

# THE STUDY OF STRUCTURE, HYDROGEN ABSORPTION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_yV_{0.45}Mn_x$ SYSTEM WITH LAVES PHASE IN SUBSTOICHIOMETRIC REGION

**Zotov T.A., Verbetsky\* V.N., Pertii O.A.**

Moscow State University, Department of Chemistry,  
Leninskie Gory 3, Moscow, 119992 Russia.

## Introduction

The numerous investigations were concerned with the application of the Laves phase intermetallic compounds (IMC) in Ni-MN technology in the resent time [1-3].

We continue our previous study [4, 5] of the  $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_yV_{0.45}Mn_x$  system in substoichiometric region in this paper. Two maximums of hydrogen absorption and electrochemical discharge capacities were found previously in  $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_{0.85}V_{0.45}Mn_x$  ( $x = 0.1-1.3$ ;  $AB_{1.4} - AB_{2.6}$ ) system with stoichiometric composition coefficients about  $AB_{1.5}$  and  $AB_{2.0}$ . Thus, the interest represents the investigation of this system in substoichiometric region ( $AB_{<2}$ ) with higher nickel content. The two series of alloys  $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_{1.0}V_{0.45}Mn_x$  and  $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_{1.2}V_{0.45}Mn_x$  were prepared for this purpose.

## Experimental

Alloys were prepared by arc-melting the mixtures of pure initial metals under argon atmosphere. With the purpose of homogenization, the alloys were annealed for 240 h at 850°C in quartz ampoule under vacuum with subsequent quenching in cold water. The structure and composition of alloys was examined by a scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray analyzer and powder X-ray diffraction. The refinement of diffraction profiles was performed using the Rietveld method.

The hydrogen absorption properties were studied by measuring PCT isotherms using a Siewert's type apparatus at a hydrogen pressure below 50 atm.

The electrochemical experiments were carried out in a three-electrode electrochemical glass cell with Hg/HgO electrode as the reference. The electrolyte was 6 M KOH solution. The MH electrodes were prepared by cold-pressing of mixture of IMC powder (25%) with copper powder (75%) in a pellet. The discharge capacity

was checked at current densities of 100, 200, 400, and 600 mA/g. The rate capability of the samples was estimated by investigation of discharge capacities changes at different current densities.

## Results and discussion

The results obtained by using electron microscopy, electron probe microanalysis, and powder X-ray diffraction analysis indicate that samples were single phase with Laves phase C14 structure. The lattice parameters of the C14 Laves phase were found to decrease with an increase in the manganese content in the alloys series and stoichiometric coefficient. The elements distribution of B-atom of Laves phase structure in series  $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_{1.0-1.2}V_{0.45}Mn_x$  is similar to our previously series  $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_{0.7-0.85}V_{0.45}Mn_x$ . The minimization of R-factors of diffraction profiles refinement showed that the best fit is achieved for the following model. In the sub-stoichiometric ( $AB_{<2}$ ) region (Ti, Zr)(Ti, Ni, V, Mn)<sub>2</sub> with a low manganese content, it was found that vanadium atoms totally occupy the 2(a) sites of the C14 structure and titanium, nickel, manganese, and the rest of vanadium atoms occupy the 6(h) sites: (2a) = V; (6h) = Ti + Mn + Ni + V. The sites occupation distribution is somewhat different with increasing manganese content. Here, vanadium and manganese atoms occupy the 2(a) sites; titanium, nickel and manganese atoms occupy the 6(h) sites: (2a) = V + Mn; (6h) = Ti + Mn + Ni. And in a case of stoichiometric ( $AB_2$ ) composition (Ti, Zr)(Ni, V, Mn)<sub>2</sub> distribution is (2a) = V + Mn; (6h) = Mn + Ni. We suppose, that the maximum of hydrogen storage capacity in substoichiometric region corresponds to distribution with vanadium atoms in (2a) position and titanium, manganese and nickel atoms in (6h) positions: (2a) = V; (6h) = Ti + Ni + Mn.

The equilibrium hydrogen pressure increases with an increase in the manganese content in each series. The addition of nickel lead to slightly decreasing of hydrogen capacity compared to previous series. But the electrochemical discharge

\* Fax: (095) 932 88 46 E-mail: [Verbetsky@hydride.chem.msu.ru](mailto:Verbetsky@hydride.chem.msu.ru)

capacities were larger due to the catalytic properties of nickel.

