

На правах рукописи



Зотов Тимур Анатольевич

**Исследование водородсорбционных и электрохимических
свойств сплавов системы Zr-Ti-Ni-V-Mn
со структурой фаз Лавеса**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва 2004

Работа выполнена на кафедре химической технологии и новых материалов химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова

Научные руководители:

д.х.н., Вербецкий Виктор Николаевич

д.х.н., проф., Петрий Олег Александрович

Официальные оппоненты:

д.х.н., проф., Скундин Александр Мордухаевич,
Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
г. Москва

к.х.н., доц., Серопегин Юрий Дмитриевич,
Химический факультет МГУ

Ведущая организация:

Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка

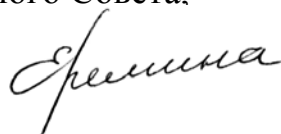
Защита состоится 29 октября 2004 г. в 16 часов 15 минут на заседании Диссертационного Совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-2, МГУ, Химический факультет аудитория 344.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан 29 сентября 2004 г.

Ученый секретарь Диссертационного Совета.

к.х.н., доцент



/ Еремина Е.А. /

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Происходящий в настоящее время стремительный рост производства и использования таких изделий, как переносные и карманные персональные компьютеры, мобильные телефоны, видео- и фотокамеры, источники освещения, электроинструменты, игрушки и др., требует разработки новых энергоемких и экологически чистых источников питания. После открытия в 60-х годах XX века уникальной способности ряда интерметаллических соединений (ИМС) обратимо поглощать при умеренных давлениях и комнатной температуре большие количества водорода (до 2 масс.%) появилась возможность создания нового типа аккумуляторных батарей с электродами из гидридов ИМС (МН- электродов).

Наиболее распространенные в настоящее время Ni-МН батареи содержат сплавы АВ₅- типа на основе ИМС LaNi₅. Содержание водорода в гидридах этих сплавов составляет около 1.5 масс.%. Теоретическая разрядная емкость в этом случае составляет ~ 400 мАч/г, однако реальная разрядная емкость достигает лишь 290 – 320 мАч/г. Применение АВ₂- типа Ti, Zr- сплавов со структурой фаз Лавеса дает возможность, в принципе, значительно увеличить разрядную емкость МН- электродов, так как содержание водорода для этого класса ИМС достигает 1.8 – 2.0 масс.%. Теоретическая разрядная емкость при этом равна 490 – 540 мАч/г, реальная же разрядная емкость многих МН- электродов лишь немного превышает 300 мАч/г. Причины неполного использования емкости остается предметом изучения.

Помимо этого недостатками МН- электродов на основе фаз Лавеса являются необходимость проведения предварительной активации для достижения высокой разрядной емкости и более низкая, чем у МН- электродов АВ₅-типа, разрядная устойчивость (способность сохранять высокую разрядную емкость при высокой плотности разрядного тока).

Таким образом, исследования МН-электродов на основе Zr, Ti фаз Лавеса, представляют не только научный, но и практический интерес.

Свойства гидридообразующих материалов в очень сильной степени зависят от их состава и претерпевают значительные изменения при, казалось бы, несущественном изменении содержания тех или иных элементов или стехиометрии. Поэтому актуальная задача оптимизации состава МН- электрода может быть решена только при комплексном исследовании структуры, водородсорбционных и электрохимических свойств ИМС разного состава.

Сравнение результатов разных авторов, относящихся к одним и тем же сплавам со структурой фаз Лавеса, во многих случаях показывает их сильное расхождение, что является следствием значительного влияния на результаты условий приготовления, активации и испытаний МН- электродов. Этот факт не позволяет, в частности, обоснованно судить о влиянии природы добавок на свойства сплавов.

В качестве объекта исследования в данной работе были выбраны сплавы системы Zr-Ti-Ni-V-Mn со структурой фаз Лавеса. Представляло интерес провести систематическое исследование влияния никеля и марганца в области гомогенности фазы Лавеса на водородсорбционные и электрохимические характеристики этих сплавов. Для этого было выплавлено и исследовано 32 сплава общей формулы: $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$, где $x = 0.1 - 1.7$; $y = 0.8 - 1.4$.

Цель работы:

Установление закономерностей влияния природы и стехиометрического соотношения компонентов в области существования фазы Лавеса на водородсорбционные и электрохимические свойства сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$. С этой целью были выполнено:

1. Изучение фазового состава сплавов и определение области гомогенности фазы Лавеса при изменении содержания марганца и никеля, а также соотношения А- и В- компонентов.
2. Изучение водородсорбционных и электрохимических свойств образцов. Определение оптимальных условий проведения электрохимических измерений и методов активации сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ со структурой фаз Лавеса.
3. Исследование влияния никеля и марганца и связанного с ними изменения соотношения А- и В- компонентов на водородсорбционные и электрохимические свойства сплавов.

В качестве методов исследования были использованы: электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, рентгенофазовый анализ с применением метода Ритвельда, метод измерения изотерм десорбции водорода в координатах давление – состав гидрида (РСТ- изотермы) и электрохимические измерения заряд-разрядных кривых.

Научная новизна работы.

1. Впервые был исследован фазовый состав сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ при $y = 0.8 - 1.4$, $x = 0.1 - 1.7$, определена область гомогенности фазы Лавеса и природа примесных фаз.
2. Впервые получены данные о сорбции водорода и разрядных характеристик сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$.
3. Установлен характер зависимости между составом, структурой, водородсорбционными и электрохимическими свойствами сплавов.

Практическая значимость.

1. Информация о фазовом составе сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ может быть использована для построения фазовых диаграмм, а также при исследовании многокомпонентных сплавов, содержащих Zr, Ti, Ni, V и Mn.
2. Получен ряд образцов с более высокими разрядными характеристиками, по сравнению с коммерциализированными

сплавами, позволяющими использовать их в качестве материала для изготовления МН- электродов.

3. Разработана методика активации МН- электродов на основе исследованных сплавов.

4. Установленная зависимость структуры, водородсорбционных и электрохимических свойств от состава сплавов дает возможность получения образцов с заданными свойствами. Предложены пути достижения более высоких разрядных характеристик МН- электродов.

5. Показана принципиальная возможность замещения в сплавах чистого ванадия на технический феррованадий.

Апробация работы. Результаты работы доложены на следующих научных конференциях: Конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2001», Третья и четвертая всероссийские научные молодежные школы «Возобновляемые источники энергии» (Москва 2001, 2003), Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems: Fundamental and Applications (Annecy, France 2002), VIIIth Int. Conf. «Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials» (Sudak, Ukraine, 2003).

Публикации. Материалы работы опубликованы в 3 статьях, 2 сборниках материалов и 7 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 188 страницах машинописного текста, иллюстрирована 70 рисунками и 24 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 261 ссылку.

Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, определяются цель и объекты исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В **литературном обзоре** систематизированы данные о структурных, водородсорбционных и электрохимических характеристиках сплавов со структурой фаз Лавеса, которые исследовались в качестве материала МН- электродов. Описание свойств систем сплавов ведется по нарастанию числа компонентов, начиная от трехкомпонентной системы Zr-Ni-V до многокомпонентных систем Zr-Ti-Ni-V-Mn-M (M = Cr, Co Mo, Fe). Особое внимание уделяется влиянию соотношения А- и В- компонентов на структуру, водородсорбционные и электрохимические свойства описанных в литературе сплавов. Обзор литературы завершает заключение, в котором обосновывается выбор объектов исследования.

Экспериментальная часть Экспериментальная часть состоит из пяти глав. В первой главе приведены методики приготовления исходных сплавов,

проведения физико-химического исследования и аппаратурное оформление. Во второй главе приведены и объяснены результаты исследования структуры и фазового состава сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$. Третья и четвертая главы посвящены результатам исследования водородсорбционных и электрохимических свойств сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ соответственно. В пятой главе приведены результаты исследования водородсорбционных и электрохимических свойств сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}(FeV)_{0.5}Mn_{0.1-0.3}$.

Влияние состава и водородсорбционных свойств сплавов на их электрохимические характеристики рассматривается в **обсуждении результатов**.

Приложение составляют таблицы со структурными, водородсорбционными и электрохимическими характеристиками исследованных в литературе сплавов.

1. Методика эксперимента.

Для приготовления сплавов были использованы: иодидный титан – 99.99%, иодидный цирконий – 99.99%, электролитический никель – 99.99%, электролитический ванадий – 99.99%, электролитический марганец – 99.9%. Сплавы были приготовлены сплавлением шихты из исходных компонентов на медном водоохлаждаемом поду электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона под давлением 1 – 1.5 атм. Для получения однородных по составу сплавов образцы переплавляли 3 – 4 раза. Марганец брался с небольшим избытком, определенным экспериментально (4 ат.%), для компенсации потерь угара. Гомогенизирующий отжиг проводился в вакуумированных кварцевых ампулах. Продолжительность отжига составляла 240 часов при температуре $850^{\circ}C$. После отжига сплавы были закалены путем погружения ампулы в холодную воду.

Для исследования использовались только те образцы, у которых потеря массы после плавки не превышала 0.5%. Перед проведением эксперимента образцы сплавов тщательно очищались от оксидной пленки на корундовом круге.

Состав сплавов и их гомогенность контролировали методом электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа на рентгеновском микроанализаторе JXA-733 в комплекте с микроаналитической компьютерной системой ЛИНК-2.

Рентгеновский анализ исходных сплавов и гидридных фаз на их основе проводился на диффрактометре URD-6 с использованием излучения CuK_{α} , 2θ : 25 – 90, шаг 0.02° , 1 или 3 сек в точке. Уточнение дифракционных профилей проводилось по методу Ритвельда при использовании программы RIETAN'97.

Гидрирование образцов и исследование водородсорбционных свойств проводили в установке типа Сивертса. В работе использовался водород чистотой 99.9999%, полученный десорбцией из гидридной фазы на основе $LaNi_5$. Давление водорода в системе контролировалось образцовым

манометром класса точности 0.4 в интервале давлений 1 – 60 атм, и образцовым вакуумметром класса точности 0.4 в интервале давлений 0.01 – 1 атм. Ошибка определения содержания водорода составляла ± 0.05 масс.% H_2 .

