

Jürgen Gottwald

**Kernspinresonanzuntersuchungen zur Diffusion von
Wasserstoff in den Di- und Trihydriden
der Übergangsmetalle**



Cuvillier Verlag Göttingen

Kernspinresonanzuntersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff in den Di- und Trihydriden der Übergangsmetalle

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl. Phys. Jürgen Gottwald

geboren in Bayreuth

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Kronmüller

Mitberichter: Prof. Dr. M. Mehring

Tag der Einreichung: 17.10.2001

Tag der mündlichen Prüfung: 20.11.2001

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

2001

Gottwald, Jürgen:

Kernspinresonanzuntersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff in den Di- und Trihydriden der Übergangsmetalle

In der vorliegenden Arbeit wurde die Diffusion von Wasserstoff in den Dihydriden des Hafniums (Hf) und des Yttriums (Y), sowie in $\text{LaH}_{3,0}$ untersucht. Der Wasserstoff ist in diesen Substanzklassen interstitiell gelöst und nimmt in Hafnium als Vertreter der Gruppe IVb des Periodensystems nur Tetraeder (T)-Plätze ein, während in Yttrium und Lanthan (Gruppe IIIb) auch Oktaeder (O)-Plätze besetzt werden können. Der makroskopische Diffusionskoeffizient D wurde mit Hilfe der gepulsten Feldgradienten (PFG)-NMR gemessen, während die Diffusion auf mikroskopischer Ebene durch die Messung der Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1 erfolgte. Eine kombinierte Auswertung beider Meßmethoden erlaubte die Bestimmung der Sprungweiten und Anlauffrequenzen des Diffusionsprozesses und trug somit zur Aufklärung des Diffusionsmechanismus bei.

Für HfH_x ($1,71 \leq x \leq 1,94$) wird die Temperaturabhängigkeit von D ($580 \text{ K} \leq T \leq 770 \text{ K}$) durch ein einfaches Arrheniusgesetz beschrieben. D nimmt aufgrund von Blockierungseffekten mit steigender Wasserstoffkonzentration x ab und die resultierende Aktivierungsenthalpie H_a nimmt leicht von 0,61 eV auf 0,71 eV zu. Die erzielten Diffusionsdaten für HfH_x sind denen des ZrH_x und des TiH_x , zwei weiteren Vertretern der Gruppe IVb, sehr ähnlich. In dem betrachteten Konzentrationsbereich ist die Zunahme von H_a mit steigendem x noch nicht so ausgeprägt, wie dies für $x \rightarrow 2$ erwartet wird. Die an den deuterierten Proben ($x = 1,68, 1,76, 1,90$) durchgeführten T_1 -Messungen ($360 \text{ K} \leq T \leq 760 \text{ K}$) sind durch die quadrupolaren Beiträge dominiert. Wie theoretisch von Sholl vorhergesagt, werden die Relaxationsmaxima für alle x bei derselben Temperatur gemessen, und die Relaxationsstärke skaliert in Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration c ungefähr mit $c(1-c)$. Die gefundenen H_a stimmen mit den aus T_1 -Messungen an den protonierten Proben ($350 \text{ K} \leq T \leq 770 \text{ K}$) erzielten Werten überein.

Die gemeinsame Auswertung von D und T_1 zeigt, daß die Diffusion durch einen T-T-Leerstellenmechanismus, d. h. durch Sprünge des Wasserstoffs von besetzten auf benachbarte (NN) unbesetzte T-Plätze, bestimmt ist und liefert eine Sprungweite L , die mit aus Röntgenmessungen abgeleiteten Gitterabständen sehr gut übereinstimmt.

