

#### Jürgen Gottwald (Autor) Kernspinresonanzuntersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff in den Di- und Trihydriden der Übergangsmetalle

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

https://cuvillier.de/de/shop/publications/3600

Copyright: Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

## 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 Flüssiggastanks, 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 modell*un*abhängig 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 Grenzfalls 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<sub>x</sub> 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 La $H_{3,0}$  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  $\Gamma_1$ -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.

# 2 Grundlagen

Metall-Wasserstoff-Systeme können anhand ihres Bindungstyps in zwei verschiedene Klassen eingeteilt werden:

Zum einen die Vertreter der relativ seltenen ionischen Verbindungen, wie z. B. MgH<sub>2</sub>. Bei diesen nimmt der Wasserstoff ein Elektron des Metalls auf und ist wegen des ionischen Charakters dieser Bindung kaum beweglich. Das Metall verliert nach der Beladung mit Wasserstoff seine metallischen Eigenschaften.

Verschiedene Übergangs- und Seltenerdmetalle, intermetallische Verbindungen und Legierungen bilden die zweite Klasse, zu der auch die hier untersuchten Metalle La, Y und Hf gehören. Im Gegensatz zu den ionischen Systemen ist der Wasserstoff in diesen Systemen nicht "fest" gebunden und kann daher schon bei Raumtemperatur eine beachtliche Beweglichkeit haben. In der Regel bleibt das Metallhydrid metallisch. Wenn diese Substanzen Wasserstoff aufnehmen, so gibt dieser sein Valenzelektron an das Leitungsband des Metalls ab, und das entstehende Proton setzt sich auf Zwischengitterplätze des Metallgitters. Dadurch wird auch die elektronische Bandstruktur des Metalls verändert, die positive Ladung des Wasserstoffkerns wird durch eine Wolke von Leitungselektronen abgeschirmt. Dabei kann es sogar zu einer Überkompensation der positiven Ladung kommen, wenn sich mehr als ein zusätzliches Elektron innerhalb des Bohrschen Radius um den Wasserstoffkern befindet.

Da die Gitteratome in einem realen Kristall nicht starr miteinander verbunden sind, führt die elektrostatische Wechselwirkung mit den Wasserstoffkernen zu einer Verschiebung der Gitteratome ("Gitterrelaxation"). Damit ist eine Zunahme der elastischen Verzerrungsenergie verbunden, die aber geringer ist als die Abnahme der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie. Insgesamt wird also ein Potential geschaffen, in dem der Wasserstoff in einem selbstlokalisierten Zustand gefangen ist ("Selbstlokalisation") [Flynn 1970, Seeger 1975]. Der Wasserstoffkern, seine Abschirmwolke und sein Verzerrungsfeld bewegen sich gemeinsam in ihrem effektiven Potential im Kristall und können durch diese Kollektivbewegung als ein "Quasiteilchen" aufgefaßt werden. Wenn im folgenden also von "Wasserstoff in Metallen" die Rede ist, so ist dieses Quasiteilchen gemeint.

## 2.1 Theorie der Diffusion leichter Teilchen

Die Diffusion leichter Teilchen wird im klassischen Bild als thermisch aktivierter Sprungprozeß über eine Potentialbarriere beschrieben. Das Teilchen hat dabei, thermisch aktiviert, den Enthalpieunterschied  $H_{a,k}$  zwischen seinem Grundzustand und dem Sattelpunkt der Potentialbarriere zu überwinden. Für die Temperaturabhängigkeit der zugehörigen mittleren Sprungfrequenz Vergibt sich somit ein Arrheniusverhalten der Form [Seeger 1983]

$$v = v_0 \cdot \exp(-H_{a,k}/k_{\rm B}T).$$
 (2.1)

Für den Vorfaktor  $V_0$  ergibt sich

$$V_0 = V_a f_B \cdot \exp(S_M / k_B)$$
(2.2)

mit der Anlauffrequenz ("attempt frequency")  $V_a$  des Teilchens, einem Blockierungsfaktor  $f_B = 1-c$ , der die Wahrscheinlichkeit für einen unbesetzten Nachbarplatz angibt und dem Exponentialterm, der die Wanderungsentropie  $S_M$  enthält.

Als Näherung kann man das Teilchen in der Potentialmulde, in dem sich das Teilchen bewegt, als harmonischen Oszillator beschreiben. Damit wirkt auf das Teilchen eine lineare Rückstellkraft und die Anlauffrequenz  $V_a$  ist proportional zu  $m^{-1/2}$ . Im Rahmen dieses klassischen Modells ist der Enthalpieunterschied  $H_{a,k}$  von der Masse des diffundierenden Teilchens unabhängig.

Für eine halbklassische Betrachtung behandelt man den harmonischen Oszillator quantenmechanisch. Dieser hat im Grundzustand eine nichtverschwindende Grundzustandsenergie  $E_0$ , die über die Gleichung  $E_0 = \frac{1}{2} h v_a$  mit der oben genannten Anlauffrequenz  $v_a$  verknüpft ist und daher proportional zu  $m^{-1/2}$  ist. Mit zunehmender Teilchenmasse rutscht also die Grundzustandsenergie tiefer und man erwartet eine Zunahme der Aktivierungsenthalpie der Diffusion mit steigender (Isotopen-)Masse (unter der Annahme, daß die Sattelpunktsenergie keine Massenabhängigkeit zeigt).

