

THE INFLUENCE OF OXYGEN MODIFICATION, ALLOYING AND HDDR TREATMENT ON CHARGE-DISCHARGE CHARACTERISTICS OF Ti₂Ni-BASED MH ELECTRODES

Saldan I.V., Zavaliiy I.Yu.*

Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, 5, Naukova St., Lviv, 79601, Ukraine

Introduction

First studies on the use of intermetallic hydrides as negative electrodes for secondary chemical power sources had been carried out in 1970s for the Ti₂Ni–TiNi system [1]. Using these alloys it had been for the first time demonstrated the possibility of application of metal hydrides as electrode materials. Theoretical discharge capacity (C_d) of the Ti₂Ni compound is equal to ~500 A·h/kg, which corresponds to the formation of the Ti₂NiH_{2.9} hydride [2]. The experimentally observed value of C_d was much lower (160-200 A·h/kg), and during several charge-discharge cycles it dropped down to 10-20 A·h/kg [3,4]. Such sharp drop in the C_d for Ti₂Ni-based MH-electrodes was attributed to the formation of very stable hydride of Ti₂NiH_{0.5} composition, oxidation of the original compound, degradation of the structure, and other reasons.

This work is focused on the study of modified compositions of hydride materials based on Ti₂Ni alloys and their chemical technological treatment for the enhancement of operation characteristics of MH-electrodes. We continue our studies on oxygen modification of mentioned above alloys in order to study the influence of insertion of oxygen atoms into interstices of crystal lattice of Ti₂Ni type on parameters of electrochemical hydrogen desorption [5-8]. Another aim of this work was to study the influence of a partial Ti→Zr,V substitution on cyclic stability of MH-electrodes on the basis of Ti₂Ni alloys. For the first time the hydrogenation - disproportionation - desorption - recombination (HDDR) process was used for the improvement of microstructure homogeneity of electrode materials in order to study the effect of such a treatment on electrode characteristics of hydride forming materials.

Results and discussion

All Ti_{4-x}Zr_xNi₂O_y (0 ≤ x ≤ 0,8; 0,2 ≤ y ≤ 1,0) and Ti_{4-x-y}V_xZr_yNi₂O_{0,3} (x,y=0; 0,2) alloys were synthesised by arc melting with subsequent annealing at 800°C during 100 hours. X-ray diffraction analysis (XRD) of all samples showed the presence of oxygen-stabilised η-phase with Ti₂Ni-type structure.

MH-electrode preparation procedure was the same as in [7].

As shown by the experimental results for Ti_{4-x}Zr_xNi₂O_y (0,2 ≤ x ≤ 0,8; 0,2 ≤ y ≤ 1,0) alloys, the rise in oxygen content, the amount of hydrogen absorbed from gaseous phase substantially decreases for all alloys (Fig. 1a). With the Ti→Zr substitution the C_d capacity at the first discharge cycle is characterised by non-monotonous change depending on oxygen concentration and at its certain Ti:Zr ratios exceeds the value of 300 A·h/kg (Fig. 1b).

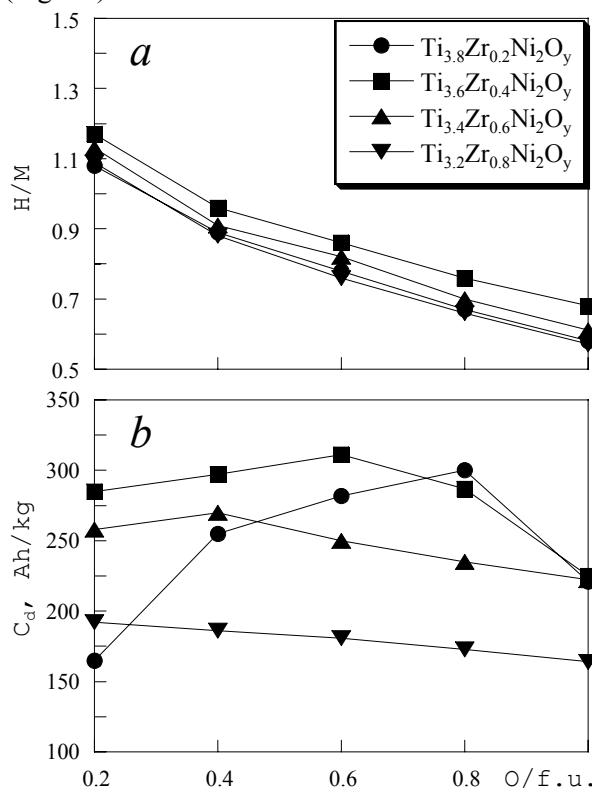


Fig.1. The values of H/M (a) and C_d for the first discharge of MH-electrodes (b) vs oxygen concentration in Ti_{4-x}Zr_xNi₂O_y alloys (0,2 ≤ x ≤ 0,8).

