

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6790

Reversible Zustandsänderungen in nanoskaligen
Metall-Hydriden

Christian Lemier

Institut für Nanotechnologie

Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2002

Impressum der Print-Ausgabe:

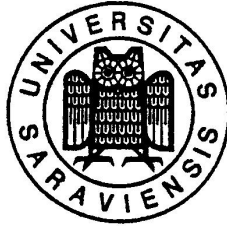
**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Reversible Zustandsänderungen in nanoskaligen Metall-Hydriden



Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Christian Lemier

Universität des Saarlandes
und
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nanotechnologie

2002

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in anderen Prüfungsverfahren vorgelegt.

Saarbrücken, den 5. September 2002

Tag des Kolloquiums: 25. Oktober 2002

Dekan:	Prof. Dr.-Ing. habil. Hartmut Janocha
1. Berichterstatter:	PD Dr. rer. nat. Jörg Weissmüller
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. phil. nat. Klaus Knorr

Zusammenfassung/ Abstract

Reversible Zustandsänderungen in nanoskaligen Metall-Hydriden

Nanostrukturierte Materialien weichen in ihren Eigenschaften deutlich vom grobkristallinen Material ab. Bei kleiner werdenden Korngrößen werden sie zunehmend von den Korngrenzen beeinflusst. Es wird gezeigt, dass hierfür nicht nur der große Anteil der Korngrenzen am Gesamtvolumen verantwortlich ist, sondern dass eine langreichweitige elastische Wechselwirkung zwischen Korngrenzen und Kristalliten das thermodynamische Gleichgewicht auch in den Kristalliten selbst verschiebt. Nanokristalline Palladium-Wasserstoff Legierungen werden als Modellsysteme untersucht und es wird gezeigt, dass durch die Exzesskonzentration des Wasserstoffs in der Korngrenze eine elastische Flächenspannung auftritt, die zu einem Druck in den Kristalliten führt und dort quantitative Veränderungen des Phasendiagramms bewirkt. Eine hier vorgestellte Theorie des chemo-elastischen Gleichgewichts erklärt die experimentell beobachtete Verengung der Mischungslücke und die Verschiebung des kritischen Punktes. Im experimentellen Teil kommen Röntgenbeugungs-, volumetrische sowie dilatometrische Messverfahren zum Einsatz. Damit werden Adsorptionsisothermen des Wasserstoffs in der Korngrenze experimentell bestimmt und erstmals die Verteilung des Wasserstoffs in einen Korngrenzen- und einen Kristallitanteil separiert. Die Korngrenzendehnung und die elastische Flächenspannung in der Korngrenze wird für beide Phasen experimentell bestimmt. Kalorimetrische Untersuchungen geben Hinweise auf eine Verbreiterung der Energieverteilung der Segregationsplätze in der Korngrenze sowie auf eine mögliche Clusterung von Protonen beim Übergang in die Hydrid-Phase. Eine Analyse der atomaren Paarverteilungsfunktion liefert Belege für eine Wasserstoffanreicherung in einer geordneten korngrenzennahen Lage. Die Dicke dieser Lage wird mit verschiedenen Verfahren abgeschätzt. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind von Bedeutung für verwandte nanostrukturierte Systeme wie dünne Filme, Multilagen und Hydrid-Speicher.

Reversible changes of state in nanoscale metal-hydrides

The properties of nanostructured materials differ significantly from those of coarse grained materials. For materials of smaller grain sizes, the overall properties are strongly influenced by the interfaces. It is shown, that this is not only due to the large volume fraction of the grain boundary region, but also to a long range elastic interaction between grain boundaries and crystallites which shift the thermodynamic equilibrium in the crystallites. Nanocrystalline palladium is examined as a model system and it is shown that due to the excess hydrogen concentration in the grain boundaries an interface stress leads to a pressure in the crystal grains causing quantitative changes in the phase diagram. A theory of chemo-elastic equilibrium presented here explains the experimentally observed narrowing of the miscibility gap and a shift of the critical point. X-ray diffraction, dilatometric and volumetric measurements are performed. Adsorption isotherms of hydrogen in the grain boundaries are determined experimentally. For the first time, the hydrogen distribution on grain boundaries and the crystallites are derived. Interface stress and stretch are also determined experimentally. Calorimetric studies indicate a broadening of the energy site distribution in the grain boundaries and clustering of hydrogen at the transition to the hydride-phase. Analysis of the pair distribution function confirm hydrogen enrichment in an ordered layer at the interface. The layer thickness is estimated with several methods. The results presented here can be applied to related systems such as thin films, multilayers and metal-hydrides for hydrogen storage applications.

Inhaltsverzeichnis

0	Symbolverzeichnis	iii
1	Einleitung	1
1.1	Allgemeine Einführung: Nanostrukturierte Materialien	1
1.2	Motivation	2
1.3	Gliederung dieser Arbeit	4
2	Grundlagen	5
2.1	Nanokristalline Materialien	5
2.2	Konzentrationsabhängigkeit der Dehnung im Einkristall	8
2.3	Einkristall: Thermodynamik im Gleichgewicht	8
2.4	Enthalpie im Einkristall	9
2.5	Hydrid-Bildungsenthalpie und Hysterese	10
3	Theorie: Thermodynamik des nanokristallinen Pd-H-Systems	11
3.1	Konzept	11
3.2	Die Begriffe Korngrenzenlage, Schale und Kern	12
3.3	Simultanes Gleichgewicht	12
3.4	Linear elastisches Lagenmodell	13
3.5	Adsorptionsisothermen	14
3.6	Phasendiagramm des nk Pd-H-Systems	16
3.7	Berechnung der Grenzen der Mischungslücke	19
3.8	Einfluss der Flächenspannung auf Plateaudruck und Hysterese	20
3.9	Ursachen der Korngrenzensegregation	22
4	Experimente und Methoden	23
4.1	Proben-Präparation	23
4.2	Volumetrie	24
4.3	Röntgenbeugung	26
4.4	Dilatometrie	29
4.5	Differentielle Dilatometrie	30
4.6	Kalorimetrie	30
5	Messergebnisse	34
5.1	Probencharakterisierung	34
5.2	Dehnungsmessung: Röntgenbeugung und Dilatometrie	36
5.3	Volumetrie	40
5.4	Kalorimetrie	42
5.5	Veränderungen bei der Hydrierung	43

5.6	TEM Untersuchungen	45
6	Auswertung und Diskussion	46
6.1	Volumetrie	46
6.2	Partielles Molvolumen	48
6.3	Dilatation der Korngrenze	48
6.4	Anwendung des chemisch-elastischen Gleichgewichts	50
6.5	Konzentrations-Druck-Koeffizient in nk Pd und nk Pd-Au	53
6.6	Adsorptionsisotherme der Korngrenze	54
6.7	Modifiziertes Sieverts-Gesetz der Absorption in der Korngrenze	54
6.8	Näherung am kritischen Punkt	57
6.9	Numerische Berechnung der Grenzen der Mischungslücke	59
6.10	Kalorimetrie	60
6.11	Plateaudruck und Hysterese	62
6.12	Hydrid Bildungsenthalpie	63
7	Paarverteilungsfunktion	64
7.1	Motivation	64
7.2	Wahl der Untersuchungsmethode	65
7.3	Grundlagen der Paarverteilungsanalyse	65
7.4	Experimentelles Verfahren	66
7.5	Ergebnisse der experimentellen Paarverteilung	71
7.6	Ergebnisse der simulierten Paarverteilung	76
7.7	Vergleich von Simulation und Experiment	77
8	Zusammenfassende Diskussion	80
A	Anhang	85
A.1	Parameter des chemischen Potentials nach Brodowsky	85
A.2	Datenreduktion in der Volumetrie	85
A.3	Korrektur der Röntgendaten	87
A.4	Konzentration, Spannung und Dehnung im Schalenmodell	88
A.5	Probenübersicht	90
A.6	Funktionelle Zusammenhänge der Paarverteilungsfunktion	90

0 Symbolverzeichnis

Tabelle 0.1: Verzeichnis der Symbole, Variablen und Konstanten

Symbol	Einheit	Bedeutung	Seite
Allgemeine Konstanten			
$N_A = 6.02205 \cdot 10^{23}$	mol ⁻¹	Avogadro-Konstante	
$R = 8.3143$	J/Kmol	Gaskonstante	
$k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23}$	J/K	Bolzmann Konstante	
Materialparameter des Pd-H-Systems			
$K = 187$	GPa	Kompressionsmodul	
K^*	GPa	Kompressionsmodul offener Systeme	12
$Y = 121$	GPa	Young Modul	
Y_L	GPa	Young Modul in der Korngrenze	
B_S	GPa	biaxialer Modul	19
$\nu = 0.39$		Poisson Zahl	
ν_L		Poisson Zahl der Korngrenze	
$\rho = 67.95$	nm ⁻³	Atomare Dichte von Palladium	
ρ_S, ρ_K	nm ⁻³	Atomare Dichte in Schale und Kern	18
$\frac{V_H^{Pd}}{V_H}$	cm ³ /molH	partielles Molvolumen	8
$\eta = 0.063 \mp 0.003$		Konzentrations-Dehnungs-Koeffizient der linearen Dehnung	8
$\eta_V = 0.19 \mp 0.01$		Konzentrations-Dehnungs-Koeffizient der Volumen Dehnung	8
Thermodynamische Größen			
x		Konzentration H pro Atom Pd	8
x_c		Konzentration am kritischen Punkt	16
x_K, x_S, x_L		Konzentration H pro Atom Pd in Kern, Schale bzw. Lage	12
x^{gk}		Konzentration H in grobkristallinem Palladium	
x_0		Konzentration H in tiefen Fallen	55
β_{tot}		Anreicherungsfaktor der Gesamtkonzentration x^{nk}/x^{gk}	46
β_K		Anreicherungsfaktor der Kristallite x_K/x^{gk}	51
β_S		Grenzflächen-Anreicherungs-Faktor	55
T	K	Temperatur	
T_c	K	Temperatur am kritischen Punkt	16
p_{H_2}	kPa	Partialdruck des Wasserstoffs	
p^f, p^d	kPa	Plateaudruck bei Hydrierung bzw. Dehydrierung	10
ΔH	J/molH ₂	Desorptionsenthalpie pro Mol H ₂ bei Konzentration x	9
H	J/molH	bei Konzentration x insgesamt umgesetzte Enthalpie	9
$\Delta H^f, \Delta H^d$	J/molH	Hydrid-Bildungs- bzw. Zersetzungenthalpie	10
$\Delta H^{Hysteresec}$	J/molH	Hysteresebreite	
G	J/molH	Gibbsche freie Enthalpie	
S	J/KmolH	Entropie	

0 Symbolverzeichnis

μ_H^0	J/molH	Standard Potential des Wasserstoffs im Metall	8
$\mu_{H_2}^0$	J/molH ₂	Standard Potential des Wasserstoffs in Gas	8
μ_H	J/molH	chemisches Potential des Wasserstoffs im Metall	8
μ_{H_2}	J/molH ₂	chemisches Potential des Wasserstoffs im Gas	8
χ	nm ³ mol/J	Suszeptibilität der Lösung	12
ω		H-H-Wechselwirkung in der regulären Lösung	17
K_S		Sievert Konstante	55
n		Anzahl H Atome	8
ΔN		totaler Exzess	5
N		spezifischer Exzess	5
$[N]$		spezifischer Lagengehalt	5
\bar{N}	m ⁻²	Flächendichte (oder mit Einheit Monolagen, ML)	6
N_H^K, N_H^{GB}		Anzahl H Atome im Kern bzw. Korngrenze	15
N_{Pd}		Gesamtzahl der Atome Pd	15
$\mathbb{U}, \underline{\underline{U}}$		Einheitstensoren	
\mathbb{S}	N/m	Tensor der elastischen Flächenspannung	6
\mathbb{S}_{11}	N/m	Tangentialkomponente von \mathbb{S}	13
$\underline{\underline{S}}$	N/m ²	Tensor der Spannung im Volumen	
f	N/m	skalare elastische Flächenspannung	7
f_0	N/m	Eigenspannung im Referenzzustand	12
$\langle P \rangle$	GPa	mittlerer hydrostatischer Druck	
$\langle P_0 \rangle$	GPa	mittlerer Druck im Kristallit durch Eigenspannung	12
P_c	GPa	Druck am kritischen Punkt	16
ψ	GPa	Konzentrations-Druck-Koeffizient	16
ε_V		Volumendehnung	8
ε		lineare Dehnung	8
\mathbb{E}		tangentielle Dehnung	6
\mathbb{V}	pm	Dilatation der Grenzfläche (<i>engl. interface stretch</i>)	6
ξ	Å	Korrelationslänge	22
Schalenmodell			
R_S	Å	äußerer Radius der Schale	16
R_K	Å	Radius des Kerns	16
τ_S, τ_K		Anteil der Schale bzw. Kern am Gesamtvolumen	16
t	Å	Schalendicke	12
d	Å	Lagendicke ($d = 2t$)	12
$\langle D \rangle_A$	nm	mittlere flächengewichtete Kristallitgröße	35
$\langle D \rangle_V$	nm	mittlere volumengewichtete Kristallitgröße	35
α	nm ⁻¹	Verhältnis Korngrenzfläche A zu Volumen V	
σ		Varianz der log-Normalverteilung	35
Paarverteilungsfunktion			
Θ	Grad	Winkel des einfallenden Strahls der Bragg-Beugung	
Ψ	Grad	Kippwinkel einer Probe	13
r	Å	radialer Abstand vom Aufatom	65
r_j	Å	Radius der j -ten Koordinationsschale	65
r_{NN}	Å	Nächster Nachbar Abstand ($= r_1$)	22, 65

0 Symbolverzeichnis

$F(r)$	\AA^{-1}	reduzierte Interferenzfunktion	65
$G(r)$	\AA^{-2}	reduzierte atomare Verteilungsfunktion	65
$\rho(r)$	\AA^{-3}	radiale Dichteverteilungsfunktion	65
$g(r)$		Paarverteilungsfunktion	65
$I(2\Theta)$		Intensitätsfunktion	65
a_j	\AA	Gitterkonstante aus Radius der j-ten Koord. Schale	65
a_{Bragg}	\AA	Gitterkonstante aus Verschiebung der Bragg-Reflexe	
a_K	\AA	Gitterkonstante im Kern	70
a_j^0	\AA	effektive Gitterkonstante des ungedehnten Kern Schale Systems	70
ε_j		Dehnung der j-ten Koord. Schale	70
ε_{Bragg}		Gitterdehnung aus Verschiebung der Bragg-Reflexe	
l_ε		reduzierte Steigung	71

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Einführung: Nanostrukturierte Materialien

Nanostrukturierte Materialien [1–4] sind durch ihre besonderen Eigenschaften und die sich damit eröffnenden Möglichkeiten in den Materialwissenschaften seit einiger Zeit im Zentrum des Interesses. In einem nanokristallinen (fortan mit „nk“ abgekürzt) Festkörper liegt neben der ungestörten Volumenphase, den Kristalliten, ein Großteil der Atome in einer Grenzflächenlage vor, deren Eigenschaften sich aufgrund ihrer Grenzlage vom Volumen unterscheiden. Mit abnehmender Kristallitgröße nimmt der relative Anteil dieser Korngrenzen in einem Festkörper drastisch zu. So sind bei einer Korngröße von 8 nm und einer Dicke der Grenzflächenlage von 3 Å bereits 21 % der Atome Teil des gestörten Bereichs. Als Folge der vielen Grenzflächen machen sich die dort lokal geänderten physikalischen Eigenschaften auch im Verhalten des makroskopischen Festkörpers bemerkbar. Es ist aber nicht nur der Korngrenzenbereich selbst, der die makroskopische Veränderung bewirkt: Wenn Grenzflächen in großer Zahl vorhanden sind und deren mittlere Abstand gering ist (ca. 10 nm), kann dadurch auch die Thermodynamik im Bereich des ungestörten Gitters der Kristallite verändert sein. Insbesondere diese langreichweitige Wechselwirkung zwischen Korngrenze und Kristalliten wird in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Zu den in nk Materialien abweichenden Parametern zählen veränderte Diffusionseigenschaften [5, 6], Wasserstofflöslichkeit [7], elektrische Leitfähigkeit [8], elastische Eigenschaften [9] oder geänderte thermische Ausdehnungskoeffizienten [10]. Katalytische Eigenschaften werden durch die große Oberfläche stark verbessert. Kürzlich wurde experimentell gezeigt, dass durch Anlegen einer äußeren Spannung an nk Platin die lokale elektronische Zustandsdichte geändert werden kann, was die Realisierung elektrisch durchstimmbarer Materialien ermöglicht [11–13]. Insbesondere im Bereich der Wasserstoff-Speicher eröffnen feinskalige Komposite viel versprechende Perspektiven [14].

Zum Verständnis der beobachteten Effekte und um in Zukunft die Eigenschaften neuer Materialien modellieren zu können, müssen Struktur und lokale Eigenschaften erforscht werden. Untersuchungen, die verschiedene Aspekte und Methoden umfassen, sind daher notwendig, um der Ursache der Veränderungen in nanoskaligen Materialien auf die Spur zu kommen. Dieser Ansatz wurde in der vorliegenden Arbeit anhand des nk Pd-H-Systems verfolgt. Ergebnisse und Folgerungen der Untersuchungen können vielfach auf andere Materialien und verwandte feinskalige Strukturen wie dünne Filme und Multilagen übertragen werden.

Schwerpunkt der Arbeit sind Untersuchungen zum Nachweis und zu den Auswirkungen von elastischer Spannung und von mechanischem Druck auf das Phasendiagramm der Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium. Wie im Detail noch beschrieben wird, wurde in dem System eine Verengung der Mischungslücke [7, 15] und eine Erniedrigung des kritischen Punktes nachgewiesen [16]. Es wird gezeigt, dass dabei insbesondere der Einfluss einer Flächenspannung in der Korngrenze eine wichtige Rolle spielt und sich bei Berücksichtigung derselben die beobachteten Veränderungen zwanglos erklären lassen. Es wird eine Theorie des chemisch elastischen Gleichgewichts für

1 Einleitung

das nk Pd-H-System vorgestellt und daraus eine Verengung der Mischungslücke und eine Erniedrigung der kritischen Temperatur erklärt. Wasserstoff dient zudem als Sonde zur Erforschung von Struktur und Eigenschaften der Korngrenze selbst. Es können unter anderem Informationen zu Elastizität, Dicke, Verteilung der Platzenergien und dem Anreicherungsprofil abgeleitet werden. Die Arbeit hat zum Ziel, den vorhandenen Datensatz der Materialparameter des nk Pd-H-Systems zu vervollständigen und dadurch einen Beitrag zum allgemeinen Verständnis zur Thermodynamik nanostrukturierter Materialien zu liefern. Im Rahmen der Arbeit wurden drei Veröffentlichungen publiziert [17–19], weitere sind in Vorbereitung.

1.2 Motivation

1.2.1 Das Legierungssystem Palladium-Wasserstoff

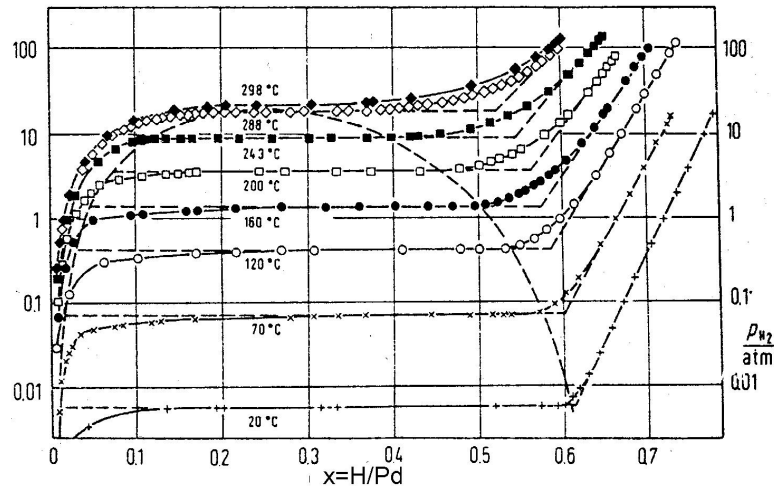


Bild 1.1: Phasendiagramm des grobkristallinen Pd-H mit verschiedenen Konzentrations- Druckisothermen, gemessen von Frieske und Wicke [20].

Das Pd-H-System ist das seit der Entdeckung der Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen durch Graham im Jahr 1866 [21] das wohl am intensivsten untersuchte Metall-Wasserstoff (M-H) System (Übersichtsartikel in [22–26]). Bild 1.1 zeigt das Phasendiagramm des grobkristallinen Palladium-Wasserstoffsystems nach Messungen von Frieske und Wicke [20]. Es ist gekennzeichnet durch die Phase niedriger H-Konzentration (α -Phase), eine Mischungslücke und die wasserstoffreiche Hydrid (α')-Phase. Im gesamten Phasendiagramm ist die Kristallstruktur ein *fcc*-Gitter, das bei Ausbildung der Hydrid-Phase stark expandiert. Bei einer Temperatur von $T=571\text{K}$ hat das System einen kritischen Punkt. Das Phasendiagramm des Einkristalls wird vom heutigen Modell in guter Übereinstimmung mit dem Experiment beschrieben [27–31]. In jüngerer Zeit rückte zunehmend die Löslichkeit in gestörten Metallen und die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit Defekten in das Zentrum der Aufmerksamkeit [32–35].

1.2.2 Wirtschaftliche Anwendung: Metall-Hydride auf nano Skala

Metall-Hydride sind derzeit Gegenstand intensiver Forschung [36, 37]. Ziel ist die Schaffung von Hydrid-Speichern, die möglichst große Mengen an Wasserstoff reversibel bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C aufnehmen und wieder abgeben können. Zudem soll die Reaktionskinetik schnell sein. Es hat sich erwiesen, dass eine nanoskalige Struktur der Hydride wesentliche Vorteile hat [14]: Durch Reduzierung der Korngröße kann die Ab- und Desorptionskinetik entscheidend beschleunigt werden. Katalysatoren wie Palladium können sehr fein in der Legierung dispergiert werden und beschleunigen so bereits in sehr geringen Mengen die Dissoziation des H_2 . In *funktionalen Nano-Kompositen* können durch Beimengung von Elementen gezielt Eigenschaften variiert werden. Ein Beispiel ist die Zugabe von Aluminium zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit. Die nanoskalige Struktur hat aber auch direkte Auswirkungen auf das Phasendiagramm von Hydriden. So wurden in den nk Systemen $LaNi_5$ [38], $FeTi$ [39] und Palladium [15, 40] eine Verengung der Mischungslücke und eine Erniedrigung der kritischen Temperatur [16] nachgewiesen. Diese Besonderheiten, die in ähnlicher Weise erstmals in dünnen Filmen beobachtet wurden, sind im nächsten Abschnitt näher beschrieben und ihre Erklärung ist eines der Ziele dieser Arbeit.

