

Untersuchungen an Hydriden im Bereich der η -Phase $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$

K. Hiebl, E. Tuscher und H. Bittner*

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

(Eingegangen 25. April 1978. Angenommen 10. Mai 1978)

Investigations on Hydrides in the Region of the η -Phase $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$

Alloys of titanium and iron with varying oxygen content in the above mentioned phase take up considerable amounts of hydrogen. It will be shown, that hydriding and dehydriding can be processed in a reversible way. The hydrides have been investigated by X-ray, metallography, and NMR. Susceptibility and vapour pressure measurements have been performed. The arrangement of the hydrogen atoms in the host lattice will be discussed.

(Keywords: Hydrogen storing oxides; Magnetic properties)

Einleitung

Wie bekannt, sind Legierungen von Eisen und Titan potentielle Speicher¹⁻⁴ für Wasserstoff. Technische Fe—Ti-Legierungen, z. B. Ferrotitan, enthalten jedoch meist Sauerstoff in Form der η -Phase ($\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$). Das Auftreten dieser Phase wird im allgemeinen als eine Vergiftung des Speichers und damit als mögliche Betriebsstörung betrachtet. In dieser Arbeit wird jedoch gezeigt, daß die η -Phase $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ — und dies gilt vermutlich auch für andere η -Phasen dieser Art — beträchtliche Mengen Wasserstoff in reversibler Weise zu speichern vermag.

Herstellung der Proben

Die Herstellung der Proben erfolgte aus pulverförmigem Eisen (Carbonyl-Eisen, Fa. Fluka, Buchs), Titan (Koch-Light-Lab., Ltd., Colnbrook Bucks, England) und Fe_3O_4 (Merrimec, MM25). Die Ausgangsstoffe wurden vermischt, zu Pillen verpreßt und anschließend im Lichtbogenofen unter gegetterter Argonatmosphäre niedergeschmolzen. Die so erhaltenen Reguli wurden unter

Tabelle I

Proben Nr.	1	2	3	4	5
Zusammensetzung Gitterparameter (Å)	$\text{Ti}_2\text{FeO}_{0,23}$ 11,347	$\text{Ti}_2\text{FeO}_{0,3}$ 11,347	$\text{Ti}_2\text{FeO}_{0,37}$ 11,347	$\text{Ti}_2\text{FeO}_{0,45}$ 11,344	$\text{Ti}_2\text{FeO}_{0,5}$ 11,331
Hydrierte Proben Nr.	1	2	3	4	5
Zusammensetzung Gitterparameter (Å)	$\text{Ti}_2\text{FeO}_{0,23}\text{H}_{2,84}$ 11,933	$\text{Ti}_2\text{FeO}_{0,3}\text{H}_{2,44}$ 11,884	$\text{Ti}_2\text{FeO}_{0,37}\text{H}_{1,85}$ 11,828	$\text{Ti}_2\text{FeO}_{0,45}\text{H}_{1,44}$ 11,596	$\text{Ti}_2\text{FeO}_{0,5}\text{H}_{0,82}$ 11,440

Hochvakuum ($2 \cdot 10^{-6}$ Torr) 72 h bei etwa 1000°C getempert und sodann abgeschreckt. Die Legierungen wurden röntgenographisch mittels Pulveraufnahmen (Cu- $K\alpha$ -Strahlung) und teilweise metallographisch untersucht. Repräsentative Proben wurden auf Sauerstoffgehalt geprüft*. Die Hydrierung erfolgte in einem Autoklaven in hochreiner Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von etwa 40 Atm und 200°C . Anschließend wurde schrittweise, im Verlauf einiger Tage auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Wasserstoffgehalt der Proben wurde im Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes bestimmt**.

Ergebnisse und Diskussion

Das ternäre System Ti—Fe—O ist bereits von mehreren Autoren⁵⁻⁸ eingehend untersucht worden. Charakteristisch ist das Auftreten eines

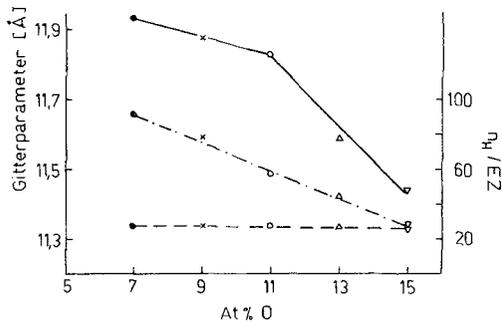


Abb. 1. Die Gitterparameter der unhydrierten (strichliert) bzw. hydrierten Proben (ausgezogen) und die maximale Anzahl von Wasserstoffatomen pro Elementarzelle als Funktion der Sauerstoffkonzentration (punktstrichliert)

komplexen Suboxids Ti_2FeO_x , das — wie nachstehend gezeigt — befähigt ist, Wasserstoff aufzunehmen. Es wurden 5 Legierungen mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt hergestellt (Tab. 1).