The Ti₄Ni₂O_{0,3} has been chosen for the study of influence of the HDDR process on charge-discharge characteristics of MH-electrodes. Its electrochemical testing had been conducted after each stage of the HDDR (Fig.2). The XRD analysis showed that the heating in hydrogen (750 °C,

* Факс: 380(322)649427; e-mail: zavaliiy@ipm.lviv.ua

10 h, 20 bar H₂) causes the partial disproportionation of the alloy: its main phase decomposes into TiH₂ and TiNiH_x. It results in substantial loss of discharge capacity. But after recombination the homogeneity of material improves with a rise in discharge capacity (by 10-30%) and cyclic stability.

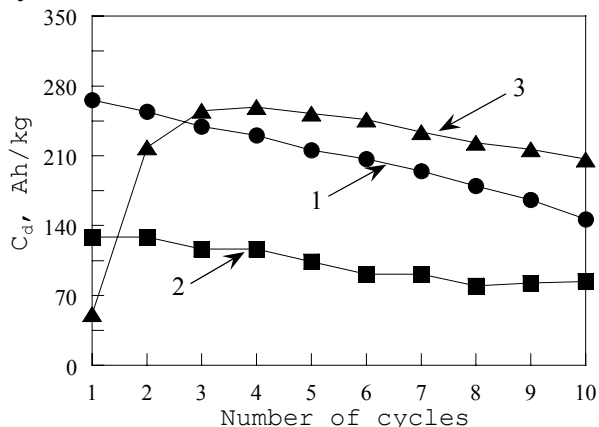


Fig.2. The capacity C_d vs the number of charge-discharge cycles in Ti₄Ni₂O_{0.3} alloy after hydrogenation (1), disproportionation (2), and desorption-recombination (3).

All studied Ti_{4-x}Zr_xNi₂O_y alloys are characterised by substantial drop in the value of C_d (from ~300 A·h/kg to 150-170 A·h/kg) during 5 charge-discharge cycles. Partial vanadium substitution for titanium allows a substantially increase the cyclic stability of such types of electrodes (Fig.3). The stability of oxygen-containing Ti_{3.6}V_{0.2}Zr_{0.2}Ni₂O_{0.3} and Ti_{3.8}V_{0.2}Ni₂O_{0.3} alloys is shown to be higher than that for oxygen-less materials, but the values of C_d during several first charge-discharge cycles is just ~200 A·h/kg.

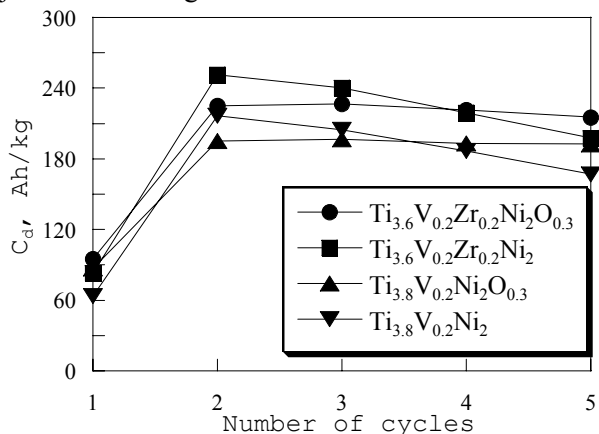


Fig.3. The value of C_d capacity vs the number of charge-discharge cycles for Ti_{4-x-y}V_xZr_yNi₂O_{0.3} (0 ≤ x, y ≤ 0.2) alloys.

Conclusions

The oxygen modification of Ti_{4-x}Zr_xNi₂O_y (0 ≤ x ≤ 0.8; 0.2 ≤ y ≤ 1.0) alloys is shown to result in the increase of discharge capacity, which at certain Ti : Zr ratio exceeds 300 A·h/kg. For the first time the MH-electrodes on the basis of HDDR-treated Ti₄Ni₂O_{0.3} alloy were proved to have the improved microstructural homogeneity of electrode material, having a positive effect on its charge-discharge characteristics. The alloying of material by vanadium substantially increases the cyclic stability of such type of electrode materials.