МН- электроды готовились прессованием смеси 20% ИМС и 80% меди (чистотой 99.5% и размером частиц 150 mesh) под давлением 10 т/см². МН-электрод представлял собой таблетку диаметром 7 мм и массой около 0.1 г. Состав МН- электродов был выбран исходя из анализа литературных данных. При использовании меди в качестве связующего материала побочные процессы вносят наименьший вклад в реакцию взаимодействия ИМС с водородом, по сравнению с никелем и полимерными веществами. Высокое содержание меди увеличивает электропроводность и прочностные свойства МН- электрода.

Электрохимические исследования проводились в пирексной трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенным пространством с рабочим МН- электродом, платиновым вспомогательным электродом и с обратимым водородным электродом (ОВЭ – Pt/Pt электрод в растворе 6 М КОН) или ртутно-окисным электродом сравнения (Hg/HgO, 926 мВ относительно ОВЭ). Электролитом был выбран находящийся практическое применение 6 М раствор КОН. Заряд и разряд образцов проводились с помощью потенциостата ПМ-5827. Кроме того, использовался разработанный и изготовленный для исследования процессов заряда – разряда в рамках данного исследования автоматический гальваностат, управляемый с помощью персонального компьютера. Предварительная активация электродов проводилась кипячением (115⁰ С) в 6 М растворе КОН в течение 1.5 часа. Продолжительность обработки была определена в специальном исследовании. Максимальная разрядная емкость достигалась в 2 – 4 циклах. Образцы заряжались в течение 4 – 6 часов при плотности тока 100 мА/г. Удаление растворенного в электролите водорода проводилось пропуском аргона через рабочую область ячейки в течение 10 мин. Разряд МН- электродов проводился до потенциала + 300 мВ (ОВЭ) или –600 мВ (Hg/HgO). Погрешность измерения разрядной емкости составляет ± 5 мАч/г.

2. Исследование структуры и фазового состава исходных сплавов.

Для исследования системы $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ было приготовлено 32 сплава. Сплавы готовились таким образом, чтобы соотношение атомного содержания титана, циркония и ванадия оставались постоянными в пределах серии (табл. 1):

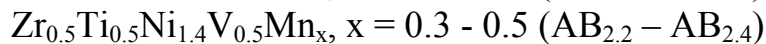
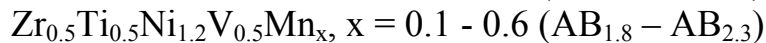
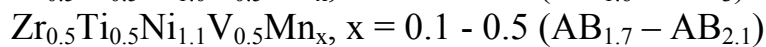
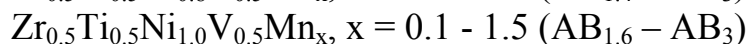
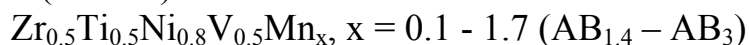


Таблица 1. Результаты рентгенографического исследования сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$.

№	Состав сплава	n в AB _n	фазовый состав	R _{wp} ¹	R _I /R _F ²	a, Å	c, Å	V, Å ³
1.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.1}	AB _{1.4}	C14	³ *10.2	4.0/2.3	5.039(5)	8.213(0)	180.6(3)
1.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.2}	AB _{1.5}	C14	4.7	1.7/0.9	5.014(9)	8.178(7)	178.1(2)
1.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.4}	AB _{1.7}	C14	3.6	1.0/0.5	4.986(5)	8.135(8)	175.2(0)
1.4	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.6}	AB _{1.9}	C14	3.3	1.04/0.6	4.966(4)	8.101(0)	173.0(4)
1.5	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.8}	AB _{2.1}	C14	4.0	2.3/1.4	4.945(3)	8.067(2)	170.8(6)
1.6	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{1.0}	AB _{2.3}	C14	3.0	1.3/0.8	4.926(1)	8.034(2)	168.8(4)
1.7	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{1.3}	AB _{2.6}	C14 93% MnV 7%	4.9	1.5/1.0 1.5/1.0	4.916(4) 2.929(8)	8.015(8)	167.7(9) 25.14(8)
1.8	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{1.5}	AB _{2.8}	C14 91% MnV 9%	4.5	3.3/2.2 4.4/2.6	4.909(0) 2.92(6)	8.004(1)	167.0(4) 25.0(4)
1.9	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{1.7}	AB ₃	C14 90% MnV 10%	2.9	1.0/0.5 1.0/0.6	4.910(5) 2.920(6)	8.006(8)	167.1(6) 24.91(1)
2.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.1}	AB _{1.6}	C14	4.5	1.5/0.8	4.990(6)	8.130(5)	175.3(7)
2.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.2}	AB _{1.7}	C14	4.6	1.9/1.0	4.980(3)	8.119(6)	174.4(1)
2.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.3}	AB _{1.8}	C14	3.7	1.2/0.8	4.969(3)	8.104(6)	173.2(7)
2.4	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.4}	AB _{1.9}	C14	*6.2	3.1/1.8	4.957(5)	8.084(0)	172.0(6)
2.5	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.6}	AB _{2.1}	C14	3.6	1.3/0.8	4.937(7)	8.047(1)	169.8(7)
2.6	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.8}	AB _{2.3}	C14	3.2	1.0/0.6	4.928(9)	8.031(1)	168.9(7)
2.7	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.9}	AB _{2.4}	C14 95% MnV 5%	3.1	1.1/0.6 0.7/0.4	4.922(3) 2.943(0)	8.018(7)	168.2(6) 25.48(9)
2.8	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{1.0}	AB _{2.5}	C14 94% MnV 6%	*5.3	4.0/2.4 3.8/2.5	4.916(1) 2.937(4)	8.004(4)	167.3(7) 25.34(7)
2.9	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{1.3}	AB _{2.8}	C14 92% MnV 8%	*5.1	3.9/2.4 4.0/2.6	4.908(7) 2.93(2)	7.991(6)	166.7(7) 25.2(0)
2.10	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{1.5}	AB ₃	C14 91% MnV 9%	2.8	1.5/0.9 1.0/0.5	4.907(3) 2.929(8)	7.992(7)	166.9(9) 25.14(7)
3.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.1} V _{0.5} Mn _{0.1}	AB _{1.7}	C14	*8.5	6.7/4.0	4.977(3)	8.119(0)	174.1(9)
3.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.1} V _{0.5} Mn _{0.2}	AB _{1.8}	C14	*7.6	5.7/3.5	4.964(7)	8.093(3)	172.7(6)
3.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.1} V _{0.5} Mn _{0.3}	AB _{1.9}	C14	*5.5	3.2/2.0	4.952(7)	8.074(7)	171.5(3)
3.4	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.1} V _{0.5} Mn _{0.5}	AB _{2.1}	C14	*5.3	2.9/1.7	4.933(9)	8.041(1)	169.5(5)
4.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.1}	AB _{1.8}	C14	*7.0	3.8/2.2	4.953(7)	8.082(7)	172.0(2)
4.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.2}	AB _{1.9}	C14	*6.4	3.7/2.2	4.949(4)	8.065(2)	171.1(0)
4.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.3}	AB _{2.0}	C14	*5.4	2.7/1.7	4.936(7)	8.044(1)	169.7(8)
4.4	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.4}	AB _{2.1}	C14	*7.3	5.9/3.5	4.932(0)	8.035(7)	169.2(8)
4.5	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.5}	AB _{2.2}	C14	*13.6	23.0/14.4	4.925(0)	8.020(7)	168.4(8)
4.6	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.6}	AB _{2.3}	C14	*6.2	6.2/3.6	4.918(9)	8.009(1)	167.8(2)
5.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.4} V _{0.5} Mn _{0.3}	AB _{2.2}	C14	*6.0	3.7/2.1	4.915(5)	8.005(6)	167.5(2)
5.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.4} V _{0.5} Mn _{0.4}	AB _{2.3}	C14	*5.5	3.1/1.9	4.911(8)	7.997(6)	167.1(0)
5.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.4} V _{0.5} Mn _{0.5}	AB _{2.4}	C14 97% MnV 3%	*5.4	3.3/2.0 3.2/1.8	4.910(7) 2.967(7)	7.992(4)	166.9(1) 26.1(1)

¹ $R_{WP} = [(\sum W_i [y_i(эксп.) - y_i(выч.)]^2) / (\sum W_i [y_i(эксп.)]^2)]^{1/2}$.

² $R_I = (\sum |I_{(эксп.)} - I_{(выч.)}|) / (\sum I_{(эксп.)})$; $R_F = (\sum [I_{(эксп.)}^{1/2} - I_{(выч.)}^{1/2}]^2) / (\sum [I_{(эксп.)}]^{1/2})$.

³ Экспозиция в точке 1с, для остальных – 3с.

Концентрации металлов по данным электронно-зондового анализа с учетом точности метода $\pm 5\%$ от измеряемой величины соответствуют расчетному составу.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, во всех образцах основной являлась фаза Лавеса C14. В ряде образцов присутствует небольшое (0.5–2.0%) количество нестехиометрического оксида циркония и фазы (Ti, Zr)Ni.

Сверхстехиометрические сплавы $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{0.8}V_{0.5}Mn_x$, $x = 1.3 - 1.7$, $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_x$, $x = 0.9 - 1.5$, и $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_{0.5}$ содержат богатую марганцем и ванадием фазу MnV (табл. 1). Периоды решетки C14 уменьшаются при увеличении содержания марганца и связанного с ним соотношения А- и В- компонентов (табл. 1). Замещение марганца никелем приводит к уменьшению объема элементарной ячейки. При одинаковом соотношении А- и В- компонентов объем ячейки C14 уменьшается при увеличении содержания никеля, что объясняется меньшим атомным радиусом никеля (1.24Å) по сравнению с марганцем (1.30 Å). Однофазные образцы $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ со структурой фазы Лавеса существуют при соотношении А- и В- компонентов не превышающем $AB_{2.3}$ (табл. 1).