Für YH_x ($x = 1,91, 1,95, 2,03$) nimmt D im Gegensatz zu HfH_x mit steigendem x stark zu. Für den relativ kleinen Konzentrationsbereich nimmt H_a von 530 meV auf 380 meV stark ab, wobei der Temperaturverlauf von D bei konstantem x ein einfaches Arrheniusverhalten zeigt. Im Vergleich mit TiH_x , ZrH_x , HfH_x und LaH_x ist die gemessene Diffusivität D bei vergleichbarem x signifikant größer. Der Temperaturverlauf der T_1 -Daten zeigt neben den dipolaren Maxima zusätzliche Maxima oder Schultern. Diese dominieren $T_1(T)$ unterhalb von ca. 500 K, sind auf geringste Mengen von paramagnetischen Verunreinigungen zurückzuführen und dürfen nicht als zweiter Bewegungsprozeß mißgedeutet werden. Die Maxima der dipolaren T_1 treten für steigendes x bei tieferen Temperaturen auf und zeigen wie die PFG-Ergebnisse eine Zunahme der Diffusivität.

Der Hauptdiffusionsmechanismus wird im gesamten Konzentrationsbereich durch Sprünge zwischen NN T-Plätzen bestimmt. Die Abnahme des Vorfaktors D_0 zwischen $x = 1,91$ und $x = 1,95$ kann als Blockierung bereits besetzter T-Lücken gedeutet werden, während der konstant bleibende Wert für eine weitere Konzentrationssteigerung auf $x = 2,03$ auf eine Aufnahme des Wasserstoffs auf O-Plätze schließen läßt.

Erstmals wurde bei T_1 -Messungen an $\text{LaH}_{3,0}$ ein schwacher und leicht zu übersehender Knick bei $T = 400 \text{ K}$ im sonst linearen Verlauf der Arrheniusauftragung von T_1 im Bereich der Hochtemperaturflanke ($T > 300 \text{ K}$) gefunden, wobei T_1 zusätzlich eine von der thermischen Vorgeschichte abhängige Hysterese zeigt. Dieser Knick wurde in früheren Arbeiten bereits bei PFG-Messungen festgestellt und ist auf einen Phasenübergang zurückzuführen, bei dem sich die Sprungweite L und gleichzeitig auch die atomare Sprungfrequenz ν ändert.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	5
Abbildungsverzeichnis	9
Tabellenverzeichnis	11
1 Einleitung	13
2 Grundlagen	15
2.1 Theorie der Diffusion leichter Teilchen	15
2.2 Makroskopische Größen	16
2.3 Diffusion in kubischen Gittern	17
3 Mikrostruktur	19
3.1 Seltenerdmetalle und Yttrium	19
3.2 Mikrostruktur	22
3.2.1 α -Phase („Solid Solution“)	22
3.2.2 β -Phase	23
3.2.3 γ -Phase	23
3.2.4 δ - und ϵ -Phase	23
3.3 Strukturbildung, Metall-Halbleiter-Übergang	24
3.3.1 Ordnung in der α -Phase	24
3.3.2 Ordnung in der β -Phase	25
3.4 Yttrium	27
3.5 Hafnium	28
3.5.1 α -Phase	29
3.5.2 δ -Phase	29
3.5.3 δ - δ' -Phasenübergang	30
3.5.4 ϵ -Phase	30
3.6 Strukturuntersuchungen an Hafniumdihydriden	32
3.7 Literaturdaten Hafnium	38
4 Probenherstellung	39
4.1 Yttrium und Lanthan	39
4.1.1 Yttrium	39
4.1.2 Lanthan	40
4.2 Hafnium	40

5	Diffusionsuntersuchungen mittels NMR	41
5.1	Spin-Gitter-Relaxation	41
5.1.1	Elektronische Relaxation.....	42
5.1.2	Dipolare Relaxation	42
5.1.2.1	Das 2. Moment.....	43
5.1.2.2	BPP.....	45
5.1.2.3	Gitterspezifische Modelle	47
5.1.3	Quadrupolare Relaxation	48
5.1.4	Relaxation an paramagnetischen Ionen	50
5.1.5	Anomale Relaxation.....	51
5.2	Spin-Spin-Relaxation	51
5.3	PFG	52
6	Experimentelles	55
6.1	T_1 -Pulsfolgen.....	55
6.2	T_2 -Pulsfolgen.....	57
6.3	PFG	58
6.4	Berechnung des Doppelintegrals	61
6.5	PFG-Pulsfolgen	61
6.5.1	Die Pulsfolge nach Stejskal und Tanner.....	61
6.5.2	Die Pulsfolge nach Tanner.....	63
6.5.3	Die Pulsfolge nach Karlicek und Lowe.....	64
6.6	Hintergrundgradient	65
6.7	Einfluß des internen Hintergrundgradienten.....	66
7	Experimenteller Aufbau	71
7.1	Signalerzeugung	72
7.2	Detektion	73
7.3	Erzeugung der Gradienten.....	73
7.4	Die Gradientenspule	75
7.5	Die Abschirmspule	76
7.6	Probenköpfe.....	79
7.6.1	PFG (Hochtemperatur)	79
7.6.2	T_1 -Spektrometer (Hochtemperatur).....	79
7.7	Temperaturregelung.....	82
8	Meßergebnisse und Diskussion	83