1.2.3 Veränderung im Phasendiagramm von nanostrukturierten M-H-Systemen

Im Jahr 1980 wurde von Frazier et al. [41] erstmals über eine Verengung der Mischungslücke in dünnen Pd Filmen berichtet. Drei Jahre später konnte von Feenstra et al. [42] eine Erniedrigung des kritischen Punktes nachgewiesen werden. In den Folgejahren wurden ähnliche Effekte in dünnen Filmen und Multilagenn auch anderer Materialien wie Nb, PbNi und PdAg gefunden [43–46]. Von Feenstra et al. wurde zur Erklärung erstmals eine Erniedrigung der H-H-Wechselwirkungsenergie durch die elastischen Randbedingungen des auf das Substrat aufgetragenen Films vorgeschlagen: Nach Alefeld [31] kann die im Normalfall anziehende H-H-Wechselwirkung abstoßend werden, wenn elastische Randbedingungen die Volumenexpansion bei Wasserstoffbeladung behindern. 1987 wurde durch Mütschele und Kirchheim [15] erstmals an einem nk System (Pd) eine deutliche Verengung der Mischungslücke nachgewiesen. Die erhöhte maximale Löslichkeit in der α -Phase (x_α^{max}) wurde dabei durch die starke Aufnahme von Wasserstoff in energetisch günstigen Plätzen in der Korngrenze erklärt und die Verkleinerung der minimalen Löslichkeit in der Hydrid-Phase (x_α^{min}) durch eine ungeordnete Korngrenzenlage, die nicht am Phasenübergang teilnimmt. 1993 haben Eastman et al. [40] mit Röntgenbeugung gezeigt, dass die Gitterdehnung in nk Pd in der α -Phase gegenüber einer grobkristallinen Probe erhöht ist und dadurch auf eine proportional erhöhte Gesamtkonzentration geschlossen. Umgekehrt ergab sich die Dehnung in der Hydrid-Phase als erniedrigt. Sowohl die beobachtete Gitterdehnung als auch die jüngst in nk Pd von Kuji et al. [16] experimentell nachgewiesene Erniedrigung der kritischen Temperatur¹ lassen sich mit dem Modell von Mütschele nicht erklären. Dazu ist, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, die Berücksichtigung einer langreichweitigen

¹Die von Kuji et al. angebrachte Erklärung für die Verengung der Mischungslücke ist allerdings fehlerhaft. Es wird dabei angenommen, dass bei der Dehnung bzw. Stauchung der Einheitszelle in $\langle 100 \rangle$ bzw. $\langle 111 \rangle$ Richtung eine asymmetrische Verteilung von Platzenergien entsteht. Aus kontinuumsmechanischen Überlegungen folgt jedoch, dass eine Dehnung in $\langle 100 \rangle$ Richtung zu einer Vergrößerung des von den Atomen in den Seitenmitten des fcc Gitters gebildeten Oktaeders führen und eine Stauchung zu einer Verkleinerung, also nicht wie behauptet in beiden Fällen zu einer Verkleinerung. Zudem verschwindet die über das Gesamtvolumen gemittelte Mikroverzerrung ($\langle \varepsilon \rangle = 0$) und gibt damit keinen Anlass zu einer Verschiebung des Mittelwertes der Energieverteilung.

1 Einleitung

Wechselwirkung zwischen Korngrenze und Kristalliten zwingend erforderlich. Elastische Effekte in nk Materialien wurden erstmals von Tessier [39] berücksichtigt.

1.3 Gliederung dieser Arbeit

In Kapitel 2 werden allgemeine Begriffe erläutert und die Thermodynamik des einkristallinen Pd-H-Systems dargestellt. In Kapitel 3 wird eine neue Theorie abgeleitet, mit deren Hilfe sich die in nanostrukturierten Metall-Wasserstoff-Systemen beobachteten Abweichungen vom Einkristall erklären lassen. Kapitel 4.1 erläutert die Herstellung der nk Pd-Proben sowie der Referenzproben. Kapitel 4.2-4.6 beschreiben Versuchsaufbau, Messablauf und Datenreduktion der durchgeführten Experimente. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der einzelnen Experimente präsentiert. Zur weiteren Auswertung ist es notwendig, die durchgeführten Versuche miteinander in Beziehung zu setzen. Dies erfolgt in Kapitel 6. Kapitel 7 beschreibt ein Verfahren zum Nachweis von Wasserstoff in korngrenzenahen Plätzen der Kristallite unter Verwendung der Paarverteilungsfunktion. Dieses Kapitel ist zur besseren Übersicht losgelöst von den übrigen und gliedert sich in die Darstellung des Verfahrens, der Auswertung der durchgeführten Experimente und der daraus resultierenden Ergebnisse. Schließlich werden die Ergebnisse der Arbeit in Kapitel 8 zusammenfassend diskutiert.

2 Grundlagen

2.1 Nanokristalline Materialien

2.1.1 Struktur der Korngrenze

Als *Korngrenze* wird jene Grenzfläche definiert, entlang derer die langreichweitige Periodizität des Kristallgitters gebrochen ist. Bei kleiner werdenden Kristalliten nimmt der Anteil an Korngrenzen, ausgedrückt durch das Verhältnis $\alpha = A/V$ der Korngrenzenfläche A zum Volumen V , schnell zu¹. Damit fallen auch lokale Abweichungen physikalischer Eigenschaften in der Korngrenze stärker ins Gewicht, bzw. werden erst makroskopisch bemerkbar. Frühe Untersuchungen an frisch hergestellten nk Materialien [1] gaben Hinweise auf eine starke Reduzierung der kurzreichweitigen Ordnung im Bereich der Korngrenze. Es entstand das Modell einer „gasartigen“, amorphen Korngrenze [47]. Später konnte allerdings anhand der Paarverteilungsfunktion von nk Palladium gezeigt werden, dass der ungeordnete Zustand nach wenigen Tagen in einen geordneten relaxiert. Sitzen weniger als 10 Tage nach Herstellung noch 10% der Atome (entsprechend zwei Monolagen) auf Nicht-Gitterplätzen, so sind nach einigen Wochen alle Atome auf Gitterplätze relaxiert [48].

2.1.2 Exzessgrößen

Zur Beschreibung bestimmter Eigenschaften eines nk Materials und der enthaltenen Korngrenzen werden verschiedene Parameter definiert, von denen einige hier kurz anhand des Beispiels der Verteilung von Wasserstoff erläutert werden. Ausführlichere Definitionen finden sich in [49] und [50].

Der *totale Exzess* ΔN bezeichnet den Unterschied der Gesamtzahl N^{NK} der im Nanokristall enthaltenen Wasserstoffatome gegenüber einem Einkristall N^E unter gleichen äußeren Bedingungen und Normierung auf die gleiche Anzahl Palladium Atome:

$$\Delta N = N^{NK}(T, \mu_H) - N^E(T, \mu_H).$$

Der *spezifische Exzess* $\{N\}$ bezieht den totalen Exzess auf die in der Probe vorhandene Gesamtkorngrenzenfläche A ,

$$\{N\} = \frac{\Delta N}{A},$$

liefert dadurch jedoch keine zusätzliche Information über die Verteilung des Wasserstoffs auf Korngrenzen und Kristallgitter. Dies ist aber gerade in nk Materialien von Interesse, da durch die große Zahl von Grenzflächen, welche räumlich nahe beieinander liegen durch langreichweitige Wechselwirkungen zwischen Korngrenze und Kristallit Eigenschaften auch lokal in der ansonsten ungestörten Volumenphase verändert sein können. Dies ist in Bild 2.1 schematisch dargestellt.

¹Bei kugelförmigen Kristalliten gilt $\alpha = 3/D$, mit der Kristallitgröße D .

2 Grundlagen

Als *spezifischer Lagengehalt* $[N]$ wird der Gesamtgehalt pro Fläche an H Atomen in einer Grenzfläche der Dicke d bezeichnet. Er besitzt also die Einheit einer Flächendichte. Die *Flächendichte* \mathbb{N} bezeichnet demgegenüber den Exzess, also den Teilchenüberschuss (oder Unterschuss) in der Grenzflächenlage gegenüber der angrenzenden Volumenphase:

$$\mathbb{N} = [N] - x\rho d. \quad (2.1)$$

Dabei ist x die Konzentration der Protonen pro Atom des Wirtsgitters, ρ die atomare Dichte des Metalls und d die Lagendicke. \mathbb{N} hat ebenfalls die Einheit einer Anzahl pro Fläche. Nur erwähnt werden soll hier die *Grenzflächendichte* φ , die eine Größe ähnlich der Flächendichte definiert, aber innerhalb der Grenzfläche ortsabhängig variieren kann. Die Problematik des Referenzsystems wird in [50] angesprochen.

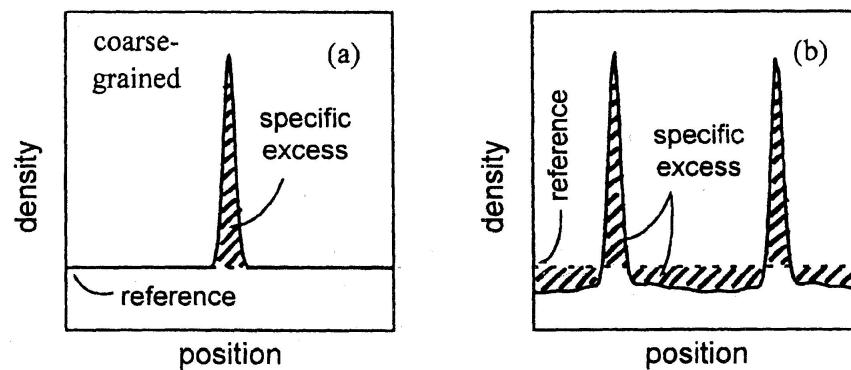


Bild 2.1: Schematische Darstellung des Verlaufs der freien Energiedichte als Funktion der Position durch die Korngrenze in (a) einem grobkristallinen Material mit wenigen Korngrenzen und (b) einem nanokristallinen Material mit dicht beieinander liegenden Korngrenzen. Die als Referenz gekennzeichnete Linie gibt die Größe der Dichte im Einkristall an, die schraffierten Bereiche Abweichungen davon in der Korngrenze sowie durch langreichweitige Wechselwirkungen auch in den Kristalliten selbst [50].

2.1.3 Die elastische Flächenspannung

Shuttleworth [51] definiert den Begriff *Oberflächenenergie* als diejenige Energie, die aufgewendet werden muss, um eine neue Oberfläche beispielsweise durch Spaltung eines Kristalls zu erzeugen. Die Oberflächenenergie muss positiv sein, da andernfalls durch Erzeugen von Oberfläche, d. h. Zerkleinern der Partikel, die Gesamtenergie erniedrigt werden könnte. *Oberflächenspannung* hingegen bezeichnet eine tangentielle Spannung mit der Einheit Kraft pro Längeneinheit in einer Oberfläche. Diese muss im Kräftegleichgewicht durch externe Kräfte oder Volumenspannungen kompensiert werden. In Flüssigkeiten ist die freie Energie der Oberfläche nur vom Exzess der Atome abhängig, d. h. beim Vergrößern einer Oberfläche rücken lediglich mehr Atome nach oben, der Abstand untereinander bleibt aber konstant. Oberflächenenergie und Oberflächenspannung sind hier gleich, positiv und werden in der englischsprachigen Literatur zum Teil synonym als „surface tension“ bezeichnet. Im Festkörper ist die Situation anders: Gurtin et al. [52] beschreiben die Freiheitsgrade zur Verformung von Grenzflächen von denen zwei hier von besonderem Interesse sind: Die *tangentielle Dehnung* \mathbb{E} und die *Dilatation* \mathbb{V} (Bild 2.2). Die

2 Grundlagen

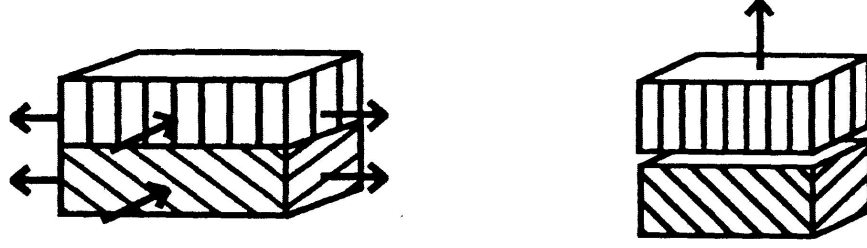


Bild 2.2: Tangentielle Dehnung \mathbb{E} und Dilatation \mathbb{V} nach [52].

elastische Flächenspannung ist im Festkörper von der tangentiellen Dehnung abhängig und es gilt in Laborkoordinaten

$$\mathbb{S} = \frac{1}{A} \frac{d(\varphi A)}{d\mathbb{E}} = \varphi \mathbb{U} + \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbb{E}},$$

wobei \mathbb{U} ein Einheitstensor tangential zur Oberfläche ist. In Koordinaten des undeformierten Gitters (Lagrange-Koordinaten) gilt [49]

$$\mathbb{S} = \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbb{E}}.$$

Von Weissmüller und Cahn [53] wurde eine verallgemeinerte Kapillargleichung für Festkörper abgeleitet. Im Kräftegleichgewicht werden die Volumenspannung $\underline{\underline{S}}$ im Volumen V und der externe Druck P^{ext} von der Grenzflächenspannung kompensiert, und es gilt mit dem Einheitstensor $\underline{\underline{U}}$

$$\int^V (\underline{\underline{S}} + P^{ext} \underline{\underline{U}}) dv + \int^A S da = 0.$$

Durch Bildung der Spur ergibt sich ein Ausdruck für den mittleren hydrostatischen Druck $P = -\text{Spur}(\underline{\underline{S}})/3$ im Volumen und der Mittelwert einer skalaren Grenzflächenspannung $f = \text{Spur}(\mathbb{S})/2$:

$$3V \langle -P + P^{ext} \rangle + 2A \langle f \rangle = 0.$$

Im hier betrachteten Fall ist $\langle P^{ext} \rangle = 0$ und daher

$$\langle P \rangle = \frac{A}{V} \frac{2}{3} \langle f \rangle. \quad (2.2)$$

Für f sind damit beide Vorzeichen möglich. Allgemein wird f als positiv definiert, wenn sich die Grenzfläche unter ihrer eigenen Spannung zu kontrahieren sucht. Auf das von der Fläche umschlossene Volumen wird dadurch ein kompressiver Druck ausgeübt. Umgekehrt wird das Volumen von einer Flächenspannung $f < 0$ expandiert [54]. Zu Oberflächenspannungen im Festkörper, welche beispielsweise durch eine Adsorbatlage verursacht werden können, sind in der Literatur zahlreiche Untersuchungen beschrieben. Typische gemessene Werte für die Änderung in f liegen beispielsweise im Bereich von 5 N/m bei Bedeckung einer Ni(111) Oberfläche mit einer Monolage Cs [54].

2.2 Konzentrationsabhängigkeit der Dehnung im Einkristall

Im Palladiumgitter erfolgt die Aufnahme des Wasserstoffs auf Oktaederplätzen. Allgemein führt die Absorption von Wasserstoff in einem Metall zu einer Volumenexpansion. Es erfolgt eine für das Metall charakteristische Expansion $\Delta V = n\Delta v$. Ein Metall mit dem mittleren Atomvolumen Ω^{Atom} und einer Gesamtzahl von N Metallatomen besitzt das Gesamtvolumen $V_0 = N\Omega^{Atom}$. Löst man in diesem Volumen n Protonen, so erfolgt eine Volumendehnung um

$$\varepsilon_V = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{n\Delta v}{N\Omega^{Atom}} = x\eta_V.$$

Dabei ist die Konzentration x definiert als Anzahl der Protonen pro Metallatom und η_V ist der Konzentrations-Dehnungskoeffizient. Die Volumenänderung bei Aufnahme eines Mols Protonen in einem Metall ist das partielle Molvolumen $\overline{V}_H = N_A\Delta v$. Die Volumenexpansion ist im hier untersuchten Palladium isotrop und lässt sich über eine Reihenentwicklung in eine relative Längenänderung umrechnen (Vegardsche Regel):

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\varepsilon_V}{3} = x\eta \quad (2.3)$$

mit dem Konzentrations-Dehnungskoeffizienten $\eta = \eta_V/3$. Im Pd-H-System ist $\Omega = 8.85 \text{ cm}^3/\text{molPd}$. Peisel bemerkt in [23], dass trotz intensiver Untersuchungen am Pd-H-System zuverlässige Bestimmungen des partiellen Molvolumens immer noch spärlich sind. Die in der Literatur von 1923 bis jetzt angegebenen Werte streuen zwischen $\eta_V = 0.132 \dots 0.2$. Ein heute aufgrund exakterer Methoden vielfach zitierter Wert der aus Daten über einen weiten Konzentrationsbereich ermittelt wurde ist $\eta_V = 0.19 \mp 0.01$ (bzw. $\eta = 0.063 \mp 0.003$ und $\overline{V}_H^{Pd} = 1.68 \mp 0.09 \text{ cm}^3/\text{mol}$) [23, 55, 56].

2.3 Einkristall: Thermodynamik im Gleichgewicht

Die Löslichkeit des Wasserstoffs ist bestimmt durch das chemische Potential $\mu(P, T, N)$. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das Potential des gelösten Wasserstoffs gleich dem Potential, welches durch die umgebende Atmosphäre vorgegeben wird. Das chemische Potential μ_H des gelösten Wasserstoffs wurde in verschiedenen Arbeiten experimentell vermessen und mit theoretischen Modellen analysiert. Im Folgenden wird das im wesentlichen auf Wicke und Brodowsky zurückgehende quasichemische Modell kurz erläutert.

Das chemische Potential der Wasserstoffmoleküle in der Gasatmosphäre ist gegeben durch

$$\mu_{H_2} = \frac{1}{2}(\mu_{H_2}^0 + RT \ln p_{H_2}) \quad (2.4)$$

mit dem Standardpotential $\mu_{H_2}^0$. Das Potential im Metall ist gegeben durch:

$$\mu_H = \mu_{H_{osc}}^0 + \mu_H^0 + RT \ln \frac{x}{1-x} + \Delta\mu_{H^+} + \Delta\mu_e^- . \quad (2.5)$$

Bei den einzelnen Termen handelt es sich um die freie Energie des Einsteinoszillators $\mu_{H_{osc}}^0$, das Standardpotential μ_H^0 und einen entropischen Term.

$\Delta\mu_{H^+}$ ist ein elastischer Beitrag: Die Oktaederkäfige sind durch die darin um ihre Ruhelage schwingenden Protonen dilatiert. Bei höheren Konzentrationen sind aufgrund der elastischen

2 Grundlagen

Wechselwirkung benachbarte Protonen energetisch günstiger als voneinander entfernte. Die daraus resultierende langreichweitige H-H-Paarwechselwirkung ist verantwortlich für Clusterbildung und die Entstehung zweier Phasen.

Der elektronische Beitrag $\Delta\mu_{e^-}$ beschreibt den Anstieg des Fermi Niveaus: Zunächst werden die Plätze des $4d$ Bandes (hohe Elektronendichte) mit Elektronen besetzt. Ab ca. $x = 0.6$ wird das $5s$ Band aufgefüllt, welches eine geringere Dichte aufweist und dadurch zu einem steileren Anstieg in $\Delta\mu_{e^-}$ führt. In dieser Arbeit wurde $\Delta\mu_{e^-}$ nach Brodowsky Fig. 5 in [30] verwendet (vergl. A.1).

2.4 Enthalpie im Einkristall

Wicke und Nernst geben in [27] eine empirische Näherung für die Konzentrations-Druck-Isothermen an:

$$\ln p_{H_2} = -\frac{1}{RT}\Delta H(T, x) + 12.9 + 2 \ln \frac{x}{1-x}, \quad (2.6)$$

$$\Delta H = 19340 \text{ J/mol} + 37674 \left(1 + \frac{445K}{T}\right) x \mp 630 \text{ J/mol} \quad (2.7)$$

dabei ist ΔH gerade die differentielle Desorptionsenthalpie pro Mol molekularen Wasserstoffs bei der Konzentration x . Diejenige Enthalpie also, die benötigt wird, um bei der Konzentration x die Konzentration um ein differentiell kleines dx zu ändern. Der Grenzwert für $\lim_{x \rightarrow 0}$ ist die Desorptionsenthalpie $\Delta H^0 = -19339 \mp 628 \text{ J/molH}_2$ [27, 29].

Die Messung der Enthalpie ΔH sind von besonderem Interesse, da sie direkte Auskunft über die energetische Lage der Plätze gibt, die gerade mit Protonen besetzt werden. Das erhaltene Messsignal muss aber zunächst um einen vom Gas verrichteten Arbeits-Term korrigiert werden: Bei der Absorption von N Mol H wird am Gas die Arbeit $P\Delta V$ verrichtet. Wobei für die Volumenänderung gilt $\Delta V = NRT/2P$. Dadurch ändert sich die Enthalpie des Festkörpers insgesamt um

$$\Delta H^{total} = \Delta H + \frac{1}{2}NRT.$$

Für eine Palladium Probe der Masse m (Molmasse M_{Pd}) ist die bis zur Konzentration x insgesamt umgesetzte Enthalpie geben durch

$$H(x)^{Exp} = H(x) + \frac{m}{M_{Pd}N_A} \frac{RT}{2} x. \quad (2.8)$$

N_A ist die Avogadrozahl. $H(x)$ ergibt sich nach einfacher Umrechnung mit Hilfe von (2.8) zu

$$H(x) = \frac{m}{2M_{Pd}} \left[19339x + 18837 \left(1 + \frac{445K}{T}\right) x^2 \right] \text{ J/mol}. \quad (2.9)$$

2.5 Hydrid-Bildungsenthalpie und Hysterese

Über die Variation des Plateaudrucks in Absorption und Desorption bei verschiedenen Temperaturen lassen sich aus einer van't Hoff Darstellung, bei der der Logarithmus des Partialdrucks gegen die reziproke Temperatur aufgetragen ist, mittels der Gleichung (Herleitung siehe z.B. [57])

$$\ln p_{H_2} = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.10)$$

die Ab- bzw. Desorptionenthalpie (ΔH^f bzw. ΔH^d) während des Phasenübergangs bestimmen. f und d stehen dabei für *formation* und *decomposition*. Werte für Einkristalle werden von Lässer [58] und Flanagan [59] angegeben: $\Delta H^f = -18.7 \mp 0.15$ kJ/molH, $\Delta H^d = -19.5 \mp 0.25$ kJ/molH. Diese Daten sind nahe denen von Wicke und Nernst [27] sowie von Clewley [60]. Es ist also $|\Delta H_{Plateau}^d| > |\Delta H_{Plateau}^f|$. Ursache des Unterschieds ist die durch mechanische Arbeit freiwerdende Energie aufgrund von Hysterese.

Die Hysterese ihrerseits hat als Ursache die Umwandlung mechanischer Arbeit in Wärme im Verlauf des Phasenübergangs. Kohärente Spannungen spielen dabei eine wesentliche Rolle [61]. Generelle Betrachtungen zur Hysterese in M-H Systemen finden sich in [62–65]. Die pro Mol Wasserstoff umgesetzte mechanische Arbeit definiert die *Hysteresebreite*

$$\Delta H^{Hysterese} = RT \ln \frac{p^f}{p^d}. \quad (2.11)$$

Am kritischen Punkt verschwindet die Hysterese. Durch Extrapolation zum Schnittpunkt der van't Hoff Geraden für Ab- und Desorption lässt sich so die kritische Temperatur T_c bestimmen. Kuji et al. [16] weisen mit diesem Verfahren in kaltverformtem nk Pd eine Erniedrigung von T_c um 142 K nach.

Flanagan gibt als Breite der Hysterese in grobkristallinem Pd-H einen Wert von 875 J/molH bei 298 K an [66]. Die Breite der Hysterese entspricht gerade dem Unterschied der aus dem van't Hoff Plot bestimmten Enthalpien. Flanagan und Clewley [62] haben gezeigt, dass sich der Hysterese-Effekt in ΔH^f bzw. ΔH^d lediglich bei der Bestimmung aus dem van't Hoff Plot der Plateaudrucke bemerkbar macht, nicht aber bei direkten kalorimetrischen Messungen. Dort ergibt sich in Ab- und Desorption jeweils der gleiche Wert von -19.1 kJ/molH, was gerade dem arithmetischen Mittel des von Lässer bestimmten entspricht. Für die Entropie geben Flanagan und Lässer $|\Delta S_{Plateau}| = 46.6$ J/KmolH (kalorimetrisch) bzw. 46.2 ∓ 1 J/KmolH (van't Hoff) an [58]. Eine Übersicht über die Literaturwerte findet sich in Tabelle 6.3.

3 Theorie: Thermodynamik des nanokristallinen Pd-H-Systems

In diesem Kapitel wird zunächst eine Theorie des chemisch-elastischen Gleichgewichts hergeleitet und deren Konsequenzen für das Phasendiagramm untersucht. Die Theorie des chemisch-elastischen Gleichgewichts und des Lagenmodells wurde zum Teil bereits in [67] entwickelt und wird hier verfeinert und auf die Hydrid-Phase ausgeweitet. Insbesondere wird auf die Konsequenzen für die Lage des kritischen Punktes und die Breite der Mischungslücke eingegangen. Verschiedene Methoden zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen des Wasserstoffs in den Korngrenzen werden vorgestellt.