Среди двойных интерметаллических соединений, образованными элементами Ti, Zr, Ni, V, Mn фаза Лавеса существует в системах Ti-Mn ($TiMn_{1.4 - 2.1}$), Zr-Mn ($ZrMn_{1.9 - 3.8}$), Zr-V ($ZrV_{1.85 - 2}$). Существование фазы Лавеса в системе Zr-Ni, остается спорным вопросом. Широкая область гомогенности фазы Лавеса в системах Ti-Mn и Zr-Mn объясняется размещением атомов титана позициях В- компонента в ИМС $TiMn_{2-x}$ и атомов марганца в позициях А- компонента в ИМС $ZrMn_{2+x}$. Исходя из того, что область гомогенности ИМС ZrV_2 узка, можно сделать предположение, что концентрационная область фазы Лавеса в сплавах $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ связана с перераспределением атомов титана и марганца в позициях А- и В- компонентов.

Результаты рентгенографического анализа структуры исследованных в работе сплавов приведены в табл. 2. С учетом условий наших дифракционных измерений уточнение дифракционных профилей проводилось только исходя из модели статистического распределения атомов в позициях 2(a) и 6(h) В- компонента (табл. 2).

Таблица 2. Расположение атомов в структуре фазы Лавеса C14 сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$.

Состав сплава	позиции атомов	
	А: (4f)	В: (2a) и (6h)
Субстехиометрический AB_{2-x}	Zr+Ti	Ti+Ni+V+Mn
Стехиометрический AB_2	Zr+Ti	Ni+V+Mn
Сверхстехиометрический AB_{2+x}	Zr+Ti+Mn	Ni+V+Mn

3. Водородсорбционные свойства сплавов.

Для каждого образца было проведено исследование водородсорбционных свойств при температурах от 0 до 90⁰ С. Было установлено, в области гомогенности фазы Лавеса при давлении до 50 атм взаимодействуют с водородом только сплавы, объем элементарной ячейки которых не меньше 168.2 Å. Не взаимодействовали с водородом в данных условиях эксперимента сплавы № 1.7, 1.9, 2.7 – 2.10, 4.6 и 5.1 – 5.3. Для большинства остальных образцов активное поглощение водорода происходит при комнатной температуре и давлении до 50 атм практически без индукционного периода. Поглощение водорода происходит без изменения структуры металлической матрицы и сопровождается изотропным расширением кристаллической решетки интерметаллидов, которое составляет около 20% (табл. 3).

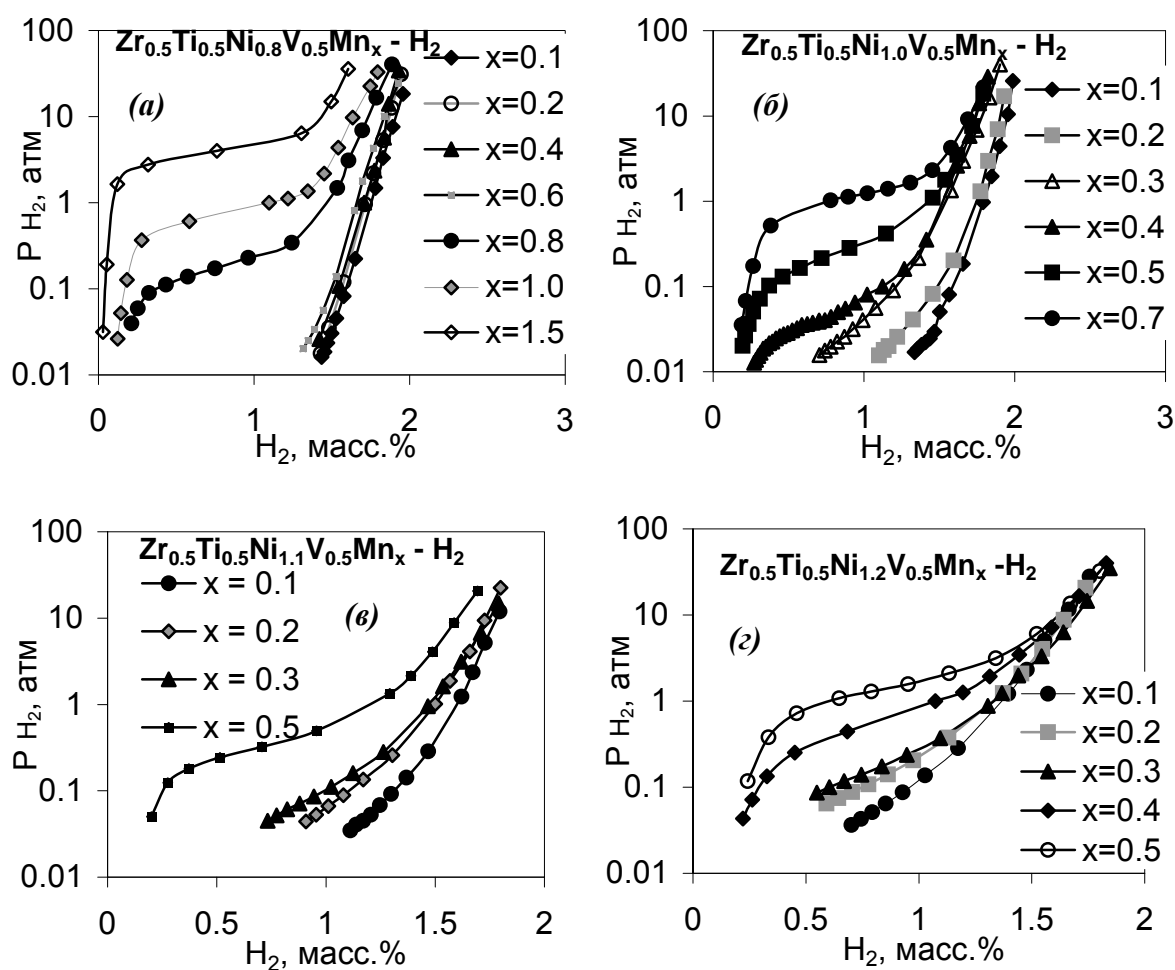


Рис. 1. Изотермы десорбции водорода в системе $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x - H_2$, $y = 0.8$ (а); $y = 1.0$ (б); $y = 1.1$ (в) и $y = 1.2$ (г) при комнатной температуре.

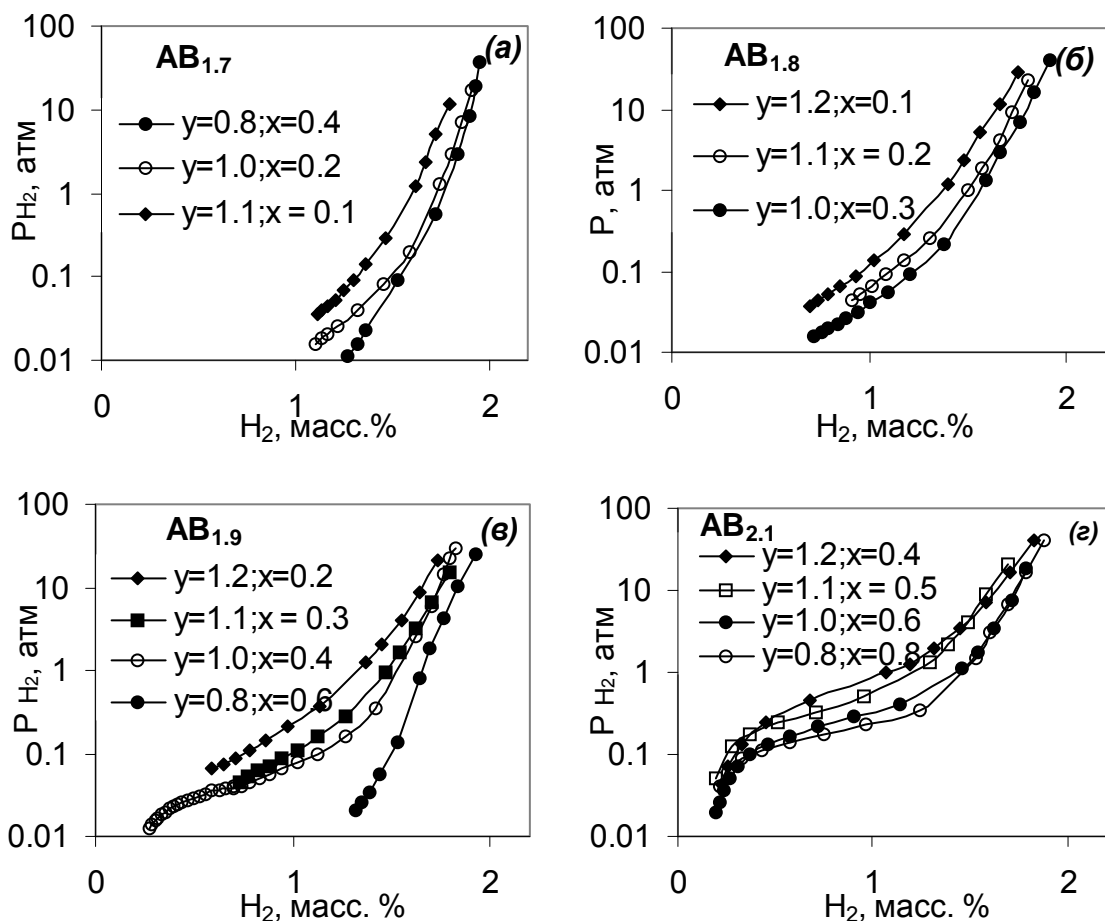


Рис. 2. Изотермы десорбции водорода при комнатной температуре в системе $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x - H_2$, иллюстрирующие влияние замещения марганца никелем для В/А соотношений: $AB_{1.7}$ (а), $AB_{1.8}$ (б), $AB_{1.9}$ (в) и $AB_{2.1}$ (г).