Läßt man zusätzlich eine Massenabhängigkeit der Sattelpunktsenergie zu, so kann auch ein inverser Isotopieeffekt auftreten [Kronmüller 1985].

Bei tieferen Temperaturen können auch noch quantenmechanische Effekte eine Rolle spielen. Da die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionen jedoch mit dem klassischen/ halbklassischen Modell beschrieben werden können, soll nicht näher darauf eingegangen werden. Es sei hier exemplarisch auf die Übersichtsartikel von [Seeger 1983], [Seeger 1978] oder [Grabert 1997] verwiesen.

### 2.2 Makroskopische Größen

Der Tracerdiffusionskoeffizient  $D_{T}$  muß im allgemeinen Fall (für eine nichtisotrope Diffusion) als Tensor geschrieben werden. Für den Spezialfall einer isotropen Diffusion, wie in Gasen, Flüssigkeiten aber auch in den hier untersuchten Metall-Wasserstoffsystemen, ist er jedoch eine skalare Größe und wird durch die Einstein-Smoluchowsky-Beziehung

$$D_{\rm T} = \frac{\left\langle R^2(t) \right\rangle}{6t} \tag{2.3}$$

beschrieben, in der das mittlere Verschiebungsquadrat  $\langle R^2(t) \rangle$  nach einer gewissen Zeit t eingeht. Eine andere Definition führt über die Korrelationsfunktionen der Geschwindigkei-

ten v(t) und liefert

$$D_{\rm T} = \frac{1}{3} \int_{0}^{\infty} dt \left\langle v(0)v(t) \right\rangle \tag{2.4}$$

wobei sich Gleichung (2.4) in Gleichung (2.3) überführen läßt [Kubo 1957, Gomer 1990].

### 2.3 Diffusion in kubischen Gittern

Will man den Tracerdiffusionskoeffizienten  $D_{T}$  der Gleichung (2.3) auf mikroskopische Größen wie Anzahl und Richtung der einzelnen Sprünge zurückführen, so ist dies im allgemeinen nicht trivial. Bewegt sich ein Teilchen in einem periodischen Gitter, so bleibt es eine mittlere Verweilzeit  $\tau_{d}$  auf einem Gitterplatz, bis es auf einen anderen Platz weiterspringt. Für den Grenzfall eines einzigen Teilchens in einem ansonsten leeren Gitter gibt es zu jedem Platz Z Nachbarplätze im Abstand  $r_{i}$ , zu denen Sprünge mit der Sprungfrequenz  $\nu_{i}$  stattfinden können. Damit läßt sich die mittlere Verweilzeit bzw. die mittlere Zeit zwischen zwei Sprüngen eines Teilchens schreiben als

$$\tau_{\rm d} = \left(\sum_{i=1}^{Z} \nu_i\right)^{-1}.$$
(2.5)

Nach einer Zeit n $\tau_d$  hat das Teilchen definitionsgemäß n Sprünge durchgeführt und dabei eine Entfernung zurückgelegt, die durch das mittlere Verschiebungsquadrat

$$\left\langle R_{n}^{2} \right\rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{r}_{i} \right)^{2} \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \left\langle \boldsymbol{r}_{i}^{2} \right\rangle + 2 \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n-i} \left\langle \boldsymbol{r}_{i} \boldsymbol{r}_{i+j} \right\rangle$$

$$(2.6)$$

ausgedrückt werden kann.

Für ein Bravais-Gitter, in dem die Plätze translationsinvariant sind, vereinfacht sich nun Gleichung (2.6): jeder Gitterplatz ist ununterscheidbar und den Teilchen steht jeweils dieselbe Auswahl an Sprungvektoren  $r_i$  offen. Der Sprungvektor  $r_{i+j}$  ist damit unabhängig von  $r_i$  und man erhält die Beziehung

$$\langle \mathbf{r}_{i}\mathbf{r}_{i+j}\rangle = \langle \mathbf{r}_{i}\rangle\langle \mathbf{r}_{i+j}\rangle.$$
 (2.7)

Für ein Bravais-Gitter gilt weiterhin, daß der Mittelwert aller möglichen Sprungvektoren  $\langle r_i \rangle$  von einem bestimmten Platz aus Null ist, womit der zweite Term der Gleichung (2.6) entfällt. Bewegt sich der Wasserstoff wie bei den hier gemessenen Proben auf einem einfachkubischen (Unter-)Gitter, so vereinfacht sich die Berechnung zusätzlich: dort sind alle möglichen Plätze, auf denen sich der Wasserstoff bewegen kann, translationsinvariant und haben den selben Abstand *L*. Für Sprünge zwischen Nächste-Nachbar-Plätzen ergibt sich für den Tracerdiffusionskoeffizienten  $D_{\rm T}$  für verschwindende Teilchenkonzentration *c*