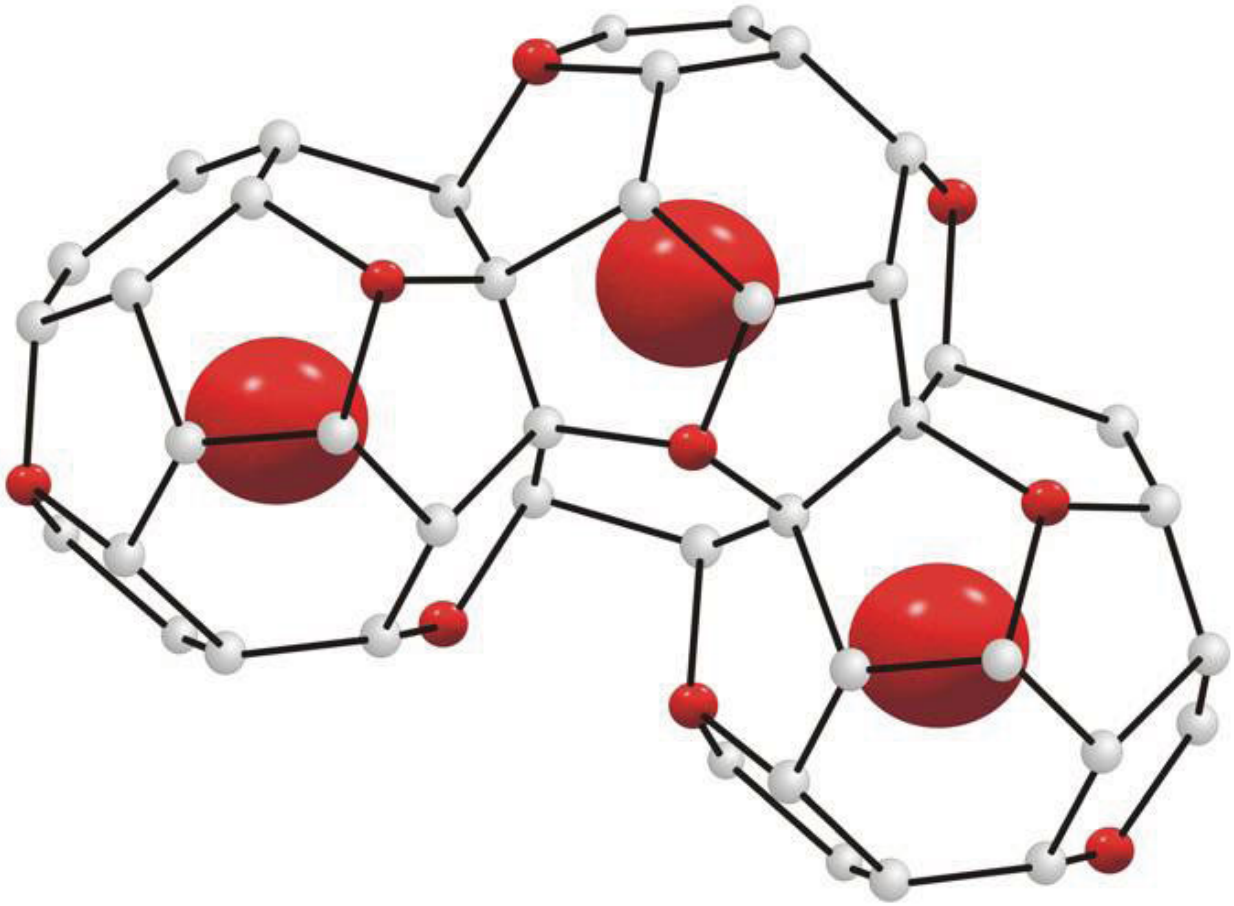
Ulrich Eberle

Kernspinresonanzuntersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff in kubischen Lavesphasen



Cuvillier Verlag Göttingen

Kernspinresonanzuntersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff in kubischen Lavesphasen

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Ulrich Eberle

geboren in Leonberg

Hauptberichter:	PD Dr. G. Majer
Mitberichter:	Prof. Dr. M. Mehring
Tag der Einreichung:	25. April 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	3. Juni 2002

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

2002

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Eberle, Ulrich:
Kernspinresonanzuntersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff in kubischen Lavesphasen / vorgelegt von Ulrich Eberle. -
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2002
Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2002
ISBN 3-89873-448-X

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2002
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-448-X