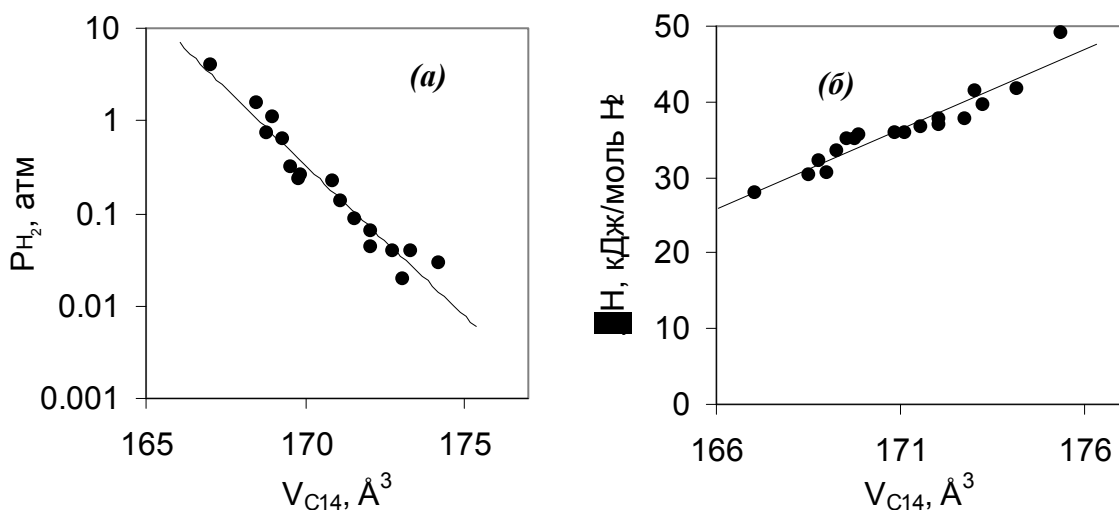


Рис. 3. Зависимость равновесного давления диссоциации гидридов от объема элементарной ячейки исходных сплавов (а). Зависимость изменения энтальпии реакции десорбции водорода гидридами ИМС от объема элементарной ячейки фазы Лавеса С14 исходного ИМС (б).

Равновесное давление диссоциации гидридов увеличивается при увеличении содержания марганца в каждой серии (рис. 1). Замещение марганца никелем (рис. 2) приводит к увеличению давления диссоциации гидридов при одинаковом В/А соотношении.

Увеличение содержания никеля и увеличение содержания марганца приводят к уменьшению водородсорбционной емкости образцов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ (рис. 1, 2, таб. 3). На основе полученных данных также установлено, что равновесное давление диссоциации гидридной фазы увеличивается при уменьшении периода решетки фазы Лавеса интерметаллидов (рис. 3 (а)).

Таблица 3. Водородсорбционные характеристики сплавов.

	Состав сплава	n в АВ _n	$\Delta V/V^1$, %	P_{H_2} , ² атм	H_2 , ³ масс%	Н/ИМС	Н/М	ΔH , кДж/моль H ₂	ΔS , Дж/К моль H ₂
1.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.1}	AB _{1.4}	17.9	<0.01	1.9(6) ₁₈	2.9(2)	1.2(2)		
1.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.2}	AB _{1.5}	20.7	<0.01	1.9(4) ₂₁	3.0(1)	1.2(0)		
1.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.4}	AB _{1.7}	19.0	<0.01	1.9(4) ₃₇	3.2(1)	1.1(9)		
1.4	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.6}	AB _{1.9}	23.6	~0.02	1.9(3) ₂₅	3.4(1)	1.1(8)	41.56	104.8
1.5	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.8}	AB _{2.1}	20.9	0.23	1.8(9) ₄₀	3.5(6)	1.1(5)	35.86	108.7
1.6	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{1.0}	AB _{2.3}	-	0.76	1.7(9) ₃₃	3.5(8)	1.0(9)	32.28	108.6
1.8	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{1.5}	AB _{2.8}	-	4.0	1.6(0) ₃₆	3.6(3)	0.9(5)	28.15	107.2
2.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.1}	AB _{1.6}	-	<0.01	1.9(4) ₂₆	3.1(2)	1.2(0)	49.11	136.4
2.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.2}	AB _{1.7}	-	~0.02	1.9(1) ₁₇	3.1(8)	1.1(8)		
2.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.3}	AB _{1.8}	18.7	~0.04	1.9(0) ₄₀	3.2(8)	1.1(7)	39.80	108.7
2.4	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.4}	AB _{1.9}	-	0.065	1.8(2) ₂₉	3.2(3)	1.1(1)	37.77	108.0
2.5	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.6}	AB _{2.1}	-	0.26	1.7(9) ₁₈	3.3(8)	1.0(9)	35.61	109.2
2.6	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.8}	AB _{2.3}	-	1.13	1.7(9) ₂₂	3.5(9)	1.0(9)	30.74	105.6
3.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.1} V _{0.5} Mn _{0.1}	AB _{1.7}	18.4	~0.03	1.8(1) ₂₂	2.9(9)	1.1(2)	41.79	110.7
3.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.1} V _{0.5} Mn _{0.2}	AB _{1.8}	19.9	0.04	1.8(0) ₂₂	3.1(0)	1.1(1)	37.71	100.7
3.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.1} V _{0.5} Mn _{0.3}	AB _{1.9}	19.7	0.09	1.8(3) ₁₅	3.2(6)	1.1(2)	36.88	104.4
3.4	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.1} V _{0.5} Mn _{0.5}	AB _{2.1}	-	0.32	1.71 ₂₁	3.23	1.04	35.28	112.1
4.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.1}	AB _{1.8}	17.0	0.043	1.7(6) ₂₈	3.0(3)	1.0(8)	37.16	100.7
4.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.2}	AB _{1.9}	17.6	0.14	1.7(4) ₂₁	3.1(0)	1.0(8)	36.08	105.4
4.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.3}	AB ₂	18.5	0.24	1.7(2) ₁₆	3.1(5)	1.0(5)	35.10	106.6
4.4	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.4}	AB _{2.1}	17.6	0.64	1.8(3) ₄₀	3.1(9)	1.0(3)	33.67	109.9
4.5	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.5}	AB _{2.2}	17.1	1.58	1.8(0) ₃₂	3.2(3)	1.0(1)	30.30	107.2

¹ Изменение объема элементарной ячейки C14 при гидрировании:

$$100\% (V_{\text{ИМС-Н}} - V_{\text{ИМС}}) / V_{\text{ИМС}}$$

² Равновесное давление диссоциации гидридной фазы при комнатной температуре.

³ Содержание водорода при давлении p атм, Н/ИМС – количество атомов водорода на формульную единицу АВ_n сплава, Н/М = (Н/ИМС)/(1+n_(в АВn)).

Термодинамические параметры – изменение энтальпии и энтропии реакции в области $\alpha \leftarrow \beta$ перехода вычисляли по уравнению Вант – Гоффа из изотерм десорбции водорода, используя давления диссоциации гидридов ИМС при трех различных температурах в интервале от 0 до 90⁰С. При увеличении содержания марганца (и связанного с ним увеличении

соотношения А- и В- компонентов) происходит снижение абсолютной величины изменения энтальпии разложения гидридов ИМС (табл. 3). Кроме того, увеличение содержания никеля при одинаковом В/А соотношении приводит к снижению величины $|\Delta H_{\text{дес}}|$ (табл. 3). При уменьшении объема элементарной ячейки С14 величина $|\Delta H_{\text{дес}}|$ также снижается (рис. 3 (б)).

В структуре гексагональной фазы Лавеса С14 имеется 7 видов тетраэдрических пустот, доступных для локализации в них атомов водорода. Однако, по данным различных авторов, существует определенный набор предпочтительных для заполнения водородом тетраэдрических пустот. Этот набор пустот не зависит от состава ИМС и температуры. Наиболее доступными являются пустоты 24(l), 12(k₁), 6(h₁) и 6(h₂) с огранкой [A₂B₂], образованные максимальным количеством гидридообразующего металла. При увеличении содержания как марганца, так и никеля содержание гидридообразующих металлов (Zr, Ti и V) в пустотах с огранкой [A₂B₂] уменьшается (табл. 2), что приводит к уменьшению количества пустот каждого типа, доступных для локализации в них атомов водорода. Вероятным следствием этого, является уменьшение наклона плато при увеличении содержания марганца и В/А- соотношения (рис 1). Таким образом, при увеличении содержания никеля и (или) марганца происходит снижение водородной емкости, стабильности гидридов и увеличение давления диссоциации гидридной фазы.

4. Электрохимические свойства сплавов.

Для составления картины зависимости разрядной емкости и разрядной устойчивости от состава сплавов электрохимические исследования проводились в одинаковых условиях. Одинаковыми сохранялись: методика приготовления МН- электродов, предварительная активация образцов и условия электрохимических измерений.

В качестве методики предварительной активации МН- электродов была выбрана горячая щелочная обработка, поскольку она является относительно легко выполнимой (для активации используется рабочий электролит) и эффективной процедурой. Режим обработки – выдерживание образца в течение 1.5 часа в кипящем растворе 6 М КОН был выбран исходя из данных литературы и на основании предварительных экспериментов со сплавом $ZrMn_{0.5}Cr_{0.2}V_{0.1}Ni_{1.2}$.

Заряд образцов проводили при плотности тока 100 мА/г, время заряда выбиралось таким образом, чтобы прошедшее через МН- электрод количество электричества в ~ 1.5 раза превышало полную теоретическую емкость. Максимальная разрядная емкость образцов достигалась в течение 2 – 4 циклов заряда – разряда, при этом емкость в первом цикле, как правило, составляла около 95% от максимальной, что косвенно говорит об эффективности выбранной методики активации. В течение 10 циклов заряда – разряда не было установлено снижения величины разрядной емкости.

Разрядные кривые большинства образцов при плотности разрядного тока 100 мА/г приведены на рис. 4.

Оценочная разрядная емкость (C^*) вычислялась исходя из полной водородной емкости гидрида при давлении водорода до 3 атм:

$$C^* = \frac{96500}{3.6} \times \frac{\text{масс.\%H}_2}{1.008(100 - \text{масс.\%H}_2)}, \text{ мАч/г}$$

Величина оценочной емкости уменьшается пропорционально снижению водородной емкости при увеличении содержания марганца и никеля.