From equilibrium pressures at different temperatures, thermodynamic parameters  $\Delta H$  and  $\Delta S$  were estimated according to the Vant-Hoff equation. The values of discharge capacities at discharge current densities 100 mA/g are in a range of 310 – 390 mAh/g.

### Conclusions

Maximums of hydrogen absorption and electrochemical discharge capacities were found in  $\text{Ti}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{Ni}_y\text{V}_{0.45}\text{Mn}_x$  system in stoichiometric composition about  $\text{AB}_{1.5}$  and  $\text{AB}_2$ . The possible explanation of the appearance of the discharge capacity maximum in substoichiometric region was given. The maximum discharge capacity in that region was about 390 mAh/g.

### References

1. Kleperis J, Wyjck G, Czerwinski A, Skowronski J, Kopczyk M, Beltowska-Brzezinska M. Electrochemical behavior of metal hydrides. *J. Solid State Electrochem.* 2001; 5:229-249.
2. Kim D-M, Jang K-J, LeeJ-Y. A review on the development of  $\text{AB}_2$ -type Zr-based Laves phase hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable batteries in the Korea Advanced Institute of Science and Technology. *J. All. Comp.* 1999; 293-295: 583-592.
3. Yoshida M, Akiba E. Hydrogen absorbing-desorbing properties and crystal structure of the Zr-Ti-Ni-Mn-V  $\text{AB}_2$  Laves phase alloys. *J. All. Comp.* 1995; 224:121-126
4. Zotov TA, Verbetsky VN, Petrii OA. The Investigation of Hydrogen Absorption and Electrochemical Properties of Alloys Ti-Zr-Ni-V-Mn with Laves Phases in Nonstoichiometric Region. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides* 2002; 82:229-234.
5. Petrii OA, Mitrokhin SV, Verbetsky VN, Zotov TA. Hydrogen Absorption and Electrochemical Properties Ti-Zr-Ni-V-Mn Alloys. *Proc. Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems* 2002; p. 130.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ВОДОРОДСОРБЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_yV_{0.45}Mn_x$ СО СТРУКТУРОЙ ФАЗ ЛАВЕСА В ОБЛАСТИ СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

**Зотов Т.А., Вербецкий\* В.Н., Петрий О.А.**

Московский государственный университет, химический факультет,  
Ленинские Горы 3, Москва 119992, Россия

## Введение

В настоящее время в мире проводится большое количество исследований, связанных с применением интерметаллических соединений (ИМС) со структурой фаз Лавеса в качестве материала для изготовления Ni-MH-электродов [1-3].

В этой работе мы продолжаем исследование системы  $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_yV_{0.45}Mn_x$  [4, 5] нестехиометрического состава. Ранее, в системе  $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_{0.85}V_{0.45}Mn_x$  ( $x = 0.1-1.3$ ;  $AB_{1.4} - AB_{2.6}$ ) нами были обнаружены два максимума водородсорбционной и электрохимической емкостей, соответствующих составам со стехиометрическим соотношением близким к  $AB_{1.5}$  и  $AB_{2.0}$ . Таким образом, представляет интерес исследование этой системы с большим содержанием никеля, в области субстехиометрических составов ( $AB_{<2}$ ). Для этой цели были приготовлены две серии сплавов:  $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_{1.0}V_{0.45}Mn_x$  и  $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_{1.2}V_{0.45}Mn_x$ .

## Экспериментальная часть

Образцы были приготовлены сплавлением чистых металлов в электродуговой печи в атмосфере аргона. С целью гомогенизации сплавов, был проведен отжиг образцов при температуре  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  в вакуумированной кварцевой ампуле в течении 240 часов, с последующей закалкой в холодной воде. Структура и состав сплавов были определены методами электронно-зондового микроанализа и рентгенофазового анализа. Уточнение диффракционных профилей проводилось с использованием метода Ритвельда. Исследование водородсорбционных свойств ИМС проводилось методом построения изотерм в координатах давление – состав в установке типа Сивертса при давлении

водорода не более 50 атм. Электрохимические свойства гидридов ИМС исследовались в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием Hg/HgO электрода сравнения. Электролитом являлся 6 М раствор КОН. MH-электроды были приготовлены холодным прессованием порошков ИМС (25 %) и меди (75 %). Разрядная емкость образцов измерялась при плотности токов разряда 100, 200, 400 и 600 мА/г. Разрядная устойчивость образцов оценивалась исследованием соотношения разрядных емкостей при различных плотностях разрядных токов.