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen der Wasserstoffdiffusion für Hydride bzw. Deuteride der kubischen Lavesphasen (Zusammensetzung AB_2H_x/D_x) durchgeführt. Wasserstoff kann unterschiedliche Arten von Tetraederplätze des Wirtsgitters besetzen. Dabei handelt es sich um die so genannten e- bzw. g-Zwischengitterplätze mit ihrer $[AB_3]$- bzw. $[A_2B_2]$-Zusammensetzung. Zwei spezielle NMR-Techniken wurden zur Diffusionsmessung verwendet, und zwar die Methode der gepulsten Feldgradienten PFG-NMR und die der Γ_1-NMR. Insbesondere das System C15-$HfTi_2H_x$ mit $x \approx 4$ wurde detailliert untersucht. Hierbei handelt es sich um eine wasserstoffstabilisierte kubische Lavesphase. Ohne Wasserstoff kristallisiert die Legierung $HfTi_2$ dagegen in einer hcp-Struktur. Literaturuntersuchungen mit den Methoden der Neutronenstreuung zeigen, dass in C15-$HfTi_2H_x$ primär e-Plätze besetzt werden und dass zwei verschiedene Bewegungsprozesse auftreten. Hierbei wird zwischen einem weit reichenden und einem lokalen Mechanismus unterschieden.

In dieser Arbeit wurde der weit reichende Mechanismus sorgfältig mit der PFG-NMR studiert. Darüber hinaus wurden an den selben Proben Γ_1-NMR-Messungen bei verschiedenen Resonanzfrequenzen durchgeführt. Diese Methode ist sowohl für lokale als auch weit reichende Bewegungsmechanismen sensitiv. Die Ergebnisse auf der Hochtemperaturflanke bestätigen die PFG-Messungen. Betrachtet man aber die Tieftemperaturflanke der Γ_1-NMR-Untersuchungen, so stellt man sehr starke Abweichungen von den Werten fest, die man auf Grund der weit reichenden Diffusion erwarten würde. Man kann in diesem Temperaturbereich also vorwiegend den zusätzlichen lokalen Prozess beobachten. Modelliert man den lokalen Prozess mit einem Sechs-Sprung-Modell der Protonen auf dem g-Platz-Untergitter und verwendet man das so genannte Sholl-Modell für den weit reichenden Mechanismus, so lässt sich die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Γ_1-Daten sehr gut beschreiben.

Als zweites Materialsystem wurde C15-ZrV_2D_x untersucht. Hier liegt schon die Ausgangssubstanz ZrV_2 als C15-Struktur vor. ZrV_2 wurde in dieser Arbeit aus den Elementen hergestellt und charakterisiert. Die Wasserstoff- bzw. Deuteriumkerne besetzen bei ZrV_2H_x/ZrV_2D_x primär die Tetraeder der g-Plätze. ZrV_2D_x-Proben wurden mit den Konzentrationen $x = 0{,}45$, 0,93, 1,3 und 2,1 in einer Sieverts-Apparatur hergestellt. Um diese Konzentrationen zu überprüfen, wurden zusätzlich Messungen der Thermischen Desorption (TDS) durchgeführt. Auch die deuterierten ZrV_2-Proben wurden mittels PFG- und Γ_1-NMR untersucht. Für $T <$ 300 K konnten Phasenübergänge von ungeordneten in geordnete Strukturen auf dem Wasserstoffuntergitter nachgewiesen werden. Für $T > 300$ K wurden, in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm, keine Phasenübergänge beobachtet. In diesem Temperaturbereich konnten aus den Γ_1-NMR-Messungen Werte für die Aktivierungsenthalpien H_a der Bewegungsprozesse der Deuteronen ermittelt werden. Über Näherungsannahmen konnten aus den Relaxationsraten zudem Diffusionskoeffizienten zu bestimmten Temperaturen berechnet werden. Zum Vergleich wurden PFG-NMR-Messungen im Bereich $330 < T < 460$ K durchgeführt. Diese Messungen wiesen zwar hohe statistische Fehler auf. Sie stimmen aber verblüffend gut mit der Extrapolation der Werte aus den Γ_1-NMR-Messungen überein. Der Diffusionskoeffizient nimmt mit abnehmender Konzentration x zu, während die Aktivierungsenthalpie abnimmt. Die D_T-Werte liegen bei deuterierten Proben tiefer als bei den entsprechenden protonierten. Für H_a wurde im Rahmen der Fehler kein solcher Isotopie-Effekt beobachtet.

