, « Hydrogen storage in MgAlTiFeNi high entropy alloy », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 858, p. 158357, mars 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.158357.
- [16] R. Floriano *et al.*, « Hydrogen storage in TiZrNbFeNi high entropy alloys, designed by thermodynamic calculations », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, n° 58, p. 33759-33770, nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.047.
- [17] G. Zepon *et al.*, « Hydrogen-induced phase transition of MgZrTiFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub> high entropy alloy », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n° 3, p. 1702-1708, janv. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.106.

- [18] M. O. De Marco, Y. Li, H.-W. Li, K. Edalati, et R. Floriano, « Mechanical Synthesis and Hydrogen Storage Characterization of MgVCr and MgVTiCrFe High-Entropy Alloy », *Adv Eng Mater*, vol. 22, n° 2, p. 1901079, févr. 2020, doi: 10.1002/adem.201901079.
- [19] R. B. Strozi, D. R. Leiva, J. Huot, W. J. Botta, et G. Zepon, « Synthesis and hydrogen storage behavior of Mg–V–Al–Cr–Ni high entropy alloys », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, n° 2, p. 2351-2361, janv. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.106.
- [20] S. S. Mishra, T. P. Yadav, O. N. Srivastava, N. K. Mukhopadhyay, et K. Biswas, « Formation and stability of C14 type Laves phase in multi component high-entropy alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 832, p. 153764, août 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153764.
- [21] C. Paduani, J. D. Ardisson, J. Schaf, A. Y. Takeuchi, et M. I. Yoshida, « Structure and magnetic properties of the C14 Laves phase (Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Nb intermetallics », *Intermetallics*, vol. 16, n° 3, p. 384-388, mars 2008, doi: 10.1016/j.intermet.2007.11.004.
- [22] Y. Zhu *et al.*, « Development of AB<sub>2</sub>-type TiZrCrMnFeCoV intermetallic high-entropy alloy for reversible room-temperature hydrogen storage », *Journal of Energy Storage*, vol. 75, p. 109553, janv. 2024, doi: 10.1016/j.est.2023.109553.
- [23] F. Stein et 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, n° 9, p. 5321-5427, mars 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05509-2.
- [24] S.-K. Chen, P.-H. Lee, H. Lee, et H.-T. Su, « Hydrogen storage of C14-Cr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>V<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>W<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub> alloys », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 210, p. 336-347, mai 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.08.008.
- [25] S. Sankaralingam, S. M. Jaya, et R. Asokamani, « Studies on the electronic structure and superconducting behavior of the intermetallic compounds ABi<sub>2</sub> (A = K, Rb, Cs) », *J Low Temp Phys*, vol. 88, n° 1-2, p. 1-14, juill. 1992, doi: 10.1007/bf00122555.
- [26] G. Andrade, B. H. Silva, G. Zepon, et R. Floriano, « Hydrogen storage properties of Zr-based multicomponent alloys with C14-Laves phase structure derived from the Zr–Cr–Mn–Fe–Ni system », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 51, p. 246-254, janv. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.11.111.
- [27] A. Mohammadi *et al.*, « High-entropy hydrides for fast and reversible hydrogen storage at room temperature: Binding-energy engineering via first-principles calculations and experiments », *Acta Materialia*, vol. 236, p. 118117, sept. 2022, doi: 10.1016/j.actamat.2022.118117.
- [28] S. Sleiman, A. Aliouat, et J. Huot, « Enhancement of First Hydrogenation of Ti<sub>1</sub>V<sub>0.9</sub>Cr<sub>1.1</sub> BCC Alloy by Cold Rolling and Ball Milling », *Materials*, vol. 13, n° 14, p. 3106, juill. 2020, doi: 10.3390/ma13143106.
- [29] C. Gosselin et J. Huot, « Hydrogenation Properties of TiFe Doped with Zirconium », *Materials*, vol. 8, n° 11, p. 7864-7872, nov. 2015, doi: 10.3390/ma8115423.
- [30] P. Edalati *et al.*, « Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrCrMnFeNi », *Scripta Materialia*, vol. 178, p. 387-390, mars 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.12.009.
- [31] H. Ha, S. J. Jung, S. G. Jeong, R. E. Kim, H.-K. Park, et H. S. Kim, « Enhancing hydrogen storage kinetics and capacity via particle size modulation in TiZrCrFeMnNi high-entropy alloy », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 99, p. 1047-1054, janv. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.12.185.
- [32] A. Coelho, « TOPAS and TOPAS-Academic an optimization program integrating computer.pdf », *J. Appl. Cryst.*, n° 51, p. 210-218, 2018, doi: <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>.

- [33] R. Checchetto, G. Trettel, et A. Miotello, « Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 15, n° 1, p. 127-130, janv. 2004, doi: 10.1088/0957-0233/15/1/017.
- [34] J. Liang *et al.*, « The synergistic effect of Ni and C14 Laves phase on the hydrogen storage properties of TiVZrNbNi high entropy hydrogen storage alloy », *Intermetallics*, vol. 164, p. 108102, janv. 2024, doi: 10.1016/j.intermet.2023.108102.
- [35] J. B. Ponsoni, M. Balcerzak, W. J. Botta, M. Felderhoff, et G. Zepon, « A comprehensive investigation of the  $(\text{Ti}_{0.5} \text{Zr}_{0.5})_1 (\text{Fe}_{0.33} \text{Mn}_{0.33} \text{Cr}_{0.33})_2$  multicomponent alloy for room-temperature hydrogen storage designed by computational thermodynamic tools », *J. Mater. Chem. A*, vol. 11, n° 26, p. 14108-14118, 2023, doi: 10.1039/D3TA02197A.
- [36] H. Zhao, P. Yao, Y. Zhao, Z. Zeng, C. Xia, et T. Yang, « Microstructure and hydrogen storage properties of Zr-based AB<sub>2</sub>-type high entropy alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 960, p. 170665, oct. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.170665.
- [37] X. Zhang *et al.*, « Hydrogen Compression Materials with Output Hydrogen Pressure in a Wide Range of Pressures Using a Low-Potential Heat-Transfer Agent », *Inorganics*, vol. 11, n° 5, p. 180, avr. 2023, doi: 10.3390/inorganics11050180.
- [38] J. Liu *et al.*, « Ti–Mn hydrogen storage alloys: from properties to applications », *RSC Adv.*, vol. 12, n° 55, p. 35744-35755, 2022, doi: 10.1039/D2RA07301C.
- [39] Z. Dehouche, N. Grimard, F. Laurencelle, J. Goyette, et T. K. Bose, « Hydride alloys properties investigations for hydrogen sorption compressor », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 399, n° 1-2, p. 224-236, août 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.01.029.