3.1 Konzept

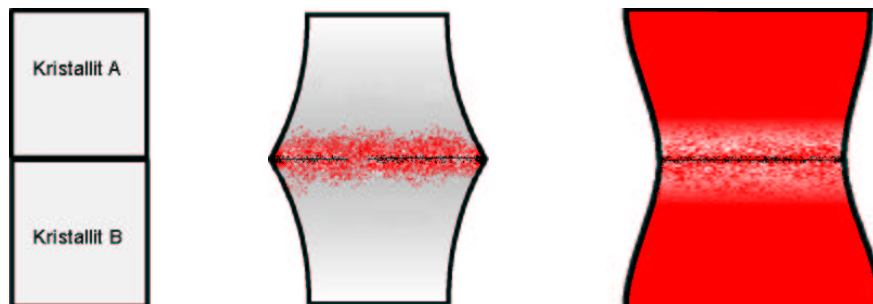


Bild 3.1: Zwei aneinandergrenzende Kristallite. **Links:** unbeladen. **Mitte:** α -Phase mit starker Anreicherung an der Korngrenze $f < 0$. **Rechts:** Hydrid-Phase mit starker Expansion der Kristallite $f > 0$ und Einschnürung im Bereich der Korngrenze.

Grundlage des Modells ist die simultane Einstellung eines sowohl *chemischen* als auch *elastischen* Gleichgewichtes [17, 67]. Dabei wird das elastische Kräftegleichgewicht und die durch den Druck bewirkte Änderung im chemischen Potential berücksichtigt. Aufgrund energetisch günstiger Plätze in der Korngrenze reichert sich der Wasserstoff dort bereits bei sehr niedrigem Partialdruck stärker an als im Inneren der Kristallite und führt zu einer Expansion dieses Bereiches (Bild 3.1 Mitte). Die angrenzenden Kristallite werden dadurch mit expandiert. Dies erleichtert die Aufnahme des Wasserstoffs im Kristallit und es stellt sich die Konzentration des neuen Gleichgewichts ein. Befinden sich die Kristallite in der Hydrid-Phase, ist die Situation umgekehrt: Die starke Gitterdehnung wird durch die bereits gesättigte Korngrenze gehemmt. Es entsteht eine Flächenspannung $f > 0$ und die Kristallite werden komprimiert. Die Löslichkeit in den Kristalliten ist herabgesetzt (Bild 3.1 Rechts). Es ist deutlich zu unterscheiden zwischen dem Phasendiagramm der Gesamtlöslichkeit und dem der Kristallite alleine. Die im Folgenden

dargestellte Theorie behandelt die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration in den Kristalliten bei Wirken eines äußeren Druckes.

3.2 Die Begriffe Korngrenzenlage, Schale und Kern

Im weiteren werden verschiedene Begriffe zur Differenzierung unterschiedlicher Bereiche der nanokristallinen Strukturen verwendet. In Abschnitt 3.3 wird zunächst die Thermodynamik von Kristallen untersucht, auf die ein äußerer mechanischer Druck aufgrund der elastischen Flächen-
spannung f wirkt. Ursache, Lokalisierung und elastische Koppelung dieser Flächen-
spannung mit der Korngrenze wird hier noch nicht näher hinterfragt. Im elastischen Lagenmodell in Abschnitt 3.4 hingegen wird zwischen den *Kristalliten* und der zwischen diesen liegenden *Korngrenzenlage* der Dicke d unterschieden. Die Lage unterscheidet sich von den Kristalliten durch eine erhöhte Wasserstofflöslichkeit. Beide sind in elastischer Wechselwirkung miteinander. Über die atomare Struktur der Lage wird hier noch keine Aussage getroffen. In Abschnitt 3.6.2 und Kapitel 7 schließlich wird zwischen dem Kern der Kristallite sowie einer diesen umgebenden *Schale* der Dicke t unterschieden. Die Schale ist dabei in der Kristallstruktur geordnet und epitaktisch mit dem Kern der Kristallite, unterscheidet sich aber in der Anreicherung mit Wasserstoff. Die Gesamtdicke zweier aneinandergrenzender Schalen entspricht der zuvor definierten Lage $d = 2t$. Der Bereich des direkten Zusammentreffens zweier Kristallite wird als *Kern der Korngrenze* bezeichnet.

3.3 Simultanes Gleichgewicht

Für das chemische Potential unter Einwirkung eines äußeren Druckes P gilt

$$\mu(T, P, x) = \mu(T, x) + \frac{3\eta}{\rho}P. \quad (3.1)$$

Dabei ist $\mu(T, x)$ das Potential bei $P = 0$. Die Beziehung ergibt sich durch Integration von $\left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_{T, x} = \frac{3\eta}{\rho}$ (vergl. Wagner, [68]) und wurde auch von Li [69] abgeleitet.

Zwei Prozesse bewirken eine Volumenänderung des Kristallits: Zum einen führt die Erhöhung der Konzentration x zur Dehnung

$$\varepsilon_1 = 3\eta x(\mu, P = 0), \quad (3.2)$$

zum anderen bewirkt die Flächenspannung f eine Verformung durch den resultierenden Druck P

$$\varepsilon_2 = - \int_0^P (K^*)^{-1} dP. \quad (3.3)$$

Dabei ist

$$K^* = - \left. \frac{\partial P}{\partial \varepsilon} \right|_{\mu} = \frac{K}{(1 + 9K\chi\eta^2)}$$

der Modul offener Systeme, abgeleitet von Larché und Cahn [70], sowie χ die Suszeptibilität der Lösung

$$\chi = \frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial x}{\partial \mu} \right|_P. \quad (3.4)$$

3 Theorie: Thermodynamik des nanokristallinen Pd-H-Systems

Experimentell wird die Dehnung relativ zu einem unbeladen Referenzzustand gemessen. In diesem besteht in der Probe bereits eine Flächenspannung $\langle f_0 \rangle \neq 0$, die einen Druck $\langle P_0 \rangle$ auf die Kristallite ausübt, was zu einer Dehnung $\langle \varepsilon_0 \rangle$ führt. Diese lässt sich nach einem in [71] näher beschriebenen Verfahren bestimmen. Dabei wird die Gitterkonstante einer nk Probe ermittelt und mit der selben Probe nach Anlassbehandlung verglichen¹. Die Gesamtdehnung ergibt sich additiv zu

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

bzw. unter Verwendung von (3.1) und (3.3)

$$\varepsilon = 3\eta x(\mu, P = 0) - \frac{\langle P - P^0 \rangle}{K} - \int_0^{\langle P \rangle} 9\chi\eta^2 dP'. \quad (3.5)$$

Hierin sind die Funktionen $x(\mu, P)$ und $\chi(\mu, P)$ empirisch bekannt. Die Gitterdehnung ε lässt sich experimentell für verschiedene Wasserstoff-Partialdrucke messen. Gleichung (3.5) lässt sich numerisch invertieren und liefert so den gesuchten Druck P . Aus diesem folgt bei Verwendung von (2.2) die Flächenspannung f .

3.4 Linear elastisches Lagenmodell

Über ein linear elastisches Lagenmodell lässt sich mittels differentieller Dilatometrie die Flächenspannung f auf unabhängige Weise berechnen [17]. Angenommen wird eine Grenzflächenlage der Dicke d mit erhöhter Wasserstofflöslichkeit. Elastische Konstanten der Lage sind der Young Modul Y_L , die Poisson Zahl ν_L , die atomare Dichte ρ_L und der Konzentrations-Dehnungskoeffizient η . Die Beladung der Lage mit Wasserstoff erfolgt in zwei Schritten: Im ersten (Bild 3.2a) werden Lage und Kristallit als getrennt betrachtet. Lösung von N Atomen pro Fläche führt zur isotropen Dehnung der Lage um

$$\varepsilon_V = \frac{3\eta}{\rho_L d} N. \quad (3.6)$$

N ist dabei durch 2.1 definiert. Damit verbunden ist eine Dilatation in Richtung der Lagennormalen von

$$\mathbb{V}_1 = \frac{\eta}{\rho_L} N. \quad (3.7)$$

Im zweiten Schritt (Bild 3.2b) wird die Lage zurück gedehnt, bis sie zu wieder kohärent zum unterliegenden Gitter ist. Die dazu benötigte Tangentialspannung ist gegeben durch

$$\mathbb{S}_{11} = -\frac{Y_L}{1 - \nu_L} \frac{\varepsilon_V}{3}. \quad (3.8)$$

Zudem tritt eine Dehnung in Richtung der Normalen auf:

$$\mathbb{V}_2 = -2 \frac{\nu_L}{Y_L} \mathbb{S}_{11} d. \quad (3.9)$$

Einsetzen von (3.8) in (3.9) und Verwendung von ε_V aus (3.6) führt zu

$$\mathbb{V}_2 = -\frac{2\nu_L}{1 - \nu_L} \frac{\eta N}{\rho_L}. \quad (3.10)$$

¹Unter einem bestimmten Kippwinkel Ψ der Probe ist die röntgenographisch gemessene Gitterdehnung lediglich von der homogenen Deformation der Kristallite durch elastische Spannungen in der Grenzfläche abhängig. Für Palladium ist $\Psi = 48.5$ [71].

3 Theorie: Thermodynamik des nanokristallinen Pd-H-Systems

Zusammen folgt

$$\mathbb{V} = \mathbb{V}_1 + \mathbb{V}_2 = \frac{\eta}{\rho_L} \frac{1 + \nu_L}{1 - \nu_L} \mathbb{N}. \quad (3.11)$$

Die Flächenspannung f ergibt sich durch Einsetzen von (3.8) in $f = \mathbb{S}_{11}d$, sowie Verwendung von (3.6) und (3.11):

$$f = -\frac{Y_L}{1 + \nu_L} \mathbb{V}. \quad (3.12)$$

Die Dilatation \mathbb{V} folgt direkt aus den Ergebnissen der differentiellen Dilatometrie (Abschnitt 4.5).

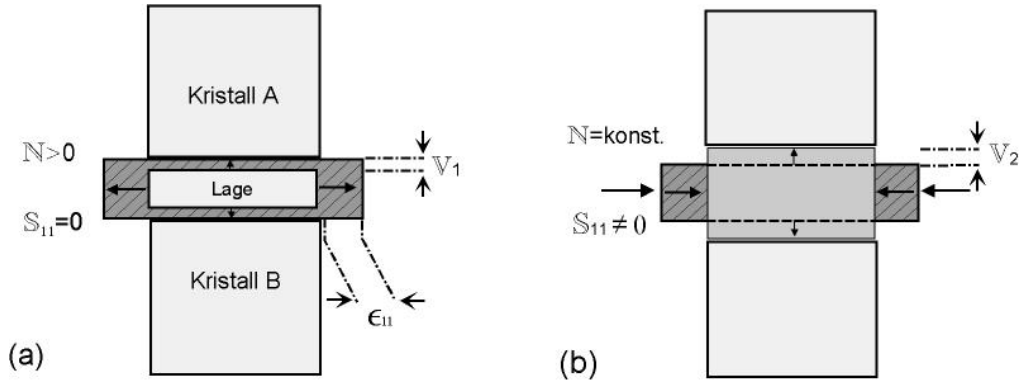


Bild 3.2: Schema zur Beladung der Korngrenze im linear elastischen Lagenmodell: (a) Erster Schritt: Kristallite und Korngrenzenlage sind voneinander gelöst, die Lage absorbiert Wasserstoff und expandiert isotrop. (b) Zweiter Schritt: Da in der Realität Korngrenzenlage und Kristallite nicht frei gegeneinander verschiebbar sind, ist die Lage an ihrer freien Expansion gehindert, und es tritt eine Flächenspannung \mathbb{S}_{11} in der Grenzfläche auf.

3.5 Adsorptionsisothermen

Der spezifische Exzess $\{N\}$ an H (vergleiche Abschnitt 2.1.2) lässt sich experimentell direkt bestimmen, er enthält jedoch keine Informationen darüber, wie sich der totale Exzess ΔN auf die Kristallite und Korngrenzen verteilt. Durch die Kombination verschiedener Messmethoden und die Anwendung der in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Theorie sowie des Modells lässt sich die Verteilung des Wasserstoffs auf Korngrenzen und Kristallgitter näherungsweise separieren. Im Folgenden werden verschiedene Wege vorgestellt, mit denen sich die Flächendichte (der lokale Exzess) \mathbb{N} berechnen lässt, bzw. aus denen unter der Annahme einer Lagendicke d die Konzentration in der Lage folgt.

- In einem ersten Verfahren wird die Flächendichte direkt aus dem Lagenmodell durch Umformen von Gleichung (3.11) berechnet:

$$\mathbb{N} = \frac{\rho_L}{\eta} \frac{1 - \nu_L}{1 + \nu_L} \mathbb{V}. \quad (3.13)$$

\mathbb{V} ist experimentell über differentielle Dilatometrie direkt zugänglich (vergl. Abschnitt 4.5).

3 Theorie: Thermodynamik des nanokristallinen Pd-H-Systems

- Das zweite Verfahren schätzt die Flächendichte aus der Gesamtkonzentration x (bestimmt mittels Dilatometrie bzw. Volumetrie) und der Kristallitkonzentration x_K (bestimmt über die Gitterdehnung und Gleichung (3.5)) ab. Für die Gesamtkonzentration in der Probe gilt:

$$x = \frac{N_H^S + N_H^K}{N_{Pd}}, \quad (3.14)$$

wobei N_H^S die gelöste Stoffmenge an H in der Korngrenze, N_H^K jene im Kristallit (Volumen V_K und Fläche A) und N_{Pd} die Gesamtzahl der Pd Atome in Korngrenze und Kern sind. Es gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned} N_H^K &= x_K V^K \rho \\ N_H^S &= AN + xAd \\ N_{Pd} &= V\rho. \end{aligned}$$

Einsetzen in (3.14) und Verwendung der Näherung $\lim_{d \rightarrow 0} V^K \approx V$ führt zu

$$\mathbb{N} = (x - x_K) \frac{\rho}{\alpha}. \quad (3.15)$$

Die Näherung $V^K \approx V$ ist für kleine d gültig und führt zu einer leichten Unterschätzung von \mathbb{N} .

Um die Konzentration x zu erhalten muss das Ausmaß der angereicherten Lage bekannt sein. Im Folgenden werden zwei Methoden dargestellt, die von einer bekannten Lagendicke ausgehen. Auf die Abschätzung der Lagendicke selbst wird in späteren Abschnitten eingegangen.

- Aus dem linear elastischen Lagenmodell folgt mit (3.11) und (3.12)

$$f = -\mathbb{N}\eta\rho^{-1} \frac{Y_L}{1 - \nu_L}$$

und daraus

$$f = \eta d(x_K - x_L) \frac{Y_L}{1 - \nu_L}, \quad (3.16)$$

wobei d die Dicke einer mit der Konzentration x_L angereicherten Lage ist, x_K die H Konzentration im Volumen sowie ν_L und Y_L Poisson Zahl bzw. Young Modul. Damit ergibt sich die Lagenkonzentration zu

$$x_L = x_K - \frac{f(1 - \nu_L)}{\eta d Y_L}. \quad (3.17)$$

f und x_K folgen aus der Theorie des chemisch-elastischen Gleichgewichts.

- x_S lässt sich aus dem elastischen Schalenmodell (vergl. Anhang A.4) bei bekannter Gesamtdehnung und Dehnung der Kristallite bestimmen: Aus Gleichung (A.9) ergibt sich x_K zu

$$x_K = \frac{\varepsilon_S - \eta\tau_S x_S}{\eta(1 - \tau_S)}. \quad (3.18)$$

3 Theorie: Thermodynamik des nanokristallinen Pd-H-Systems

Dabei ist ε_S die Dehnung am äußeren Schalenrand und $\tau_S = \frac{R_S^3 - R_K^3}{R_S^3}$ mit dem äußeren Schalenradius $R_S = R_K + t$ und dem Radius des Kerns R_K . Bezüglich der zuvor verwendeten Lagendicke d gilt $t = d/2$. Gleichsetzen von (3.18) mit x_K aus Gleichung (A.13) liefert nach Umformen

$$x_S = \left[\left(3\varepsilon_K \frac{1-\nu}{1+\nu} - 2\varepsilon_S \right) (1 - \tau_S) - \varepsilon_S \right] \frac{1}{\eta\tau_S}, \quad (3.19)$$

ε_K ergibt sich aus den Diffraktometer Messungen und ε_S aus der Gesamtdehnung. Die elastischen Konstanten ν und Y_L werden als isotrop und denen des Einkristalls entsprechend angenähert.

3.6 Phasendiagramm des nk Pd-H-Systems

In diesem Abschnitt werden kurz die Bedingungen zur Bestimmung des kritischen Punktes und der Phasengrenzen erläutert. Anhand des einfachen Falles der regulären Lösung wird die Erniedrigung des kritischen Punktes bei Einwirken eines äußeren Druckes motiviert. In der Nähe des kritischen Punktes kann das Verhalten des Systems durch den in 3.6.2 definierten Konzentrations-Druck-Koeffizienten beschrieben werden. Dessen Korngrößenabhängigkeit sowie sein Einfluss auf die Lage des kritischen Punktes (T_c , x_c) werden abgeleitet und im späteren Abschnitt 6.8 mit dem Experiment verglichen. Weiter wird ein Verfahren zur Berechnung der Grenzen der Mischungslücke mit Berücksichtigung der elastischen Flächenspannung erläutert.

3.6.1 Bedingungen für kritischen Punkt und Mischungslücke

Die thermodynamische Stabilität erfordert, dass $\frac{\partial\mu}{\partial x}|_{T,P} > 0$ ist. Im Phasendiagramm von Systemen mit attraktiver Wechselwirkung zwischen den Atomen des gelösten Stoffes (Wasserstoff) bildet sich eine Mischungslücke aus, sowie eine instabile Region, in der $\frac{\partial\mu}{\partial x}|_{T,P} < 0$ ist (Spinodale). Für größer werdende Temperaturen wird die Mischungslücke zunehmend kleiner, um sich am kritischen Punkt ganz zu schließen. Dort gilt

$$\frac{\partial\mu}{\partial x}\Big|_{T,P} = 0 \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}\Big|_{T,P} = 0. \quad (3.21)$$

Im einkristallinen Pd-H-System liegt der kritische Punkt bei $T_c = 577K$ und $x_c = 0.24$. Die Grenzen der Mischungslücke lassen sich mit Hilfe der bekannten Tangentenkonstruktion ermitteln.

3.6.2 Konzentrations-Druck-Koeffizient ψ

Der Druck der durch die Grenzflächen auf den Kern ausgeübt wird ist abhängig von der Wasserstoffkonzentration. In der Umgebung des kritischen Punktes (gekennzeichnet durch T_c , x_c , P_c) lässt sich der Druck formal durch eine Reihenentwicklung beschreiben und in erster Näherung ergibt sich

$$P = P_c + \psi(x - x_c). \quad (3.22)$$

3 Theorie: Thermodynamik des nanokristallinen Pd-H-Systems

ψ definiert einen kristallitgrößenabhängigen Konzentrations-Druck-Koeffizienten, der im Folgenden Abschnitt näher untersucht wird. Damit ist es möglich, die Kristallite als ein unabhängiges Untersystem zu betrachten, dessen chemisches Potential nur noch von den Variablen x und T abhängt.

3.6.3 Abschätzung von T_c für die reguläre Lösung

Der Effekt der Flächenspannung wird für den einfachen Fall der regulären Lösung deutlich. Das chemische Potential enthält neben der H-H-Wechselwirkung ω im letzten Term den Beitrag der Flächenspannung:

$$\mu(T, P, x) = \mu_0 + 2\omega x + k_B T \ln \frac{x}{1-x} + \frac{3\eta}{\rho} [P_c + \psi(x - x_c)], \quad (3.23)$$

mit der Bedingung (3.20) folgt daraus

$$0 = 2\omega + k_B T_c \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x} \right) + \frac{3\eta}{\rho} \psi$$

mit $x_c = 1/2$ ergibt sich

$$0 = \omega + 2k_B T_c + \frac{3}{2} \frac{\eta}{\rho} \psi$$

und damit

$$T_c = - \left(\omega + \frac{3}{2} \frac{\eta}{\rho} \psi \right) \frac{1}{2k_B}.$$

Die kritische Temperatur ist also um $\Delta T_c = \frac{3}{4} \frac{\eta}{\rho k_B} \psi$ erniedrigt.

3.6.4 Näherung am kritischen Punkt

Um eine Lösung für die Abhängigkeit der von T_c und x_c von ψ zu erhalten, wird das chemische Potential des Wasserstoffs $\mu(T, x)$ in Palladium nach Brodowsky verwendet (Kapitel 2.3) und in der Nähe des kritischen Punktes durch eine Reihenentwicklung approximiert:

$$\hat{\mu}(T, x) \approx \hat{\mu}(\hat{T}_c, \hat{x}_c) + \frac{1}{6} m_{xxx} (x - \hat{x}_c)^3 + [m_T + m_{xT} (x - \hat{x}_c) + \frac{1}{2} m_{xxT} (x - \hat{x}_c)^2] (T - \hat{T}_c). \quad (3.24)$$

Dabei sind die Koeffizienten m die entsprechenden Ableitungen von $\hat{\mu}$ an $T = T_c$ und $x = x_c$ nach den Variablen der Indizes

$$\begin{aligned} m_{xxT} &= \frac{\partial^3 \hat{\mu}}{\partial x^2 \partial T} = -178 \text{ J/molK} \\ m_{xT} &= \frac{\partial^2 \hat{\mu}}{\partial x \partial T} = 54.7 \text{ J/molK} \\ m_{xxx} &= \frac{\partial^3 \hat{\mu}}{\partial x^3} = 820 \text{ kJ/mol.} \end{aligned}$$

Einsetzen von (3.24) und (3.22) in die Gleichung für das chemische Potential des nk Systems (3.1) und Verwendung der Bedingungen für den kritischen Punkt (3.20) und (3.21) liefern T_c

3 Theorie: Thermodynamik des nanokristallinen Pd-H-Systems

und x_c :²

$$T_c = \hat{T}_c + \frac{m_{xT}m_{xxx}}{m_{xxT}^2} - \left[\left(\frac{m_{xT}m_{xxx}}{m_{xxT}^2} \right)^2 + \frac{6\eta}{\rho} \frac{m_{xxx}}{m_{xxT}^2} \psi \right]^{1/2} \quad (3.25)$$

$$x_c = \hat{x}_c - \frac{m_{xT}}{m_{xxT}} - \left(\frac{m_{xT}^2}{m_{xxT}^2} + \frac{6\eta}{\rho m_{xxx}} \psi \right)^{1/2}. \quad (3.26)$$

Die Kurven für T_c und x_c werden in Abschnitt 6.8 berechnet und wiedergegeben.

3.6.5 Bestimmung des Konzentrations-Druck-Koeffizienten ψ

Es wird nun ein Ausdruck für den Konzentrations-Druck-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Kristallitgröße, bzw. vom Volumenanteil der Korngrenzenlage am Gesamtvolumen abgeleitet. Dazu wird die Probe in zwei Untersysteme, bestehend aus einer Schale (S) und einem Kern (K) eingeteilt. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Potentiale der Untersysteme gleich dem des Reservoirs der umgebenden Atmosphäre [70]

$$\mu_K = \mu_S = \mu. \quad (3.27)$$

Die Volumenanteile von Kern und Schale werden mit τ_K und τ_S bezeichnet, wobei gilt

$$\tau_S = \frac{R_S^3 - (R_S - t)^3}{R_S^3} \approx \frac{3t}{R} = \frac{3d}{D}.$$

Dabei ist t die Schalendicke, die Gesamtlagedicke zwischen aneinandergrenzenden Kristalliten ist also $d = 2t$. Weiter gilt

$$\tau_K + \tau_S = 1. \quad (3.28)$$

Es lässt sich zeigen, dass im Festkörper für das Kräftegleichgewicht der ortsabhängigen volumetrischen Drücke gelten muss [53]:

$$\tau_K P_K + \tau_S P_S = 0. \quad (3.29)$$

Außerdem ist die tangentielle Dehnung am Übergang zwischen Kern und Schale stetig:

$$dE_K = dE_S. \quad (3.30)$$

Unter Verwendung von (3.4) und (3.1) lassen sich die Bedingungen für die Veränderungen des chemischen Potentials bei äußerem Druck angeben:

$$\rho_S d\mu_S = \chi_S^{-1} dx_S + 3\eta_S dP_S \quad (3.31)$$

$$\rho_K d\mu_K = \chi_K^{-1} dx_K + 3\eta_K dP_K. \quad (3.32)$$

Die elastischen Gleichgewichtsbedingungen sind

$$dE_S = \eta_S dx_S - \frac{3}{2B_S} dP_S \quad (3.33)$$

$$dE_K = \eta_K dx_K - \frac{1}{3K_K} dP_K \quad (3.34)$$

²In der Publikation von Gleichung (3.26) in [18] ist das Vorzeichen vor der Klammer auf der rechten Seite fälschlicherweise positiv.

