

# CALORIMETRIC INVESTIGATION OF THE HYDROGEN INTERACTION WITH $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$

**E.Yu.Anikina, V.N.Verbitsky\***

Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia

## **Introduction**

Intermetallic compounds (IMC) with Laves phase structure C14 based on titanium (zirconium) are rather perspective technological materials to use them as hydrogen-storage alloys for different accumulators, heat pumps and pure hydrogen sources. The change of heat effect during formation (decomposition) of hydride is the most important thermodynamic parameter of hydriding/dehydriding reaction. The magnitude of heat effect, a character of its change depending on temperature, degree of hydride transformation and a direction of these reactions make possibility to understand the mechanism of hydrogen interaction with IMC.

## **Result and discussion**

In the present work hydrogen interaction with non-stoichiometric  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$  Laves phase compounds with hexagonal structure C14 at pressure up to 60 atm and temperature range from 63 to 150°C has been investigated by means of twin-cell heat conduction differential calorimeter of Tian-Calvet type connected to the apparatus for gas dose feeding. We have determined the dependencies of differential molar enthalpy ( $\Delta H_d$ ) of desorption and equilibrium hydrogen pressure on hydrogen content in  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$  and reaction temperature.

It has been found that a plot of P as a function of X (where  $X = [H]/[IMC]$ ) shows one slopping plateau at all temperatures whereas a function  $|\Delta H_d| - X$  has more complex character depending on temperature. Thus, on the plot of  $|\Delta H_d| - X$  at 63°C there is one region with constant magnitudes of  $\Delta H_d$  ( $0.8 < X < 1.5$ ,  $|\Delta H_d| = 31.37 \pm 0.45$  kJ/mole  $H_2$ ). However, the rise of temperature from 63°C to 150°C leads to appearance of two regions with constant magnitude of  $\Delta H_d$ . For example, it has been established that at 81°C in the concentration ranges  $0.55 < X < 1.19$  and  $1.20 < X < 2.00$  the  $|\Delta H_d|$  magnitudes remain constant and equal to  $30.30 \pm 0.04$  kJ/mole  $H_2$  and  $36.24 \pm 0.56$  kJ/mole  $H_2$ , respectively. The further increase of experimental temperature leads to slight decreasing of  $|\Delta H_d|$  magnitudes and boundaries, in which constant  $\Delta H_d$  magnitudes have been observed, shift negligibly towards lower concentrations X.

## **Conclusions**

Our data suggests an existence of two hydride phases in the  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5} - H_2$  system at temperature up to 63°C.

The work has been partially supported by the RFBR Grant № 03-03-33023 and 02-02-17545.

---

\* Fax (7-095)-9328846

E-mail: verbetsky@hydride.chem.msu.ru

# КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$ .

Аникина Е.Ю., Вербецкий В.Н.\*

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

## Введение

Интерметаллические соединения (ИМС) со структурой фаз Лавеса С 14 на основе титана (циркония) являются перспективными материалами для использования их в качестве сплавов-накопителей водорода в различных аккумуляторах, тепловых насосах и т.д. Изменение теплового эффекта в реакции образования (разложения) гидрида ИМС является важнейшим термодинамическим параметром реакции гидрирования (дегидрирования). Величина теплового эффекта, характер его изменения в зависимости от температуры, степени гидрирования, направления реакции (абсорбция или десорбция) позволяет понять механизм взаимодействия водорода с ИМС.

## Результаты и обсуждение

В настоящей работе проведено исследование взаимодействия с водородом ИМС нестехиометрического состава  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$  со структурой С 14 в области давлений до 60 атм и в интервале температур 63 – 150 °С с использованием дифференциального калориметра типа Тиана-Кальве, соединенного с установкой для дозированной подачи водорода.

Нами были изучены зависимости дифференциальной мольной энтальпии десорбции ( $\Delta H_d$ ) и равновесного давления (Р) водорода от содержания его в  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$  и температуры реакции.

Установлено, что изотермы Р – х ( $x = [H]/[ИМС]$ ) имеют одно наклонное плато, в то время как изотермы  $\Delta H_d$  – х обнаруживают более сложный характер. Так, при  $t = 63^\circ C$  мы имеем одну область постоянных значений  $\Delta H_d$  ( $0.8 < x < 1.5$ ,  $|\Delta H_d| = 31.37 \pm 0.45$  кДж/моль $H_2$ ). С повышением температуры на изотермах  $\Delta H_d$  – х появляются две области постоянных значений  $\Delta H_d$ . Например, при  $t = 81^\circ C$  в интервалах  $0.55 < x < 1.19$  и  $1.20 < x < 2.00$  значения  $|\Delta H_d|$  равны  $30.30 \pm 0.40$  кДж/моль $H_2$  и  $36.24 \pm 0.56$  кДж/моль $H_2$ , соответственно. С ростом температуры значения  $|\Delta H_d|$  немного уменьшаются и границы, в которых наблюдаются постоянные значения  $\Delta H_d$ , смещаются в область более низких концентраций водорода в ИМС.

## Выводы

На основе полученных данных можно предположить, что в системе  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5} - H_2$  при температуре выше  $63^\circ C$  существуют две гидридные фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 03-03-33023 и 02-02-17545.

\* Fax (7-095)-9328846

E-mail: verbetsky@hydride.chem.msu.ru