Для образцов $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_y\text{V}_{0.5}\text{Mn}_x$ была получена линейная зависимость разрядной емкости от плотности разрядного тока при $i = 100 - 400$ мА/г. Путем линейной экстраполяции к $i = 0$ мА/г были вычислены величины предельной разрядной емкости (C_0 , табл. 4). Разрядная устойчивость для образцов $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_y\text{V}_{0.5}\text{Mn}_x$ была вычислена как отношение разрядной емкости при плотности тока 400 мА/г к предельной разрядной емкости: $100\% \cdot C_{400}/C_0$ (табл. 4). Измерение разрядных характеристик для не взаимодействующих с водородом образцов № 2.9, 2.10, 4.6 и 5.1-5.3 не проводилось.

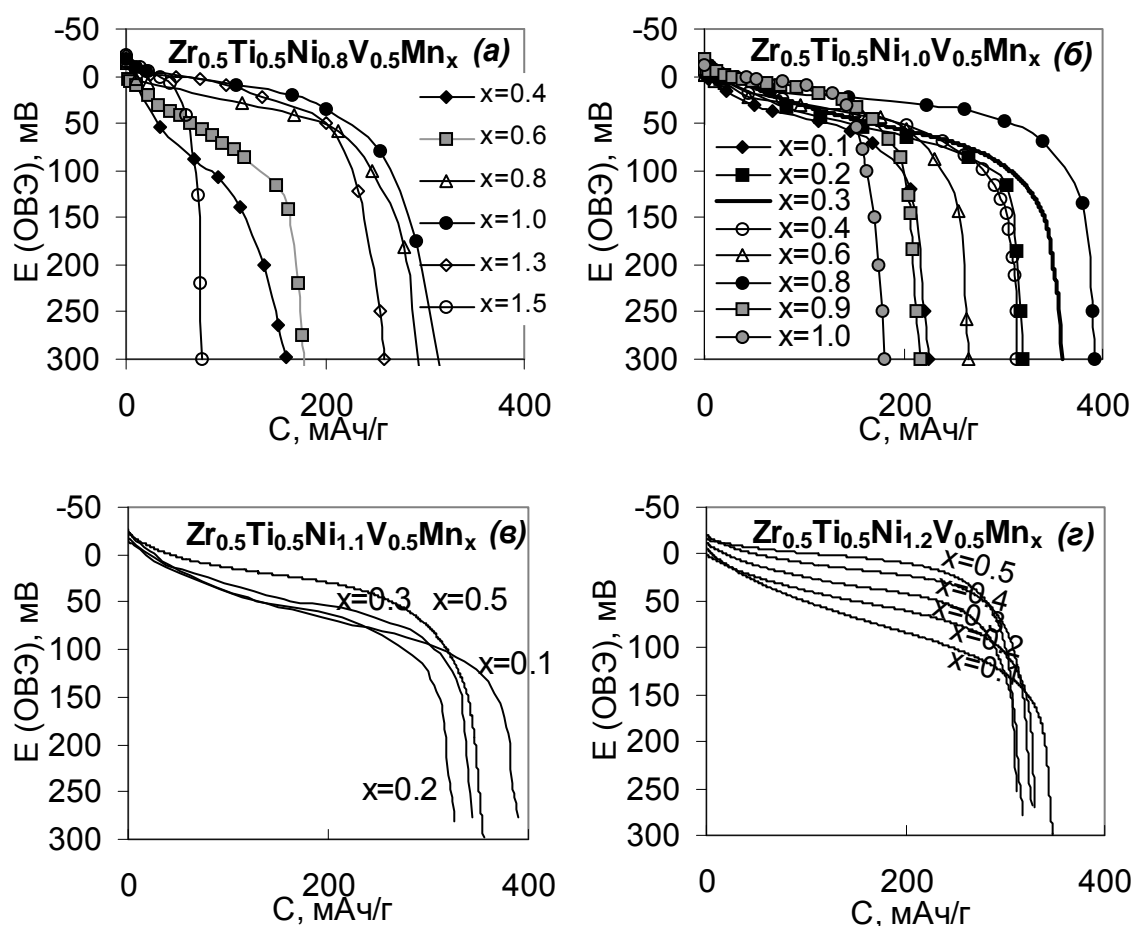


Рис. 4. Разрядные кривые образцов $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_y\text{V}_{0.5}\text{Mn}_x$ при комнатной температуре и плотности разрядного тока 100 мА/г.

Зависимости разрядной емкости и оценочной разрядной емкости образцов от содержания марганца и В/А- соотношения в сплавах приведены

на рис. 5. Для визуальной оценки разрядной устойчивости на рис. 5 приведена зависимость разрядной емкости от состава сплавов при различных плотностях разрядных токов.

Таблица 4. Разрядные характеристики образцов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$.

№	Состав сплава	n в АВ _n	E _(ОВЭ) ¹ , мВ	P _{H₂} ² , атм	P _{0 H₂} ³ , атм	C*, мАч/г	C ₀ ⁴ , мАч/г	C ₁₀₀ ⁵ , мАч/г	C ₄₀₀ , мАч/г	Разрядная уст-ть, ⁶ %
1.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.1}	AB _{1.4}	-	-	-	496	25	21	5	20
1.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.2}	AB _{1.5}	-	-	-	487	141	127	50	36
1.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.4}	AB _{1.7}	87	0.001	3.3	487	180	160	53	29
1.4	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.6}	AB _{1.9}	50	0.02	3.6	471	200	178	58	29
1.5	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{0.8}	AB _{2.1}	28	0.11	2.8	435	345	296	153	44
1.6	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{1.0}	AB _{2.3}	10	0.45	4.5	405	370	315	145	39
1.7	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{1.3}	AB _{2.6}	0	1.0	5.7		300	258	128	43
1.8	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{1.5}	AB _{2.8}	-6	1.61	5.8	107	80	77	70	88
1.9	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{0.8} V _{0.5} Mn _{1.7}	AB _{3.0}	-	-			67	65	63	94
2.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.1}	AB _{1.6}	76	0.003	2.2	492	250	240	120	48
2.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.2}	AB _{1.7}	53	0.015	2.4	479	340	318	255	75
2.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.3}	AB _{1.8}	48	0.023	6.0	450	385	360	288	75
2.4	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.4}	AB _{1.9}	42	0.035	3.0	442	325	312	279	86
2.5	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.6}	AB _{2.1}	30	0.092	2.8	434	280	262	217	78
2.6	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.8}	AB _{2.3}	22	0.173	2.8	415	415	391	324	78
2.7	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{0.9}	AB _{2.4}	8	0.53	4.5		215	215	212	99
2.8	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.0} V _{0.5} Mn _{1.0}	AB _{2.5}	5	0.67	5.1		180	178	176	98
3.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.1} V _{0.5} Mn _{0.1}	AB _{1.7}	66	0.005	6.7	457	405	389	336	83
3.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.1} V _{0.5} Mn _{0.2}	AB _{1.8}	55	0.011	4.5	438	332	323	295	89
3.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.1} V _{0.5} Mn _{0.3}	AB _{1.9}	49	0.02	8.8	441	350	339	320	91
3.4	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.1} V _{0.5} Mn _{0.5}	AB _{2.1}	20	0.20	7.2	389	363	355	325	90
4.1	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.1}	AB _{1.8}	59	0.009	6.9	405	364	350	305	84
4.2	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.2}	AB _{1.9}	50	0.016	2.2	413	345	335	307	89
4.3	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.3}	AB _{2.0}	32	0.076	2.6	405	322	318	310	96
4.4	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.4}	AB _{2.1}	15	0.30	5.3	383	330	327	319	97
4.5	Zr _{0.5} Ti _{0.5} Ni _{1.2} V _{0.5} Mn _{0.5}	AB _{2.2}	1.0	0.90	3.7	356	321	320	314	98

¹ Потенциал плато кривой разряда относительно обратимого водородного электрода сравнения в том же растворе.

² Давление диссоциации гидридной фазы, вычисленное из потенциала плато кривой разряда.

³ Давление водорода соответствующее потенциалу МН- электрода в заряженном состоянии

⁴ Предельная разрядная емкость

⁵ Разрядная емкость при плотности разрядного тока 100 мА/г (C₁₀₀) и 400 мА/г (C₄₀₀).

⁶ Разрядная устойчивость – 100%·C₄₀₀/C₀.

Зависимость имеет сложный вид – на исследованном концентрационном интервале возникают максимумы разрядной емкости в суб- и сверхстехиометрических областях (рис. 5).