3 Theorie: Thermodynamik des nanokristallinen Pd-H-Systems

wobei der biaxiale Modul gegeben ist durch $B = Y(1 - \nu)$. Mit den Bedingungen (3.27-3.30) können die Gleichungen (3.31-3.34) gelöst werden:

$$dP_K = dx_K \frac{6K_K B_S \tau_S}{\chi_K} \frac{\chi_K \eta_K \rho_K - \chi_S \eta_S \rho_S}{9K_K \tau_K \rho_K (1 + 2B_S \chi_S \eta_S^2) + 2B_S \tau_S (\rho_K + 9K_K \chi_S \eta_K \eta_S \rho_S)}. \quad (3.35)$$

Am kritischen Punkt des spannungsfreien Kernes divergiert χ_K und direkter Vergleich mit (3.22) liefert den Konzentrations-Druck-Koeffizienten

$$\psi = \frac{6K_K B_S \eta_K \tau_S}{9K_K \tau_K (1 + 2B_S \chi_S \eta_S^2) + 2B_S \tau_S (1 + 9K_K \chi_S \eta_K \eta_S \rho_S / \rho_K)}. \quad (3.36)$$

ψ kann über die Suszeptibilität χ stark abhängig von Temperatur und Konzentration in der Schale sein, was den Gültigkeitsbereich auf die Nähe des kritischen Punktes beschränkt. Bei sehr verdünnten und sehr konzentrierten Lösungen und bei geringer Konzentrationsänderung in der Schale ist χ_S sehr klein und (3.36) reduziert sich auf

$$\psi = \frac{6K_K B_S \eta_K \tau_S}{9K_K \tau_K + 2B_S \tau_S}, \quad (3.37)$$

bzw. nach Umformen

$$\psi = 3K_K \eta_K \left(1 + \frac{9K_K \tau_K}{2B_S \tau_S}\right)^{-1}. \quad (3.38)$$

(3.36) ist damit auch entfernt vom kritischen Punkt gültig (elastische Modulen sind nur schwach von T bzw. x abhängig [72]).

3.7 Berechnung der Grenzen der Mischungslücke

In diesem Abschnitt werden die Grenzen der Mischungslücke numerisch näherungsweise berechnet, wobei die Verschiebung des chemischen Potentials durch die elastische Flächenspannung zu berücksichtigen ist. Es wird das chemische Potential des nanokristallinen Systems berechnet und daraus durch Integration die freie Energie $G(x)$. Die Berührungspunkte der Tangenten an die beiden Minima sind gemäß der Tangentenkonstruktion gerade die Grenzkonzentrationen x_α^{max} und x_α^{min} der Mischungslücke in den Kristalliten. Es gilt

$$G(x) = \int \mu(x) dx + a.$$

Da die Integrationskonstante a nur zu einer Verschiebung parallel zur Abszisse führt, hat sie keinen Einfluss auf die Lage der gesuchten Berührungspunkte der Tangente. Ein Beispiel für die Funktion $G(x)$ ist in Bild 3.3 gezeigt. Das chemische Potential des nano-Kristalls folgt aus (3.1). Der Druck P auf die Kristallite ergibt sich aus dem Exzess der Konzentration x_L des Wasserstoffs in der Korngrenzenlage gegenüber dem Kristallit x :

$$\mathbb{N} = (x_L - x) \rho d \quad (3.39)$$

\mathbb{N} führt nach (3.11) zu einer Änderung des Exzessvolumens \mathbb{V} der Korngrenze welches über (3.12) und (2.2) mit P verknüpft ist. Mit den Gleichungen (3.39), (3.11) und den experimentellen Daten für \mathbb{V} lässt sich in Näherung für x gegen Null die Konzentration x_L berechnen. Zusammen mit den Bedingungen für den kritischen Punkt lassen sich die Parameter des kritischen Punktes

3 Theorie: Thermodynamik des nanokristallinen Pd-H-Systems

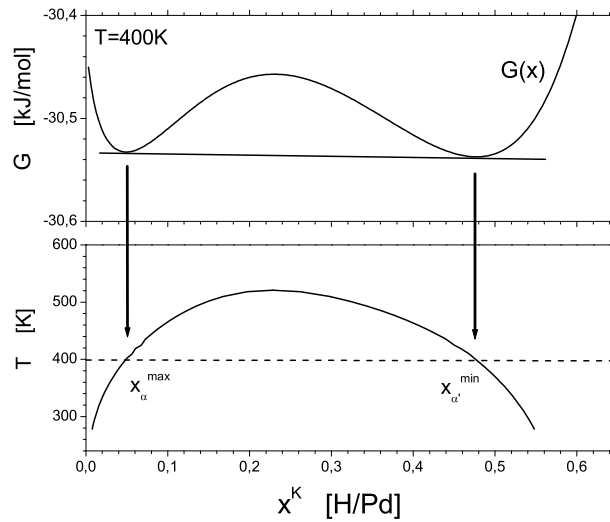


Bild 3.3: Freie Energie $G(x)$ für $T=400\text{K}$ und $d = 7 \text{ \AA}$. Die Berührungspunkte der Tangenten an die Minima für verschiedene Temperaturen ergeben die Grenzen der Mischungslücke.

T_c, x_c in Abhängigkeit von der Lagendicke d berechnen. Bild 6.11 zeigt das Ergebnis. Zum direkten Vergleich mit dem Experiment wurden die Grenzen der Mischungslücke zunächst für die Kristallitkonzentration und daraus für Gitterdehnung sowie Gesamtkonzentration berechnet. Für die Dehnung der Kristallite gilt

$$\varepsilon_K = \eta x_K - \frac{P}{3K}$$

und für die Gesamtkonzentration

$$x_{tot} = \alpha x_L + (1 - \alpha)x_K,$$

wobei die Kristallitgröße über α in die Gewichtung der Anteile in Lage (erster Term) und Kristallit (zweiter Term) eingeht. Die Ergebnisse sind in Bild 6.13 dargestellt.

3.8 Einfluss der Flächenspannung auf Plateaudruck und Hysterese

Nach den Überlegungen in Abschnitt 3.1 ist der durch die Flächenspannung in den Kristalliten verursachte Druck P in der α -Phase negativ und in der Hydrid-Phase positiv. Also muss während des Phasenübergangs in der Mischungslücke ein Vorzeichenwechsel stattfinden. Dies ist der Fall, wenn die Wasserstoffkonzentration der Kristallite derjenigen der Korngrenzenlage entspricht und beide sich in demselben Dehnungszustand befinden. Der Einfluss des Druckes auf die Ab- bzw. Desorptionsenthalpie ΔH lässt sich prinzipiell über den Einfluss von P auf den Plateaudruck abschätzen. Ein experimenteller Nachweis sollte aber lediglich in der Nähe des kritischen Punktes möglich sein, denn während des Phasenübergangs liegen in der Mischungslücke beide Phasen heterogen nebeneinander vor. Ein Einfluss der Flächenspannung wird sich daher im Experiment

3 Theorie: Thermodynamik des nanokristallinen Pd-H-Systems

als Summe der Abweichungen des Plateaudrucks in beiden Phasen wenig bemerkbar machen, da die Auswirkungen der Flächenspannung mit verschiedenen Vorzeichen sich gegenseitig aufheben. Der Einfluss eines mechanischen Druckes P auf den Gleichgewichts Gasdruck lässt sich mit folgender Überlegung abschätzen: im System ohne äußeren Druck gilt

$$\frac{1}{2}k_B T \ln \frac{p}{p_0} = \mu_H^M.$$

Mit μ_H^M dem chemischen Potential im Metall. Ein äußerer Druck verschiebt das chemische Potential und damit den Plateaudruck von p nach p' :

$$\frac{1}{2}k_B T \ln \frac{p'}{p_0} = \mu_M + \frac{3}{\rho}\eta P$$

und damit

$$\frac{1}{2}k_B T \left(\ln \frac{p}{p_0} - \ln \frac{p'}{p_0} \right) = -\frac{3}{\rho_0}\eta P$$

$$\ln \frac{p}{p'} = -\frac{6\eta}{\rho k_B T} P$$

$$p' = p e^{\frac{6\eta}{\rho k_B T} P}. \quad (3.40)$$

Ein positiver, den Kristallit komprimierender Druck P bewirkt also eine Erhöhung des Partialdruckes im Gleichgewicht.

Der Einfluss von P auf die Hydrid-Bildungsenthalpie ΔH ergibt sich aus folgender Überlegung: Für den Plateaudruck gilt

$$\ln p_{H_2} = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

(Vergl. Herleitung in [57]) und mit (3.40) folgt

$$p' = p e^{\left(-\Delta H + \frac{6\eta P N_A}{\rho k T}\right) \frac{1}{RT} + \frac{\Delta S}{R}}.$$

Ein negativer Druck führt somit zu einer Verkleinerung des Plateaudrucks und zu einer Erniedrigung von ΔH .

3.9 Ursachen der Korngrenzensegregation

3.9.1 Energetische Verteilung der Segregationsplätze

In verschiedenen Messungen wurde eine starke Anreicherung von H-Atomen im Bereich der Korngrenze nachgewiesen und elastische Auswirkungen für die Korngrenzenlage und den Kristallit behandelt. Nach dem Segregationsmodell von McLean [73] stellt die Korngrenze Plätze mit verschwindendem partiellen Molvolumen zur Verfügung. Im Langmuir-McLean-Modell [74] wird für die Korngrenzensegregation eine monoenergetische Platzverteilung angenommen:

$$\frac{x_S}{1-x_S} = \frac{x_K}{1-x_K} \exp\left(\frac{G_S}{RT}\right).$$

Die Segregationsenthalpie G_S ist in diesem Modell konstant. Kalorimetrische Messungen in dieser Arbeit zeigen, dass die differentielle Enthalpie ΔH konzentrationsabhängig variiert. ΔH aber ist ein Maß für die energetische Tiefe der Fallen für die Protonen, die demnach nicht monoenergetisch sind.

3.9.2 Anreicherung in der Grenzfläche nach Cahn und Hilliard

Cahn und Hilliard haben die Dicke der Grenzflächenlage zwischen koexistierenden Phasen in einem Landau theoretischen Ansatz berechnet [75]. Dabei geht in die lokale freie Energie neben der Konzentration auch der Konzentrationsgradient mit ein. Für die Lagendicke (Korrelationslänge) in der Nähe des kritischen Punktes ergibt sich die Abschätzung

$$\xi_{\tau \approx \tau_c} = \frac{2r_{NN}}{\sqrt{3}} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Mit zunehmender Annäherung an den kritischen Punkt wird ξ demnach unendlich groß. Im Pd-H-System ergibt sich bei einem nächsten Nachbar Abstand von $r_{NN} = 3.89/\sqrt{2}\text{\AA}$ und einer Temperatur von $T=313\text{K}$ eine Korrelationslänge von 5\AA . Dies entspricht der Übergangsschicht zwischen angereichertem Kern der Korngrenze bis zum Kristallit, also in etwa der Schalendicke t . Die Cahn-Hilliard-Theorie sagt also eine Gesamtlagendicke von 10\AA voraus. In diesem Zusammenhang ist auch das Phänomen der Benetzung am kritischen Punkt zu erwähnen, dem eine verwandte Theorie zugrunde liegt, (Cahn, [76]) das aber tatsächlich erst in unmittelbarer Nähe zum kritischen Punkt auftreten sollte und daher im hier untersuchten Temperaturbereich unbeobachtbar bleibt.

4 Experimente und Methoden

4.1 Proben-Präparation

4.1.1 Nanokristalline Proben: Edelgaskondensation

Für die Herstellung nanokristalliner Materialien stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, wie beispielsweise Edelgaskondensation [1], Kugelmahlen, Kathodenzerstäubung oder elektrochemische Pulsabscheidung. In dieser Arbeit wurden unter Verwendung der Edelgaskondensation eine Reihe von Proben unterschiedlicher Kristallitgrößen hergestellt und charakterisiert. Das Verfahren wurde ausgewählt, weil hiermit die Herstellung von Proben mit relativ geringem Anteil an Verunreinigungen möglich ist. Sie erfolgte an der Edelgaskondensationsanlage N6 an der Universität des Saarlandes, sowie an einer vergleichbaren Anlage im Forschungszentrum Karlsruhe.

Die Kondensationsanlage besteht aus zwei Segmenten: Zum einen dem Verdampferkessel, in dem das Ausgangsmaterial thermisch verdampft und an einem Kühlfinger abgeschieden wird. Zum anderen dem Pressenteil, in dem das kondensierte Pulver kompaktiert wird. Eine detaillierte Beschreibung der Edelgaskondensations Anlage findet sich in [2, 67]. Im Folgenden sind die einzelnen Schritte der Herstellung beschrieben.

1. Ein Molybdäntiegel mit Al_2O_3 Einsatz wird 15 Minuten bei Weißglut im Vakuum ausgeheizt.
2. Der Tiegel wird mit ca. 9 g Palladium (99.95 % Reinheit) beladen und die Anlage für 12 Stunden bei ca. 100°C im Vakuum ausgeheizt.
3. Der Tiegel wird bis kurz vor Aufschmelzen des Pd aufgeheizt.
4. Durch Zuleitung von Helium (Reinheit 6.0) wird nun eine Edelgasatmosphäre von 0.2 mbar eingestellt.
5. Beim weiteren Erhitzen des Tiegels verdampft das Palladium und wird durch Konvektion zu einem mit 5 Umdrehungen pro Minute rotierenden und mit flüssigem Stickstoff gekühlten Zylinder transportiert, an dem es als schwarzer Belag kondensiert.
6. Die Verdampfungsrate wurde so eingestellt, dass nach ca. 3 Umdrehungen der Zylinder tiefschwarz ist. Nun wird mit einem Aluminiumabstreifer das Pulver abgelöst und über einen Trichter direkt in den Presszylinder geleitet.
7. Nach Evakuierung der Anlage (10^{-9} mbar) wird das gewonnene Pulver über einen Manipulator in die Pressenkammer transferiert und dort bei Raumtemperatur mit einem Pressdruck von 1–2 GPa für 2–7 Minuten zwischen zwei Zylindern aus gehärtetem Stahl verpresst.

4 Experimente und Methoden

Die resultierenden Proben (Pellets) mit einem Durchmesser von 8 mm, einer Dicke von 0.2–0.5 mm und einem Gewicht von 100–250 mg werden bis zur Untersuchung in flüssigem Stickstoff gelagert um Kornwachstum zu verringern. Nach den Beladungsexperimenten erfolgt die Lagerung unter Argon Atmosphäre.

4.1.2 Referenzproben

Verschiedene grob kristalline (gk) Referenzproben wurden hergestellt. Wesentliches Problem bei der späteren Beladung von gk Pd mit Wasserstoff ist die Aktivierung der Proben. Während in nk Pd eine Vielzahl von für die Dissoziation des Wasserstoffs aktiven Zentren zur Verfügung stehen, muss die Oberfläche der grob kristallinen Proben zunächst aktiviert werden. Die Literatur beschreibt dazu verschiedene Verfahren durch Aufbringen von Palladium Mohr (Pd-black) [77, 78] bzw. Kupfer Mohr [22], elektrochemisches Aktivieren [79], oder Reduktion der Oberfläche durch Anlassen im O₂-Fluss [29, 80]. Die hier verwendeten Verfahren sind im Folgenden dargestellt.

Elektrochemische Aktivierung. Hochreine Pd-Folie (Chempur, 99.99 %, Dicke 1/4 mm, wie gewalzt) wird im Vakuum 40 Minuten bei 600°C angelassen um Eigenspannungen abzubauen und eventuelle Verunreinigungen an der Oberfläche zu desorbieren. Die so behandelte Probe wird nun in einer sauren PdCl₂ Lösung¹ mit zwei Pulsen (5 ms, 1 A/cm²) behandelt. Nach Abspülen mit destilliertem Wasser und Trocknung wird die Probe sofort vermessen. Die mit bloßem Auge nicht erkennbare Abscheidung von Pd Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 10 nm wird im REM sichtbar. Es hat sich gezeigt, dass derart behandelte Proben bei Lagerung an Umgebungsluft ihre Aktivität innerhalb weniger Tage verlieren und erneut aktiviert werden müssen.

Aufdampfen von Pd-Mohr. In einem anderen Verfahren wurde die gleiche Folie wie in 4.1.2 beschrieben nach Anlassen (12 Stunden bei 1000°C) während der Edelgaskondensation zwischen Walze und Zylinder auf den Boden der Anlage gelegt und so mit einer dünnen Schicht Pd-Mohr überzogen und anschließend verpresst.

Anlassen nanokristalliner Proben. Nanokristalline Proben wurden im Vakuum bei 300–800°C für jeweils 30 Minuten angelassen. Derartig behandelte Proben sind bei den nachfolgenden Beladungen reproduzierbar und ohne zusätzliche Behandlung aktiv für die Wasserstoffaufnahme. Wie bei der Auswertung der Messergebnisse noch deutlich wird, ist die Mikrostruktur trotz der Anlaßbehandlung nicht völlig ausgeheilt, so dass diese Proben in ihrem Beladungsverhalten nicht dem grob kristallinen Literaturwert entsprechen, sondern eine Zwischenstellung zum nk Pd einnehmen.

4.2 Volumetrie

Ziel der volumetrischen Messungen ist die Aufnahme von Konzentrations-Druck-Isothermen der Gesamtkonzentration sowie die Bestimmung des Plateaudrucks der Ab- und Desorption im Phasenübergangsgebiet für verschiedene Temperaturen zur Ermittlung der Ab- und Desorptionenthalpien. Folgendes Prinzip liegt der volumetrischen Messung zugrunde: Eine Pd Probe der Masse m wird in einem bekannten Volumen einer Wasserstoffatmosphäre des Druckes p ausgesetzt. Der bei der Absorption auftretende Druckabfall wird aufgezeichnet und aus dem Gleichgewichtsdruck über die ideale Gasgleichung die von der Probe aufgenommene Wasserstoffkonzentration x bestimmt. Im Folgenden wird der Aufbau der Anlage, deren Kalibration

¹0.5 g PdCl₂ in 50 ml 15%-iger Salzsäure [6]

und der Messablauf dargestellt.

4.2.1 Aufbau der Sieverts-Apparatur

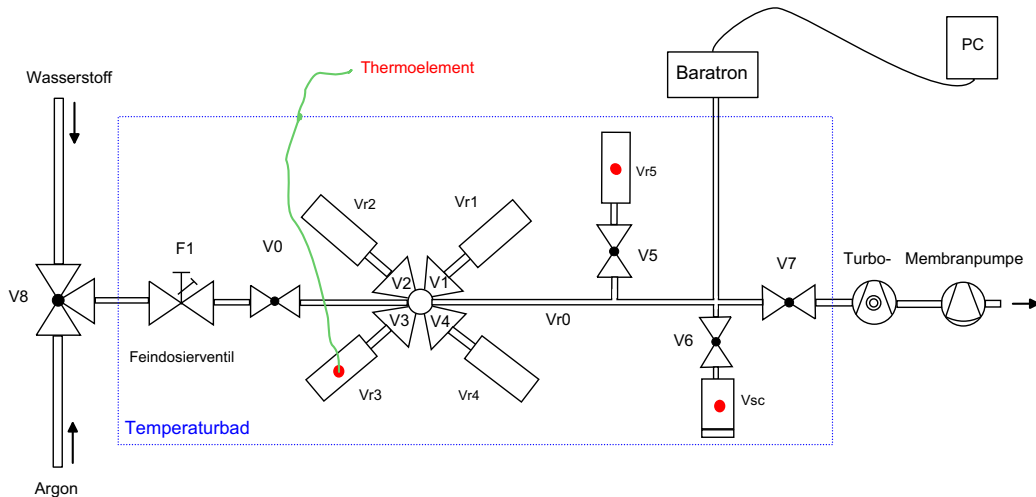


Bild 4.1: Sieverts-Apparatur zur volumetrischen Konzentrationsbestimmung.

Bild 4.1 zeigt das Schema der im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Sieverts Apparatur. Die Anlage ist vollständig aus Edelstahl gefertigt. Röhre und Hähne sind über Swagelock Klemmringverschraubungen verbunden, Rohrverzweigungen sind verschweißt. Über einen Dreiwege-Kugelhahn ($V8$) kann wahlweise H_2 (Reinheit 6.0) oder Argon (6.0) eingelassen werden, wobei über das Feindosierventil $F1$ das Aliquot des Gases bestimmt wird. Mit einem Fünfwege-Kugelhahn lassen sich über die Stellungen $V1$ – $V4$ wahlweise 4 verschiedene Vorrats Volumina ($Vr1$ – $Vr4$) vorgeben. Zusätzlich steht über $V5$ ein zuschaltbares Volumen ($Vr5$) zur Verfügung. Letzteres wurde bei der Kalibration der Anlage als Maßvolumen verwendet. Die zu untersuchende Probe im Volumen Vsc ist durch den Kugelhahn $V6$ abgetrennt und kann über eine Swagelock Verschraubung entnommen werden. Über den Kugelhahn $V7$ lässt sich die Anlage mit Hilfe eines Turbomolekular Pumpstandes mit ölfreier Membranvorpumpe evakuieren. Die gesamte Anlage ist über ein Wasserbad thermostatisiert. Ein Baratron Membran Absolutdruckaufnehmer der Firma MKS misst den Druck im Bereich bis 1000 mbar mit einer Auflösung von 10^{-2} mbar. Die gemessenen Werte werden über eine RS232-Schnittstelle durch eine eigens dazu entwickelte Software vom Computer grafisch dargestellt und kontinuierlich aufgezeichnet.

4.2.2 Kalibration und Datenreduktion

Die Kalibration der Volumina erfolgte ausgehend vom Volumen des bekannten Eichvolumens² $Vr5$. Durch Expansionsmessungen mit Argon wurden in der auf 301 K thermostatisierten Anlage die restlichen Volumina bestimmt (Tabelle A.1). Messungen an grobkristallinen Pd Referenzfolien stimmen mit den aus der Literatur bekannten Daten gut überein und bestätigen so die Kalibration der Anlage. Die Leckrate wurde über den Druckverlauf einer Leermessung ausgehend von

²Probenentnahmezylinder (Fa. Swagelock), dessen tatsächliches freies Volumen durch die eingebrachten Verschraubungen bis zum geschlossenen Kugelhahn $V5$ durch Vermessen bestimmt und durch Befüllen mit Wasser kontrolliert wurde.

4 Experimente und Methoden

der evakuierten Anlage bestimmt. Der Druckanstieg war kleiner 0.15 mbar in 24 Stunden. Wie eine Fehlerabschätzung gezeigt hat, ist dieser Beitrag im Rahmen der durchgeführten Messungen vernachlässigbar.

Die Temperatur des Wasserbades wird über einen Refrigerator-Thermostaten eingestellt. Zur Kontrolle der Temperatur sind direkt an den Volumenbehältern $Vr3$, $Vr5$ und Vsc Thermoelemente³ angebracht. Die örtlichen Temperaturdifferenzen in der Anlage sind bei Messungen zwischen 288 und 313 K kleiner als 0.2° . Bei Temperaturen von 333 K können Abweichungen von bis zu 0.5° auftreten. Eine gute Thermostatisierung hat sich als besonders wichtig erwiesen. Die Datenreduktion zur Bestimmung der Konzentration in der Probe aus der jeweils gemessenen Druckänderung ist im Anhang A.2 beschrieben.

4.2.3 Ablauf der volumetrischen Messungen

Nach Einbau der Probe und Evakuierung wird jeweils die Dichtigkeit überprüft, indem bei geschlossenem Hahn $V7$ das Vakuum über ca. 1 Stunde kontrolliert wird. Macht sich ein Druckanstieg bemerkbar, so werden der Verschluss kontrolliert und die Stellschrauben der Kugelhähne ggf. nachgezogen. Letzteres ist insbesondere nach Veränderung der Arbeitstemperatur notwendig. Nun wird das gesamte Rohrsystem bei geschlossenem Vsc bis zum Druckminderer evakuiert, um möglicherweise vorhandenen O_2 in diesem Bereich zu eliminieren. Durch den Transport der Probe an Luft adsorbiert Sauerstoff an ihrer Oberfläche. Dieser wird desorbiert, indem die Probe mindestens drei mal hintereinander für ca. zwei Minuten einem Druck von $p_{H_2} \approx 50$ mbar ausgesetzt und dazwischen jeweils 5 Minuten evakuiert wird. Nach der letzten Beaufschlagung wird das System für mindestens 12 Stunden evakuiert. Vor Beginn der Messung erfolgt ein Nullpunktsabgleich des Baratron.

