

Untersuchungen an Hydriden im Bereich der Phase $\text{Ti}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0-0,5$)

Kurt Hiebl, Engelbert Tuscher und Helmut Bittner*

Institut für physikalische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 18. Juli 1978. Angenommen 6. Oktober 1978)

Investigations of $\text{Ti}_2(\text{Co,Fe})$ -Hydrides

The hydrogen absorption of the phase $\text{Ti}_{64}\text{Co}_{32-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 \dots 16$) and its influence on the magnetic properties have been investigated. Measurements of the vapour-pressure, wide-line NMR and magnetic susceptibility have been performed. Substitution of Co by Fe does not change the amount of absorbed hydrogen. However the reaction rate of hydriding process, the activation energy of diffusion and the magnetic quantities change upon this substitution.

(*Keywords: Hydrogen storing alloys; Magnetic properties; NMR, wide line; Vapour pressure*)

Einleitung

Die Fortführung von Untersuchungen über die Wasserstoffspeicherung¹ und deren Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften der η -Phase $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ (aufgefüllter Ti_2Ni -Typ) bildet vorliegende Arbeit über die Hydride der Phase $\text{Ti}_2(\text{Co,Fe})$ (Ti_2Ni -Typ), da eine höhere Wasserstoffaufnahme wegen des Fehlens von interstitiellem Sauerstoff erwartet werden kann. Außerdem ist der Einfluß des partiellen Austausches von Co durch Fe hinsichtlich der Wasserstoffaufnahme sowie der Änderung der magnetischen Eigenschaften von Interesse.

Herstellung der Proben

Die vermischten Ausgangssubstanzen wurden zu Pillen verpreßt, im Lichtbogenofen unter gegetterter Argonatmosphäre niedergeschmolzen und anschließend im Hochvakuumofen ($p < 10^{-4}\text{Pa}$) 48 h bei einer Temperatur von 950 °C gegläht.

Die so erhaltenen Reguli wurden röntgenographisch (Cu-K α -Strahlung) und teilweise metallographisch auf ihre Homogenität untersucht. Auf Sauerstoffge-

halt wurde nicht geprüft. Es wurde unter Berücksichtigung früherer Analysen¹ ein Sauerstoffanteil von 1—2% angenommen.

Die Hydrierung erfolgte in einem Autoklaven in hochreiner Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von ca. $4 \cdot 10^6$ Pa im Temperaturbereich zwischen 150°—200°C. Der Wasserstoffgehalt wurde im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

In der Phase Ti_2Co scheint es möglich zu sein, von den 32 Kobaltatomen/EZ annähernd 16 durch Eisenatome zu ersetzen, obwohl sich der Gitterparameter der Proben 5—7 nur mehr wenig unterscheidet. Analog zu anderen intermetallischen Verbindungen dieses Strukturtyps^{2,3} (Ti_2Ni , Hf_2Co) wird der Einbau beträchtlicher Mengen Wasserstoffs in das Metallgitter beobachtet. Die Anzahl der jeweils in eine Einheitszelle eingebauten Wasserstoffatome in Abhängigkeit vom Co—Fe-Austausch ist in Tab. 1 ersichtlich. Es ist bemerkenswert, daß die Wasserstoffaufnahme praktisch unabhängig vom Fe-Gehalt ist. Mit der Wasserstoffaufnahme geht eine beträchtliche Aufweitung des Gitters einher, wie der Vergleich der in Tab. 1 angeführten Gitterparameter für die jeweiligen unhydrierten und hydrierten Proben erkennen läßt. Die Aufweitung ist vergleichbar mit jener, wie sie für η - Ti_2FeO_x gefunden wurde¹.

