

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА с $ZrMn_2$

Аникина Е.Ю., Герасимова Е.В., Вербецкий В.Н.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119899, Москва

*E-mail: anikina@hydride.chem.msu.ru

Введение

Интерметаллическое соединение (ИМС) $ZrMn_2$ с гексагональной структурой C14, принадлежащее к фазам Лавеса, является родоначальником большого семейства ИМС типа AB_2 , которые используются как материалы для хранения и транспортировки водорода. Изучению структуры $ZrMn_2$, водородоемкости системы и термодинамическим параметрам системы $ZrMn_2 - H_2$ посвящено много работ. Но в этих работах термодинамические свойства рассчитывали по уравнению Вант-Гоффа, которое подразумевает независимость парциальной мольной энтальпии (ΔH) реакции водорода с $ZrMn_2$ от температуры. Исследований системы $ZrMn_2 - H_2$, выполненных калориметрическим методом, значительно меньше, и данные об изменении парциальной мольной энтальпии реакции водорода с $ZrMn_2$ отсутствуют.

Результаты и обсуждение

Целью нашей работы было исследование системы $ZrMn_2 - H_2$ калориметрическим методом в широкой области температур (от 100 до 305°C) и при давлении водорода до 60 атм. Мы использовали дифференциальный теплопроводящий калориметр типа Тиана-Кальве, который был соединен с установкой для дозированной подачи водорода, для измерения зависимостей парциальной мольной энтальпии образования и разложения гидридов и равновесного давления водорода от концентрации водорода в $ZrMn_2$ и температуры реакции.

Было установлено, что P - x изотермы ($x = [H]/[ИМС]$) имеют наклонное плато (рис. 1) и величина наклона увеличивается с ростом температуры эксперимента. Интересно отметить, что изотермы P - x имеют точку перегиба в области концентрации $x \approx 1$.

На изотерме $|\Delta H|$ - x при 100°C существует область ($0.3 < x < 1.9$) с постоянными значениями $|\Delta H_d| = 39.7 \pm 0.9$ кДж/моль H_2 . Однако, характер этой зависимости меняется с ростом температуры эксперимента (рис. 2). На изотермах $|\Delta H|$ - x при $T > 100^\circ C$ трудно выделить область с постоянными значениями $|\Delta H|$.

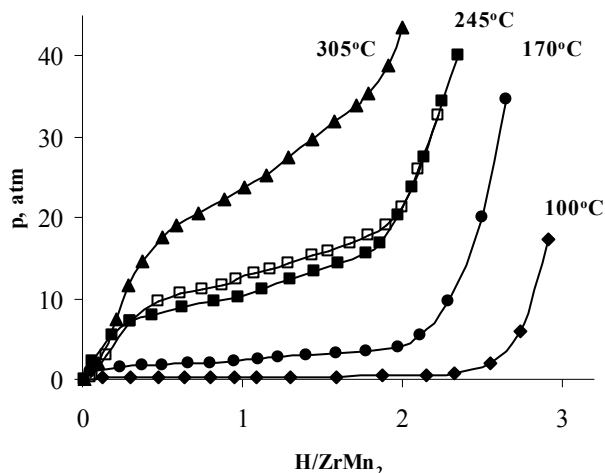


Рис.1. Изотермы абсорбции (открытые символы) и десорбции (закрытые символы) в системе $ZrMn_2-H_2$.

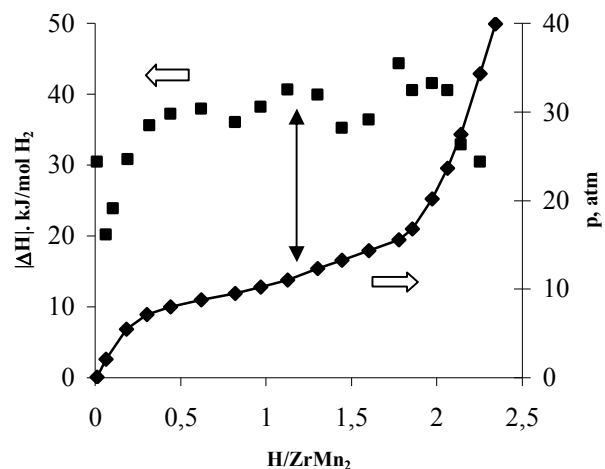


Рис.2. Калориметрические данные и равновесное давление десорбции водорода для $ZrMn_2$ при температуре 245°C.

Мы предполагаем, что это может быть связано с порядком заполнения пустот металлической матрицы, имеющих различную огранку.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 03-03-33023.

Литература

1. Luo W., Majorowski S., Clewley J.D. and Flanagan T.B. (1989) The thermodynamics of the $ZrMn_{2+x}$ – hydrogen system, *Z. Phys. Chem.*, 163, 81-862.
2. Luo W., Clewley J.D., Flanagan T.B., Oates W.A., Thermodynamic characterization of the Zr-Mn-H system Part 1. Reaction of H_2 with single-phase $ZrMn_{2+x}$ C-14 Laves phase alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 185 (1992) 321-338
3. Pourarian F., Sinha V.K., Wallace, W.E., Pedziwiatr A.T., Craig R.S., Hydrogenation entropies of $ZrMn_{2+y}$ system., *Proc.NATO Int.Symp.Elec.struct.prop.hydrogen met.*, 1983, p. 385-390
4. Pedziwiatr A.T., Craig R.S., Wallace W.E., Pourarian, F. Calorimetric enthalpies of formation and decomposition of hydrides of $ZrMn_2$, $ZrCr_2$ and related systems, *Journal of solid state chemistry*, 46 (1983) 336-341.
5. Pourarian F., Sinha V.K., Wallace W.E., and Smith, H.K. Kinetics and thermodynamics of $ZrMn_2$ -based hydrides, *Journal of the Less Common Metals*, 1982, Vol 88, Issue 2, p. 451-458.
6. Крупеченко А.В., Магометбеков Э.П. Исследование устойчивости интерметаллических соединений типа ZrB_2 ($B = V, Cr, Mn$) при взаимодействии с водородом равновесно-калориметрическим методом. *ЖНХ*, 1992, вып.1, том 37, с. 174-181.
7. Крупеченко А.В., Магометбеков Э.П. Калориметрия гистерезисного перехода в системах ИМС типа $AB_2 - H_2$. *ЖНХ*, 1994, том 39, №1, с. 156-162
8. Крупеченко А., Магометбеков Э.П. Гистерезис в системах ИМС типа AB_2-H_2 . Влияние состава ИМС, концентрации водорода в твердой фазе и отжига. *ЖНХ*, 1994, том 39, №1, с. 151-155