Zunächst ist Vsc geschlossen und der Druck im geeignet gewählten Volumen V_R wird eingestellt. Nach Öffnen von Vsc stellt sich der Gleichgewichtsdruck ein, was je nach Probe, vorgegebenem Druck und Temperatur von wenigen Stunden (Messungen in der reinen α - oder Hydrid-Phase) bis zu mehreren Tagen dauern kann (Messungen im Phasenübergangsbereich oder bei tiefen Temperaturen). Bild 4.2 zeigt den typischen Verlauf von Be- und Entladungskurven in der reinen α -Phase. Bei der Desorption wird bei geschlossenem Kugelhahn $V6$ das Vorratsvolumen Vr evakuiert. Nach Öffnen von $V6$ desorbiert der gelöste Wasserstoff in das Volumen Vr . Soll in kleineren Schritten desorbiert (absorbiert) werden, so ist in Vr ein entsprechender Vordruck einzustellen.

Für die Messung des Plateaudrucks bei verschiedenen Temperaturen wurde der Ausgangsdruck jeweils so eingestellt, dass bei Erreichen des Gleichgewichtszustandes im Phasenübergangsgebiet eine Konzentration von ca. $x=0.2$ herrscht. Der Plateaudruck wurde für verschiedene Temperaturen zwischen 283 und 333 K bestimmt.

4.3 Röntgenbeugung

Ziel der Röntgenbeugungsmessungen ist die Bestimmung von Kristallitgröße, Gitterkonstanten, Gitterkonstantenänderungen und die Aufnahme von Daten zur Paarverteilungsfunktion. Einige der Messungen erfolgten am Siemens D5000 Diffraktometer der Universität Saarbrücken. Die Mehrzahl der Messungen erfolgte an einem Phillips X-Pert Pro Diffraktometer in Karlsruhe.

³NiCrNi, Firma *Thermocoax*

4 Experimente und Methoden

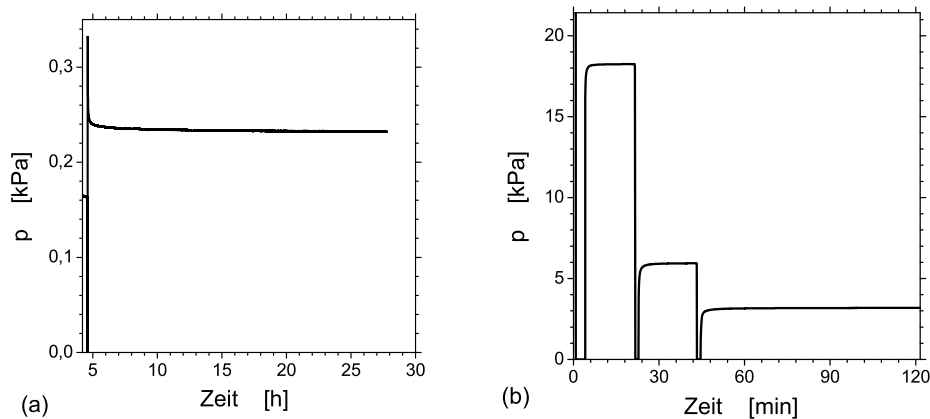


Bild 4.2: (a) Beladung und (b) Entladung einer nk Probe. $T=313$ K.

4.3.1 Messaufbau

Zur *in situ* Röntgenbeugung wurde eine Probenkammer konstruiert, die von einem Ar/H₂ Gasgemisch durchspült werden kann. Die Kammer besteht aus einem Aluminium-Bodenteil, das mit dem Diffraktometer verschraubt ist. Es enthält eine Thermostatisierungsschleife für den Bad-Thermostaten sowie die Gas- Zu- und Ableitungen. In der Bodenplatte befindet sich eine Bohrung zur Aufnahme eines Thermoelements. Mit einem O-Ring abgedichtet sitzt darüber die halbzyylinderförmige Aluminium-Haube mit einem Fenster aus aluminisierter Polyethylen (Mylar) Folie. Das Kammervolumen beträgt ca. 70 cm³, der Gesamtweg des Röntgenstrahls in der Kammer ist 8 cm. Die Probe liegt auf einem eingesetzten Silizium Einkristall. Der Einkristall wurde manuell so orientiert, dass der Einkristallreflex bei $2\Theta = 108^\circ$ (Mo Strahlung) verschwindet.

Bei der Messung bewegen sich Röhre und Detektor um die stationäre Probe (Bragg-Brentano-Geometrie, Bild 4.3). Die Molybdän Anode ($\lambda_{K\alpha_1} = 0.707831$ nm) wird mit 2.5 kV Leistung betrieben. Eine programmierbare Divergenzblende begrenzt die bestrahlte Fläche lateral jeweils abgestimmt auf die aktuelle Probe und sorgt dafür, dass in jeder Winkelstellung die gleiche Fläche bestrahlt ist. In Richtung der Diffraktometer-Achse wird der Strahl durch eine Maske begrenzt. Auf der Detektorseite entspricht der Divergenzblende eine programmierbare Detektorblende. Maßgeblich für die Auflösung ist die Größe der Detektorblende (hier 0.1 mm). Ein energieauflösender SiLi Detektor (Firma KeveX) in Verbindung mit einem Ein-Kanal Spektral Analysator detektiert die Strahlung.

4.3.2 Ablauf der Röntgenmessungen

Die Mehrzahl der Röntgenmessungen wurde bei einer Temperatur von 313 K und mit einem konstanten Gesamtgasfluß von 15 cm³/min durchgeführt. Bei den Messungen zur Änderung der Gitterkonstanten wurden Diffraktogramme der ersten 8 Bragg-Reflexe in einem Winkelbereich von $2\theta = 15-50^\circ$ aufgenommen. Die Schrittweite betrug dabei 0.02° mit einer Integrationszeit von 6 Sekunden pro Schritt, was zu einer Gesamtmesszeit von 6 Stunden führt.

Die Messungen von Streudaten zur Paarverteilung erfolgten über einen Winkelbereich von $2\Theta = 5 \dots 155^\circ$. Durch die erforderliche höhere Genauigkeit insbesondere bei hohen Winkeln

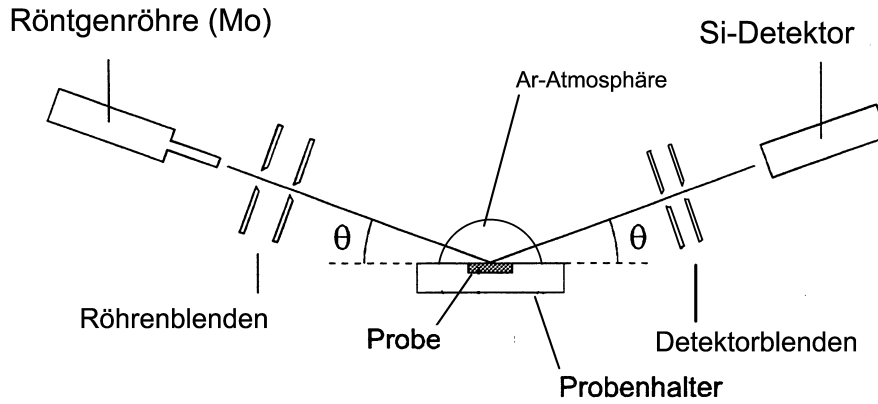


Bild 4.3: Messaufbau zur *in situ* Röntgenbeugung.

beträgt die Integrationszeit bis zu 24 Sekunden pro 0.02° Schritt. Die Gesamtdauer einer Paarverteilungsmessung erreicht damit 50 Stunden.

Referenzzustand ist jeweils eine Messung im unbeladenen Zustand, nachdem die Probe bereits ein- oder mehrfach beladen war. Damit werden Fehler durch eine bei der ersten Beladung auftretende stärkere Relaxation vermieden und irreversibel eingebauter Wasserstoff wird berücksichtigt [67].

Bei Umstellung auf einen neuen Partialdruck Wasserstoff in Argon wird das Erreichen des Gleichgewichtes durch aufeinander folgende Scans mit je 1/2 Stunde Dauer über einen Reflex (meist $\langle 422 \rangle$) kontrolliert. Die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes variiert bei Messungen im Einphasengebiet zwischen zwei und acht Stunden.

4.3.3 Bestimmung der Gitterdehnung

Das gemessene Diffraktogramm wird mit dem Programm *Profit*[®] (Firma Phillips) angepasst um so die Winkellage der einzelnen Peaks für die $K_{\alpha 1}$ -Linie zu bestimmen. Die besten Fitergebnisse wurden mit einer Pearson-VII-Funktion erzielt. Aus der Verschiebung der Winkellagen $\Delta\Theta_{\langle hkl \rangle}$ ergibt sich die relative Gitterdehnung für die einzelnen Bragg-Peaks durch Differentiation der Bragg-Gleichung:

$$\begin{aligned} n\lambda &= 2d_{\langle hkl \rangle} \sin \Theta_{\langle hkl \rangle} \\ 0 &= 2 \frac{\Delta d_{\langle hkl \rangle}}{\Delta \Theta_{\langle hkl \rangle}} \sin \Theta_{\langle hkl \rangle} + 2d_{\langle hkl \rangle} \cos \Theta_{\langle hkl \rangle} \\ \Leftrightarrow \frac{\Delta d_{\langle hkl \rangle}}{d_{\langle hkl \rangle}} &= -\cot \Theta_{\langle hkl \rangle} \Delta \Theta_{\langle hkl \rangle} = \varepsilon_{\langle hkl \rangle}. \end{aligned}$$

Die Peaklage der Bragg-Reflexe wird beeinflusst durch eine mögliche Höhendejustierung der Probe und durch Stapelfehler. Beide Effekte wurden wie in [81] beschrieben korrigiert. Ein in *Mathematica*[®] implementiertes Programm bestimmt durch Minimierung des Fehlerquadrats χ^2 die mittlere Gitterkonstante sowie die Höhendejustierung und relative Stapelfehlerwahrschein-

4 Experimente und Methoden

lichkeit. Die erreichte Genauigkeit bei der Beladung von nk Proben betrug $\mp 10^{-4}$. Der unbeladene Referenzzustand konnte auch nach Beladung in der Hydrid-Phase mit einer Abweichung von $\leq 6 \cdot 10^{-5}$ reproduziert werden.

Bei den angelassenen Referenzproben ist die Genauigkeit in der α -Phase vergleichbar mit der bei nk Proben. In der Hydrid-Phase werden stärkere Abweichungen ($\leq 2 \cdot 10^{-4}$) beobachtet, die ihre Ursache in der Verformung der Probe haben.

4.4 Dilatometrie

Die Gesamtlängenänderung der Proben bei Beladung mit Wasserstoff wurde dilatometrisch bestimmt. Bei den verwendeten Dilatometern handelt es sich um ein vertikales (Netzsch TMA 402, Standort Saarbrücken) und ein horizontales (Netzsch TMA 402c, Standort Karlsruhe). Die Längenänderung wird jeweils mit einer Genauigkeit von ca. $0.01 \mu\text{m}$ über einen induktiven Wegaufnehmer registriert. Der Probenraum wird über eine Gasmischapparatur mit dem gewünschten Partialdruck Wasserstoff durchflutet und ist auf die entsprechende Temperatur thermostatisiert. Bild 4.4 zeigt als Beispiel eine Dehnungsmessung während des Phasenübergangs. Der Gesamtfehler der Messungen ist bei einer Probenlänge von $5 \mp 0.01 \text{ mm}$ etwa $\approx 1.2 \cdot 10^{-5}$. Tatsächlich ist die Meßunsicherheit allerdings größer ($\approx 10^{-4}$), da wie in [67] beschrieben, während den Be- und Entladungen Relaxationen auftreten können. Vor und nach einer Dilatometermessung wurden die Proben mikroskopisch auf vorhandene Risse untersucht und entsprechend kleine, rissfreie Bruchstücke verwendet. Während der Messung auftretende Risse machen sich in der Messkurve durch Sprünge bemerkbar und lassen sich so ausschließen. Insbesondere in der Hydrid-Phase kann es durch die starke Dehnung auch zu Ribbildung und infolgedessen zu Sprüngen kommen, welche die Messung unbrauchbar machen.

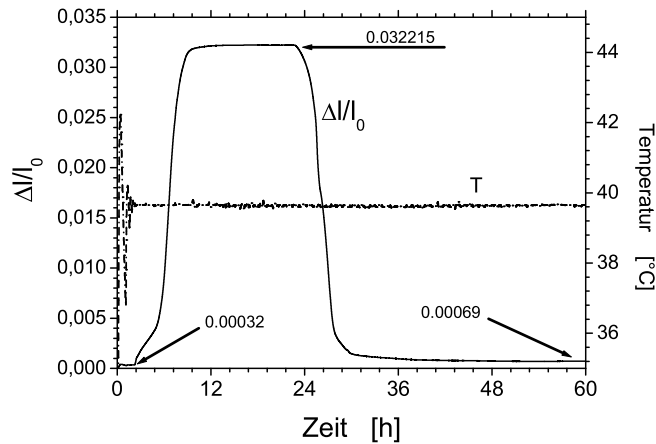


Bild 4.4: Verlauf der Gesamtdehnung für die nk Probe P49 bei der Beladung bis zum Partialdruck 7 kPa in der Hydrid-Phase und anschließende Entladung bei 313 K.

4.5 Differentielle Dilatometrie

Das Verfahren der Differentiellen Dilatometrie wurde erstmals von Simmons und Balluffi [82] zur Bestimmung von Leerstellen bzw. Zwischengitterkonzentrationen in Metallen verwendet. Zur Bestimmung der Dilatation geht dabei davon aus, dass sich die Gesamtvolumendehnung ΔV^{tot} einer Probe zusammensetzt aus der Volumendehnung der Kristallite ΔV^K und einer Änderung des Korngrenzenexzessvolumens \mathbb{V} multipliziert mit der Gesamtkorngrenzfläche A .

$$\Delta V^{tot} = \Delta V^K + \int_A \mathbb{V} da.$$

Für isotrope Dehnungen lässt sich dies in eine Beziehung für die Längenänderung umformen:

$$3\langle \varepsilon^{tot} \rangle = 3\langle \varepsilon^K \rangle + \langle \mathbb{V} \rangle_A \frac{A}{V}.$$

Daraus ergibt sich nach Umformen

$$\mathbb{V} = \frac{3}{\alpha} (\varepsilon^{tot} - \varepsilon^K). \quad (4.1)$$

ε^{tot} wird dilatometrisch bestimmt, enthält also auch den Beitrag der Volumenänderung der Schale, ε^K ergibt sich durch Diffraktometrie.

4.6 Kalorimetrie

Mit einem isothermen Lösungskalorimeter (TAM 2277 der Firma Thermometric) wurde bei 313 K die Lösungsenthalpie des Wasserstoffs in verschiedenen Proben gemessen.

4.6.1 Versuchsaufbau

Zwei Probenbehälter (zu untersuchende Probe und Referenzgefäß) sind thermisch isoliert auf ± 0.0001 K genau thermostatisiert. Als Probenkammer wurde eine Edelstahl-Perfusionszelle⁴ verwendet, die mit dem gewünschten Wasserstoff Partialdruck durchspült werden kann. Die Temperatur zwischen Proben- und Referenzkammer wird über Peltierelemente differentiell bestimmt. Findet in der Probenkammer eine endotherme oder exotherme Reaktion statt, so wird der Wärmefluß, der einen Temperaturengleich zwischen Reservoir und Probe herstellt, vom Peltierelement registriert. Die Peltierelemente von Probe und Referenz sind entgegengesetzt in Serie geschaltet und die auftretende Differenzspannung wird gemessen (Bild 4.5).

Zur Kalibration simuliert ein um das Probengefäß gewickelter Präzisionswiderstandsdraht eine definierte Leistung. Die Genauigkeit der Temperaturmessung durch die Peltierelemente ist laut Herstellerangaben besser als 10^{-6} K und der Fehler in der gemessenen Leistung bei Verwendung der Perfusionszelle ist kleiner als 600 nW. Die Gasatmosphäre wird mit Gasflußreglern über ein Ar/ArH₂ Gasgemisch (Reinheit 6.0) eingestellt und über Edelstahlzuleitungen in die Perfusionszelle geleitet. Nach Austreten aus der Zelle muss das Gas durch eine mit Silikonöl gefüllte Gaswaschflasche geleitet werden um Sauerstoff-Rückdiffusion zu verhindern. Die O-Ring Dichtung der Perfusionszelle wurde zusätzlich mit Hochvakuumfett⁵ behandelt. Diese Maßnahmen

⁴2250 Micro Reaction System

⁵Lithelen, Fa. Balzers

4 Experimente und Methoden

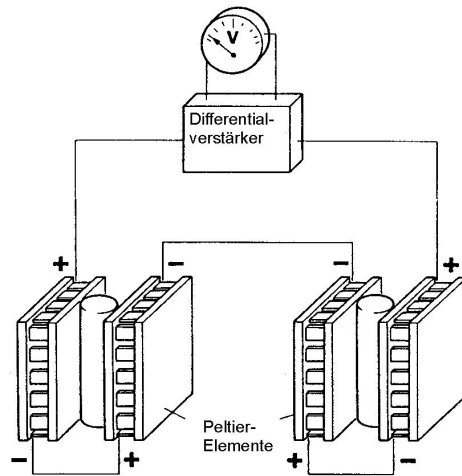


Bild 4.5: Differentielle Messung der Thermospannung im Mikrokalorimeter. Die Zylinder zwischen den Peltierelementen enthalten Probenbehälter und Referenzgefäß [83].

und eine hohe Reinheit der verwendeten Gase sind unbedingt erforderlich, da sonst eindringender Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Gasatmosphäre an der Palladium Probe zu Wasser reagiert und die dadurch freiwerdende Bildungsenthalpie die Messungen verfälscht.

4.6.2 Durchführung der Messungen

Vor Beginn der eigentlichen Messung müssen an der Oberfläche adsorbierte Gase, insbesondere Sauerstoff [84], desorbiert werden. Dies geschieht durch Beaufschlagung mit Wasserstoff. Bild 4.6 zeigt drei aufeinander folgende Beladungen beim gleichen Partialdruck. Die umgesetzte Enthalpie ist bei der ersten Beladung durch Wasserbildung⁶ wesentlich größer. Für eine vollständige Desorption des Sauerstoffs muss die Probe allerdings hydriert werden.

Ist die Probe frei von O_2 , erfolgt eine Kalibrierung, bestehend aus dem Nullpunktsabgleich der Basislinie unter Argon und eine sog. statische Kalibrierung unter Verwendung eines internen Widerstandes. Die Beladungen der Probe erfolgen durch schrittweise Variation des Partialdrucks, wobei der Gesamtgasfluß jeweils konstant bleibt. Leermessungen haben gezeigt, dass Umschaltvorgänge des Partialdrucks bei konstantem Gesamtfluß in der Messung nicht erkennbar sind. Wenige Sekunden nach Umschalten des Partialdrucks ist ein steiler Anstieg in der Leistung P zu verzeichnen, der nach dem Erreichen des Maximums wieder abklingt. In der reinen α -Phase ist nach ca. zwei Stunden die Leistung wieder fast bis auf die ursprüngliche Basislinie abgesunken. Die Dauer bei einem Phasenübergang ist jeweils stark vom Partialdruck abhängig und dauert bei einem Übergang von $p_{H_2} = 3.5 \text{ kPa}$ nach $p_{H_2} = 4.5 \text{ kPa}$ ca. 30 Stunden. Bild 4.7 (a) zeigt eine Beladungskurve für eine nk Probe in der α -Phase, (b) Be- und Entladung in der Hybrid-Phase sowie einen Phasenübergang bis zur α -Phase.

⁶Bildungsenthalpie von Wasser: -285.8 kJ/mol [85].

4 Experimente und Methoden

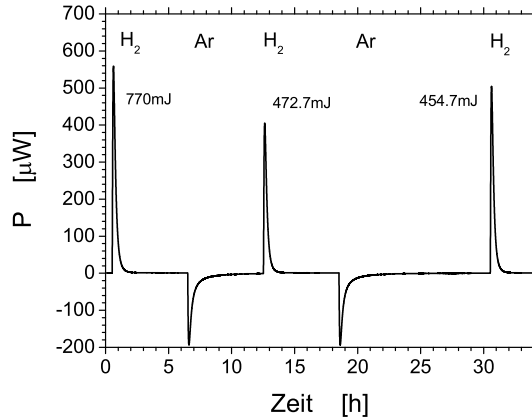


Bild 4.6: Zeitlicher Verlauf dreier aufeinander folgender Be- und Entladungen mit dem gleichen Partialdruck $p_{H_2} = 1 \text{ kPa}$. Die Ordinate gibt die umgesetzte Leistung an. $T=313 \text{ K}$.

4.6.3 Datenreduktion

Bei den von Wicke und Nernst [27] beschriebenen Messungen handelt es sich streng genommen um Desorptionskurven. Bei ausschließlicher Messung in der α -Phase sind jedoch zwischen Ab- und Desorption keine Unterschiede erkennbar und werden daher im folgenden als vom Betrag her gleich angesehen. Unterschiede machen sich erst durch die Hysterese am Phasenübergang bemerkbar.

Die bei einer Änderung des Partialdrucks umgesetzten Enthalpiebeträge werden zunächst auf ein Mol Palladium normiert: Ist Δh der in der Probe der Masse m umgesetzte Enthalpiebetrag, so ergibt sich für ein Mol Pd

$$\Delta H = \Delta h \frac{M_{Pd}}{m}.$$

Die bis zum Erreichen des aktuellen Partialdrucks umgesetzte Enthalpie H^{total} ergibt sich aus der Summe der Enthalpien der i Teilschritte:

$$H^{tot} = \sum_i \Delta H_i.$$

Bei einem reversiblen Be- und Entladungszyklus ist $H_{ab}^{total} = -|H_{de}^{total}|$. Bezugszustand der Messungen ist jeweils die unbeladene Probe unter Argon. Ausgehend von diesem wird die Probe beladen und bis zu diesem wird sie wieder entladen.

Die Größe $\Delta H^{total} = |H_{ab}^{total} - H_{de}^{total}|$ kann zur Kontrolle der Reversibilität dienen. Bei sehr guten Messbedingungen in der α -Phase war $\Delta H^{total} < 36 \text{ J/molPd}$ (4% des Gesamtumsatzes). Bei Beladungen bis in die Hydrid-Phase war $\Delta H^{total} \leq 160 \text{ J/molPd}$ (1.3%). Größere Abweichungen haben ihre Ursache zumeist in Undichtigkeiten, O_2 Eindiffusion und unvollständiger O_2 Desorption.

Referenzzustand ist wie beschrieben sowohl bei der Be- als auch bei der Entladung der unbeladene Zustand. Bei der Beladung wird in einem $H(p_{H_2})$ -Diagramm der Messpunkt bei der Koordinate des erreichten Gleichgewichtsdrucks gesetzt. Bei der Entladung wird der Punkt auf

4 Experimente und Methoden

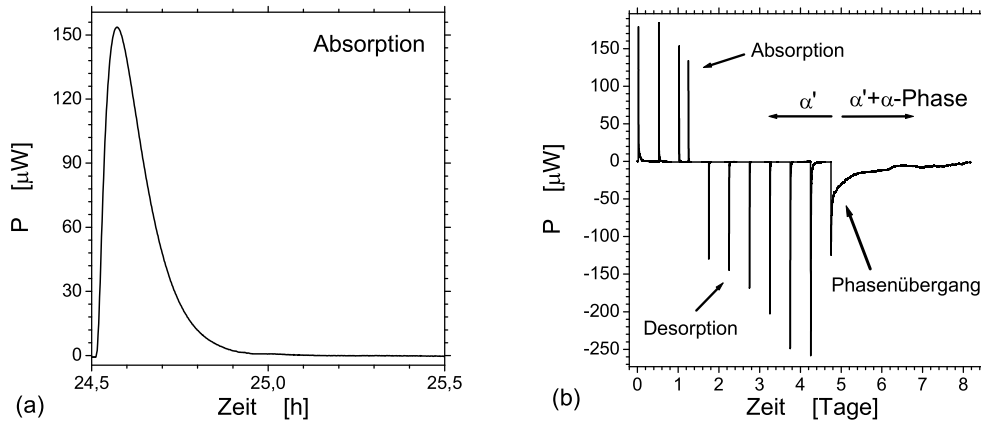


Bild 4.7: Zeitlicher Verlauf der umgesetzten Wärme. (a) Einzeller Absorptionspeak (b) Absorption in der Hydrid-Phase (vier Umschaltvorgänge zu höheren p_{H_2}), danach Desorption und Phasenübergang in die α -Phase (sieben Wechsel zu niedrigeren p_{H_2}). $T=313\text{ K}$.

die Koordinate des jeweilig vorhergehenden Druckes gesetzt! Die Differenz der Enthalpien beim höchsten Beladungsdruck ist damit gerade ΔH^{total} .