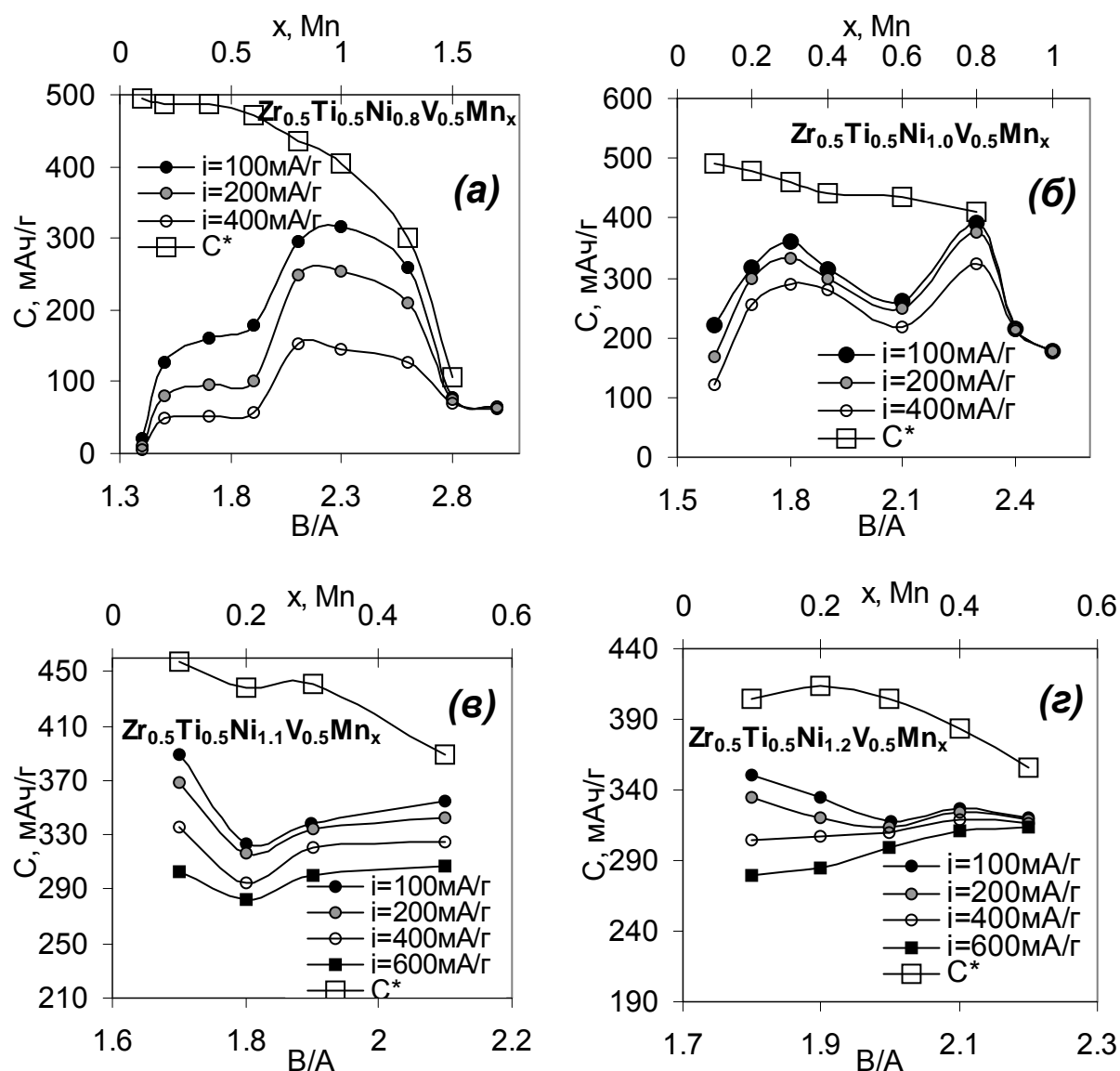


Рис. 5. Зависимость оценочной разрядной емкости (C^*) и разрядных емкостей при плотностях тока 100 – 400 (600 (в, г)) мА/г образцов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ от содержания марганца и соотношения А- и В-компонентов.

Для обсуждения результатов электрохимических измерений, в первую очередь, рассмотрим стадии процессов заряда и разряда МН- электродов.

При заряде МН- электрода происходят следующие процессы:

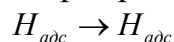
1. Перенос заряда с образованием адсорбированного водорода $H_{адс}$:



2. Диффузия продуктов реакции от поверхности электрода:

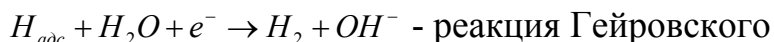


3. Переход $H_{адс}$ в состояние абсорбированного водорода $H_{абс}$:



4. Диффузия водорода в объем частиц ИМС и образование гидридной фазы.

В процессе заряда происходит как накопление водорода МН-электродом, так и выделение газообразного водорода по реакциям:



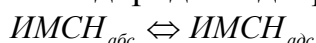
Процесс заряда электрода лимитируется самой медленной стадией. В зависимости от состава сплава и структуры МН- электрода это может быть перенос заряда, диффузия водорода вглубь электрода или переход $H_{адс}$ в $H_{абс}$.

Опираясь на значения давлений (P_0), соответствующих потенциалам МН- электродов в заряженном состоянии (табл. 4) можно утверждать, что в данном случае продолжительность заряда была достаточной для полного насыщения ИМС водородом до составов, соответствующих давлениям водорода 3 – 8 атм.

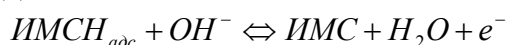
Процесс электрохимического разряда МН- электрода состоит из следующих стадий.

1. Транспорт водорода из глубины зерен гидрида ИМС к поверхности электрода.

2. Переход абсорбированного водорода в адсорбированный:



3. Ионизация водорода:



Скорость первой стадии зависит от структурных характеристик электрода и от размера частиц гидрида ИМС. Вторая стадия обычно рассматривается как некоторая химическая реакция первого порядка. Скорость этой стадии и стадии ионизации водорода определяются электрокаталитической активностью МН- электрода. Каждая из указанных стадий в определенных условиях может быть лимитирующей в процессе электрохимического разложения гидрида в динамических условиях электрохимического эксперимента.

Таким образом, основными факторами, определяющими электрохимическое поведение ИМС, являются электрокаталитическая активность МН- электрода и диффузия водорода в гидридах ИМС.

Скорость диффузии водорода обратно пропорциональна радиусу частиц ИМС. Можно полагать, что в одинаковых условиях подготовки, предварительной обработки и циклирования, распределение частиц ИМС по размерам не будет существенно отличаться для ИМС разного состава (разных образцов).

Однако, в ряде работ показано, что скорость диффузии водорода в электрохимических процессах заряда – разряда МН- электродов уменьшается при увеличении стабильности гидридной фазы. Для образцов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ стабильность гидридных фаз уменьшается при увеличении x для каждого y (табл. 3), следовательно, скорость диффузионной стадии может возрастать при увеличении В/А соотношения. Разрядная устойчивость образцов также зависит от величины энтальпии

гидридообразования – при уменьшении стабильности гидридной фазы разрядная устойчивость возрастает.

Электрокаталитическая активность МН- электрода зависит от предварительной обработки. В результате горячей щелочной активации происходит (как и в случае длительного циклирования) частичное растворение (или переход в токопроводящие нерастворимые гидроксидные формы) таких элементов как ванадий, марганец титан и частично, цирконий. По данным литературы, никель в этих условиях наименее склонен к растворению и находится в металлическом состоянии. Образованный таким образом поверхностный слой с высоким содержанием никеля играет роль катализатора в электрохимической реакции ИМС с водородом. При увеличении содержания марганца в каждой серии сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{0.8-1.2}V_{0.5}Mn_x$ происходит снижение концентраций остальных металлов, в том числе и никеля. Следовательно, в результате одинаковой по продолжительности щелочной обработки содержание никеля в каталитическом поверхностном слое сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{0.8-1.2}V_{0.5}Mn_x$ также будет снижаться при увеличении содержания марганца.

Влияние электрокаталитической активности и стабильности гидридных фаз на процесс разряда МН- электрода может проявляться в отклонении хода изотерм десорбции водорода, построенных по данным электрохимических экспериментов, от хода равновесных газофазных РСТ- изотерм. При газофазных измерениях реализуется практически равновесные условия абсорбции-десорбции водорода.

В динамических условиях электрохимического заряда-разряда скорость процесса определяется скоростями указанных выше стадий. В первом приближении отклонение от равновесных условий можно охарактеризовать отношением величины наклона плато равновесной изотермы десорбции водорода ($d\ln P_{H_2}/d\text{масс}\%H_{2(РСТ)}$) к величине наклона плато динамической электрохимической изотермы ($d\ln P_{H_2}/d\text{масс}\%H_{2(эл)}$). Чем выше величина этого отношения, тем ближе процесс разряда к равновесным условиям. Величина наклона плато ($d\ln P_{H_2}/d\text{масс}\%H_2$) является угловым коэффициентом линейного участка плато, выбранного для каждой изотермы таким образом, чтобы среднеквадратическое отклонение линеаризации для него не было ниже 0.99.

Следует отметить, что газофазные изотермы, полученные нами, не имеют строго горизонтальных участков, характеризующих фазовый переход. Причиной этого, согласно литературным данным, может быть специфика многокомпонентных сплавов. Наличие в структуре ИМС пустот с огранкой $[A_2B_2]$, в которых в позициях А- и В- компонентов находятся статистически распределенные атомы Zr, Ti, Ni, V и Mn приводит к тому, что каждый вид $[A_2B_2]$ пустот характеризуется определенной величиной парциальной энтальпии реакции с водородом. Существенное различие в величинах парциальных энтальпий приводит к увеличению наклона плато изотермы десорбции водорода. Подобные явления наблюдаются также и для интеркаляционных изотерм. Угол наклона плато равновесных изотерм

десорбции водорода уменьшается при увеличении содержания марганца в каждой серии сплавов и мало зависит от соотношения марганца и никеля (рис. 1, 2).

Для электрохимических изотерм наклон всегда выше, чем для равновесных и также наблюдается уменьшение наклона плато при увеличении В/А- соотношения. Однако, в этом случае наблюдается явная тенденция снижения величины наклона плато при увеличении содержания никеля для сплавов с одинаковым В/А соотношением. Отношение величин наклона плато газофазной и электрохимической изотерм: $(d\ln P_{H_2}/d\text{масс}\%H_{2(\text{РСТ})})/(d\ln P_{H_2}/d\text{масс}\%H_{2(\text{эл})})$ уменьшается при увеличении соотношения А- и В- компонентов. Следовательно, при увеличении В/А отклонение от равновесных условий процесса разряда МН- электрода возрастает.

Более детальное обсуждение найденных закономерностей требует данных о составе поверхности электродов.

Рассмотрим теперь зависимость разрядной емкости (C_{100}) от состава сплавов для каждой серии образцов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ (рис. 5).

Зависимость разрядной емкости от состава сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{0.8}V_{0.5}Mn_x$ характеризуется максимумом при В/А = 2.3 и перегибом при В/А = 1.7 (рис. 5 (а)). Сплавы этой серии с наименьшим содержанием никеля обладают низкой электрокаталитической активностью. Кроме того, субстехиометрические сплавы этой серии имеют высокую стабильность гидридной фазы (табл. 3). При увеличении содержания марганца происходит снижение энтальпии гидридообразования, что приводит к некоторому ускорению процесса окисления водорода в условиях динамического разряда. Максимум разрядной емкости соответствует образцу № 1.6, дальнейшее увеличение содержания марганца приводит к тому, что гидриды ИМС становятся нестабильными в нормальных условиях, что и приводит к снижению их разрядной емкости.