Die ermittelten Gitterparameter stimmen mit den in der Literatur^{8,9} angegebenen Werten gut überein. Sämtliche Proben zeigten röntgenographisch das reine Linienmuster der η -Phase, doch waren die Proben Nr. 2 und 4 auch metallographisch homogen. Nähere Untersuchungen über den Homogenitätsbereich des η -Oxids wurden zunächst nicht vorgenommen.

Die erhaltenen Hydride waren spröde und ließen sich leicht pulvern. Die Röntgenogramme zeigten ein unverändertes Linienmuster; ledig-

* Für die Durchführung dieser Analysen danken wir der Fa. Balzers und Herrn Univ.-Doz. Dr. Kudielka, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, herzlichst.

** Hierfür danken wir Herrn Dr. Zak herzlichst.

lich die Rückwärts-Reflexe wurden unscharf, was auf teilweisen Verlust der Fernordnung hinweist. Die insgesamt beträchtliche Wasserstoffaufnahme des η -Oxids ist am stärksten für geringe Sauerstoffgehalte. Es besteht, wie Tab. 1 erkennen läßt, ein linearer Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und Wasserstoffaufnahme (Abb. 1). Den Gang der Gitterparameter in Abhängigkeit von Wasserstoff- bzw. Sauerstoffgehalt zeigt Abb. 1. Die starke Gitteraufweitung spricht *a priori* gegen ein Protonenmodell der Wasserstoffaufnahme.

Dampfdruckmessungen

Zu diesem Zweck wurde eine Art geschlossenes Manometer verwendet (Abb. 2). Das Manometer wird durch einen eingeschmolzenen Glasstab so verschlossen, daß das Luftvolumen im linken Schenkel V_0 möglichst klein wird. Das Manometer wird dann im Trockenschrank der Meßtemperatur T_1 ausgesetzt. Das Luftvolumen V_0' im rechten Schenkel verkleinert sich auf den Wert V_1' , wenn die Probe Wasserstoff abgibt. In erster Näherung kann man den Differenzdruck des Hg und den Druck der Luft im linken Schenkel vernachlässigen. Der Dampfdruck berechnet sich dann nach

$$p_D = \frac{T_1}{T_0} \left(\frac{V_0'}{V_1'} - \frac{V_0}{V_0 + V_0' - V_1'} \right)$$

Die größte Unsicherheit besteht in der Abschätzung des Volumens V_0 , jedoch spielt diese Größe nur bei kleinen Dampfdruck eine Rolle. Der große Vorteil dieser Methode besteht in der absoluten Dichtigkeit, die sich auch bei Meßzeiten von Monaten bewährt hat.

Frisch hergestellte Proben geben Wasserstoff nur sehr langsam ab, so daß sich Gleichgewichte erst nach Wochen einstellen. Außerdem verzögert sich der Wasserstoffaustausch mit steigendem Sauerstoffgehalt der Proben noch mehr, was sich zunächst in einer Hysterese äußert. Unterwirft man aber die Proben mehreren Zyklen der Hydrierung und Dehydrierung, so wird die Gleichgewichtseinstellung zunehmend beschleunigt und auch die Hysterese verschwindet. Bei Probe Nr. 1, die sich hier besonders günstig verhält, geht nach 5 Zyklen zwischen 140 °C und Raumtemperatur die Einstellzeit bei Temperaturen über 100 °C auf wenige Minuten zurück. Selbst bei Raumtemperatur stellt sich im Verlauf von etwa 48 Stunden ein Gleichgewichtsdruck von 2 Atm ein, der genau auf der noch zu besprechenden $\ln p / -1/T$ -Geraden liegt. Durch die Hydrierungs- und Dehydrierungsprozesse tritt offenbar ein Zerfall der Kristallite bzw. Zellen und eine Verkürzung der Diffusionswege ein. Eine Änderung der Röntgendiagramme konnte dabei nicht

beobachtet werden. Der gemessene Dampfdruck gehorcht der bekannten Beziehung: $\ln p \text{ prop } (1/T)$, (siehe Abb. 3).