Tabelle 1. Gitterparameter a_0 für unhydrierte und a_H für hydrierte Proben, Wasserstoffgehalt je Einheitszelle und Diffusionsaktivierungsenergien E_a

Probe	Nr.	a_0 (Å)	H-Atome je Ein- heits- zelle	a_H (Å)	E_a [kJ/mol (kcal/mol)]
$Ti_{64}Co_{32}$	1	11,295	79,4	11,889	21,8 (5,2)
$Ti_{64}Co_{32}$	2	11,295	89,2	11,889	21,8 (5,2)
$Ti_{64}(Co_{23}Fe_4)$	3	11,297	91,1	11,912	21,8 (5,2)
$Ti_{64}(Co_{24}Fe_8)$	4	11,314	87,2	11,946	27,2 (6,5)
$Ti_{64}(Co_{20}Fe_{12})$	5	11,331	95,7	11,970	43,3 (8,2)
$Ti_{64}(Co_{18}Fe_{14})$	6	11,324	87,4	11,985	34,8 (8,3)
$Ti_{64}(Co_{16}Fe_{16})$	7	11,335	93,4	12,005	35,2 (8,4)

Dampfdruckmessungen

Die Messungen des Dampfdruckes (Dissoziationsdruck) wurden nach einer bereits früher angegebenen Methode¹ vorgenommen. Es zeigte sich, daß sich die Gleichgewichte teilweise erst nach mehreren Wochen einstellen; jedoch kann eine Beschleunigung der Gleich-

gewichtseinstellung mit zunehmenden Eisengehalt festgestellt werden. Außerdem konnte für die Probe mit dem höchsten Eisenanteil bereits nach einem einzigen Hydrierungs-Dehydrierungsprozeß völlige Reversibilität erreicht werden. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß mit zunehmendem Eisengehalt der Hydrierungsprozeß immer rascher (heftiger) erfolgt, was offensichtlich zu starkem Zerfall der Kristallite führt. Die gemessenen Dampfdrucke gehorchen der Beziehung $\ln p$

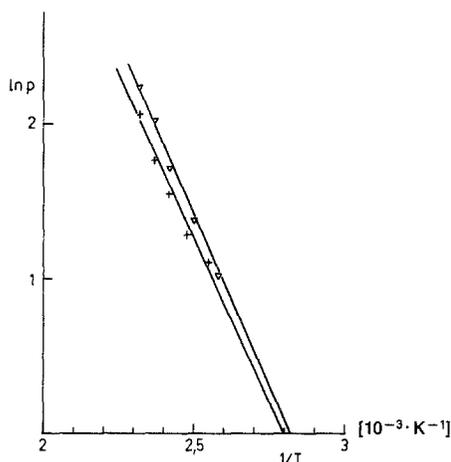


Abb. 1. Logarithmus des Dampfdrucks als Funktion der reziproken Temperatur

prop. $1/T$ und sind für Probe 5 und 7 in Abb. 1 dargestellt. Die daraus berechneten Dissoziationsenergien betragen 36,8 bzw. 35,6 kJ/mol (8,8 bzw. 8,5 kcal/mol). Für Proben mit geringeren Fe-Gehalten ergeben sich etwas größere Werte, doch können diese mangels vollständiger Reversibilität nicht als ganz sicher angesehen werden.

Messungen der Protonenresonanz

Mittels eines Breitlinien-Kernresonanz-Spektrometers B-Kr 22s (Fa. Bruker, Karlsruhe) wurden die Protonenresonanzen bei einer Meßfrequenz von 27 MHz aufgenommen. Die Verwendung des Mittelwertrechners Oscicomp (Fa. Bruker, Karlsruhe) brachte dabei eine wesentliche Verbesserung des Signal- zu Rauschverhältnisses. Die Kernresonanzsignale wurden im Temperaturbereich zwischen 90 K und 290 K aufgenommen. In Abb. 2 sind die dabei für die jeweiligen Proben

gemessenen Linienbreiten $\Delta H_{\text{peak-peak}}$ dargestellt. Es zeigt sich, daß die Linienbreiten bis etwa 200 K für die Proben 1—6 konstant (starres Gitter) und praktisch unabhängig vom Eisengehalt sind. Oberhalb dieser Temperatur werden die Linien wegen der Wasserstoffdiffusion schmaler. Hierbei kann nun eine merkliche Abhängigkeit vom Eisengehalt festgestellt werden. Der Beginn der Verschmälerung verschiebt sich mit steigendem Fe-Gehalt zu höheren Temperaturen.

