

**Dampfdruckmessungen und Protonenresonanz-
untersuchung an Hydriden der intermetallischen Phasen
 $Ti_2(Ni, Co)$ und $Ti_2(Ni, Fe)$ ****

Engelbert Tuscher, Kurt Hiebl und Helmut Bittner*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Vienna, Austria

(Eingegangen 23. Juni 1980. Angenommen 7. Juli 1980)

*Equilibrium Pressure Measurements and NMR Studies on Hydrides of the
Intermetallic Compounds $Ti_2(Ni, Co)$ and $Ti_2(Ni, Fe)$*

NMR and hydrogen equilibrium pressure measurements were performed on hydrides of the intermetallic compounds $Ti_2(Ni, Co)$ and $Ti_2(Ni, Fe)$. The following values of enthalpy ΔH and entropy ΔS for the formation of the hydrides of the intermetallic phases Ti_2Co and Ti_2Ni were found: $\Delta H(Ti_2CoH_y) = -47.6 \text{ kJ/mol } H_2$, $\Delta H(Ti_2NiH_y) = -53.7 \text{ kJ/mol } H_2$; $\Delta S(Ti_2CoH_y) = -119.8 \text{ J/(K} \cdot \text{mol } H_2)$, $\Delta S(Ti_2NiH_y) = -127.5 \text{ J/(K} \cdot \text{mol } H_2)$. By substitution of Ni or Co by Fe, the values of ΔH and ΔS of the corresponding quaternary hydrides become less negative. An interpretation of the experimental results is tried by the model of *Shaltiel* and coworkers.

Proton diffusion was investigated in a series of the intermetallic hydrides $Ti_2(Ni, Co)H_x$ and $Ti_2(Ni, Fe)H_x$. The diffusion rate is lowered by increased Ni/Fe substitution. Substitution of Ni by Co scarcely effects the "hopping process". The activation energies were found to be smaller for the Ti_2Ni -hydrides compared with the Ti_2Co -hydrides.

(*Keywords: Diffusion of hydrogen; Hydrides of intermetallic compounds; NMR; Thermodynamic properties*)

Einleitung

In früheren Veröffentlichungen^{1,2} war von uns über magnetische und thermodynamische Eigenschaften der Hydride $Ti_4Fe_2O_xH_y$ und $Ti_{64}Co_{32-x}Fe_xH_y$ berichtet worden. Die vorliegende Arbeit ist eine Fortführung dieser Untersuchungen sowie die Ergänzung der erst jüngst veröffentlichten Ergebnisse³ von Suszeptibilitätsmessungen an

** Herrn Prof. Dr. H. Nowotny zum 70. Geburtstag gewidmet.

den Systemen $\text{Ti}_2(\text{Ni}, \text{Co})\text{—H}$ und $\text{Ti}_2(\text{Ni}, \text{Fe})\text{—H}$. Die Ergebnisse von Dampfdruck- und NMR-Messungen werden an den Hydriden von $\text{Ti}_2(\text{Ni}, \text{Co})$ und $\text{Ti}_2(\text{Ni}, \text{Fe})$ diskutiert. Auf die experimentelle Vorgangsweise bei der Herstellung der intermetallischen Phasen und der Hydride sowie auf ihre röntgenographische Charakterisierung soll hier nicht näher eingegangen werden. Diesbezügliche Informationen wie auch die zugehörige Literatur können den bereits genannten Publikationen¹⁻³ entnommen werden.

Dampfdruckmessungen

Dampfdruckmessungen an den Hydriden $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32-x}\text{Fe}_x\text{H}_{100}$ und $\text{Ti}_{64}\text{Co}_{32}\text{H}_{89}$ wurden nach dem bei *Hiebl et al.*¹ beschriebenen Verfahren durchgeführt und ausgewertet. Der dabei untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich von 290 bis 440 K. Aus den gemessenen Druckwerten wurden mittels der Beziehung

$$\ln P(\text{H}_2) = \Delta H/R \cdot 1/T - \Delta S/R$$

die Enthalpiewerte ΔH und die Entropiewerte ΔS für die Bildung der Hydride aus den entsprechenden intermetallischen Phasen bestimmt. Für die Hydride der binären Phasen Ti_2Co und Ti_2Ni wurden folgende Werte gefunden:

$$\begin{aligned} \text{Ti}_{64}\text{Co}_{32}\text{H}_{89}: \Delta H &= -47,6 \text{ kJ/mol H}_2 \\ &\Delta S = -119,8 \text{ J/(K} \cdot \text{mol H}_2) \\ \text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32}\text{H}_{100}: \Delta H &= -53,7 \text{ kJ/mol H}_2 \\ &\Delta S = -127,5 \text{ J/(K} \cdot \text{mol H}_2) \end{aligned}$$

In Abb. 1 sind ΔH und ΔS für die Hydride $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32-x}\text{Fe}_x\text{H}_{100}$ in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration x dargestellt. Wie daraus hervorgeht, werden mit zunehmendem Eisengehalt die Absolutwerte von ΔH und ΔS kleiner. Ein ähnliches Verhalten war bereits von *Hiebl et al.*² für das System $\text{Ti}_2(\text{Co}, \text{Fe})\text{—H}$ beobachtet worden. Die weitgehende Substitution von Ni durch Fe im $\text{Ti}_2(\text{Ni}, \text{Fe})\text{—H}$ -System ermöglicht eine ungefähre Bestimmung von ΔH und ΔS für ein fiktives Hydrid von Ti_2Fe durch Extrapolation. Dabei ergibt sich für ΔH etwa -13 kJ/mol H_2 und für ΔS etwa $-53 \text{ J/(K} \cdot \text{mol H}_2)$. Extrapolation für die Hydride $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x\text{H}_y$ auf die Sauerstoffkonzentration $x = 0$ liefert annähernd dieselben Werte¹. Vergleicht man in weitere Folge die ΔH -Werte der Hydride von „ Ti_2Fe “, Ti_2Co und Ti_2Ni , so sieht man, daß von Eisen gegen Nickel hin diese Werte zunehmend negativer und die Hydride somit zunehmend stabiler werden. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Verlauf der Bildungswärmen der Hydride von TiFe^4 , TiCo^5 und TiNi^5 . Ähnlich wie für die Hydride von TiX

($X = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) kann deshalb die Stabilität der Hydride von Ti_2X ($X = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) nicht mittels der „rule of reserved stability“ von *Miedema* et al.⁶ erklärt werden. Eine Interpretation des experimentellen Befundes scheint allerdings mittels des von *Shaltiel* et al.^{7,8} entwickelten und mit Erfolg auf Hydride binärer und ternärer Metallphasen (z. B. $\text{TiFe}_{0,8}X_{0,2}$ mit $X = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) angewendeten Modells möglich. Danach sind für die Bildungswärme eines Hydrids

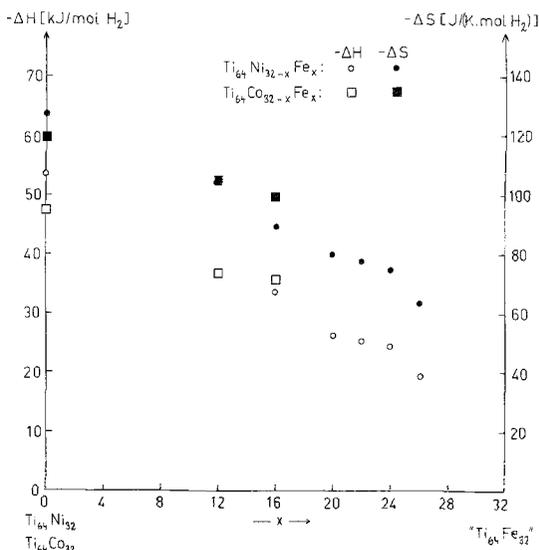


Abb. 1. Enthalpiewerte ΔH (linke Skala) und Entropiewerte ΔS (rechte Skala) für die Hydride $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32-x}\text{Fe}_x\text{H}_{100}$ und $\text{Ti}_{64}\text{Co}_{32-x}\text{Fe}_x\text{H}_y$ in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration x