References

1. Buchner H. Energiespeicherung in Metallhydriden. Stuttgart: Innovative Energietechnik, 1982; 279 s.
2. Buchner H., Gutjahr M., Beccu K., Säufferer H. Wasserstoff in Intermetallischen Phasen am Beispiel des Systems Titan-Nickel Wasserstoff. Z. Metallkunde 1972;63:497-500.
3. Luan B., Ciu N., Zhao H., Liu H., Dou S. Mechanism of early capacity loss of Ti₂Ni hydrogen-storage alloy electrode. J.Power Sources. 1995;55:101-106.
4. Luan B., Ciu N., Liu H., Zhao H., Dou S. Effect of cobalt addition on the performance of titanium-based hydrogen-storage electrodes. J.Power Sources. 1995;55:197-203.
5. Mintz M., Hadari Z., Dariel M. Hydrogenation characteristics of Ti₂NiO_x compounds (0 ≤ x ≤ 0.5). J. Less-Common Met. 1979; 63:181-191.
6. Takeshita H.T., Tanaka H., Kiyobayashi T., et. al.. Hydrogenation characteristics of Ti₂Ni and Ti₄Ni₂X (X=O, N, C). J. Alloys Comp. 2002;330-332:517-521.
7. Zavaliy I., Wójcik G., Mlynarek G., et. al.. Phase-structural characteristics of (Ti_{1-x}Zr_x)₄Ni₂O_{0.3} alloys and their hydrogen gas and electrochemical absorption-desorption properties. J.Alloys Comp. 2001;314:124-131.
8. I.Yu. Zavaliy, I.V.Saldan. Studies of hydrogen storage Ti(Zr)-Ni alloys as electrode materials for nickel-metal hydride batteries. Physicochemical mechanics of materials (Ukr.) – Materials science (Eng.) 2002; 38(№4): 53-60.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ, ЛЕГИРОВАНИЯ И ГДДР-ОБРАБОТКИ НА ЗАРЯДНО-РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МГ-ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ Ti_2Ni

Салдан И.В., Завалий И.Ю.*

Физико-механический институт НАН Украины, ул. Научная 5, Львов, 79601 Украина
Факс: 380(322)649427; e-mail: zavaliy@ipm.lviv.ua

Введение

Первые исследования, посвященные использованию гидридов интерметаллических соединений в качестве отрицательных электродов для вторичных химических источников тока, были проведены для системы $Ti_2Ni-TiNi$ еще в 70-х годах [1]. На этих сплавах впервые показано возможность использования металлгидридов как электродных материалов. Теоретическая разрядная емкость (C_p) соединения Ti_2Ni равна ~ 500 А·час/кг, что отвечает образованию гидрида $Ti_2NiH_{2,9}$ [2]. Экспериментально наблюдали намного меньшее значение C_p (160-200 А·час/кг), которая на протяжении нескольких циклов заряда-разряда уменьшалась до 10-20 А·час/кг [3,4]. Среди причин резкого падения C_p для МГ-электродов на основе Ti_2Ni отмечались такие как образование очень стабильного гидрида состава $Ti_2NiH_{0,5}$, окисление исходного соединения, деградация структуры и т.п.

Данная работа посвящена исследованию модифицированных составов гидридных материалов на основе сплавов Ti_2Ni и их химико-технологической обработки для повышения рабочих характеристик МГ-электродов. Нами продолжено исследование по кислородному модифицированию вышеупомянутых сплавов с целью изучения влияния внедренных атомов кислорода в пустоты кристаллической решетки типа Ti_2Ni на параметры электрохимической десорбции водорода [5-8]. Кроме того, целью данной работы было изучить влияние частичной замены $Ti \rightarrow Zr, V$ на циклическую стойкость МГ-электродов на основе сплавов Ti_2Ni . Впервые использован процесс гидрирования-диспропорционирования-десорбции-рекомбинации (ГДДР) для улучшения микроструктурной однородности электродов и изучения влияния такой обработки на зарядно-разрядные характеристики гидридообразующих сплавов.