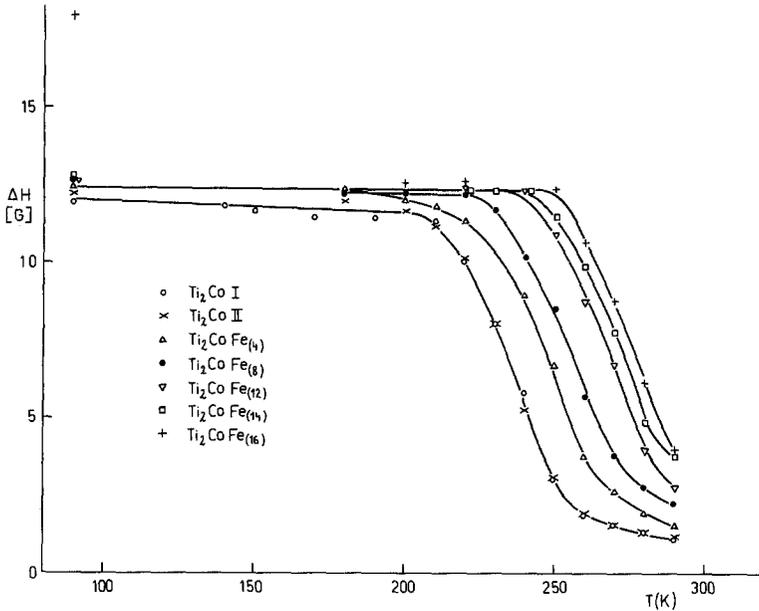


Abb. 2. Die Linienbreite ΔH als Funktion der Temperatur

Zusätzlich kann bei der Probe mit dem höchsten Fe-Gehalt bei 90 K eine Verbreiterung über den Wert des starren Gitters hinaus festgestellt werden, die offenbar auf beginnenden Ferromagnetismus zurückzuführen ist. Die Linienbreiten des starren Gitters werden hauptsächlich durch Dipol-Wechselwirkung hervorgerufen. Eine Verschiebung der Resonanzsignale (Knight-shift) kann nicht festgestellt werden. Die Diffusion des Wasserstoffs, die zur Linienverschmälerung führt, wird mit zunehmenden Co/Fe-Austausch offensichtlich erschwert. In Abb. 3 sind in $\ln v_c$ gegen $1/T$ aufgetragen, wobei v_c die Sprungfrequenz, aus der bekannten BPP-Beziehung⁴ berechnet, einer Arrheniusgleichung gehorcht:

$$v_c = v_0 e^{-E_a/RT}$$

Die daraus abgeleiteten Aktivierungsenergien E_a sind in Tab. 1 zusammengestellt. Demnach nehmen die Werte mit steigendem Fe-Gehalt zu.

Für die zweiten Momente der starren Gitter ergaben sich folgende Werte (200—230 K):

Probe Nr.	1	2	3	4	5	6	7
H^2 (G ²)	21,4	22,7	22,8	29,5	30,6	28,0	29,5

Dazu muß bemerkt werden, daß für die Proben 5—7 die Werte bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs größer sind als die oben