5 Messergebnisse

Ziel der Untersuchungen war die umfassende Charakterisierung verschiedener Proben mit unterschiedlichen Methoden. Aufgrund der experimentellen Randbedingungen Probengröße, Messdauer, zur Verfügung stehende Apparaturen war es nicht möglich, alle Proben mit der gleichen Ausführlichkeit mit allen Methoden zu untersuchen. Es hat sich aber gezeigt, dass unter gleichen Bedingungen hergestellte Proben der gleichen Korngröße in den verschiedenen Experimenten im wesentlichen gut übereinstimmende Ergebnisse liefern. Daher wurde die Strategie verfolgt, Proben mit einigen Methoden ausführlich zu untersuchen und, soweit möglich, mit den anderen Methoden stichprobenartig.

5.1 Probencharakterisierung

Eine Übersicht über Herstellungsparameter und Korngrößen der untersuchten Proben findet sich im Anhang Seite 90.

5.1.1 Zusammensetzung

Schwere Elemente: EDX. Mittels Energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (Energy dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy, EDX) wird im Rasterelektronenmikroskop das Fluoreszenzspektrum analysiert, welches durch die eingestrahlteten Elektronen angeregt wird. Damit lassen sich orts aufgelöste Informationen, gemittelt über ca. $1\ \mu\text{m}$ Eindringtiefe hinsichtlich Verunreinigungen mit Elementen der Ordnungszahl $Z > 13$ (Al) gewinnen. Die minimal detektierbare Konzentration lag bei 0.1 at%. Es ergaben sich Verunreinigungen mit Molybdän (aus dem Verdampfertiegel) zwischen 0.65 und 1.3 at% und mit Wolfram zwischen 0.21 und 0.34 at%. Aufgrund der hohen Dampfdrucke ist davon auszugehen, dass Mo und W in Form ihrer Oxide vorliegen.

Leichte Elemente: Heissextraktion. In der Heissextraktion wird die Probe thermisch im Vakuum verdampft und gelangt über ein Trägergas (Ar) in einen Gaschromatographen, in welchem die einzelnen Komponenten aufgetrennt und nachfolgend im Massenspektrometer quantitativ in Bezug auf H, N, O analysiert werden. Dabei ergaben sich für Proben, die nach einem Übergang in die Hydrid-Phase wieder völlig entladen wurden die Konzentrationen H: 1.8 ± 0.3 at%, N: 1 ± 0.3 at%, O: 1.6 ± 0.6 at%. Zwei Proben, die zuvor intensiv hydriert und längere Zeit Umgebungsluft ausgesetzt waren zeigten wesentlich höhere Konzentrationen von H: 5.2 ± 0.2 at%, N: 1.8 ± 0.2 at%, O: 2.6 ± 0.1 at%. Im Vergleich dazu hat Klingel an wie hergestellten edelgas-kondensierten nk Pd Proben folgende Konzentrationen gemessen [10]: H: 0.83 at%, N: 1.13 at%, O: 0.92 at%.

Die Konzentrationen an Wasserstoff und Sauerstoff sind demnach in den zuvor hydrierten Proben deutlich höher, wohingegen die Stickstoff-Konzentration vergleichbar geblieben ist. Klingel hat in thermogravimetrischen Desorptionmessungen an nk Pd nachgewiesen, dass bei etwa

150°C mehr als 90% der Verunreinigungen desorbieren. Im wesentlichen handelt es sich dabei um Wasser, Sauerstoff und OH-Gruppen. In einer zweiten Desorptionsstufe bei 600°C bzw. 900°C wurde nur Sauerstoff nachgewiesen. Daraus wird geschlossen, dass es sich hier zunächst um Desorption von physisorbiertem Wasser an inneren Oberflächen (Poren) handelt.

Dass es sich auch bei dem in den hydrierten Proben gefundenen H und O im wesentlichen um gebundenes molekulares Wasser handelt wird auch durch das Mengenverhältnis nahe gelegt, welches bei den Proben an Umgebungsluft der Stöchiometrie in H₂O nahe ist. Demnach ist davon auszugehen, dass die in der Heissextraktion nachgewiesenen Elemente überwiegend an inneren Oberflächen gebunden sind. Hydrierung führt durch die starken auftretenden Spannungen zu Rissbildung und damit zur Vergrößerung der für die Adsorption zur Verfügung stehenden Oberfläche. Damit werden die erhöhten Konzentrationen in zuvor beladenen Proben erklärt. Physisorbiertes Wasser dringt nicht in das Kristallgitter ein und macht sich demnach nicht in den hier durchgeführten Dehnungsmessungen bemerkbar. Adsorbierter Sauerstoff wurde vor den Experimenten durch mehrfaches Hydrieren desorbiert. Die Menge des irreversibel im Kristallgitter gebundenen H lässt sich nicht direkt bestimmen. Sein Beitrag zur Flächenspannung ist in der Eigenspannung f_0 des entladenen Referenzzustandes enthalten und wird so berücksichtigt.

5.1.2 Kristallitgrößenbestimmung

Die Verteilung der Korngrößen $\langle D \rangle$ in durch Edalgaskondensation hergestellten nk Pulvern wird gut durch eine log-Normal Verteilung beschrieben [86]:

$$g_{LN}(D) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} D \ln \sigma} \exp -\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(D/D_0)}{\ln \sigma} \right)^{1/2}.$$

Dabei beschreiben D_0 und σ den Median und die Varianz der Verteilung. Man unterscheidet zwischen flächen- und volumengewichteter Korngröße $\langle D \rangle_A$ und $\langle D \rangle_V$, die bei bekanntem D_0 und σ ineinander umgerechnet werden können¹ [87]. Verschiedene Verfahren wurden zur Korngrößenbestimmung angewandt. Mit dem Verfahren von Klug und Alexander [88] wurde aus der Halbwertsbreite der Bragg-Reflexe $\langle D \rangle_V$ ermittelt. Mit dem Verfahren von Warren und Averbach [81] konnte die flächengewichtete Korngröße $\langle D \rangle_A$ bestimmt werden. $\langle D \rangle_A$ ist in den hier durchgeführten Rechnungen zu verwenden. Mit einem für edalgaskondensiertes Palladium in [87] angegebenen Wert von $\sigma = 1.7$ ergibt sich $\langle D \rangle_A = 0.75 \langle D \rangle_V$. Die Ergebnisse der Korngrößenbestimmung sind für die einzelnen Proben in Tabelle Seite 90 aufgeführt und liegen im Bereich von $\langle D \rangle_A = 9 \mp 2$ nm.

Mit dem Programm² *Formfit*[®] lässt sich neben der Kristallitgröße die Dichte der Stapel- und Zwillingfehler nach Warren [81] abschätzen. Diese ist bei einzelnen Proben unterschiedlich. Untersucht wurden Proben nach der Herstellung und vor der ersten Wasserstoffbeladung. Für Probe P49 ergeben sich zwei Stapelfehler und eine Zwillingsebene, also insgesamt drei Domänenbaufehler je Kristallit. Probe P37 zeigt einen noch höheren Anteil an Stapelfehlern Probe P35 dagegen eine vernachlässigbare Stapelfehlerdichte.

Die Dichte in nk Material ist gegenüber dem Einkristall verringert. Dichtemessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, jedoch kann eine Dichte von ca. 90% aufgrund der von Klingel [10] an Palladium Proben mit vergleichbaren Herstellungsbedingungen angenommen werden.

¹Bei Annahme spärlicher Kristallite

²implementiert von R. Haberkorn

5.2 Dehnungsmessung: Röntgenbeugung und Dilatometrie

5.2.1 Folien und angelassene Proben

Bild 5.1a zeigt die Dehnung in der α -Phase für Folien sowie für angelassene nk Proben. Im Rahmen des Fehlers entspricht die gemessene Dehnung derjenigen des Einkristalls. Dilatometer- und Röntgenmessungen zeigen die gleiche Dehnung. In Bild 5.1b ist das Dehnungsverhalten der Probe P51 zum einen im nk Zustand und zum anderen im angelassenen Zustand wiedergegeben. Auf letztere wird im nächsten Abschnitt eingegangen. Dehnungsmessungen in der Hydrid-Phase erweisen sich aufgrund der starken Verbiegung der Proben sowohl dilatometrisch als auch in Röntgenbeugung als sehr aufwendig.

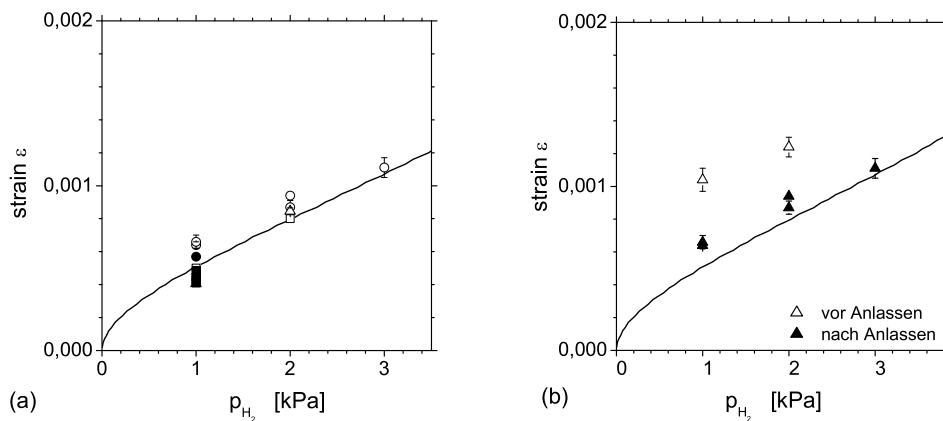


Bild 5.1: Dehnung in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Partialdruck (a) volle Symbole: verschiedene Folien. Offene Symbole: verschiedene angelassene nk Proben im Vergleich (b) Dehnung der Probe P51, ermittelt durch Röntgenbeugung als nk Probe (offene Symbole) und nach dem Anlassen (volle Symbole). Die ausgezogene Linie ist die Dehnung des Einkristalls nach Brodowsky. $T=313$ K.

5.2.2 Dehnung der nanokristallinen Proben

Die Dehnung von nk Palladium Proben in der α -Phase wurde bereits in [67] ausführlich untersucht. Hier wurden die Dehnungsmessungen auf die wesentlich schwieriger zu vermessende Hydrid-Phase ausgedehnt und stichprobenartig die Konsistenz mit den Ergebnissen in der α -Phase überprüft. In Bild 5.3 sind die Ergebnisse der relativen Dehnung für verschiedene Proben in der Übersicht dargestellt. Bild 5.4 und 5.5 zeigen zur besseren Übersicht die einzelnen Proben im Detail. Die Dehnung steigt mit zunehmendem Partialdruck an. Einzelne „Ausreißer“ in den Messkurven (wie z. B. in der Dehnung der Kristallite in Probe P33 bei $p_{H_2} = 3.15$ kPa oder P49 bei $p_{H_2} = 3.5$ kPa) können durch eine Verschiebung der Probe durch Ribbildung während der Beladung verursacht werden und bilden eine Ausnahme im generell einheitlichen Verlauf der Kurven.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Dehnung der Kristallite im nk Material um etwa einen Faktor zwei gegenüber dem Einkristall erhöht ist. Die im Dilatometer gemessene Gesamtdehnung ist um etwa einen Faktor sechs vergrößert. In der Hydrid-Phase ist die im Dilatometer gemessene

5 Messergebnisse

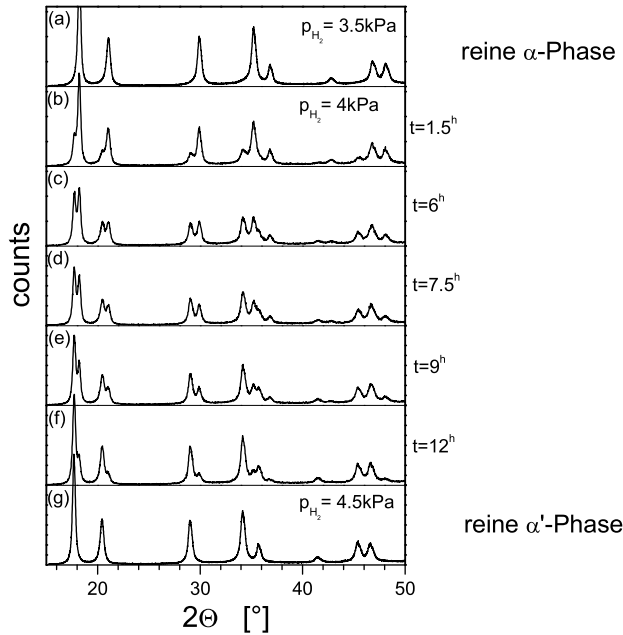


Bild 5.2: Röntgendiffraktometrie zum zeitlichen Verlauf der Ausbildung der Hydrid-Phase in nk Pd bei $T=313\text{ K}$. (a) zeigt die Bragg-Reflexe in der reinen α -Phase. Bei den folgenden Abbildungen (b)-(f) wurde zum Zeitpunkt $t=0$ ein Partialdruck von 4 kPa eingestellt und zum angegebenen Zeitpunkt t jeweils ein Scan von 1.5 Stunden Dauer durchgeführt. Da eine vollständige Ausbildung bei 4 kPa sehr lange Zeit in Anspruch nimmt, wurde der Partialdruck nach (f) auf 4.5 kPa erhöht. Nach vollständiger Ausbildung der Hydrid-Phase (g) haben die Peaks auch wieder die Höhe der Peaks der α -Phase angenommen.

Dehnung kleiner als die Dehnung der Kristallite. Gegenüber dem Einkristall sind sowohl die Gesamtdehnung als auch die der Kristallite verkleinert. Das beschriebene Verhalten ist für alle nk Proben gleicher Korngröße im Rahmen des Messfehlers identisch. Beim Vergleich der Proben untereinander gibt es in der Amplitude der Dehnung Unterschiede. So ist die Dehnung der Probe P49 in der α -Phase kleiner und in der α' -Phase größer als in den nk Proben P13, P33 und P37, dies kann auf einen Unterschied in der Kristallitgröße zurückgeführt werden, die bei P49 mit 10 nm leicht größer ist.

Bild 5.2 zeigt den zeitlichen Verlauf eines Phasenübergangs von der α -Phase in die Hydrid-Phase. Deutlich zu erkennen ist die Zunahme der Intensität der Hydrid-Reflexe auf Kosten der Intensität der Reflexe der α -Phase.

5 Messergebnisse

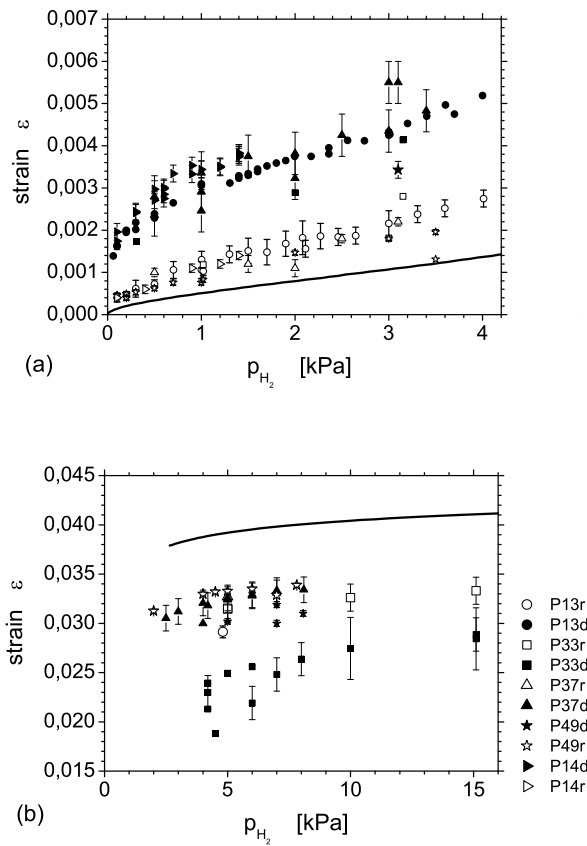


Bild 5.3: Übersicht der relativen Dehnung bei verschiedenen Wasserstoff Drücken an den nk Proben P13, P14, P33, P37 und P49 in (a) α -Phase (b) Hydrid-Phase. Offene Symbole: Röntgenmessungen, volle Symbole: Dilatometer. Die ausgezogene Linie ist die Dehnung des Einkristalls. $T=313$ K.

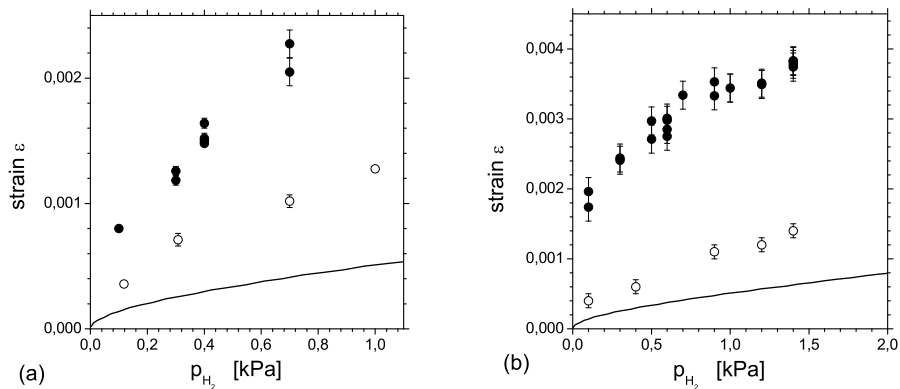


Bild 5.4: Proben P11 (a) und P14 (b) in der α -Phase. Die ausgezogene Linie ist die Dehnung des Einkristalls. [67] $T=313$ K.

5 Messergebnisse

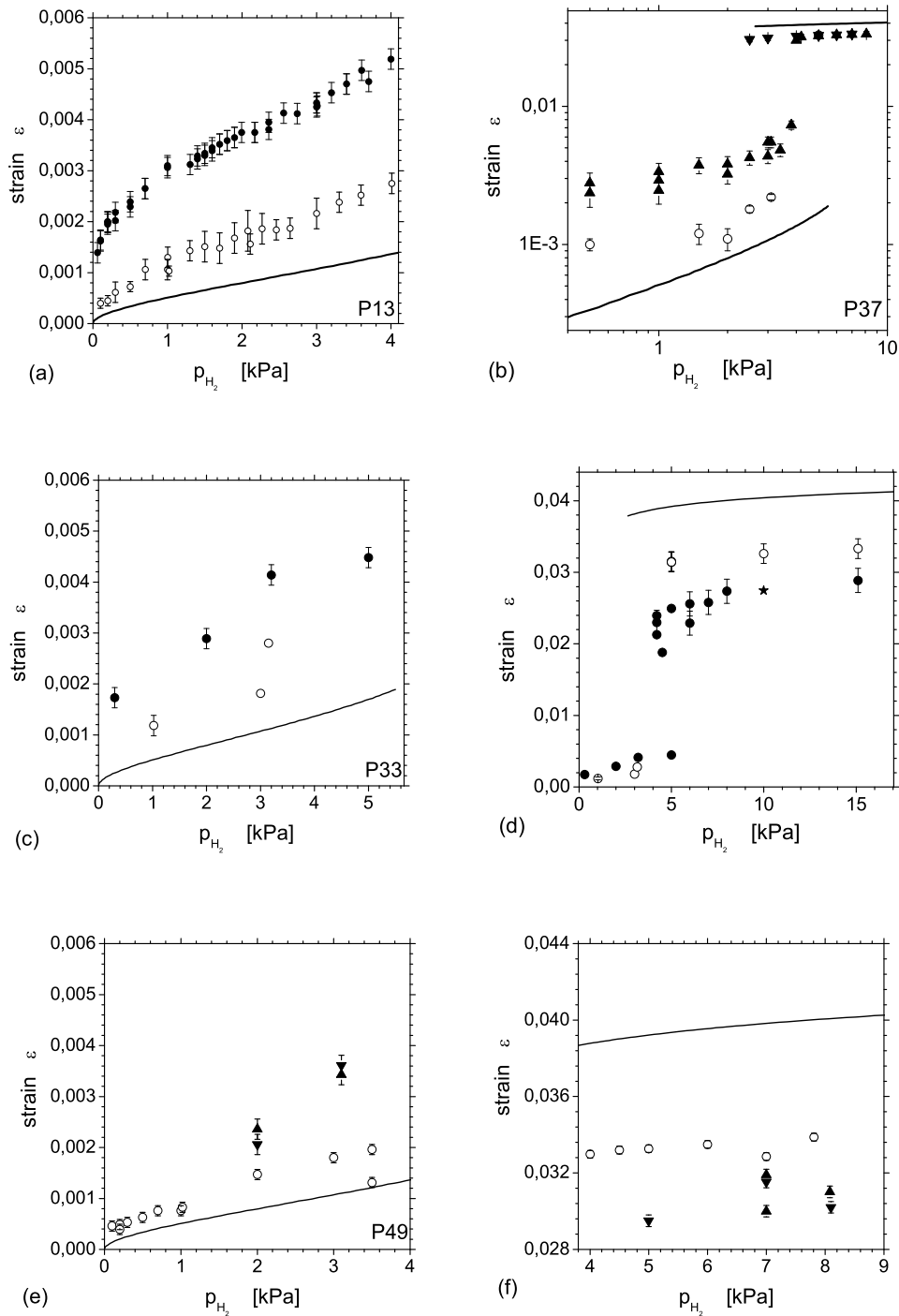


Bild 5.5: Dehnung für verschiedene einzelne nk Proben bei $T=313\text{ K}$. Offene Symbole: Röntgenmessung, volle Symbole: Dilatometer **Oben:** Probe P13 (a) Probe P37 (b) **Mitte:** Probe P33 (c) α -Phase (d) Hydrid-Phase **Unten:** Probe P49 (e) α -Phase (f) Hydrid-Phase. Die ausgezogene Linie ist jeweils die Dehnung des Einkristalls.

5.3 Volumetrie

5.3.1 Referenzproben

Zwei angelassene und elektrochemisch aktivierte Folien wurden als Referenzproben vermessen. Bild 5.6a zeigt zwei Messungen an der Probe R21 in der α -Phase bei $T=313$ und 283 K, Bild 5.6b einen Be- und Entladungs Zyklus bei 313 K. Bild 5.6c und (d) zeigen eine Messungen bei 323 K an der Probe R20. Die Ergebnisse stimmen gut mit den nach (2.5) für den Einkristall zu erwartenden Konzentrationen überein.