Für Probe Nr. 1 ergibt sich daraus eine Aktivierungsenergie von 3,7 kcal/Formelgewicht. Auch für die Proben Nr. 2 und 3 findet man ähnliche Werte, die jedoch nicht als signifikant angesehen werden, weil volle Reversibilität nicht erreicht wurde. Bei Proben Nr. 4 und 5 konnten keine verlässlichen Dampfdruckmessungen durchgeführt werden.

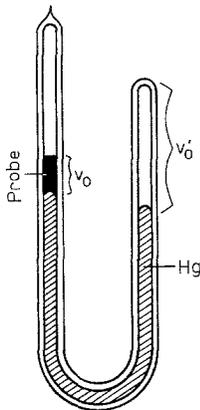


Abb. 2

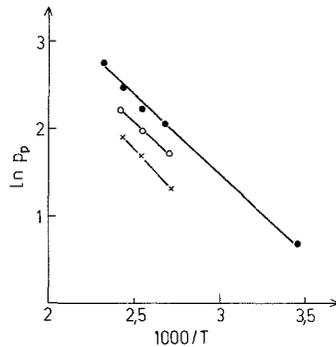


Abb. 3

Abb. 2. Manometer für die Dampfdruckmessungen

Abb. 3. Logarithmus des Dampfdruckes als Funktion der reziproken Temperatur (Symbolik siehe Abb. 4)

Legierungen wie Probe Nr. 1 könnten nach der beschriebenen Vorbehandlung durchaus als Wasserstoffspeicher geeignet sein. Ihre Bildung bedeutet gleichzeitig nur geringe Beeinträchtigung beim Betrieb der bekannten FeTi-Speicher.

Messungen der Protonenresonanz

Die Protonenresonanzen wurden mittels eines Breitlinienkernresonanzspektrometers B-KR 22s (Fa. Bruker, Karlsruhe) aufgenommen. Zur Verbesserung des Signal- zu Rauschverhältnisse diente ein Mittelwertrechner Oscicomp der gleichen Firma.

Die Resonanzen wurden im Bereich: Temperatur des flüssigen Stickstoffs bis Raumtemperatur bestimmt. Da die Temperiereinheit ST 100 des Geräts brauchbare Messungen unter etwa 140 °K nicht mehr zuläßt, wurde für Messungen bei Stickstofftemperatur ein spezielles

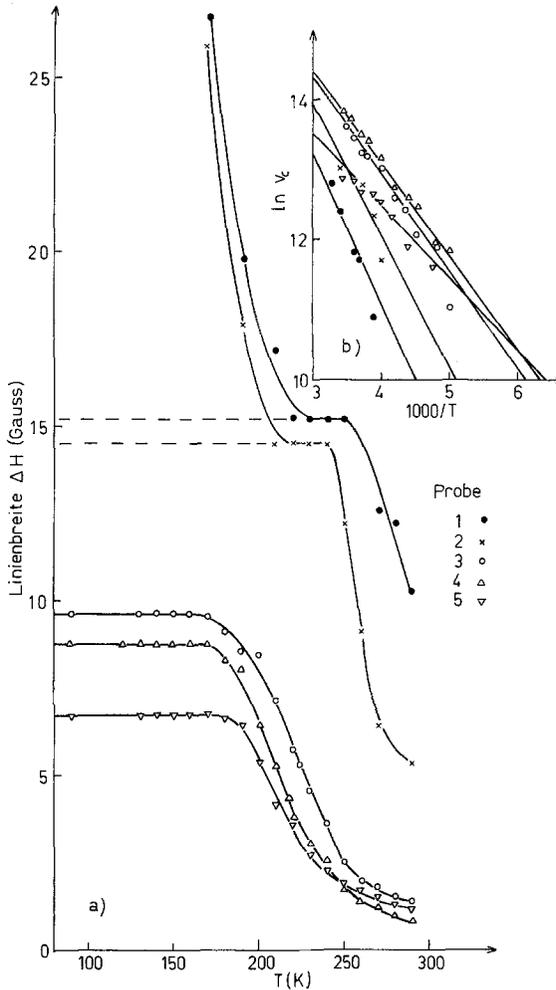


Abb. 4. *a* Die beobachteten Proton-Linienbreiten als Funktion der Temperatur. *b* Arrheniusdarstellung für die Sprungfrequenz ν_c

Dewargefäß konstruiert. Abb. 4*a* zeigt die gemessenen Linienbreiten $\Delta H_{\text{peak-peak}}$. Die Proben weisen den typischen Kurvenverlauf von Breitlinien auf, die mit steigender Temperatur infolge Diffusion der H-Atome schmaler werden.