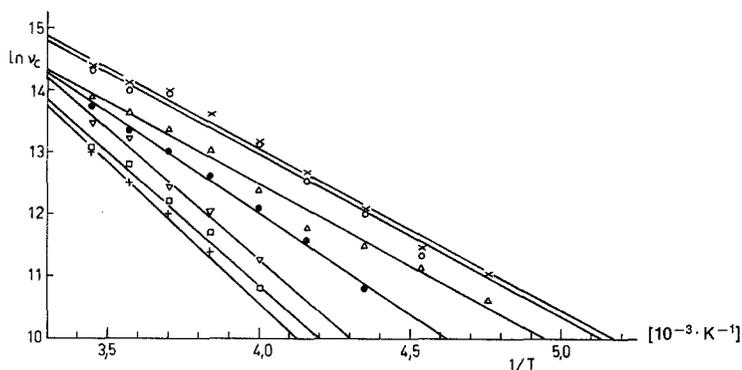


Abb. 3. Arrheniusplot für die Sprungfrequenz

angeführten. Hierfür müssen magnetische Einflüsse verantwortlich gemacht werden. Auffällig ist, daß zwischen 4 und 8 Eisenatomen/EZ eine Erhöhung des zweiten Moments um etwa 7 G² eintritt.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen erfolgten nach der *Faraday*-Methode mit Pendelsystem⁵ unter Verwendung des Suszeptibilitätsmeßgerätes SUS 10 (Fa. Paar, Graz). Gemessen wurden die H-freien Proben unter einem Druck von 4000 Pa N₂ innerhalb des Temperaturbereichs von 80—500 K, die Hydride unter einem Druck von $9,5 \cdot 10^4$ Pa N₂ zwischen 80—320 K. Ferromagnetische Verunreinigungen wurden durch Extrapolation der bei drei verschiedenen Feldstärken (7390, 9630 und 11250 Oe) gefundenen Meßwerte auf unendliche Feldstärke eliminiert. Um eine einheitliche Darstellung zu erhalten, wurde die ermittelte Grammsuszeptibilität jeweils mit der Molmasse der Einheitszelle [Ti₆₄Co_{32-x}Fe_x(H_y)] multipliziert.

Unhydrierte Proben

In Abb. 4 ist für Ti_2Co der Verlauf der Suszeptibilität bzw. ihr Reziprokwert als Funktion der Temperatur dargestellt. Innerhalb des gesamten Temperatur-Intervalls ist dabei ein positiver Temperaturkoeffizient ($d\chi/dT > 0$) zu beobachten; es lassen sich jedoch zwei

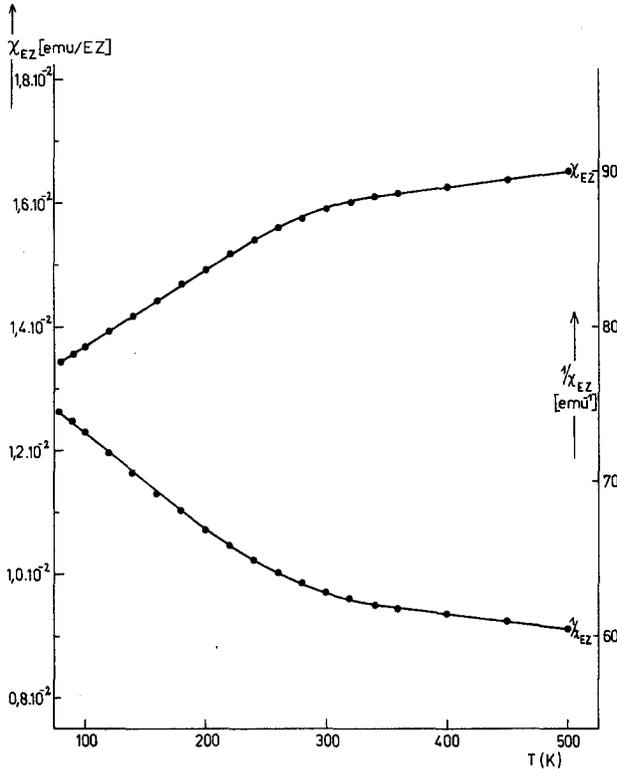


Abb. 4. Suszeptibilität und ihr Reziprokwert von Ti_2Co in Abhängigkeit von der Temperatur