8.1	Wasserstoff in Hafnium	83
8.1.1	PFG-Ergebnisse	83
8.1.2	Spin-Gitter-Relaxationsmessungen	84
8.1.2.1	Wasserstoff-Wirts-Wechselwirkung.....	84
8.1.2.2	Konzentrationsabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxation.....	85
8.1.2.3	Relaxationsdaten für $x = 1,71$	87
8.1.2.4	Relaxationsdaten für $x = 1,81$	88
8.1.2.5	Relaxationsdaten für $x = 1,90$ und $1,94$	89
8.1.3	Sprungweiten	93
8.2	Vergleich der HfH_x -Messungen mit Literaturdaten.....	96
8.3	Deuterium in Hafnium.....	98
8.4	Wasserstoff in Yttrium	105
8.4.1	Diffusionsdaten	105
8.4.2	Spin-Gitter-Relaxationsmessungen	107
8.5	Vergleich der YH_x -Messungen mit Diffusionsdaten anderer Dihydride.....	110
8.6	Lanthantrihydrid.....	112
9	Zusammenfassung	121
10	Summary	123
	Symbole und Abkürzungen	131
	Literatur	135

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1:	fcc-Gitter mit T- und O-Plätzen	20
Abb. 3.2:	Löslichkeit von H in α -Phase der Seltenerdmetalle	22
Abb. 3.3:	Ordnung auf T-Plätzen von YH_x	25
Abb. 3.4:	Strukturbildung auf O-Platz-Untergitter der Seltenerdmetallhydride RH_x	26
Abb. 3.5:	Phasendiagramm von YH_x	27
Abb. 3.6:	Phasendiagramm von HfH_x	28
Abb. 3.7:	Wasserstoffdruck in HfH_x , TiH_x und ZrH_x	31
Abb. 3.8:	Röntgenbeugungsspektren der HfH_x -Proben	33
Abb. 3.9:	Detail der HfH_x -Röntgenbeugungsspektren	34
Abb. 3.10:	Gitterkonstanten der HfH_x / HfD_x -Proben	36
Abb. 3.11:	Gitterverhältnis (Asymmetrieparameter) c/a der HfH_x / HfD_x -Proben	36
Abb. 3.12:	Volumen der Einheitszelle der HfH_x / HfD_x -Proben	37
Abb. 5.1:	Vergleich BPP / Sholl-Modell für sc-Untergitter	48
Abb. 5.2:	Reinheitsabhängigkeit der I_1 -Daten für $\text{YH}_{1,98}$	50
Abb. 6.1:	Inversions-Erholungs-Pulsfolge	55
Abb. 6.2:	T_1 -Messung am Beispiel $\text{YH}_{1,95}$	56
Abb. 6.3:	T_2 -Messung am Beispiel $\text{YH}_{1,95}$	57
Abb. 6.4:	Spin-Echo bei angelegtem Hintergrundgradienten am Beispiel $\text{YH}_{1,95}$	58
Abb. 6.5:	Fouriertransformierte des Zeitsignals des Spin-Echos am Beispiel $\text{YH}_{1,95}$	59
Abb. 6.6:	Feldgradientenabhängigkeit der fouriertransformierten Spin-Echos	60
Abb. 6.7:	Echoabschwächung und Diffusionskoeffizient D	60
Abb. 6.8:	PFG-Pulsfolge nach Stejskal und Tanner	62
Abb. 6.9:	PFG-Pulsfolge nach Tanner (PFG-SE-Pulsfolge)	64
Abb. 6.10:	APFG-Pulsfolge nach Karlicek und Lowe	65
Abb. 6.11:	Massenbezogene Suszeptibilitäten von YH_x	69
Abb. 7.1:	Übersicht des PFG-Spektrometers	71