Bei Proben Nr. 1 und 2 zeigt sich zusätzlich, daß bei tiefen Temperaturen ein Ansteigen der Linienbreite über den Wert des starren Gitters hinaus erfolgt. Dies muß auf magnetische Verbreiterungseffekte

zurückzuführen sein, da diese Proben bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch werden. Ein ähnliches Verhalten wird im Fall von UH_3 ¹⁰ beobachtet.

Abgesehen von dieser Verbreiterung sind die Linienbreiten des starren Gitters auf reine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückzuführen. Untersuchungen hinsichtlich einer möglichen *Knight-shift* ergaben keine meßbaren Verschiebungen der Resonanzlinien. Die Linien verschmälern sich mit steigender Temperatur durch Diffusionsbewegung der H-Atome. Die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz ν_c kann durch eine *Arrhenius*-Beziehung

$$\nu_c = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

beschrieben werden. Hierin ist E_a die Aktivierungsenergie, ν_0 der sogenannte Frequenzfaktor. ν_c läßt sich aus der bekannten BPP-Beziehung

$$\nu_c = \frac{4,2 \Delta \nu}{\tan \frac{\pi}{2} \left(\frac{\Delta H}{\Delta H_0} \right)^2} \quad (2)$$

ΔH bzw. $\Delta \nu$ ist die gemessene Linienbreite im Feld- bzw. Frequenzmaß, ΔH_0 die Linienbreite des starren Gitters.

berechnen.

Trägt man die $\ln \nu_c$ gegen $1/T$ auf (Abb. 4b), so ergeben sich folgende Werte für E_a und ν_0 (Tab. 2).

Tabelle 2. *Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für die Proben 1—5*

Probe	E_a (kcal/mol)	ν_0 (s^{-1})
1	4,32	$7,9 \cdot 10^8$
2	3,74	$5,6 \cdot 10^8$
3	2,85	$1,6 \cdot 10^8$
4	2,62	$1,4 \cdot 10^8$
5	2,02	$2,5 \cdot 10^7$

Aktivierungsenergien und Diffusionsfrequenzen nehmen demnach mit steigendem Sauerstoffgehalt ab. Die Bestimmung der 2. Momente der starren Gitter ergab folgende Werte:

Proben Nr.	1	2	3	4	5
$\Delta H^2(G^2)$	74,5	48,1	31,5	20,2	18,5

Um den relativ hohen Wert des 2. Moments von $74,5 G^2$ von Probe Nr. 1 durch ein unendlich ausgedehntes kubisches Gitter zu erklären, müßte dieses einen Gitterparameter von $1,85 \text{ \AA}$ haben. Diese Annahme führt aber auf eine indiskutable hohe Wasserstoffkonzentration von 270 Atomen/Zelle. Es müssen daher *cluster* angenommen werden, in denen die H-Atome kleinere Abstände voneinander haben. Paare von H-Atomen müßten einen Abstand von $1,30 \text{ \AA}$ aufweisen um die genannten Werte des 2. Moments zu erklären. Solche Paare könnten aber nicht zu weit voneinander getrennt sein, weil sonst die typische Linienform des H-Dubletts beobachtbar wäre. Nimmt man isolierte Tetraeder an, so müßte deren Kantenlänge ungefähr $1,55 \text{ \AA}$ betragen, für isolierte Oktaeder hingegen $1,65 \text{ \AA}$.

Da in die Berechnung der 2. Momente eines Kristallpulvers¹¹ die Koordinationszahlen nur linear, die Abstände aber mit der 6. Potenz eingehen, sollten die H-Abstände in den *clustern* in der Nähe der letztgenannten Werte liegen. Solche Abstände treten zwischen den Mittelpunkten der Ikosaederflächen in der η -Phase¹² auf. Eine teilweise Besetzung dieser Flächen könnte die beobachteten Werte erklären.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden mittels des Suszeptibilitäts-Meßgerätes SUS 10 der Fa. A. Paar, Graz, in einem Temperaturbereich von 90 bis 500 K bei den Oxiden und von 90 bis 300 K bei den Hydriden durchgeführt. Die Hydride waren zuvor unter Kühlung mit flüssigen Stickstoff in Quarzampullen eingeschmolzen worden, die Oxide wurden unter einem Druck von 40 mbar Stickstoff gemessen. Die Suszeptibilitätsmessungen erfolgten bei drei verschiedenen Feldstärken ($H_1 = 11\,250 \text{ Oe}$, $H_2 = 9640 \text{ Oe}$, $H_3 = 7390 \text{ Oe}$). Ferromagnetische Verunreinigungen wurden nach der Methode von Honda und Owen¹³ eliminiert. Die Sättigungsmagnetisierung ferromagnetischer Proben wurde durch Messung der Suszeptibilität bei der Feldstärke H_1 bestimmt.