Um die vorliegenden Untersuchungen durchführen zu können, waren eine Reihe messtechnischer Weiterentwicklungen notwendig. Dies betraf sowohl Apparatur-Neubauten als auch Modernisierungen bestehender Einrichtungen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis

Abbildungsverzeichis

Tabellenverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Grundlagen 5

2.1 Struktur von Metallhydriden am Beispiel der Lavesphasen 5

2.2 Wasserstoffdiffusion in Metallhydriden 11

2.2.1 Mikroskopische Betrachtung der Diffusion leichter Teilchen 11

2.2.2 Makroskopische Betrachtung der Diffusion leichter Teilchen 14

2.2.3 Gitterstruktur und Tracer-Diffusionskoeffizient D_T 14

2.3 Prinzipien der Magnetischen Resonanz 18

2.3.1 Spin und Magnetfeld 18

2.3.2 Spin-Gitter-Relaxation 19

2.3.3 Modelle für Korrelationsfunktionen am Beispiel der dipolaren Relaxation 21

2.3.4 Spin-Spin-Relaxationsrate 26

2.4 Puls-NMR-Experimente zur Relaxationszeitbestimmung 27

2.5 Spin-Echo-Experimente mit gepulsten Magnetfeldgradienten 29

2.5.1 Grundlagen der PFG-NMR am Beispiel der PFG-Hahn-Sequenz 29

2.5.2 PFG-SE-Sequenz 32

2.5.3 APFG-Sequenz 33

2.5.4 Anwendungsgebiete der vorgestellen Pulsfolgen 35

3 Experimenteller Aufbau 37

3.1 NMR-Spektrometer 37

3.1.1 Allgemeines 37

3.1.2 PFG-NMR-Spektrometer 38

3.1.3 Γ_1-NMR-Spektrometer 46

3.2 Neuer PFG-NMR-Tieftemperatur-Probenkopf 47

3.2.1 Unterschiedliche Konzepte für Tieftemperaturmessungen 47

3.2.2 Schematischer Aufbau des neuen Probenkopfs und Testmessungen 49

3.3 Wasserstoff-Belade-Apparatur 55

3.4 Thermische Desorptionsspektroskopie 59

3.5 Röntgendiffraktometrie 62

4 Ergebnisse und Diskussion für C15-$HfTi_2H_x$ 65

4.1 Probenpräparation 65

4.1.1 Hafnium-Titan-Wasserstoff-Verbindungen 65

4.1.2 Probenherstellung 67

4.2 Probencharakterisierung 68

4.2.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an C15-$HfTi_2H_x$ 69

4.2.2 Neutronendiffraktometrie-Untersuchungen an C15-$HfTi_2D_{4,0}$ 73

4.3 Untersuchung der Diffusionsmechanismen in C15-$HfTi_2H_x$ 76

4.3.1 Vergleich der Methoden zur Untersuchung der Bewegungsprozesse 76

4.3.2 QENS-Untersuchungen an C15-$HfTi_2H_x$ 77

4.3.3 Lokaler und weit reichender Bewegungsprozess 79

4.3.4 PFG-NMR-Untersuchungen – Weit reichender Bewegungsprozess 82

4.3.5 Γ_1-NMR-Untersuchungen – Weit reichender Bewegungsprozess 88

4.3.6 Γ_1-NMR-Untersuchungen – Lokaler Bewegungsprozess 93

4.3.7 Eigenschaften ähnlicher Verbindungen 101

5 Ergebnisse und Diskussion für C15-ZrV_2D_x 103

5.1 Probenpräparation 103

5.1.1 Zirkon-Vanadium-Wasserstoff-Verbindungen 103

5.1.2 Herstellung der intermetallischen Verbindung 104

5.1.3 Probenbeladung 104

5.2 Probencharakterisierung 105
5.2.1 Thermische Desorptionsspektroskopie 105
5.2.2 Röntgendiffraktometrie 107
5.2.3 Phasendiagramm 110
5.3 NMR-Untersuchungen an ZrV_2D_x 111
5.3.1 Γ_1-NMR-Untersuchungen und Phasenübergänge 111
5.3.2 Γ_1-NMR-Diffusionsuntersuchungen 113
5.3.3 PFG-NMR-Untersuchungen 117