Abbildungsverzeichnis

Abb. 7.2:	Darstellung der Verschaltung der Konstantstromquellen.....	74
Abb. 7.3:	Gradientenspule	77
Abb. 7.4:	Pulskorrekturen.....	78
Abb. 7.5:	Kryostatkonzept für Hochtemperaturprobenkopf.....	80
Abb. 7.6:	Hochtemperaturprobenkopf.....	81
Abb. 8.1:	PFG-NMR-Messungen des Diffusionskoeffizienten D für HfH_x	83
Abb. 8.2:	Temperaturabhängigkeit von Γ_1 für HfH_x bei 37,3 MHz.....	85
Abb. 8.3:	Γ_1 der $\text{HfH}_{1,71}$ -Probe.....	87
Abb. 8.4:	Γ_1 der $\text{HfH}_{1,71}$ -Probe mit BPP- und Sholl-Anpassung.....	88
Abb. 8.5:	Γ_1 der $\text{HfH}_{1,81}$ -Probe.....	89
Abb. 8.6:	Γ_1 der $\text{HfH}_{1,90}$ -Probe.....	90
Abb. 8.7:	Γ_1 der $\text{HfH}_{1,94}$ -Probe.....	91
Abb. 8.8:	Berechnung von $\Gamma_{1,\text{dip}}$ nach Sholl für ein sc-Gitter.....	93
Abb. 8.9:	Abhängigkeit von $\frac{1}{2} \omega \tau_d$ von der Wasserstoffkonzentration x	94
Abb. 8.10:	Γ_1 der HfH_x -Proben bei 21,1 MHz (Literaturdaten).....	96
Abb. 8.11:	Vergleich der Diffusivität D in Dihydriden der Gruppe IVb.....	98
Abb. 8.12:	Γ_1 der HfD_x -Proben bei 10,4 MHz (Übersicht).....	100
Abb. 8.13:	Γ_1 der $\text{HfD}_{1,68}$ -Probe.....	102
Abb. 8.14:	Γ_1 der $\text{HfD}_{1,90}$ -Probe.....	103
Abb. 8.15:	PFG-NMR-Messungen des Diffusionskoeffizienten D für YH_x	105
Abb. 8.16:	Γ_1 der YH_x -Proben.....	107
Abb. 8.17:	Vergleich der Diffusivität D in Dihydriden der Gruppe IIIb und IVb.....	110
Abb. 8.18:	PFG-NMR-Messungen des Diffusionskoeffizienten D für $\text{LaH}_{3,00}$	112
Abb. 8.19:	Γ_1 der $\text{LaH}_{3,00}$ -Proben	113
Abb. 8.20:	Γ_1 der $\text{LaH}_{3,00}$ -Probe (Detail)	114
Abb. 8.21:	Γ_1 der $\text{LaH}_{3,00}$ -Probe während des Abkühlens.....	115
Abb. 8.22:	Γ_1 der $\text{LaD}_{3,00}$ -Probe (Literaturdaten).....	117