A. Unhydrierte Proben

Ähnlich wie bei anderen Legierungen von Eisen mit Übergangsmetallen^{14,15} läßt sich die Suszeptibilität der unhydrierten Proben in einen temperaturunabhängigen Anteil A und einen temperaturabhängigen Term, der dem Curie-Weiss'schen Gesetz gehorcht, aufspalten. Die temperaturunabhängige Suszeptibilität ist dabei einem Bandparamagnetismus zuzuschreiben, wobei sowohl Eisen wie auch Titan Elektronen zur Auffüllung dieses Bandes beisteuern. Der temperaturabhängige Teil der Suszeptibilität kann den Eisenatomen zugeschrieben werden. Die Abb. 5b und 5c zeigen, daß sowohl das effektive magnetische Moment pro Eisenatom — berechnet aus der temperaturabhängigen Suszeptibilität — als auch der temperaturunabhängige Anteil A mit zunehmender Sauerstoffkonzentration gering-

fällig zunehmen. Hingegen zeigt die paramagnetische *Curietemperatur* Θ (Abb. 5a) mit zunehmenden Sauerstoffeinbau in die Metallmatrix einen relativ starken Anstieg.

Abstandsberechnungen ergaben für die Distanz zweier Eisenatome innerhalb eines Eisentetraeders 2,70 Å, für die Distanz zweier nächster

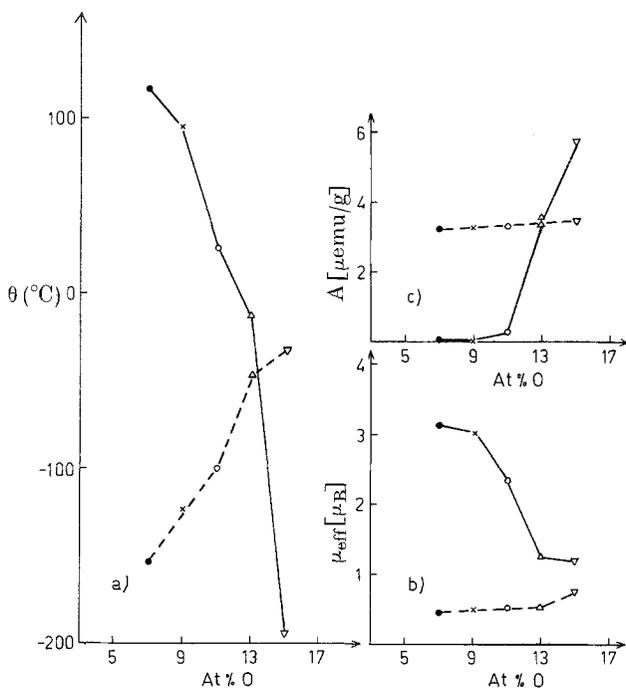


Abb. 5. *a* Die paramagnetischen *Curietemperaturen* Θ als Funktion der Sauerstoffkonzentration. *b* Das effektive magnetische Moment/Eisenatom als Funktion der Sauerstoffkonzentration. *c* Der temperaturunabhängige Anteil der Suszeptibilität A als Funktion der Sauerstoffkonzentration (unhydrierte Proben strichliert, hydrierte Proben ausgegogen)

Eisenatome in benachbarten Eisentetraedern 4,1 Å. Diese Abstände sollten einerseits für die Fe-Atome innerhalb eines Tetraeders ferromagnetische Kopplung, für benachbarter Tetraeder hingegen schwache paramagnetische Wechselwirkung bewirken. Der Magnetismus dieser Verbindungen läßt sich als die sehr schwache paramagnetische Wechselwirkung weit entfernter ferromagnetischer Fe-Tetraeder, die in eine magnetisch unbedeutende Ti—O-Matrix eingebettet sind, verstehen.