6 Zusammenfassung 121

7 Summary 125

Literaturverzeichnis 131

Symbolverzeichnis

α, β, γ	Gitterwinkel
$\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon$	Bezeichungen unterschiedlicher Phasen
α	Kalibrierfaktor
γ	gyromagnetisches Verhältnis
$\Gamma, \Gamma_1, \Gamma_2$	Relaxationsraten
δ, Δ	spezielle charakteristische Zeiten einer Pulsfolge
Δ ...	Differenz von ...
κ	Korringa-Konstante
λ	Wellenlänge
ν	NMR-Messfrequenz
ν	Sprungfrequenz
ν_A	Anlauffrequenz
θ, θ_{Debye}	Temperatur, Debye-Temperatur
2θ	Streuwinkel (Bragg-Brentano-Geometrie)
τ_0	prä-exponentieller Faktor
τ_d	Verweilzeit
τ_c	Korrelationszeit
ω	Larmorfrequenz
ω	Winkelgeschwindigkeit
a, a_0, b, c	Gitterkonstanten
a, b	Molmengen
APFG	alternierende, gepulste Feldgradienten
B, B_0	Magnetfeld
bcc	kubisch raumzentriertes Gitter
bco	orthorhombisch raumzentriertes Gitter
BPP	Relaxationsmodell nach Bloembergen, Purcell und Pound
c	Besetzungsgrad des Untergitters
C	Proportionalitätskonstante
C	Kohlenstoff
C14, C15, C36	Lavesphasenstrukturtypen nach „Strukturbericht“
CuK_α, CoK_α	charakteristische Röntgenlinien
Cu-NiCu	Kupfer-Konstantan-Thermoelement
d	Sprungweite
d	Ebenenabstand
D, D_T	Diffusionskoeffizient
D_0	prä-exponentieller Faktor
D	Deuterium
f	Frequenz
f_T	Tracer-Korrelationsfaktor
fcc	kubisch flächenzentriertes Gitter

fct	tetragonal flächenzentriert
FID	freier Induktionszerfall
FWHD	Halbhöhenbreite
g	geometrischer Faktor
$g(y_0)$	spezielle Paarkorrelationsfunktion
G, G_0 , G_A, G_{ext}	Gradienten
G	Paarkorrelationsfunktion
h	Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$	$h / 2\pi$
hcp	hexagonal dichteste Kugelpackung
H, ^{1}**H**, ^{2}**H**	Wasserstoff bzw. Wasserstoffisotope
H_a , $H_{a,weit}$, $H_{a,lokal}$	Aktivierungsenthalpien
HF	Hochfrequenz
Hf	Hafnium
HG	Hintergrund
HT	Hochtemperatur
I	Spinquantenzahl
I	Doppelintegral
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Tunnel-Matrixelement
J	Spektraldichtefunktion
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Sprungweite
m	Masse
M, M_0	Magnetisierung
n	Anzahl
n	Beugungsordnung
N	Teilchenanzahl
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanz
p	Druck
p_B	Blockierwahrscheinlichkeit
P	Heizleistung
Pt100	geeichter Platinwiderstand
$P(t)$	zeitlicher Verlauf der Gradientenpulsform
PFG	gepulste Feldgradienten
Pt-PtRh	Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement
Q	Impulsübertrag
QENS	quasielastische Neutronenstreuung
r, r_{e-e} , r_{e-g} , r_{g-g}	Abstände im Wasserstoffuntergitter
r, r_{Hf} , r_{Ti} , r_{Zr} , r_V	Metallatomradien
r_h	Radien der Zwischengitterplätze
RT	Raumtemperatur
sc	einfach kubisches Gitter
S	Pumpleistung
S_M	Wanderungsentropie
SE	Stimuliertes Echo

S / R	Signal-Rausch-Verhältnis
t	Zeit
T	Temperatur
T_1, T_2	Relaxationszeiten
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
Ti	Titan
TT	Tieftemperatur
UHV	Ultrahochvakuum
V	Vanadium
VM	volumetrische Methode
x	Atome pro Formeleinheit
y_0	Produkt $\omega_0 \tau_d$
Z	Koordinationszahl
Zr	Zirkon