Результаты и обсуждение

Все сплавы $Ti_{4-x}Zr_xNi_2O_y$ ($0 \leq x \leq 0,8$; $0,2 \leq y \leq 1,0$) и $Ti_{4-x-y}V_xZr_yNi_2O_{0,3}$ ($x, y = 0, 0,2$) были получены методом дуговой плавки и подвержены термическому отжигу при $800^\circ C$ на протяжении 100 часов. Рентгенофазовый анализ

(РФА) всех образцов показал существование кислород-стабилизированной η -фазы со структурой типа Ti_2Ni . МГ-электроды были изготовлены по методике, описанной в [7].

Полученные экспериментальные результаты для сплавов $Ti_{4-x}Zr_xNi_2O_y$ ($0,2 \leq x \leq 0,8$; $0,2 \leq y \leq 1,0$) показывают, что с возрастанием содержания кислорода количество поглощенного водорода из газовой фазы для всех сплавов существенно уменьшается (рис.1а). Емкость C_p в первом цикле разряда при замещении $Ti \rightarrow Zr$ характеризуется немонотонным изменением в зависимости от концентрации кислорода и при определенных соотношениях $Ti : Zr$ превышает 300 А·час/кг (рис.1б).

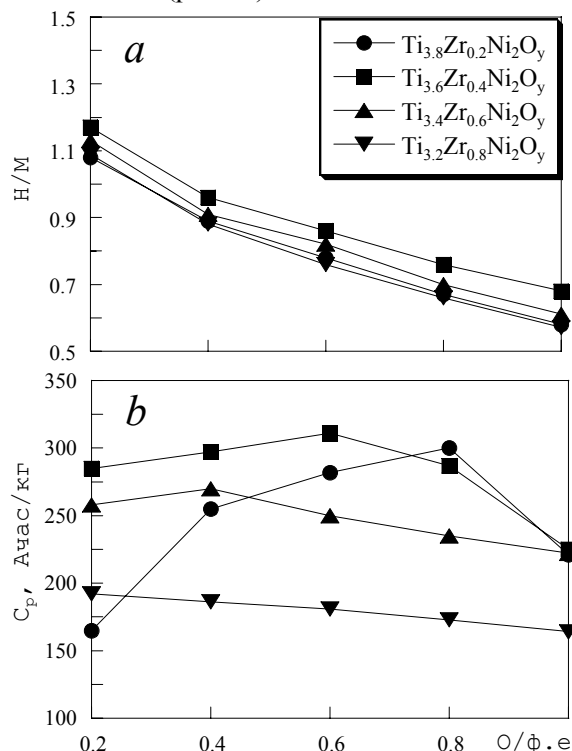


Рис.1. Зависимости значения H/M (а) и C_p для первого разряда МГ-электродов (б) от содержания кислорода в сплавах $Ti_{4-x}Zr_xNi_2O_y$ ($0,2 \leq x \leq 0,8$; $0,2 \leq y \leq 1,0$).

Для изучения влияния процесса ГДДР на зарядно-разрядные характеристики МГ-электродов был выбран сплав $Ti_4Ni_2O_{0,3}$, для которого проводили электрохимическое тестирование после каждого этапа ГДДР (рис.2). Методом

РФА было показано, что после нагрева в водороде (750 °С, 10 часов, 20 атм H₂) в указанном сплаве происходит частичное диспропорционирование: основной фаза распадается на TiH₂ и TiNiH_x. Это является причиной существенной потери емкости сплава. Но после процесса рекомбинации улучшается гомогенность материала, что приводит к увеличению разрядной емкости материала (на 10-30 %) и его циклической стабильности.

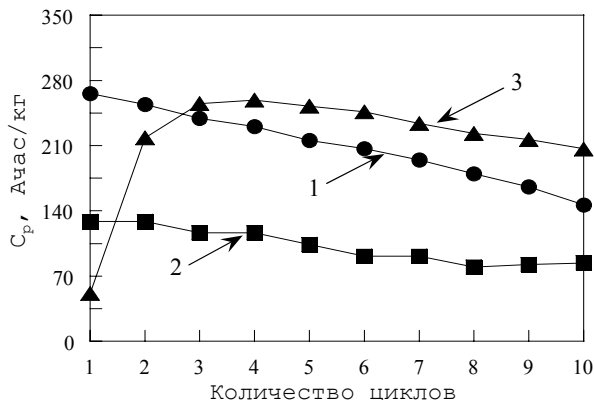


Рис.2. Зависимости значения C_p от количества зарядно-разрядных циклов для сплава $Ti_4Ni_2O_{0,3}$ после гидрирования (1), диспропорционирования (2), десорбции-рекомбинации (3).