Zahl und Art der Metallatome, welche die durch den Wasserstoff im Zentrum besetzten Lücken bilden, unter Berücksichtigung der Stabilität der binären (imaginären) Metall-Wasserstoffverbindungen bestimmend. So ist im vorliegenden Fall bei zunehmender Eisenkonzentration in $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32-x}\text{Fe}_x\text{H}_{100}$ mit einer zunehmenden Zahl von Eisenatomen (anstelle der substituierten Nickelatome) in der unmittelbaren Umgebung des Wasserstoffs zu rechnen. Da die binäre Verbindung $\text{Ni}-\text{H}$ stabiler ist als $\text{Fe}-\text{H}$ [d. h. $\Delta H(\text{Ni}-\text{H})$ negativer als $\Delta H(\text{Fe}-\text{H})$] sollte nach diesem Modell mit zunehmender Eisenkonzentration x der Absolutwert von ΔH abnehmen, was auch experimentell gefunden wird (Abb. 1). In analoger Weise können mit diesem Modell auch im $\text{Ti}_2(\text{Co}, \text{Fe})-\text{H}$ -System die Änderungen der ΔH -Werte bei

Änderung der Eisenkonzentration sowie die unterschiedlichen Werte von ΔH für die Hydride der reinen intermetallischen Verbindungen Ti_2Co und Ti_2Ni (Zahlenwerte siehe oben) verstanden werden.

Ähnlich wie die Absolutwerte von ΔH nehmen auch jene von ΔS mit zunehmender Eisenkonzentration ab (Abb. 1). Sieht man in ΔS ein Maß für die strukturelle bzw. konfigurationsale Ordnung eines Systems⁹, so muß gefolgert werden, daß mit zunehmendem Eisengehalt die Ordnung des Wasserstoffs in den Hydriden abnimmt. Dies gilt sowohl für das System $\text{Ti}_2(\text{Ni}, \text{Fe})\text{—H}$ wie auch für das System $\text{Ti}_2(\text{Co}, \text{Fe})\text{—H}$ (Lit.², Abb. 1). Die ΔS -Werte der Hydride der reinen Phasen Ti_2Co bzw. Ti_2Ni entsprechen mit $-119,8 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol H}_2)$ für $\text{Ti}_{64}\text{Co}_{32}\text{H}_{89}$ und $-127,5 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol H}_2)$ für $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32}\text{H}_{100}$ den in der Literatur (z. B.¹⁰) für verschiedene ternäre Metallhydride angeführten Daten. Schließlich sei noch darauf verwiesen, daß von *Oesterreicher* und *Bittner*¹¹ im System $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_2\text{—H}$ eine ähnliche Auswirkung der Substitution von Ti/Zr auf ΔS und ΔH der zugehörigen quaternären Hydride beobachtet worden ist.

Protonenresonanz

Die Messungen der Protonenresonanzen wurden mittels des Breitlinienkernresonanz-Spektrometers B-Kr 22 S (Fa. Bruker, Karlsruhe) durchgeführt. Die Meßfrequenz betrug 27 MHz. Dank eines Mittelwertrechners Oscicomp (Fa. Bruker, Karlsruhe) konnte das Signal-Rauschverhältnis verbessert werden. Die auftretenden Kernresonanzsignale wurden im Temperaturbereich zwischen 90 K und 350 K beobachtet.

Ähnlich wie in den vorangegangenen Untersuchungen^{1, 2} zeigt sich auch in den Systemen $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32}\text{H}_y$, $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32-x}\text{Co}_x\text{H}_y$ und $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32-x}\text{Fe}_x\text{H}_y$ eine durch Protonendiffusion verringerte Linienbreite $\Delta h_{\text{peak-peak}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 2). Der Beginn der Diffusionsverschmälerung setzt allerdings im Falle des $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32}\text{H}_y$ bereits bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur (etwa 170 K) verglichen mit derjenigen von $\text{Ti}_{64}\text{Co}_{32}\text{H}_y$ (etwa 210 K) ein. Dies deutet schon rein qualitativ auf eine kleinere Diffusionsaktivierungsenergie E_A für $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32}\text{H}_y$ hin. Tatsächlich kann aus der Sprungfrequenz ν_c , die sich aus der BPP-Beziehung¹² berechnet und einer *Arrhenius*-gleichung