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: C15-Struktur 6
Abb. 2.2: C14-Struktur 6
Abb. 2.3: C36-Struktur 7
Abb. 2.4: Lokale Struktur der Zwischengitterplätze bei C15-Lavesphasen 9
Abb. 2.5: Frequenzabhängigkeit des BPP- und des Sholl-Modells 25
Abb. 2.6: Konzentrationsabhängigkeit des Sholl-Modells 25
Abb. 2.7: Inversions-Erholungs-Pulsfolge 27
Abb. 2.8: 3D-Darstellung einer T_1-Messung 27
Abb. 2.9: Sättigungs-Erholungs-Pulsfolge 28
Abb. 2.10: PFG-Hahn-Pulsfolge 29
Abb. 2.11: Echoabschwächung 31
Abb. 2.12: PFG-SE-Pulsfolge 32
Abb. 2.12: APFG-Pulsfolge 34
Abb. 3.1: Blockschaltbild des PFG-NMR-Spektrometers 40
Abb. 3.2: Gradientenspule 43
Abb. 3.3: Bestimmung der Spulenkonstante der Gradientenspule 44
Abb. 3.4: Konzepte für Tieftemperaturmessungen 48
Abb. 3.5: Neuer Tieftemperatur-PFG-NMR-Probenkopf 49
Abb. 3.6: Schematische Darstellung des neuen Tieftemperaturprobenkopfs 51
Abb. 3.7: Testmessungen mit dem neuen Tieftemperaturprobenkopf 53
Abb. 3.8: Schematische Darstellung der neuen Wasserstoff-Belade-Apparatur 55
Abb. 3.9: Neue Wasserstoff-Belade-Apparatur 56
Abb. 3.10: Schematische Darstellung des TDS-Spektrometers 59
Abb. 3.11: TDS-Kalibriermessungen an $Pd_{95}Gd_5D_{3,61}$ 60
Abb. 3.12: Schematische Darstellung des Diffraktometers Siemens D5000 62
Abb. 4.1: Röntgenspektrum $HfTi_2H_{4,0}$ 71
Abb. 4.2: Konzentrationsabhängigkeit des Gitterparameters bei $HfTi_2H_x$ 72
Abb. 4.3: QENS-Spektrum $HfTi_2H_{4,0}$ 78
Abb. 4.4: Diffusionspfade auf dem Wasserstoffuntergitter 81
Abb. 4.5: PFG-NMR-Messungen des Diffusionskoeffizienten D für $HfTi_2H_x$ 83
Abb. 4.6: Γ_1-Daten für $HfTi_2H_x$ 89
Abb. 4.7: Korringa-Konstante 90
Abb. 4.8: Anpassung des Sholl-Modells an die Γ_1-NMR-Daten (HT-Seite) 93

Abb. 4.9: Realisierung des Gauß-Modells 95
Abb. 4.10: Anpassung des Sechs-Sprung-Modells an die Γ_1-NMR-Daten I 97
Abb. 4.11: Anpassung des Sechs-Sprung-Modells an die Γ_1-NMR-Daten II 99
Abb. 4.12: Anpassung des Sechs-Sprung-Modells an die Γ_1-NMR-Daten III 100
Abb. 5.1: TDS-Spektren der ZrV_2D_x-Proben 106
Abb. 5.2: Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der ZrV_2D_x-Proben 108
Abb. 5.3: Gitterparameter a_0 für ZrV_2H_x/ZrV_2D_x 109
Abb. 5.4: Phasendiagramm für ZrV_2H_x 110
Abb. 5.5: Γ_1-NMR-Messungen an ZrV_2D_x 112
Abb. 5.6: Diffusionskoeffizient D_T für ZrV_2H_x/ZrV_2D_x 116
Abb. 5.7: PFG-NMR-Messungen an ZrV_2D_x (SE-Sequenz) 118

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1: Abschätzung des Gewichts potentieller Wasserstoffspeichersysteme 3
Tab. 4.1: Röntgenstrukturaufklärung im Hf-Ti-Wasserstoff-System 70
Tab. 4.2: Anpassparameter für PFG-NMR-Messungen an $HfTi_2H_x$ I 84
Tab. 4.3: Anpassparameter für PFG-NMR-Messungen an $HfTi_2H_x$ II 85
Tab. 4.4: Anpassparameter für Γ_1-NMR-Messungen an $HfTi_2H_x$ I 92
Tab. 4.5: Anpassparameter für Γ_1-NMR-Messungen an $HfTi_2H_x$ II 99
Tab. 4.6: Vergleich der Γ_1- und PFG-NMR-Ergebnisse an $HfTi_2H_x$ 99
Tab. 5.1: Vergleich der Wasserstoffkonzentration, VM - TDS 105
Tab. 5.2: Ausgasparameter des Desorptionsprozesses für ZrV_2D_x 107
Tab. 5.3: Temperaturen θ der Relaxationsmaxima/Phasenübergänge für ZrV_2D_x 111
Tab. 5.4: Anpassparameter für Γ_1-NMR-Messungen an ZrV_2D_x 114
Tab. 5.5: Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenthalpien für ZrV_2D_x 115
Tab. 5.6: Vergleich der Γ_1- und PFG-NMR-Ergebnisse an ZrV_2D_x 118