## Результаты и обсуждение

По результатам электронно-зондового микроанализа и рентгенофазового анализа образцы являются однофазными со структурой фаз Лавеса типа C14. Периоды решетки C14 уменьшаются с увеличением содержания марганца и стехиометрического соотношения. В системах  $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_{1.0-1.2}V_{0.45}Mn_x$  распределение элементов, входящих в состав B – компонента структуры фаз Лавеса носит тот же характер, как и в системах  $Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_{0.7-0.85}V_{0.45}Mn_x$ , относящихся к предыдущим нашим исследованиям. Минимизацией R-факторов уточнения диффракционных профилей было установлено, что в области субстехиометрических ( $AB_{<2}$ ) составов  $(Ti, Zr)(Ti, Ni, V, Mn)_2$  распределение атомов в B-компонента структуры фазы Лавеса описывается следующей моделью. Атомы ванадия занимают позиции (2a) в структуре C14, а атомы титана, никеля, марганца и остаток атомов ванадия – позиции (6h):  $(2a) = V$ ;  $(6h) = Ti + Mn + Ni + V$ . При увеличении содержания марганца (и, соответственно стехиометрического

\* Факс: (095) 932 88 46 E-mail: [Verbetsky@hydride.chem.msu.ru](mailto:Verbetsky@hydride.chem.msu.ru)

коэффициента) происходит частичное изменение в заполнении пустот: (2a) = V + Mn; (6h) = Ti + Mn + Ni. И, наконец, в случае стехиометрического состава (AB<sub>2</sub>): (2a) = V + Mn; (6h) = Mn + Ni. Предполагается, что максимум водородной емкости в области субстехиометрических составов отвечает такому распределению атомов в структуре C14, при котором атомы ванадия находятся в (2a) позициях, а все атомы марганца в (6h): (2a) = V; (6h) = Ti + Ni + Mn.

Исследование водородсорбционных свойств показало, что равновесное давления диссоциации гидридов увеличивается при увеличении содержания марганца в каждой серии. Добавление никеля приводит к незначительному уменьшению водородсорбционной емкости образцов, по сравнению с исследованными ранее сериями. Однако их электрохимическая емкость увеличилась благодаря каталитическим свойствам никеля. Изменения энтальпии и энтропии реакции ИМС с водородом вычислялись по уравнению Вант – Гоффа, используя данные изотерм десорбции при трех различных температурах. Разрядная емкость образцов серий Ti<sub>0.45</sub>Zr<sub>0.55</sub>Ni<sub>1.0-1.2</sub>V<sub>0.45</sub>Mn<sub>x</sub> при плотности разрядного тока 100 мА/г находится в пределах 310 – 390 мАч/г.

#### Выводы

В системе Ti<sub>0.45</sub>Zr<sub>0.55</sub>Ni<sub>y</sub>V<sub>0.45</sub>Mn<sub>x</sub> были обнаружены максимумы электрохимической и водородсорбционной емкостей соответствующие составам со стехиометрией

AB<sub>1.5</sub> и AB<sub>2</sub>. Исследование структуры сплавов показало возможные причины появления максимумов водородной емкости в области субстехиометрических составов. Величины разрядной емкости образцов в этой области достигают 390 мАч/г.

#### Литература

1. Kleperis J, Wyjciek G, Czerwinski A, Skowronski J, Koczyk M, Beltowska-Brzezinska M. Electrochemical behavior of metal hydrides. *J. Solid State Electrochem.* 2001; 5:229-249.
2. Kim D-M, Jang K-J, Lee J-Y. A review on the development of AB<sub>2</sub>-type Zr-based Laves phase hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable batteries in the Korea Advanced Institute of Science and Technology. *J. All. Comp.* 1999; 293-295: 583-592.
3. Yoshida M, Akiba E. Hydrogen absorbing-desorbing properties and crystal structure of the Zr-Ti-Ni-Mn-V AB<sub>2</sub> Laves phase alloys. *J. All. Comp.* 1995; 224:121-126
4. Zotov TA, Verbetsky VN, Petrii OA. The Investigation of Hydrogen Absorption and Electrochemical Properties of Alloys Ti-Zr-Ni-V-Mn with Laves Phases in Nonstoichiometric Region. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides* 2002; 82:229-234.
5. Petrii OA, Mitrokhin SV, Verbetsky VN, Zotov TA. Hydrogen Absorption and Electrochemical Properties Ti-Zr-Ni-V-Mn Alloys. *Proc. Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems* 2002; p. 130.