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1:	Literaturwerte der Geometrie und der Gitterparameter von HfH_x	38
Tab. 4.1:	Verunreinigungen an Seltenerdelementen in reinstem Yttrium	40
Tab. 6.1:	Vergleich verschiedener Suszeptibilitäten	67
Tab. 6.2:	Übersicht der relativen Meßfehler der Diffusivitäten D	69
Tab. 7.1:	Spulendaten der Gradientenspulen	76
Tab. 8.1:	HfH_x : Anpaßparameter der PFG- und T_1 -NMR Messungen.....	84
Tab. 8.2:	HfH_x : BPP-Anpaßparameter der T_1 -NMR-Messungen bei 37,3 MHz.....	86
Tab. 8.3:	$\text{HfH}_{1,71}$: Anpaßparameter der T_1 -NMR-Messungen	88
Tab. 8.4:	$\text{HfH}_{1,81}$: Anpaßparameter der T_1 -NMR-Messungen	89
Tab. 8.5:	$\text{HfH}_{1,90}$: Anpaßparameter der T_1 -NMR-Messungen	90
Tab. 8.6:	$\text{HfH}_{1,94}$: Anpaßparameter der T_1 -NMR-Messungen	91
Tab. 8.7:	HfH_x : Sprungweiten und Anlauffrequenzen.....	95
Tab. 8.8:	HfH_x : Literaturdaten der T_1 -NMR-Messungen bei 21,1 MHz.....	97
Tab. 8.9:	HfD_x : BPP-Anpaßparameter der T_1 -NMR-Messungen bei 10,4 MHz.....	104
Tab. 8.10:	HfD_x : Sholl-Anpaßparameter der T_1 -NMR-Messungen bei 10,4 MHz.....	104
Tab. 8.11:	YH_x : Diffusionsparameter aus PFG-NMR	106
Tab. 8.12:	$\text{LaH}_{3,0}$: Vergleich der T_1 - und PFG-NMR-Ergebnisse.....	116

1 Einleitung

Eine zunehmende Verknappung der weltweiten fossilen Energiequellen sowie das steigende öffentliche Interesse an Emissionsreduktion und Klimaschutz lassen mehr und mehr alternative Energien in den Vordergrund treten. Dabei wird neben anderen Realisierungen oft der Wasserstoff als direkter Kraftstoff für Wärmekraftmaschinen und Brennstoffzellen diskutiert. Abgesehen von der Anwendung im mobilen Fahrzeugbereich wird auch zunehmend über eine Verwendung von Brennstoffzellen in stationären Energieversorgungen nachgedacht. Mit ihrer Hilfe soll die Idee einer verstärkten Dezentralisierung und des damit verbundenen breiten Einsatzes von Strom- und Wärmeerzeugung im Haushaltsbereich technisch attraktiv umgesetzt werden. Eine neuere Realisierung der Brennstoffzellentechnik zeichnet sich im Bereich der sogenannten CCC-Anwendungen (Computer, Cellular Phones, Camcorder) ab. Der Energieverbrauch dieser neuen Kleingeräte steigt schneller als die Energiedichte neuer Batterien, was letztendlich zu kürzeren Betriebszeiten führt. Darum werden zur Zeit Mini-Brennstoffzellen-Systeme entwickelt, die ihren Wasserstoff aus Metallhydridspeichern erhalten (z. B. [Hebling 2000]). Der Vorteil gegenüber Batterien o. ä. liegt bei deutlich erhöhten netzunabhängigen Betriebszeiten und einer viel geringeren Selbstentladung.

Unabhängig von der jeweiligen Anwendung des Wasserstoffs ist ein geeigneter Wasserstoffspeicher immer einer der wichtigsten Schlüsselfaktoren, wie u. a. im Bericht des „Büros für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag“ (TAB) [TAB 2001] nachzulesen ist. Als Speicher für Wasserstoff bieten sich z. B. Metall-Wasserstoff-Systeme an. Sie haben neben hohen Speicherdichten den Vorteil, im Gegensatz zu Gasdruckbehältern oder Flüssig-gastanks, auch im Fall einer mechanischen Beschädigung keinen Wasserstoff an die Umgebung abzugeben. Für mögliche Anwendungen sind neben hohen Speicherdichten auch kurze Be- und Entladezeiten wichtig, die durch Oberflächeneffekte und die Diffusion des Wasserstoffs im Metall bestimmt sind. Um nun geeignete Speichersysteme entwickeln zu können, müssen die diffusionsbestimmenden mikroskopischen und makroskopischen Prozesse in solchen Metall-Wasserstoff-Systemen verstanden werden.