B. *Hydrierte Proben*

Die Wasserstoffaufnahme bewirkt im allgemeinen eine Zunahme der Suszeptibilität. Die Zunahme ist umso größer, je mehr Wasserstoff absorbiert wurde, und führt schließlich bei den sauerstoffärmsten und damit wasserstoffreichsten Proben (1 und 2) zu einer magnetischen Ordnung. Dies geht aus den Magnetisierungskurven hervor (Abb. 6).

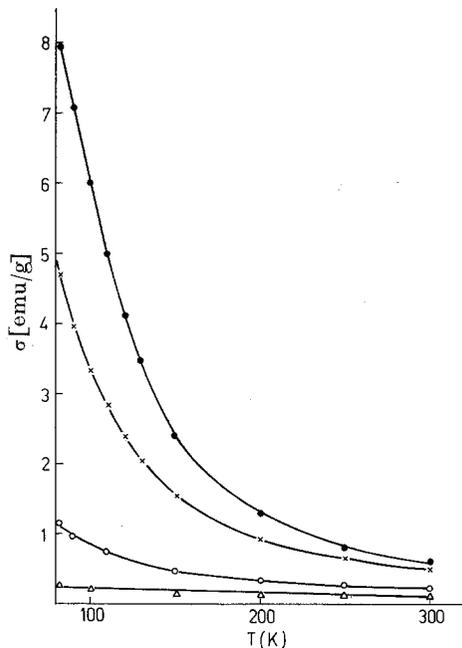


Abb. 6. Die Magnetisierung σ bei $H = 11\,250$ Oe als Funktion der Temperatur (Symbolik siehe Abb. 4)

Mit abnehmenden Wasserstoffgehalt und zunehmender Sauerstoffkonzentration nehmen die paramagnetische *Curietemperatur* (Abb. 5a) als auch das effektive magnetische Moment pro Eisenatom (Abb. 5b) ab. Zugleich tritt bei den sauerstoffreicheren Proben 3—5 wiederum ein temperaturunabhängiger Suszeptibilitätsanteil auf. Da ein Einbau von H in das Zentrum der Fe-Tetraeder unwahrscheinlich ist, muß die Gitteraufweitung durch den Wasserstoff ein Auseinanderdrängen der Fe-Tetraeder bewirken. Dem sollte nach obigen Modell eine Abnahme der paramagnetischen Wechselwirkung entsprechen. Daß entgegen dieser Erwartung eine starke Zunahme des Magnetismus bis hin zum Auftreten einer ferromagnetischen Ordnung erfolgt, muß dem in die

Metall-Sauerstoff-Matrix eingelagerten Wasserstoff zugeschrieben werden. Eine Erklärung hierfür steht noch aus. Möglicherweise könnten Neutronenbeugungsaufnahmen genauere Aussagen zulassen.

Dank

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

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

Literatur

- ¹ *J. J. Reilly* und *R. H. Wiswall, jr.*, J. Inorg. Chem. **13**, 218 (1974).
- ² *F. A. Kuipers*, Phil. Res. Repts. Suppl. **2**, 23 (1973).
- ³ *R. Hempelmann* und *E. Wicke*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **81** (4), 425 (1977).
- ⁴ *C. E. Lundin*, *F. E. Lynch* und *C. B. Magee*, J. Less Common Met. **56**, 19 (1977).
- ⁵ *E. Ence* und *H. Margolin*, Trans. AIME **206**, 572 (1956).
- ⁶ *W. Rostoker*, Trans. AIME **203**, 113 (1955).
- ⁷ *M. V. Nevitt*, Trans. AIME **218**, 327 (1960).
- ⁸ *O. Zemek*, *A. Wittmann* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **100**, 2075 (1969).
- ⁹ *W. Rostoker*, J. Metals **4**, 981 (1952).
- ¹⁰ *J. Grunzweig-Genossar*, Phys. Rev. **B1** (5), 1958 (1970).
- ¹¹ *A. Lösche*, Kerninduktion. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1958
- ¹² *P. Rogl* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **108**, 1167 (1977).
- ¹³ *L. F. Bates*, Modern Magnetism. Cambridge (England): Camb. Univ. Press. 1954.
- ¹⁴ *H. Frieske* und *M. Mahnig*, Z. Naturforsch. **24 a**, 1801 (1969).
- ¹⁵ *A. Obermann*, *W. Wanzl*, *M. Mahnig* und *E. Wicke*, J. Less Common Met. **49**, 75 (1976).