lineare Abschnitte unterscheiden, von denen die Steigung des ersten (80—220 K) um mehr als das Fünffache größer ist als der Anstieg des 2. linearen Abschnittes zwischen 360 und 500 K. Bestimmend für diesen komplexen Verlauf der thermomagnetischen Kurve von Ti_2Co scheinen sowohl Form und Auffüllungsgrad von Energiebändern zu sein wie auch die Lage des *Fermi*-Niveaus, da ein positiver Wert von $d\chi/dT$ nur möglich ist, wenn die *Fermi*energie in ein Minimum der Zu-

standsichtefunktion fällt. So ist insgesamt der Magnetismus von Ti_2Co als ein durch Austausch verstärkter *Pauli*-Paramagnetismus zu verstehen, der auch bei einer partiellen Substitution von Co durch Fe praktisch ungeändert erhalten bleibt.

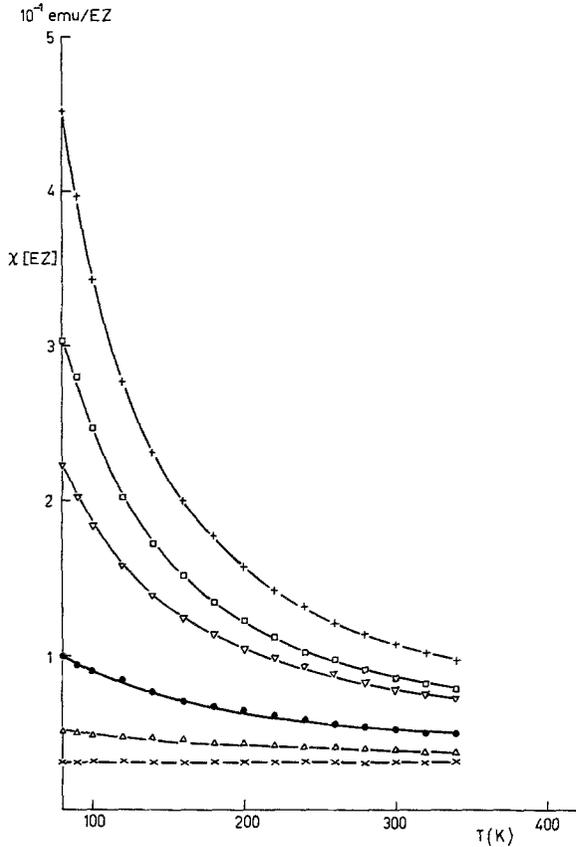


Abb. 5. Suszeptibilität der Hydride in Abhängigkeit von der Temperatur

Hydrierte Proben

In Abb. 5 ist der Verlauf der Suszeptibilität der Hydride als Funktion der Temperatur dargestellt. Während die Suszeptibilität von $Ti_{64}Co_{32}H_{89,2}$ innerhalb des beobachteten Temperaturintervalls konstant einen Wert von $3,128 \cdot 10^{-2}$ emu/EZ aufweist, nimmt die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bei etwa gleichbleibenden Wasserstoffgehalt (≈ 90 H-Atome/EZ) mit steigender Eisenkonzentra-

tion beträchtlich zu. Die Suszeptibilität der Hydride läßt sich in einen temperaturunabhängigen Term A und einen Restanteil, der dem *Curie-Weiss-Gesetz* gehorcht, zerlegen, gemäß