Зависимость разрядной емкости (C_{100}) от состава сплавов для образцов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_x$ (рис. 5 (б)) имеет два максимума. В области субстехиометрических составов при минимальном содержании марганца ($x = 0.1$) разрядная емкость МН- электрода мала и возрастает при увеличении концентрации марганца до $x = 0.3$, разрядная устойчивость при этом также увеличивается. Низкая величина разрядной емкости по сравнению с C^* сплава $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_{0.1}$ объясняется, по-видимому, высокой стабильностью гидрида. Дальнейшее увеличение В/А соотношения приводит к снижению содержания никеля, а следовательно, к снижению электрокаталитической активности образцов. Таким образом, наблюдается максимум разрядной емкости, соответствующий составу $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_{0.3}$. Снижение разрядной емкости продолжается при увеличении В/А- соотношения до стехиометрического. Происходящее при этом изменение в структуре фазы Лавеса C14 приводит к снижению водородной емкости. В области сверхстехиометрических составов экспериментальная разрядная емкость приближается, а величина предельной

емкости достигает значения C^* (табл. 4) при этом стабильность гидридов значительно ниже, чем для субстехиометрических составов (табл. 3). Увеличение разрядной емкости в этой области объясняется снижением стабильности гидрида. В области сверхстехиометрических составов при $V/A > 2.3$ происходит резкое снижение разрядной емкости, что объясняется в первую очередь возрастанием давления диссоциации гидридных фаз, а также, снижением водородной емкости гидридов. Установить точное значение оценочных емкостей для данной области сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_x$ не представляло возможности, поскольку в области $V/A > 2.3$ не наблюдалось взаимодействия с водородом. Разрядная устойчивость при этом достигает высоких значений, чему способствует низкая стабильность гидридов (табл. 3,4).

Максимальная разрядная емкость в серии $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{0.8}V_{0.5}Mn_x$ для образца № 1.6 ($Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{0.8}V_{0.5}Mn_{1.0}$ – 315₁₀₀ мАч/г) ниже чем для сверхстехиометрического максимума разрядной емкости в серии $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_x$: № 2.6 ($Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_{0.8}$ – 391₁₀₀ мАч/г). Это объясняется большей величиной $|\Delta H_{\text{дес H}_2}|$ (большей стабильностью гидрида) для образца № 1.6 с одной стороны, и меньшим содержанием никеля, а следовательно, и меньшей электрокаталитической активностью, с другой стороны. Максимум разрядной емкости в области субстехиометрических составов в серии $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{0.8}V_{0.5}Mn_x$ не возникает из-за высокой величины энтальпии образования гидрида, однако при $AV_{1.7}$ на зависимости разрядной емкости от состава сплава наблюдается плато (рис. 5 (а))

Для сверхстехиометрических сплавов при $V/A > 2.3$ серий $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{0.8-1.0}V_{0.5}Mn_{1.0}$ существует дополнительный фактор, увеличивающий их электрокаталитическую активность. Как было показано выше (табл. 1), эти сплавы содержат примесную фазу MnV . В литературе упоминается, что при горячей щелочной обработке эта фаза растворяется в первую очередь, увеличивая площадь поверхности и пористость МН- электрода. Для ряда субстехиометрических сплавов (№1.4, 2.2 и 2.3), имеющих микропримеси (<2 %) фазы $(Ti, Zr)Ni$ возможно увеличение электрохимической степени извлечения водорода благодаря каталитическому действию этой фазы. В ряде работ было установлено увеличение разрядной емкости МН- электродов на основе фаз Лавеса в присутствии фаз $Ti-Zr-Ni$. Фаза $(Ti, Zr)Ni$ имеет высокие величины плотности тока обмена водорода, образует устойчивые гидриды и действительно, способна катализировать окисление водорода в электрохимических условиях гидридов ИМС со структурой фаз Лавеса.

При рассмотрении разрядных характеристик сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.1}V_{0.5}Mn_x$ и $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.2}V_{0.5}Mn_x$ (рис. 5 (в, г)), прежде всего, следует отметить, что увеличение содержания никеля привело к тому, что область субстехиометрических составов в них уже, чем у ранее описанных сплавов. Так, для $x = 0.1$ они имеют составы $AV_{1.7}$ и $AV_{1.8}$ соответственно. При этом влияние состава сплавов на разрядные свойства объясняется теми же факторами, что и для сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{0.8-1.0}V_{0.5}Mn_x$. Увеличение

содержания никеля в сплавах приводит к тому, что для образцов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.1}V_{0.5}Mn_x$ и $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.2}V_{0.5}Mn_x$ характерна высокая электрокаталитическая активность МН- электрода, максимальная разрядная емкость наблюдается в области субстехиометрических составов в каждой серии.

В случае сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.2}V_{0.5}Mn_x$ наиболее очевидно влияние стабильности гидридов на разрядную устойчивость МН- электродов. Образец $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.2}V_{0.5}Mn_{0.1}$ имеет максимальную разрядную емкость в серии $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.2}V_{0.5}Mn_x$ при плотности тока 100 мА/г, однако, при плотности тока 600 мА/г его разрядная емкость минимальна (рис 5 (г)). Для образцов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.1}V_{0.5}Mn_x$ увеличение разрядной устойчивости при увеличении содержания марганца объясняется опять же снижением стабильности гидридов. Максимальная емкость сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.1}V_{0.5}Mn_x$ наблюдается для образца $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.1}V_{0.5}Mn_{0.1}$ (389_{100} мАч/г), однако при плотности тока 600 мА/г его емкость сравнима с емкостью образца $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.1}V_{0.5}Mn_{0.5}$ (рис 5 (в)).

Из табл. 4 и рис. 5 видно, что увеличение содержание никеля до $y = 1.2$ привело к тому, что разрядная емкость в целом в серии сплавов уменьшилась по сравнению со сплавами $y = 1.1$ и 1.0 . Таким образом, в данном исследовании были определены границы области составов сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$, где возможно существование образцов с высокими разрядными характеристиками.

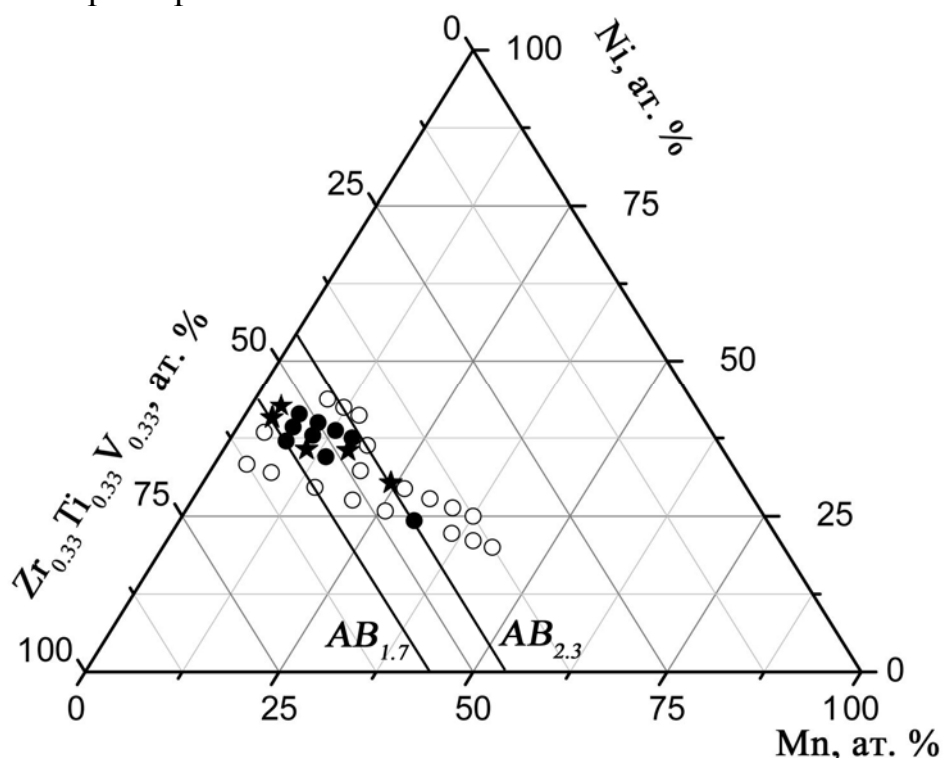


Рис. 6. Схематическая тройная диаграмма $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$: — образцы, имеющие разрядную емкость ниже 300_{100} мАч/г; • — образцы, имеющие разрядную емкость выше 300_{100} мАч/г; * — образцы, имеющие разрядную емкость выше 350_{100} мАч/г и разрядную устойчивость выше 70%.

На рис. 6 представлено положение изученных сплавов на условной тройной диаграмме. Одинаковыми маркерами обозначены сплавы, имеющие близкие электрохимические характеристики. Максимальными разрядными характеристиками обладают образцы в интервале составов $AB_{1.7} - AB_{2.3}$. Содержание никеля для них находится в интервале от 29 до 42 ат. %, а марганца от 4 до 24 ат. %.

Сравнивая характеристики исследованных образцов, имеющих значительную разрядную емкость, можно утверждать, что наилучшими электрохимическими свойствами, учитывая как разрядную устойчивость, так и разрядную эффективность, обладают образцы $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_{0.3}$ (360₁₀₀, 75%), $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_{0.8}$ (391₁₀₀, 78%), $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.1}V_{0.5}Mn_{0.1}$ (389₁₀₀, 83%), $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.1}V_{0.5}Mn_{0.5}$ (355₁₀₀, 90%) и $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.2}V_{0.5}Mn_{0.1}$ (350₁₀₀, 84%). Разрядная емкость образцов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_{0.8}$ и $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.1}V_{0.5}Mn_{0.1}$ на 35% превышает емкость коммерциализированных AB_5 - сплавов.