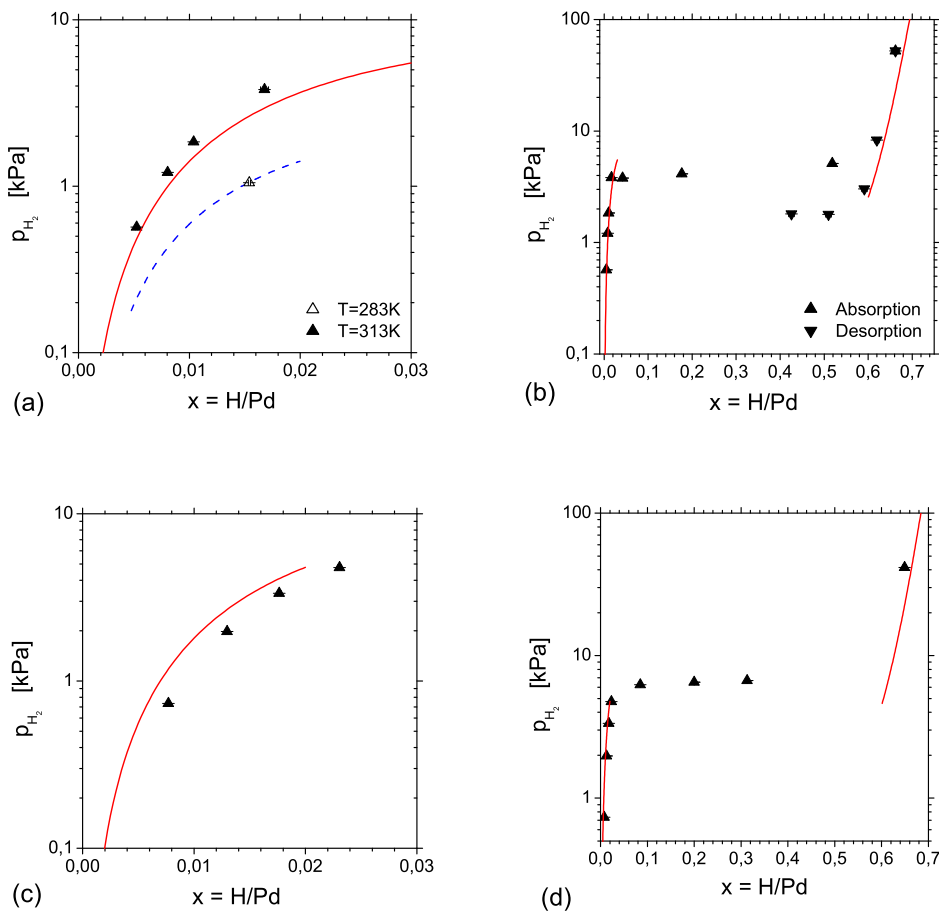


Bild 5.6: Konzentrations-Druck-Isothermen angelassener und anschließend aktivierter Pd Folie. **Oben:** Probe R21 (a) α -Phase ($T=313$ K und $T=283$ K) (b) Be- und Entladung ($T=313$ K). **Unten:** Probe R20 (c) in der α -Phase sowie (d) in beiden Phasen ($T=323$ K). Die Linien bezeichnen jeweils die Kurven des Einkristalls gemäß Gleichung (2.5).

5.3.2 Nanokristalline Proben

Bild 5.7 zeigt verschiedene Proben im Vergleich. Die Mischungslücke der nk Proben ist deutlich verengt. Die Isothermen verschiedener nk Proben sind in guter Übereinstimmung.

Die Gesamtlöslichkeit in der α -Phase ist im nk Material in der α -Phase um etwa einen Faktor zehn erhöht (vergl. Probe P49 bei $p_{H_2} = 1$ kPa). Die Konzentrations-Druck-Isothermen der angelassenen Probe weisen in der α -Phase eine erhöhte Löslichkeit auf, die aber weitaus geringer als die des nk Pd ist (ca. Faktor 2 bei 1 kPa, Bild 5.7b). Die obere Grenze der Mischungslücke liegt im nk bei $x_{\alpha'}^{min} = 0.55$, demgegenüber im Einkristall bei $x_{\alpha'}^{min} = 0.62$.

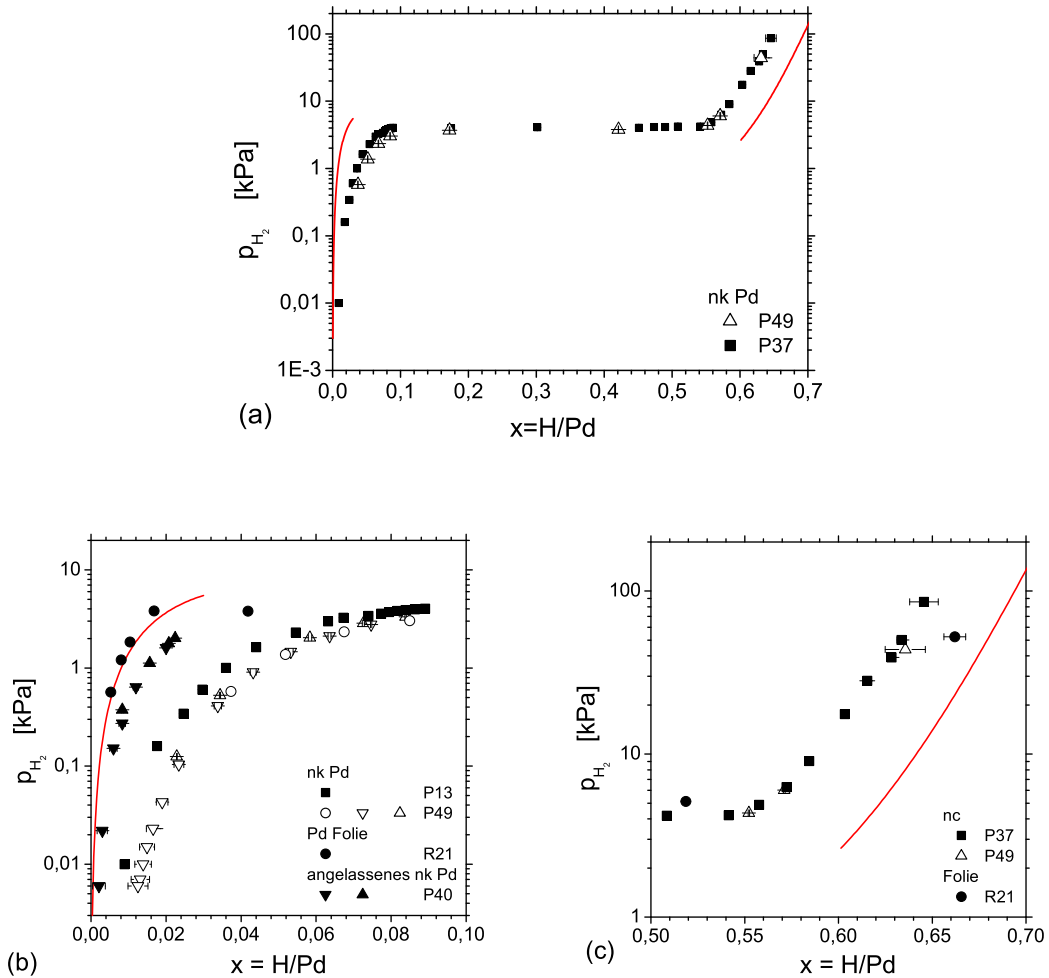


Bild 5.7: (a) Adsorptionsisotherme der nk Proben P37 und P49, $T=313$ K. (b) Folie R20, angelassene nk Probe P40 und nk Proben P37 und P49, $T=313$ K α -Phase. (c) Folie und nk Probe bei $T=313$ K in der Hydrid-Phase. Die ausgezogene Linie ist jeweils die Kurve des Einkristalls.

5.4 Kalorimetrie

Zunächst werden die direkten Resultate der Messungen in der Form eines Diagramms der gemessenen Gesamtenthalpie gegen den jeweiligen vorgegebenen Partialdruck dargestellt. Die Berechnung der umgesetzten Enthalpie pro Mol Palladium erfolgt unter Verwendung volumetrischer Daten in Abschnitt 6.10.

5.4.1 Referenzproben

Folien. Bild 5.8a zeigt einen Be- und Entladungszyklus der aktivierten Folie R20. In 5.8b ist die Beladung in der α -Phase und zugleich die theoretische Kurve nach Wicke und Nernst gemäß Gleichung (2.8) dargestellt. Beide sind in guter Übereinstimmung. Da wie in Abschnitt 4.6.3 erläutert der Bezugszustand die unbeladene Probe ist, zeigt die gute Übereinstimmung der in Ab- und Desorption umgesetzten Enthalpien, dass die 22 Tage dauernde Messung reversibel und verlustfrei erfolgt ist.

Angelassene nk Proben. Die beiden nk Proben P40 und P51 wurden 30 Minuten im Vakuum bei 400°C bzw. 35 Minuten unter Argon Fluss bei 800°C angelassen. Beide wurden zuvor volumetrisch untersucht und daher bereits mehrfach hydriert. Bild 5.10a zeigt einen Vergleich mit der Folie R20. Die angelassenen Proben weisen eine deutlich erhöhte umgesetzte Gesamtenthalpie im Vergleich zur Folie auf, wobei die bei höheren Temperaturen angelassene Probe P51 deutlich näher beim Einkristall liegt.

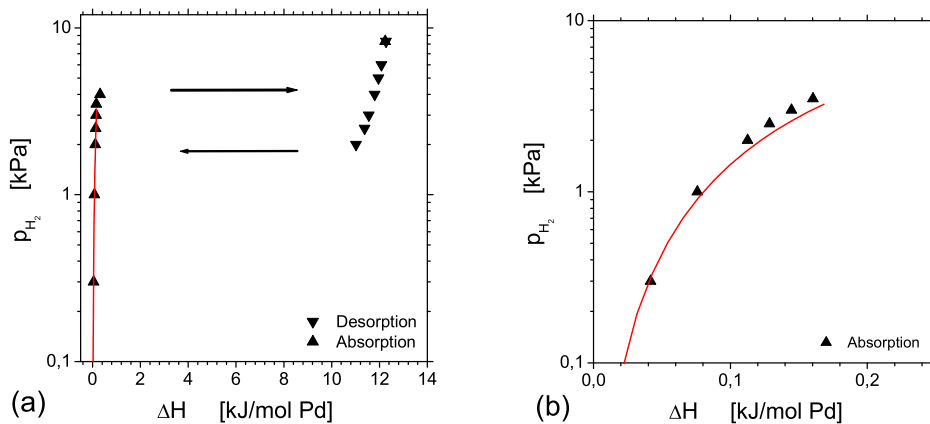


Bild 5.8: Umgesetzte Enthalpie für verschiedene Partialdrucke. Aktivierte Folie R20 bei $T=313$ K. (a) Hydrierung erster Zyklus. (b) Absorption in der α -Phase. Die ausgezogene Kurve ist die theoretische Kurve der Enthalpie im Einkristall nach (2.9) und (2.5).

5.4.2 Nanokristalline Proben

Die Proben P37 und P49 wurden bei 313 K in mehreren Zyklen untersucht. Bild 5.10b zeigt eine Übersicht über fünf Zyklen, Bild 5.10 (c) und (d) zeigen die α - bzw. die α' -Phase im Detail. Im Vergleich zur einkristallinen Referenz ist in der nk Probe in der α -Phase die umgesetzte Enthalpie etwa neun mal größer (bei $p_{H_2} = 1$ kPa). In der Hydrid-Phase ist die Enthalpie

5 Messergebnisse

deutlich niedriger als bei der Referenzfolie. Nähere Betrachtung der α -Phase zeigt, dass bei aufeinander folgenden Beladungszyklen die umgesetzte Enthalpie kleiner wird. Bei 1 kPa sinkt die Enthalpie von 720 kJ/molPd auf 570 kJ/molPd. Umgekehrt werden in der Hydrid-Phase die umgesetzten Enthalpien mit der fortlaufenden Nummer des Zyklus größer, nähern sich also auch hier der Referenz an. Bild 5.10 (e) und (f) zeigen eine deutliche „Verengung“ der Mischungslücke in der Probe P49. Hier unterscheiden sich die Kurven für die einzelnen Zyklen nur sehr wenig. Eine Tendenz zur Annäherung an das Verhalten des Einkristalls ist bei P49 nicht erkennbar.

Bild 5.9 vergleicht nk und gk Proben untereinander. Die umgesetzte Enthalpie ist in der α -Phase für die nk Proben deutlich größer als für die gk Proben. Untereinander unterscheiden sich die nk Proben praktisch nicht. In der Hydrid-Phase (b) liegen die Messwerte der Probe P49 für fast alle Zyklen reversibel auf der Absorptionskurve des ersten Zyklus der Probe P37.

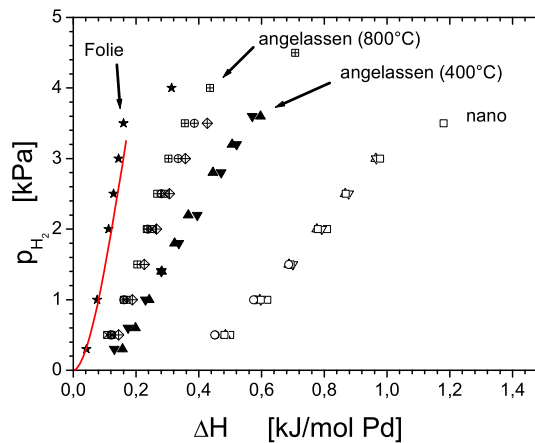


Bild 5.9: In verschiedenen Zyklen in unterschiedlichen Proben umgesetzte Enthalpie im Vergleich bei $T=313\text{K}$. Nanokristalline Proben: P37, P49. Angelassene Probe: P40 (400°C), P51 (800°C), sowie die Folie R20. Die ausgezogene Linie ist der theoretische Wert des Einkristalls.

5.5 Veränderungen bei der Hydrierung

Während des Phasenübergangs in die wasserstoffreiche Hydrid-Phase treten starke Spannungen in der Probe auf, die zu Verbiegung und zu Ribbildung führen können. Einige der Proben zerfielen in Quadratmillimeter große, puzzelartig zusammenhängende Bruchstücke. Verbiegung und Ausbeulungen führen in der Röntgenbeugung durch Höhendejustierung zu Messfehlern, die durch Planpressen minimiert werden können. Ein Zerbröseln macht sich dagegen weniger stark bemerkbar. Für Dehnungsmessungen im Dilatometer hingegen sind nur rissfreie Bruchstücke zuverlässig verwendbar. Im allgemeinen zeigten angelassene nk Proben Verbiegungen und grobe Ribbildung, nk Proben feines Zerbröseln und grob kristalline, (gewalzte und aktivierte) Referenzfolien dagegen strukturierte Verwerfungen an der Oberfläche. Das Durchlaufen des Phasenübergangs beeinträchtigte die Reproduzierbarkeit der Messungen nicht.

5 Messergebnisse

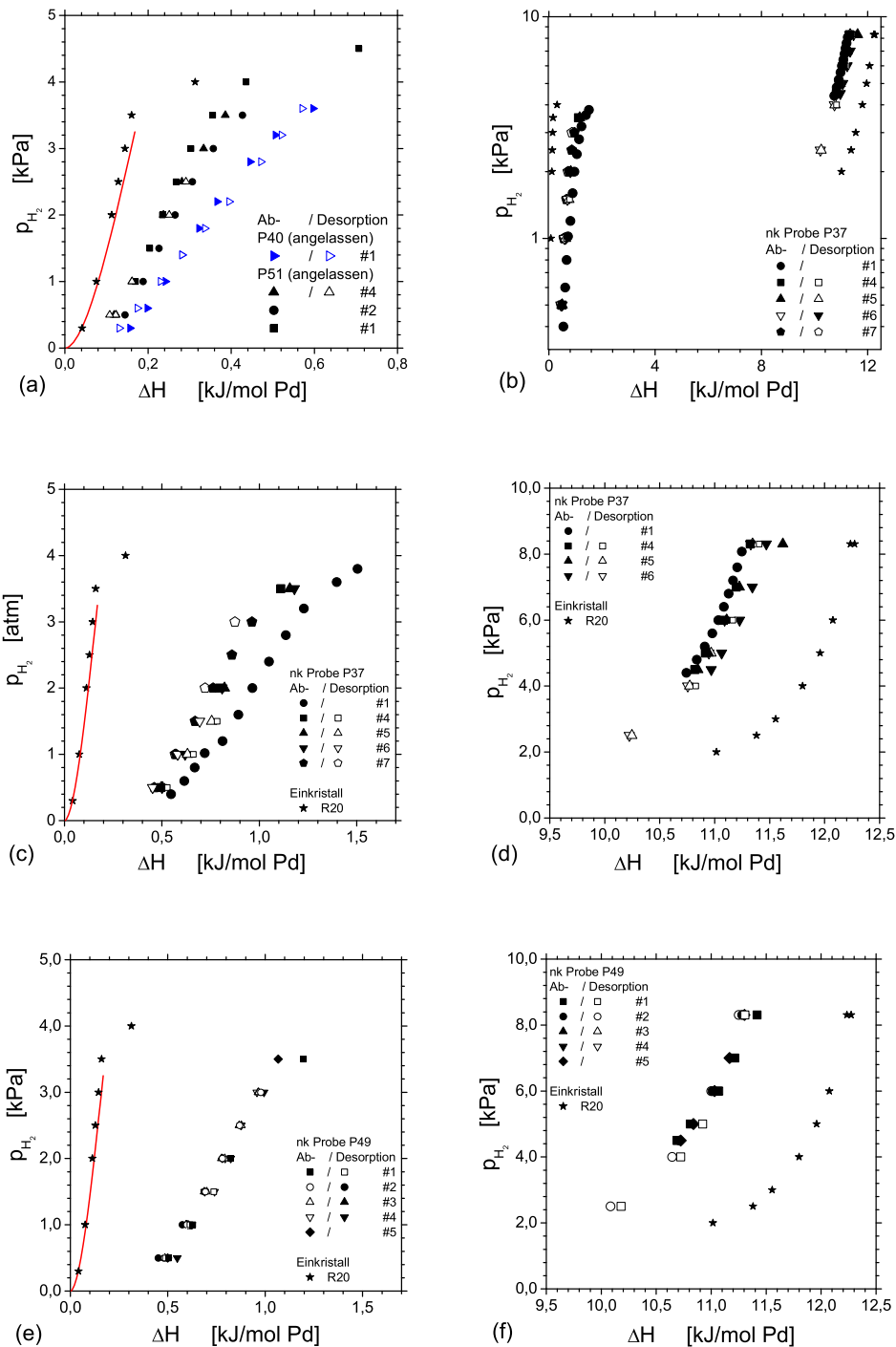


Bild 5.10: Umgesetzte Enthalpie für verschiedene Partialdrücke. **Oben:** (a) in angelassenen nk Proben: P40 (30 Minuten bei $T = 400^\circ\text{C}$ im Vakuum) und P51 (35 Minuten bei $T = 800^\circ\text{C}$ unter Argon) Sterne: Referenzprobe R20. (b) Übersicht über die umgesetzte Enthalpie für Absorption und Desorption in der nk Probe P37 bei 313 K für verschiedene Zyklen. Zum Vergleich sind auch Messungen an der Referenzfolie R20 abgebildet. **Mitte:** (c,d) nk Probe P37 im Vergleich zur Folie R20 bei 313 K. Man erkennt leichte Abweichungen zwischen den einzelnen Zyklen. **Unten:** (e,f) nk Probe P49 bei $T=313$ K. Die ausgezogene Linie repräsentiert den Einkristall.

5.6 TEM Untersuchungen

Einige Proben wurden transmissionselektronenmikroskopisch untersucht. Ziel war es dabei, Informationen über Strukturen an den Korngrenzen, Versetzungen, Stapelfehler und Poren zu erhalten. Zuvor wurden die Proben in einem Ionenstrahl gedünnt. Bild 5.11a zeigt eine Nahaufnahme aneinander grenzender Kristallite. Deutlich sind anhand der verschiedenen Orientierungen der Netzebenen verschieden geformte Kristallite von ca. 10 nm Größe sichtbar. Dabei ist keine ungeordnete Korngrenzenkomponente zu erkennen. Es ist zu berücksichtigen, dass bei der Präparation eine Relaxation der Atome von Nicht-Gitterplätzen auf Gitterplätze zu erwarten ist. Derartige Befunde sind daher kein tatsächlicher Beweis für eine geordnete Korngrenze im unbehandelten nk Festkörper (vergl. auch [89]). In Bild 5.11b ist eine Versetzung in der Probe P51 im Detail dargestellt. Die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit dem Spannungsfeld von Versetzungen wurde unter anderem von Kirchheim [5] untersucht. Bei dort untersuchten Materialien handelt es sich allerdings um sehr stark (75%) verformtes Palladium. Die hier innerhalb der Kristallite vorhandenen Verformungen sind wesentlich geringer. Eine Abschätzung des Einflusses von Stapelfehlern aufgrund der entstandenen lokalen neuen Gitterstruktur (fcc nach hcp) lässt keinen Unterschied in der Energie der für den Wasserstoff in Frage kommenden Oktaederlücken erwarten, da die Volumina in beiden Strukturen identisch sind.

Die angelassene nk Probe P51 zeigt zahlreiche Poren in der Größe zwischen 10 und 20 nm, zudem existieren auch nach Anlassen Bereiche mit nanokristalliner Struktur. Diese Beobachtungen geben eine Erklärung für die auch nach dem Anlassen darin erhöhte Löslichkeit.

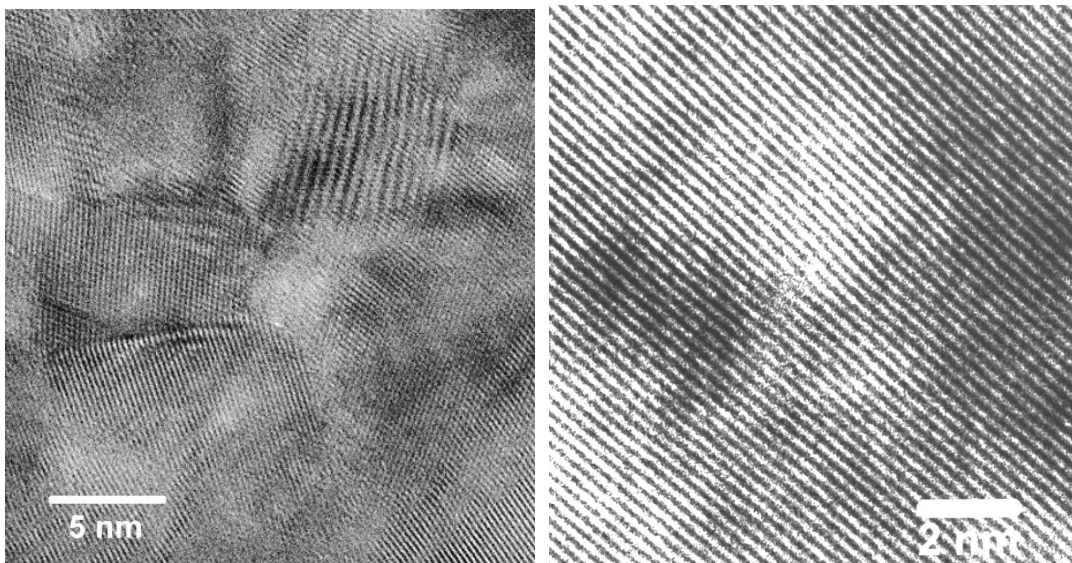


Bild 5.11: HR TEM: (a) Aneinandergrenzende Körner (b) Versetzung im Korn einer nanokristallinen Pd Probe (genau in der Bildmitte). Aufnahmen: H. Rösner.

6 Auswertung und Diskussion

6.1 Volumetrie

6.1.1 Referenz-Proben

Die aktivierte Pd-Folie befindet sich bei den durchgeführten Messungen in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten für den Einkristall. Der Vergleich zwischen der Referenzfolie und den angelassenen nk Proben hat gezeigt, dass diese sich in ihrem Verhalten unterscheiden, was auch durch die hohe Dissoziationsaktivität der angelassenen Proben deutlich wird, welche wie die nk Proben bereits bei geringen Partialdrücken ohne zusätzliche Aktivierung Wasserstoff absorbieren. Die angelassenen nk Proben nehmen einen Zwischenzustand zwischen Folie und nk Pd ein, was durch einen strukturellen Mischzustand erklärt wird: Anlassen hat zu Kornwachstum geführt und damit Korngrenzen und Defekte abgebaut. Im TEM konnte nachgewiesen werden, dass die angelassenen Proben zum größten Teil grobkristallin sind, aber noch immer nk Bereiche enthalten. Damit stehen den Protonen auch bei den angelassenen Proben Plätze zur Verfügung, die sich energetisch von denen des ungestörten Gitters unterscheiden, was eine erhöhte Löslichkeit in der α -Phase erklärt. Außerdem haben Relaxation und Kornwachstum zahlreiche Poren in der Größe von 10-20 nm zurückgelassen. Bei Röntgenbeugungsmessungen wurde bei P51 eine leichte und bei P40 keine Abweichung der Gitterdehnung vom Einkristall festgestellt. Die gemessene erhöhte Konzentration geht damit ausschließlich auf die reversible Anreicherung an Defekten zurück. Kondensation in Poren ist aufgrund der hohen Temperaturen nicht zu erwarten.

6.1.2 Nanokristalline Proben

Bild 6.1a zeigt das Verhältnis $\beta_{tot} = x^{nk}/x^{gk}$ der volumetrisch gemessenen Gesamtkonzentration zur Konzentration in einem Einkristall beim gleichen Partialdruck für eine nk und eine angelassene Probe. Bei der nk Probe ist für sehr kleinen Partialdruck eine besonders starke Zunahme der Konzentration zu bemerken. Bei hohen Partialdrücken in der α -Phase ist die Konzentration daraufhin auf $\beta_{tot} = 5$ gegenüber dem Einkristall erhöht. In der angelassenen Probe ist die Löslichkeit bei kleinen Partialdrücken auf bis zu $\beta_{tot} = 5$ erhöht und fällt dann auf $\beta_{tot} = 2$ ab.

