

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА с $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.3}\text{V}_{0.5}$ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Аникина Е.Ю.*, Вербецкий В.Н.

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

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

Введение

Данная работа является продолжением наших исследований [1] взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением (ИМС) типа AB_2 $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.3}\text{V}_{0.5}$. Исследование проводилось на дифференциальном теплопроводящем калориметре типа Тиана-Кальве, соединенного с установкой для дозированной подачи водорода, что позволяет одновременно измерять зависимости равновесного давления водорода (P) и парциальной мольной энтальпии (ΔH) от x ($x=[\text{H}]/[\text{ИМС}]$) при различных температурах. Измерения проводились при температурах 150°C, 170°C и 190°C и давлении водорода до 60 атм.

Результаты и обсуждение

На графике зависимости P-x-T можно видеть, что в области концентраций водорода $0.8 < x < 1.0$ имеется небольшой перегиб (см. рис. 1).

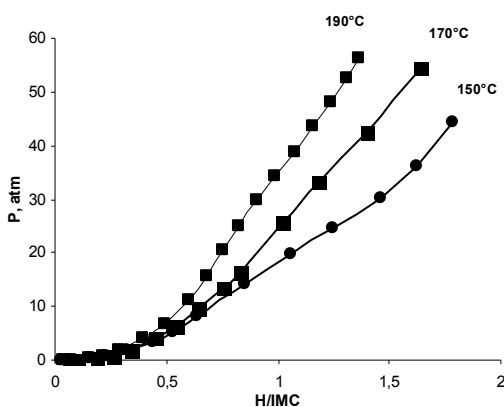


Рис.1. Изотермы десорбции в системе $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.3}\text{V}_{0.5}\text{-H}_2$.

В отличие от более низких температур [1] на изотермах ΔH -x при 150°C и 170°C можно выделить три участка: твердый α -раствор H_2 в ИМС, где значения $|\Delta H_d|$ уменьшаются, участок с постоянными значениями $|\Delta H_d|$ (для 150°C $0.40 < x < 0.85$, $\Delta H_d = 28.91 \pm 0.51$ кДж/моль H_2) и затем при $0.9 < x < 1.5$ значения $|\Delta H_d|$ монотонно увеличивается до величины ≈ 40 кДж/моль H_2 . Аналогичная зависимость была получена и для $|\Delta H_d|$ -x-T при T=170°C, но постоянные значения $|\Delta H_d|$ во второй области ($0.4 < x < 0.8$) были несколько меньше

($|\Delta H_d| = 27.34 \pm 0.39$ кДж/моль H_2).

При температуре 190°C на изотерме $|\Delta H_d|$ -x-T можно четко выделить область твердого α -раствора водорода в ИМС, где значения $|\Delta H_d|$ уменьшаются от 45 кДж/моль H_2 ($x=0$) до 25 кДж/моль H_2 ($x=0.5$), и затем имеются три участка ($0.60 < x < 0.90$, $1.01 < x < 1.25$ и $1.33 < x < 1.60$), где значения $|\Delta H_d|$ монотонно уменьшаются от 35 кДж/моль H_2 (в начале участка) до 25 кДж/моль H_2 (в конце участка) (см. рис.2).

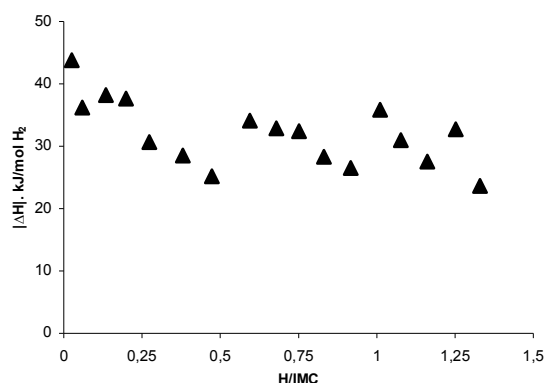


Рис.2. Калориметрические данные десорбции водорода для $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.3}\text{V}_{0.5}$ при температуре 190°C.

Мы предполагаем, что это может быть связано с порядком и степенью заполнения различных пустот водородом $24(l)_1$, $(12(k)_1$ и $6(h)_1$), как было указано в работе [2].

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

Литература

1. Anikina, E.Yu., Verbetsky, V.N. (2004) Calorimetric investigation of the hydrogen interaction with $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.3}\text{V}_{0.5}$. In NATO science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 172, Veziroglu, T.N. et al. (ed), pp. 539-546.
2. Mitrokhin, S.V., Smirnova, T.N., Somenkov, V.A., Glazkov, V.P., and Verbetsky, V.N. (2003) Structure of (Ti,Zr)-Mn-V nonstoichiometric Laves phase and $(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})(\text{Mn}_{0.75}\text{V}_{0.15})\text{D}_{2.8}$ deuteride, *J. Alloys and Compounds* 356-357, 80-83.