Сравнение полученных результатов с данными литературы показывает, что разрядные характеристики полученных нами образцов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ близки к максимально достигнутому на сегодняшний день (350-420 мАч/г) для сплавов со структурой фаз Лавеса или даже превосходят их. При этом надо учитывать, что другие авторы исследовали разрядные характеристики своих сплавов при более низких, чем в данной работе плотностях тока.

Возможно, электрохимические свойства образцов, исследованных в данной работе, могут быть улучшены путем оптимизации методики приготовления и обработки МН-электродов с учетом индивидуальных свойств сплавов.

Замена ванадия на феррованадий может снизить стоимость данных сплавов и способствовать практическому применению. В связи с этим были получены предварительные данные по поведению сплавов с замещением ванадия феррованадием.

5. Свойства образцов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_y(FeV)_{0.5}Mn_x$.

Исследование замещения ванадия феррованадием проводилось для сплавов № 2.1, 2.2 и 2.3, имеющих низкое давление диссоциации гидридной фазы и высокое содержание водорода (табл. 3). Сплавы, содержащие феррованадий (52.5 масс. % V), исследовали без проведения гомогенизирующего отжига.

Замещение ванадия феррованадием привело к уменьшению периода решетки фазы Лавеса и образованию существенного количества второстепенной фазы с оцк решеткой (табл. 5).

Исследование водородсорбционных характеристик сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}(FeV)_{0.5}Mn_x$ показало, что замещение части ванадия железом из феррованадия приводит к значительному увеличению давления диссоциации водорода и уменьшению водородной емкости и связанной с ним оценочной разрядной емкости (табл. 5).

Уменьшение количества ванадия за счет железа также привела к снижению разрядной емкости образцов № 2.1-2.3 (табл. 5), максимальной

разрядной емкостью обладал образец $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.3}Fe_{0.2}Mn_{0.3}$ (300₁₀₀ мАч/г), что сопоставимо с емкостью коммерческих АВ₅- сплавов.

Таблица. 5. Свойства сплавов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_y(FeV)_{0.5}Mn_x$.

№	Состав сплава	n в АВ _n	фазовый состав	a, Å	c, Å	V, Å ³	P ¹ H ₂ , атм	H ₂ ² , масс. %	C*, мАч/г	C ₁₀₀ , мАч/г
2.1	$Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_{0.1}$	AB _{1.6}	C14	4.990(6)	8.130(5)	175.3(7)	<0.01	1.9(0)	510	240
2.2	$Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_{0.2}$	AB _{1.7}	C14	4.980(3)	8.119(6)	174.4(1)	<0.01	1.8(7)	494	318
2.3	$Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_{0.3}$	AB _{1.8}	C14	4.969(3)	8.104(6)	173.2(7)	0.04	1.7(9)	450	360
2.1fe	$Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.3}Fe_{0.2}Mn_{0.1}$	AB _{1.6}	C14 89% оцк 8% ZrO _x 3%	4.954(3) 3.070(2) 4.62(6)	8.07(0)	171.5(5) 28.94(1) 99.(0)	0.25	1.4(9)	364	236
2.2fe	$Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.3}Fe_{0.2}Mn_{0.2}$	AB _{1.7}	C14 91% оцк 5% ZrO _x 4%	4.94(9) 3.06(6) 4.63(0)	8.06(4)	171.0(7) 28.8(2) 99.(2)	0.5	1.4(4)	340	247
2.3fe	$Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.3}Fe_{0.2}Mn_{0.3}$	AB _{1.8}	C14 93% оцк 4% ZrO _x 3%	4.921(1) 3.03(5) 4.60(0)	8.014(8)	168.0(9) 27.9(6) 97.3(3)	1	1.3(9)	318	300

¹ Равновесное давление диссоциации гидридной фазы при комнатной температуре.

² Содержание водорода в сплаве при давлении 10 атм.

ВЫВОДЫ

1. Методами электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и рентгенофазового анализа впервые исследована структура сплавов состава $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$, $y = 0.8, x = 0.1 - 1.7$; $y = 1.0, x = 0.1 - 1.5$; $y = 1.1, x = 0.1 - 0.5$; $y = 1.2, x = 0.1 - 0.6$; $y = 1.4, x = 0.3 - 0.5$. Установлено, что область гомогенности фазы Лавеса типа C14 находится при соотношении А- и В компонентов $B/A \leq 2.3$.
2. Впервые исследовано взаимодействие водорода со сплавами $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ со структурой фаз Лавеса в широком диапазоне соотношения А- и В- компонентов. Установлено, что содержание водорода и стабильность образующихся гидридов определяется составом исходных интерметаллических соединений. Содержание водорода изменяется в интервале 1.6–1.9 масс. %. Показано, что увеличение содержания никеля и марганца приводит к снижению водородной емкости и стабильности гидридов ИМС.
3. Оптимизирована методика активации МН- электродов путем горячей щелочной обработки применительно к сплавам $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$.
4. Проведено измерение разрядных характеристик исследованных образцов $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ в 6М КОН и установлен характер зависимости разрядной емкости исследованных сплавов от состава сплавов и стабильности гидридных фаз.
5. Определена область составов сплавов, имеющих наиболее высокие разрядные характеристики. Эти составы находятся в интервале

соотношения А- и В- компонентов АВ_{1.7} – АВ_{2.3}, содержание никеля для них находится в интервале от 29 до 42 ат. %, а марганца от 4 до 24 ат. %. Сплавы Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_{0.3} (360 мАч/г), Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.5}Mn_{0.8} (391 мАч/г), Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.1}V_{0.5}Mn_{0.1} (389 мАч/г), Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.1}V_{0.5}Mn_{0.5} (355 мАч/г) и Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.2}V_{0.5}Mn_{0.1} (350 мАч/г) могут быть рекомендованы для практического применения в качестве электродов Ni-MH аккумуляторов.

6. Для образцов, имеющих высокие разрядные характеристики, исследована возможность замещения ванадия более дешевым материалом – феррованадием. Величина разрядной емкости, полученная для сплава Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{1.0}V_{0.3}Fe_{0.2}Mn_{0.3} (300 мАч/г) сопоставима с емкостью применяемых в настоящее время МН-электродов на основе ИМС АВ₅- типа.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Zotov T.A., Verbetsky V.N., Safonova T.Ya., Petrii O.A. Electrochemical and Sorption Properties of IMC ZrMn_{0.5}Cr_{0.2}V_{0.1}Ni_{1.2} / Proc. Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems fundamentals and applications, Noosa, Queensland Australia, October 1-6, 2000. P. 55.

2. Зотов Т.А. Исследование структуры, водородсорбционных и электрохимических свойств сплавов системы Ti_{0.45}Zr_{0.55}Ni_{0.85}V_{0.45}Mn_x (x = 0.18; 0.23; 0.33; 0.53) / Тез. Научн. Конф. МГУ «Ломоносовские чтения – 2001» 12-15 апр., Москва. 2001. С. 139.

3. Зотов Т.А. Исследование сплавов системы Ti-Zr-Ni-V-Mn как перспективного материала для изготовления никель-металлогидридных аккумуляторных батарей // Материалы III Всероссийской научной молодежной школы «Возобновляемые источники энергии», 4-7 дек., Москва. 2001, С. 107-110.

4. Zotov T.A., Petrii O.A., Verbetsky V.N. The Investigation of Hydrogen Absorption and Electrochemical Properties of Alloys Ti-Zr-Ni-V-Mn with Laves Phases in Nonstoichiometric Region / Proc. VIIth Int. Conf. Hydroge Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides, Alushta, Crimea, Ukraine, September 16-22, 2001. P. 128-129.

5. Petrii O.A., Mitrokhin S.V., Verbetsky V.N., Zotov T.A. Hydrogen Absorption and Electrochemical Properties Ti-Zr-Ni-V-Mn Alloys / Proc. Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems fundamentals and applications, Annecy, France, September 2-6, 2002. P. 130.

6. Zotov T.A., Petrii O.A., Verbetsky V.N. The Investigation of Hydrogen Absorption and Electrochemical Properties of Alloys Ti-Zr-Ni-V-Mn with Laves Phases in Nonstoichiometric Region // NATO Sci. Ser. II Math. Phys. Chem. 2002. II, V. 82. P. 229-234.

7. Zotov T.A., Verbetsky V.N., Safonova T. Y., Petrii O.A. Nonstoichiometric Ti-Zr-Ni-V-Mn alloys: the effect of composition on hydrogen sorption and electrochemical characteristics // J. Solid State Electrochem. 2003. V. 7. P. 645-650.

8. Zotov T.A., Verbetsky V.N., Petrii O.A. 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 / Proc. VIIIth Int. Conf. Hydroge Materials Science and Chemistry of Carbon Materials, Sudak, Crimea, Ukraine, September 14-20, 2003. P. 126-189.

9. Зотов Т.А. Дуля М.С. Исследование возможности применения сплавов на основе Ti, Zr фаз Лавеса, в качестве отрицательных электродов Ni-MH аккумуляторных батарей. // Материалы IV Всероссийской научной молодежной школы «Возобновляемые источники энергии», 2-4 дек., Москва. 2003, С. 38-41.

10. Zotov T.A., Verbetsky V.N., Petrii O.A. The application of AB_2 -type Laves phase alloys as material for metal hydride electrodes / Proc. 15th World Hydrogen Energy Conference in Yokohama, Japan 26.06-2.07.2004. V. P06-08. P. 1-4.

11. Zotov T.A., Verbetsky V.N., Petrii O.A. The effect of substitution vanadium for ferro-vanadium on hydrogen storage and discharge characteristics $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ alloys with Laves phases / Proc. Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems fundamentals and applications, Cracow, Poland, September 5-10, 2004. P. 146.

12. Zotov T.A., Verbetsky V.N., Petrii O.A., Safonova T. Y. Study of Structure, Hydrogen Absorption and Electrochemical Properties of $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$ Substoichiometric Laves Phase Alloys // NATO Sci. Ser. II Math. Phys. Chem. 2004. V. 172. P. 569-578.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен своим научным руководителям Вербецкому В.Н. и Петрию О.А., а также Митрохину С.В., Сафоновой Т.Я. и Цирлиной Г.А. за помощь в экспериментальной работе и обсуждении результатов.