Все исследованные сплавы $Ti_{4-x}Zr_xNi_2O_y$ характеризовались существенным падением значения C_p (от ~300 А·час/кг до 150-170 А·час/кг) на протяжении 5-ти зарядно-разрядных циклов. Частичное замещение титана ванадием дает возможность существенно увеличить циклическую стойкость такого типа электродных материалов (рис.3). Показано, что стабильность для кислородсодержащих сплавов $Ti_{3,6}V_{0,2}Zr_{0,2}Ni_2O_{0,3}$ и $Ti_{3,8}V_{0,2}Ni_2O_{0,3}$ оказывается выше таковой для бескислородных материалов, но значения C_p на протяжении первых зарядно-разрядных циклов находится в области 190-250 А·час/кг.

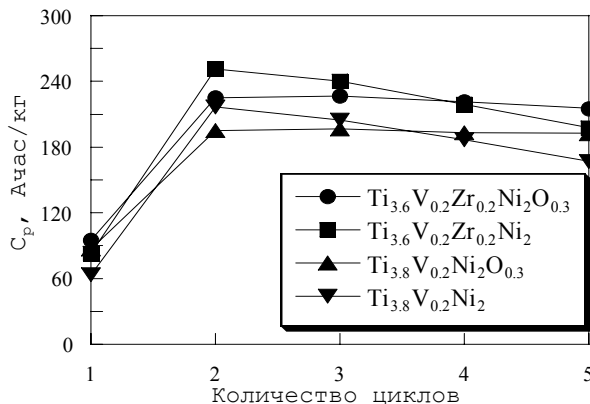


Рис.3. Зависимости значения C_p от количества зарядно-разрядных циклов для сплавов $Ti_{4-x}V_xZr_yNi_2O_{0,3}$ ($0 \leq x, y \leq 0,2$).

Выводы

В работе показано, что кислородное модифицирование сплавов $Ti_{4-x}Zr_xNi_2O_y$ ($0 \leq x \leq 0,8$; $0,2 \leq y \leq 1,0$) приводит к увеличению разрядной емкости, которая при определенном соотношении Ti : Zr превышает 300 А·час/кг. Для МГ-электродов на основе сплава $Ti_4Ni_2O_{0,3}$ после ГДДР-обработки впервые обнаружено улучшение микроструктурной однородности электродного материала, что положительно влияет на его зарядно-разрядные характеристики. Легирование ванадием существенно увеличивает циклическую стабильность такого типа электродных материалов.

Литература

1. Buchner H. Energiespeicherung in Metallhydriden. Stuttgart: Innovative Energietechnik, 1982; 279 s.
2. Buchner H., Gutjahr M., Beccu K., Säufferer H. Wasserstoff in Intermetallischen Phasen am Beispiel des Systems Titan-Nickel Wasserstoff. Z. Metallkunde 1972; 63:497-500.
3. Luan B., Ciu N., Zhao H., Liu H., Dou S. Mechanism of early capacity loss of Ti_2Ni hydrogen-storage alloy electrode. J.Power Sources. 1995;55:101-106.
4. Luan B., Ciu N., Liu H., Zhao H., Dou S. Effect of cobalt addition on the performance of titanium-based hydrogen-storage electrodes. J.Power Sources. 1995;55: 197-203.
5. Mintz M., Hadari Z., Dariel M. Hydrogenation characteristics of Ti_2NiO_x compounds ($0 \leq x \leq 0,5$). J. Less-Common Met. 1979; 63:181-191.
6. Takeshita H.T., Tanaka H., Kiyobayashi T., et. al.. Hydrogenation characteristics of Ti_2Ni and Ti_4Ni_2X ($X=O, N, C$). J. Alloys Comp. 2002;330-332:517-521.
7. Zavaliy I., Wojcik G., Mlynarek G., et. al.. Phase-structural characteristics of $(Ti_{1-x}Zr_x)_4Ni_2O_{0,3}$ alloys and their hydrogen gas and electrochemical absorption-desorption properties. J.Alloys Comp. 2001;314:124-131.
8. І.Ю.Завалій, І.В.Салдан Дослідження воденьсорбційних сплавів Ti(Zr)-Ni як електродних матеріалів для нікельметалогідридних акумуляторів. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2002; 38(№4): 53-60.