$$\chi_{\text{Probe}} = A + \frac{C}{T - \Theta}.$$

Abb. 6 zeigt den temperaturunabhängigen Term A , Abb. 7 die

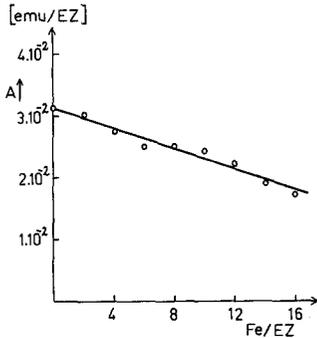


Abb. 6

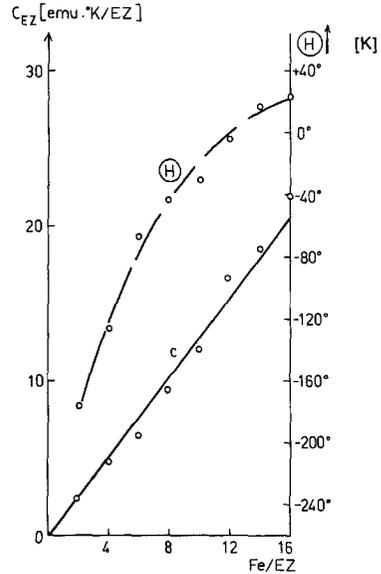


Abb. 7

Abb. 6. Der temperaturunabhängige Anteil der Suszeptibilität A als Funktion der Zahl der Fe-Atome/EZ

Abb. 7. Die paramagnetische *Curie*temperatur Θ und die *Curie*konstante C_{EZ} als Funktion der Zahl der Fe-Atome/EZ

paramagnetische *Curie*temperatur Θ und die *Curie*konstante C_{EZ} , jeweils als Funktion der Anzahl von Eisenatomen in der Einheitszelle. Dieser temperaturunabhängige Anteil an der Gesamtsuszeptibilität ist dabei wohl nichtlokalisierten Momenten zuzuordnen, wie sie auf Grund der Bandstruktur und -füllung intermetallischer Phasen auftreten. Mit zunehmender Eisenkonzentration steht — hervorgerufen durch die Abnahme der Elektronenkonzentration beim Austausch von Co durch Fe — einem Absinken dieses Bandanteils A das Anwachsen des

temperaturabhängigen Restglieds der Gesamtsuszeptibilität gegenüber, entsprechend der häufig beobachteten Tendenz des Eisens zur Bildung lokalisierter Momente.

Der unterschiedliche Einfluß der in etwa gleichen Zahl von Wasserstoffatomen in der EZ auf das magnetische Verhalten des jeweiligen Wirtsgitters dürfte vor allem auf strukturelle Auswirkungen der Einlagerung von Wasserstoffatomen zurückzuführen sein. Ausgehend von der Annahme, daß der in ein Metallgitter eingelagerte Wasserstoff die Nähe jener Atomsorten bevorzugt, mit denen er auch binäre Verbindungen bildet⁶, sollten die Zentren der Co, Fe-Tetraeder von H nicht besetzt werden. Durch die diese Tetraeder umgebende H-Atome könnten die Metallatome der Tetraeder zusammengepreßt werden, was auf Grund der geänderten interatomaren Distanzen dieser Tetraederatome auch zu entsprechend magnetischen Änderungen führen sollte.

Dank

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir für sein förderndes Interesse.

Herrn Dr. *J. Zak* sei für die analytische Bestimmung des Wasserstoffgehalts herzlich gedankt.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Überlassung eines Breitlinienspektrometers B-KR 22s und des Suszeptibilitätsmeßgeräts SUS 10.

Literatur

- ¹ *K. Hiebl, E. Tuscher und H. Bittner*, Mh. Chem. **110**, 9 (1979).
- ² *H. Buchner, M. A. Gutjahr, K. D. Beccu und H. Säufferer*, Z. Metallkde. **63**, 497 (1972).
- ³ *R. L. Beck*, zitiert von *E. A. Aitken*, in: Intermetallic Compounds (*J. H. Westbrook*, Hrsg.). New York: Wiley. 1967.
- ⁴ *T. J. Rowland*, NMR in Metals, Progress in Mat. Science **9**, 1 (1962).
- ⁵ *R. Sobczak und H. Bittner*, Rev. Chim. min., **6**, 983 (1969).
- ⁶ *A. R. Miedema, K. H. J. Buschow und H. H. van Mal*, J. Less-Common Met. **49**, 463 (1976).