$$\nu = \nu_0 e^{-E_A/RT}$$

gehorcht, eine wesentlich kleinere Aktivierungsenergie E_A abgeleitet werden (Tab. 1). Der von *Lebsanft* et al.¹³ für Ti_2NiH_2 gefundene Wert der Aktivierungsenergie ist allerdings um den Faktor 2 größer; bei *Völkl* und *Alefeld*¹⁴ sind jedoch für die Wasserstoffdiffusion Aktivierungsenergien angegeben, die mit den von uns bestimmten Werten eher

vergleichbar sind. Der für $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32}\text{H}_y$ ermittelten Wert des *van Vleckschen* 2. Moments ist demjenigen von $\text{Ti}_{64}\text{Co}_{32}\text{H}_y$ mit jeweils konstantem Wasserstoffgehalt annähernd gleich (Tab. 1).

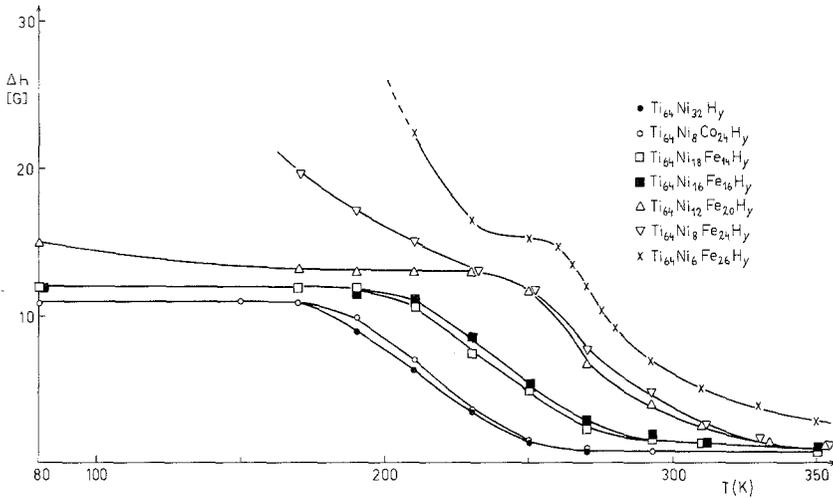


Abb. 2. Linienbreite $\Delta h_{\text{peak-peak}}$ als Funktion der Temperatur

Tabelle 1. Diffusionsaktivierungsenergien E_A und zweite Momente Δh^2

Probe	E_A [kJ/mol]	Δh^2 [G ²]
$\text{Ti}_{64}\text{Co}_{32}\text{H}_{89,2}$	21,8	22,7
$\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32}\text{H}_{99,4}$	15,1	20,9
$\text{Ti}_{64}\text{Ni}_8\text{Co}_{24}\text{H}_{87,0}$	16,4	19,6
$\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{18}\text{Fe}_{14}\text{H}_{97,5}$	19,3	27,5
$\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{16}\text{Fe}_{16}\text{H}_{100,0}$	20,2	33,9
$\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{12}\text{Fe}_{20}\text{H}_{100,0}$	25,6	32,7
$\text{Ti}_{64}\text{Ni}_8\text{Fe}_{24}\text{H}_{100,5}$	28,1	58,9
$\text{Ti}_{64}\text{Ni}_6\text{Fe}_{26}\text{H}_{100,4}$	46,2	76,4

Die partielle Substitution von Ni durch Co zeigt keine drastische Auswirkung auf die Protonendiffusion und die Werte des 2. Moments. Auffallend ist, daß der Wert der Aktivierungsenergie auch für die relativ hohe Co-Konzentration in $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_8\text{Co}_{24}\text{H}_y$ noch wesentlich kleiner ist als für $\text{Ti}_{64}\text{Co}_{32}\text{H}_y$ selbst.

Wie schon im System $\text{Ti}_{64}\text{Co}_{32-x}\text{Fe}_x\text{H}_y$ (Lit.²) wird auch im System $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32-x}\text{Fe}_x\text{H}_y$ die Protonendiffusion mit zunehmendem Ni/Fe-Austausch erschwert. Die für den Diffusionsprozeß berechneten Aktivierungsenergien sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Werte nehmen demnach mit steigendem Eisengehalt zu.