Dazu kann die Grundlagenforschung einen wichtigen Beitrag liefern. Die in dieser Arbeit verwendeten und in Kapitel 6 vorgestellten Methoden der Kernspinresonanz sind dabei hervorragend geeignet, das Verhalten des Wasserstoffs im Volumen des Materials zu studieren. So gelingt es einerseits, auf mikroskopischer Skala mit Hilfe der Spin-Gitter-Relaxation und geeigneter Modelle Informationen über die atomaren Sprungraten der Teilchen zu erzielen. Die technisch weit anspruchsvollere Methode der gepulsten magnetischen Feldgradienten, die sogenannte PFG-NMR („Pulsed-Field-Gradient-NMR“), erlaubt es andererseits, auf makroskopischer Skala den Diffusionskoeffizienten D des Wasserstoffs im Metall direkt und modellunabhängig zu bestimmen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Meßdaten können die Aktivierungsenthalpien der atomaren Sprungprozesse abgeleitet und Aussagen über Phasenübergänge, die den Diffusionsprozeß beeinflussen, getroffen werden. Die

Einleitung

Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion läßt ebenfalls Rückschlüsse auf den zugrunde liegenden Diffusionsmechanismus zu. Außerdem ermöglicht es die kombinierte Auswertung von PFG-Daten und Spin-Gitter-Relaxationsmessungen, Sprungweiten und Diffusionspfade des Sprungprozesses anzugeben. Alle hier beschriebenen NMR-Untersuchungen können am MPI für Metallforschung mit hoher Präzision über einen großen Temperaturbereich von 4 K bis 1000 K durchgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden Hafnium als Vertreter der Gruppe IVb und Yttrium als Vertreter der Gruppe IIIb des Periodensystems im Konzentrationsbereich der Dihydride untersucht. Dabei ist für beide Systeme besonders der Bereich des stöchiometrischen Grenzfalles für $x \rightarrow 2$ von besonderem Interesse. Beide Systeme nehmen den Wasserstoff in den Zwischengitterplätzen auf, die durch das Metallgitter gebildet werden. Hafnium kann dabei maximal Wasserstoff bis hin zum Dihydrid aufnehmen, wobei ausschließlich Tetraederplätze besetzt werden. Daher erwartet man mit steigender Wasserstoffkonzentration x eine zunehmende Blockierung der zur Verfügung stehenden Plätze, wodurch die Wasserstoffdiffusion abnehmen müßte. Yttrium kann hingegen Trihydride bilden, wobei der zusätzliche Wasserstoff Oktaederplätze besetzt. Es stellt sich die Frage, welche Auswirkungen die Oktaederplatzbesetzung in YH_x auf die Diffusion im Bereich des Dihydrids hat. Die erzielten Ergebnisse werden mit Messungen an weiteren Elementen der Gruppe IIIb und IVb verglichen.

Zusätzlich wurden Messungen am stöchiometrischen $LaH_{3,0}$ durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusivität D dieser Substanz zeigt kein einfaches Arrheniusverhalten und weist zusätzlich eine noch nie bei einem Metallhydrid beobachtete Hysterese auf [Kaess 1997]. Ob auch die atomaren Sprungprozesse und damit die Spin-Gitter-Relaxationsdaten eine Abweichung von einem Arrheniusverhalten zeigen, wurde erstmals mit temperaturabhängigen T_1 -Messungen systematisch untersucht.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Wasserstoffdiffusion in Metall-Wasserstoff-Systemen behandelt. Kapitel 3 stellt zuerst die Mikrostruktur der Elemente der Gruppe IIIb und IVb des Periodensystems allgemein und dann speziell die der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Hydride von Yttrium und Hafnium dar. Daran schließen sich Strukturuntersuchungen an den Hafniumdihydriden an, die auch als NMR-Proben verwendet wurden. Die Probenherstellung wird in Kapitel 4, die Methoden der NMR zur Diffusionsuntersuchung in Kapitel 5 und die dazu nötigen experimentellen Aufbauten und Details in Kapitel 6 und 7 beschrieben. Die erzielten Meßergebnisse werden dann in Kapitel 8 beschrieben, diskutiert und mit weiteren Metallhydrid-Systemen früherer Arbeiten verglichen.