Betrachtet man Abb. 2 so erkennt man, daß für Proben mit höherer Fe-Konzentration die Linienbreite weit über die des starren Gitters (reine Dipol—Dipol-Wechselwirkung) bei abnehmender Temperatur zunimmt. Gleichzeitig beobachtet man eine starke Verringerung der Linienintensität. Dafür muß das magnetische Verhalten³ (zunehmender temperaturabhängiger Paramagnetismus, ferromagnetische Ordnung) dieses Systems verantwortlich gemacht werden.

Vergleicht man die 2. Momente für $\text{Ti}_{64}\text{Co}_{32-x}\text{Fe}_x\text{H}_y$ ($8 \lesssim x \lesssim 16$) (Lit.²) und $\text{Ti}_{64}\text{Ni}_{32-x}\text{Fe}_x\text{H}_y$ ($14 \lesssim x \lesssim 20$) (Tab. 1), so sieht man, daß sich für annähernd konstanten Wasserstoffgehalt vergleichbare Werte ergeben. Absolut sind letztere Werte jedoch bei insgesamt konstanter Wasserstoffaufnahme um etwa 10 G^2 größer als jene der binären Phasen bzw. der Fe-ärmsten Mischphasen. *A priori* kann dies nur dadurch erklärt werden, daß die mittlere Besetzungsdichte der für die Wasserstoffeinlagerung in Frage kommenden Lücken in einem kausalen Zusammenhang mit dem Fe-Gehalt steht. Nimmt man an, daß die verschiedenen Ti—Co bez. Ti—Ni (z. B. Ti_3Ni , Ti_2Ni_2 -Tetraederlücken) Lückenumgebungen mit partiellen Fe-Austausch vom Wasserstoff gemieden werden, so kann durch eine etwas höhere Besetzungsdichte der Fe-freien Lücken ein kleinerer Protonenabstand die Erhöhung der 2. Momente erklären. Gleichzeitig führt dies auch zu einer Zunahme der Linienbreite des starren Gitters bei konstanter Wasserstoffeinlagerung mit zunehmendem Fe-Einbau.

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

Literatur

- 1 Hiebl, K., Tuscher, E., Bittner, H., Mh. Chem. **110**, 9 (1979).
- 2 Hiebl, K., Tuscher, E., Bittner, H., Mh. Chem. **110**, 869 (1979).
- 3 Tuscher, E., Mh. Chem. **111**; 535 (1980).
- 4 Reilly, J. J., Wiswall, R. H., Inorg. Chem. **13**, 218 (1974).
- 5 Burch, R., Mason, N. B., J. C. S. Faraday I **75**, 561 (1979).
- 6 Miedema, A. R., Buschow, K. H. J., van Mal, H. H., J. Less-Common Met. **49**, 463 (1976).
- 7 Shinar, J., Jacob, I., Davidov, D., Shaltiel, D., Int. Symp. Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norway, 1977.
- 8 Shaltiel, D., J. Less-Common Met. **62**, 407 (1978).
- 9 Gruen, D. M., Mendelsohn, M., J. Less-Common Met. **55**, 149 (1977).

- ¹⁰ *Reilly, J. J.*, Int. Symp. Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norway, 1977.
- ¹¹ *Oesterreicher, H., Bittner, H.*, Mat. Res. Bull. **13**, 83 (1978).
- ¹² *Rowland, T. J.*, NMR in Metals, Progress in Mat. Sci. **9**, 1 (1962).
- ¹³ *Lebsanft, E., Richter, D., Töpler, J. M.*, Z. Phys. Chem. NF **116**, 175 (1979);
Töpler, J., Lebsanft, E., Schätzler, R., J. Phys. F: Metal Phys. **8**, L25 (1978).
- ¹⁴ *Völkl, J., Alefeld, G.*, Diffusion in Solids, Recent Developments (*Norwick, A. S., Burton, J. J.*, Hrsg.). New York: Academic Press. 1975.