Bild 6.1b zeigt den Verlauf der Isothermen der α -Phase beim Abknicken in den Phasenübergangsbereich. Bei nk Pd ist der Verlauf sehr flach und zeigt keinen ausgeprägten Knick. Luo und Flanagan [90] haben das Lösungsverhalten in kalt verformtem und in hydriertem kalt verformtem Pd verglichen. Dabei zeigt ersteres eine auf $\beta_{tot} = 1.22$ (bei $p_{H_2} = 1.2$ kPa und $T = 303$ K) letzteres eine von $\beta_{tot} = 1.44$ erhöhte Löslichkeit. In nk Pd hingegen ist $\beta_{tot} = 6$. Nach Luo erfolgt der Übergang um so flacher, je höher die in das Material eingebrachte Defektdichte ist. Die von Luo beobachteten Effekte sind in den hier untersuchten nk Proben deutlich verstärkt.

Es sollen nun die Grenzen der maximalen Löslichkeit x_{α}^{max} in der reinen α -Phase und x_{α}^{min} in der reinen Hydrid-Phase bestimmt werden. Wicke und Nernst [27] folgend wird dazu geometrisch der Schnittpunkt des Plateaudrucks in der Mischungslücke mit den Isothermen der

6 Auswertung und Diskussion

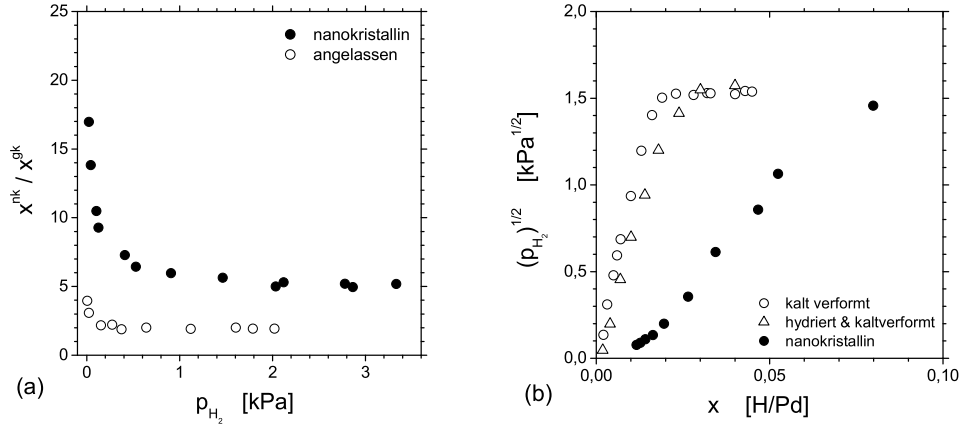


Bild 6.1: (a) Anreicherungsverhältnis der Gesamtkonzentration $\beta_{tot} = x^{nk}/x^{gk}$ für die nk Probe P49 und die angelassene nk Probe P40 bei verschiedenen Partialdrücken ($T=313$ K). (b) Vergleich kaltverformtes, hydriertes und kaltverformtes (nach Luo et al. [90]) mit nk Palladium (P49). Alle Messungen bei 303 K.

Tabelle 6.1: Phasengrenzen der Gesamtkonzentration

Probe	Temp. [K]	$x_{\alpha_{max}}^{ab}$	$x_{\alpha_{max}}^{de}$	$x_{\alpha'_{min}}^{ab}$	$x_{\alpha'_{min}}^{de}$
Einkristall	313		0.015		0.6
nk: P37, P49	313	0.086	0.068	0.569	0.553
nk: Mütschele	333	0.03		0.44	

α -Phase bzw. α' -Phase ermittelt. Bild 6.2 (a) und (b) zeigen die entsprechenden Konstruktionen. Für die α -Phase wurde gemäß dem Sieverts Gesetz die Wurzel des Druckes aufgetragen. Die Darstellung der α' -Phase ist logarithmisch in der Ordinate, was dem Steilanstieg des Druckes durch den elektronischen Beitrag $\Delta\mu_e$ und damit der Wickeschen Näherung für diesen Bereich¹ Rechnung trägt. Tabelle 6.1 gibt die Ergebnisse in der Übersicht wieder. Damit unterscheidet sich die Verengung der Mischungslücke qualitativ von der von Mütschele [15] beobachteten. Zwar können beide Messungen wegen der unterschiedlichen Messbedingungen nicht direkt verglichen werden, dennoch lässt sich folgendes festhalten: Die von Mütschele gemessenen Isothermen werden in Absorption bestimmt. Die entsprechenden Grenzkonzentrationen in Desorption sind bei Mütschele kleiner. Des Weiteren wurden die Daten bei höherer Temperatur ($T=333$ K) gemessen. Eine Verschiebung zu niedrigerer Temperatur würde x_{α}^{max} verkleinern und $x_{\alpha'}^{min}$ vergrößern. Damit ist x_{α}^{max} in der hier untersuchten nk Probe um mindestens den doppelten Betrag zu größeren Konzentrationen hin verschoben als in der von Mütschele untersuchten Probe, hingegen lässt sich ein direkter Vergleich von $x_{\alpha'}^{min}$ wegen der unbekanntem Größe der gegenläufigen Effekte nicht angeben.

¹ $\ln(p_{H_2}) = A(T) + B(T)x$

6 Auswertung und Diskussion

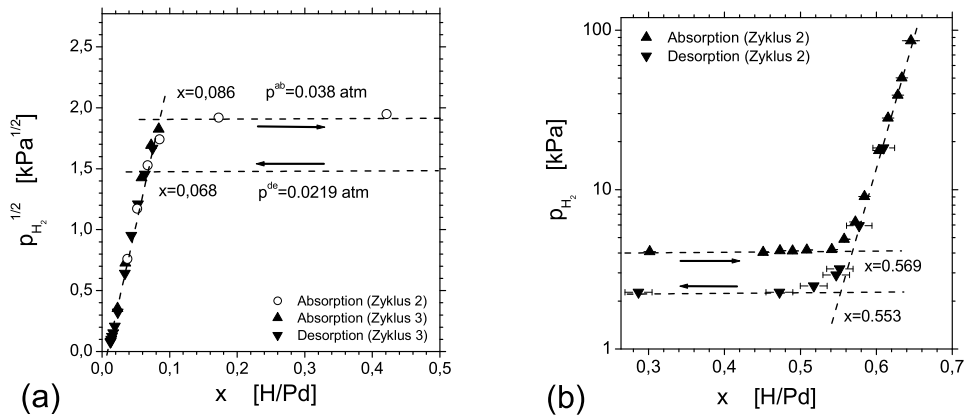


Bild 6.2: Konstruktion zur Bestimmung der Grenzen der Mischungslücke der (a) α -Phase und (b) der Hydrid-Phase aus den Adsorptionsisothermen der Proben P49 und P37 bei $T=313$ K.

6.2 Partielles Molvolumen

Aus den dilatometrischen und volumetrischen Messungen der Proben P13, P37 und P49 wurde das mittlere partielle Molvolumen aus Messungen in der α -Phase und auch erstmals für die Hydrid-Phase in nk Pd bestimmt. Bild 6.3 zeigt die entsprechende Grafik. Für Probe P37 und P13 ergibt sich $\overline{V}_H = 1.54 \pm 0.09$ cm³/molH und für P49 $\overline{V}_H = 1.42 \pm 0.13$ cm³/molH. Die horizontale Linie kennzeichnet den Literaturwert des Einkristalls und dessen Fehlerbreite. Eingezeichnet ist auch der von Mütschele [91] in nk Pd für Konzentrationen $0.001 < x < 0.01$ bestimmte Wert ($\overline{V}_H = 1.6$ cm³/molH). Im vermessenen Konzentrationsintervall ist \overline{V}_H konstant und gegenüber dem Literaturwert (vergl. Abschnitt 2.2) um 5% [91] bzw. um 8% (diese Arbeit) niedriger, was auf eine mögliche Absenkung in der Korngrenze hinweist. Diese Messungen befinden sich allerdings an der Grenze der Messgenauigkeit.

6.3 Dilatation der Korngrenze

Mit Hilfe der differentiellen Dilatometrie (Abschnitt 4.5) ist es möglich, die Dilatation \mathbb{V} der Korngrenze zu bestimmen. In Bild 6.4 (a) ist zu erkennen, dass in der α -Phase bei niedrigem p_{H_2} das Exzessvolumen zunächst stark ansteigt und dann zum Phasenübergang hin nur noch langsam bis auf $\mathbb{V} = 23$ pm anwächst. Dies lässt sich durch die starke Anreicherung in den Korngrenzen verstehen. Beim Übergang in die Hydrid-Phase kehrt sich das Vorzeichen um und die Grenzflächenlage wird durch die starke Expansion des in den Kristalliten entstehenden Hydrides komprimiert. Es entsteht also eine im Vergleich zum Inneren der Kristallite an Wasserstoff verarmte Grenzlage um bis zu 40 pm. Die Messungen insbesondere der Hydrid-Phase variieren für verschiedene Proben stark und sind wegen der beschriebenen Schwierigkeiten der Dehnungsmessung ungenauer.

6 Auswertung und Diskussion

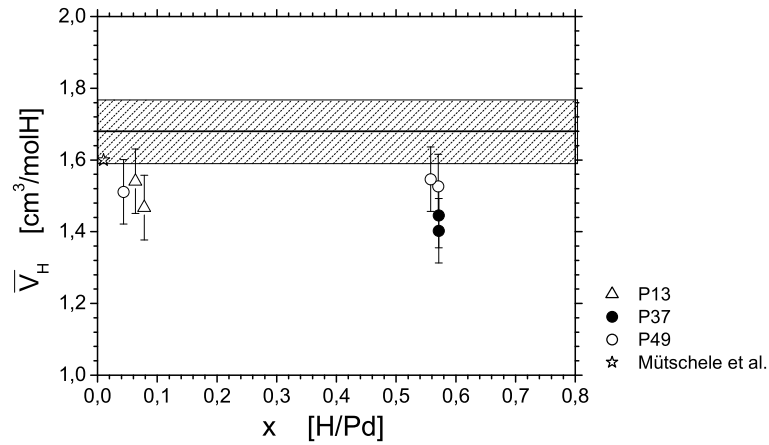


Bild 6.3: Partielles Molvolumen für die nk Proben P13, P37 und P49, sowie für eine nk Probe nach Mütschele [91]. Die Linie zeigt den Literaturwert für den Einkristall und dessen Fehlerbreite [55, 56].

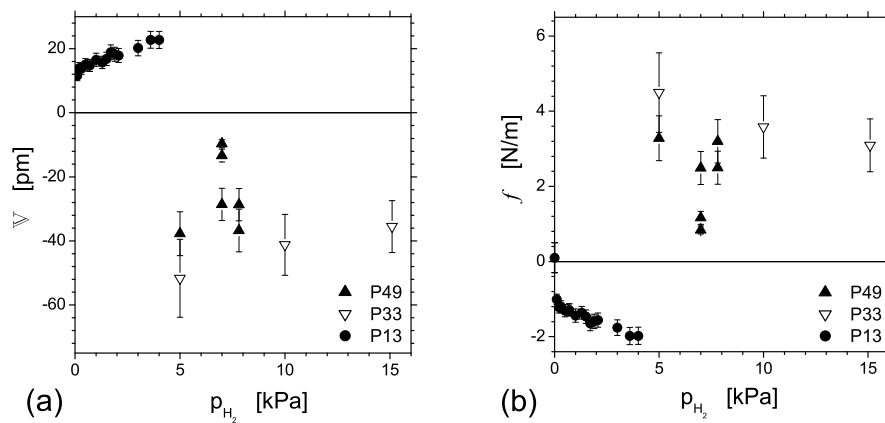


Bild 6.4: (a) Änderung \bar{V} des Exzessvolumens in der Korngrenze in beiden Phasen in Abhängigkeit vom Partialdruck. (b) Flächenspannung f bestimmt aus dem linear elastischen Lagenmodell (Abschnitt 3.4) für verschiedene Proben. $T=313\text{ K}$.

6.4 Anwendung des chemisch-elastischen Gleichgewichts

6.4.1 Bestimmung der Grenzflächenspannung

Die Flächenspannung f lässt sich mit dem linear elastischen Lagenmodell aus der Änderung des Exzessvolumens nach Gleichung (3.12) berechnen. Bild 6.4b zeigt das Ergebnis. Die Flächenspannung ist in der α -Phase negativ mit einem Maximalwert von etwa -2 N/m vor dem Phasenübergang in der Probe P13. In der Hydrid-Phase ist f positiv und erreicht Werte bis 6.5 N/m .

Die Flächenspannung kann mit der in Kapitel 3 abgeleiteten Theorie berechnet werden. Bild 6.5 zeigt für verschiedene Partialdrucke die mittlere Flächenspannung, die aus Messung an 7 verschiedenen Proben gewonnen wurde. In der α -Phase ist f negativ und nimmt bei einem Partialdruck von $p_{H_2} = 3.5\text{ kPa}$ vor Beginn des Phasenübergangs einen Wert von $f = -1.5 \pm 0.5\text{ N/m}$ an. In der Hydrid-Phase ist $f > 0$ und beträgt am Phasenübergang im Mittel $f = 6.5 \pm 1.5\text{ N/m}$ bei den verschiedenen Proben. Damit sind die durch diese Methode erhaltenen Werte für f in beiden Phasen in Übereinstimmung mit der Abschätzung von f aus dem einfachen linear elastischen Lagenmodell. In Bild 6.5a eingezeichnet ist auch die Flächenspannung im Referenzzustand, welche nach [67, 71] zu $f_0 = 0.1 \pm 0.4\text{ N/m}$ bestimmt wurde.

Die Berechnung der Flächenspannung reagiert empfindlich auf Änderungen der Dehnung und der Kristallitgröße. Daher war es nicht möglich, Messungen mit größerer Genauigkeit durchzuführen. Im Rahmen des Fehlers geben die Messungen jedoch das klare Bild einer Expansion der Kristallite in der wasserstoffarmen und einer Kompression in der wasserstoffreichen Phase.

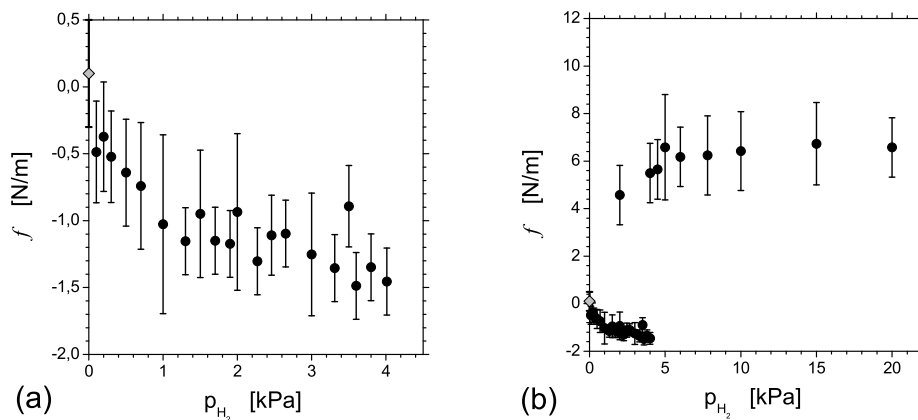


Bild 6.5: Über verschiedene Proben gemittelte Flächenspannung f in (a) α -Phase (b) α - und α' -Phase bei $T=313\text{ K}$, bestimmt mit der Theorie des simultanen Gleichgewichts. Die Fehlerbalken geben den Maximalen bzw. Minimalen Wert an, wobei die Standardabweichung aus verschiedenen Datenpunkten und der Messfehler der Einzelmessung berücksichtigt wurde.

6.4.2 Druck und Konzentration in den Kristalliten

Über Gleichung (2.2) lässt sich der Druck $\langle P \rangle$ berechnen (Bild 6.6a,b). Dieser fällt kurz vor dem Phasenübergang auf $-0.3 \pm 0.1\text{ GPa}$ und springt dann in der Hydrid-Phase auf $1.45 \pm 0.15\text{ GPa}$. Bei Lösung der Gleichungen für das simultane Gleichgewicht ergibt sich neben der Flächen-

6 Auswertung und Diskussion

spannung auch die Wasserstoffkonzentration im Kristallit, die Bild 6.6 (c,d) in einer Sieverts Darstellung zeigt.

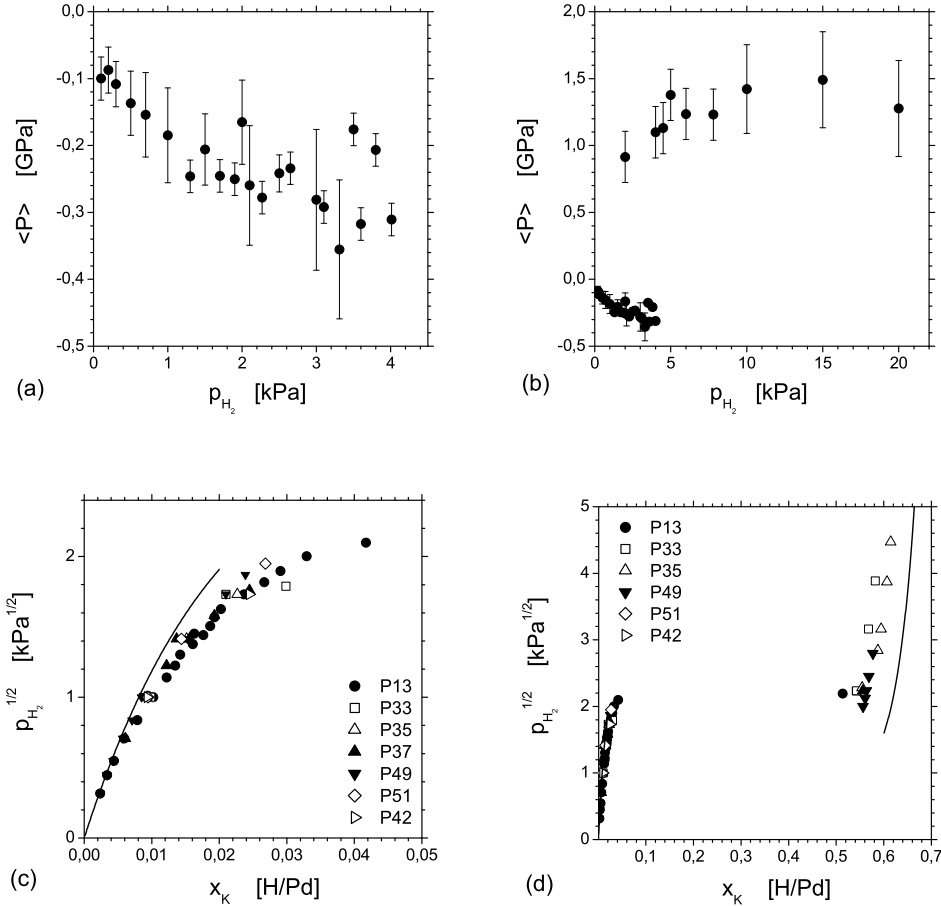


Bild 6.6: Oben: Über verschiedene Proben gemittelter Druck $\langle P \rangle$ in den Kristalliten, berechnet als Mittelwert aus Messungen an verschiedenen Proben (a) α -Phase und (b) Hydrid-Phase. Die Fehlerbalken geben den Maximalen bzw. Minimalen Wert an, wobei die Standardabweichung aus verschiedenen Datenpunkten und der Messfehler der Einzelmessung berücksichtigt wurde. **Unten:** Isothermen der Konzentration in den Kristalliten bei $T=313\text{ K}$ in (c) α - und (d) α -Phase und α' -Phase für verschiedene nk Proben.

Die Konzentrationen in den einzelnen Proben sind in guter Übereinstimmung untereinander. Diejenige der α -Phase ist gegenüber dem Einkristall leicht erhöht, die der Hydrid-Phase erniedrigt. Um die Abweichung vom Einkristall klarer hervorzuheben, zeigt Bild 6.8 das Beladungsverhältnis $\beta_K = x_K/x^{gk}$ in den Kristalliten. Die Konzentration in den Kristalliten ist demnach in der α -Phase am stärksten erhöht (bis 160% des Einkristalls) und liegt in der Hydrid-Phase bei 90% des Einkristalls. Damit wird klar gezeigt, dass die lokal geänderten Eigenschaften der Grenzfläche Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften der Volumenphase haben, in diesem Fall auf die Wasserstofflöslichkeit. Die Konzentration im Kristallit weicht bei Berücksichtigung der Flächenspannung deutlich von derjenigen ab, die sich bei Vernachlässigung von

6 Auswertung und Diskussion

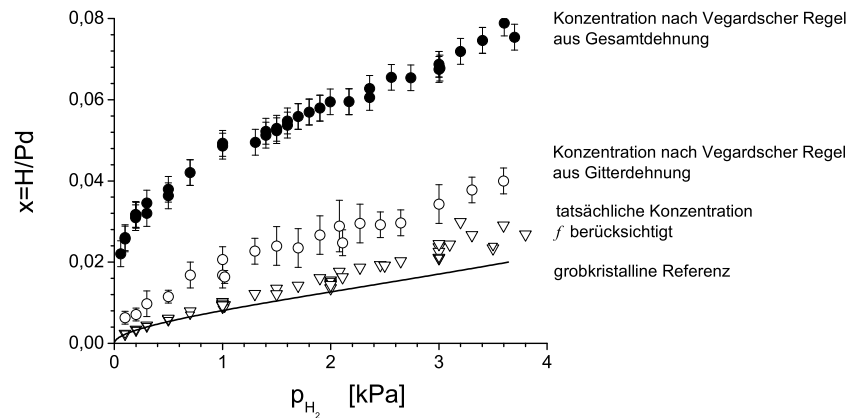


Bild 6.7: Gesamtkonzentration, Kristallitkonzentration in einer nk Probe und die Konzentration im Einkristall im Vergleich. Zusätzlich ist auch die Konzentration eingezeichnet, die sich fälschlicherweise durch direktes Anwenden der Vegardschen Regel (2.3) auf die Gitterdehnung ergibt.

f direkt aus der Dehnung der Kristallite ergeben würde (Bild 6.7). Dieses wichtige Ergebnis zeigt, dass in nanostrukturierten Materialien die Vegardsche Regel (2.3) nicht uneingeschränkt anwendbar ist.

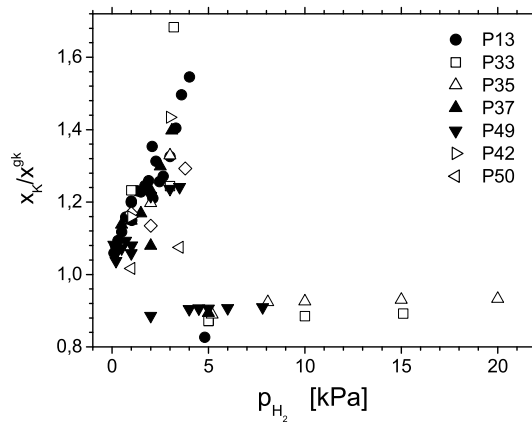


Bild 6.8: Anreicherungsverhältnis $\beta_K = x_K/x^{gk}$ der Kristallite. $T=313\text{K}$.

6 Auswertung und Diskussion

Tabelle 6.2: ψ aus x_K und P an der Phasengrenze in Palladium und in einer PdAu Probe.

Probe	$\langle D \rangle_A$ [nm]	ψ [GPa]
P33	8	3.6 ± 0.2
P37	9	3.1 ± 0.5
P13	9	4.3 ± 0.6
P35	10	2.7 ± 0.8
P49	10	2.8 ± 0.5
PdAu	11	3.8

6.5 Konzentrations-Druck-Koeffizient in nk Pd und nk Pd-Au

In Bild 6.9 ist die Abhängigkeit des Druckes $\langle P \rangle$ in den Kristalliten von der H Konzentration im Kristallit dargestellt. Damit ist es möglich unter Anwendung von (3.22) den Konzentrations-Druck-Koeffizienten zu berechnen. Zur besseren Übersicht sind die benötigten Werte für vier Proben in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die resultierenden Werte für ψ liegen im Bereich von 2.7 bis 4.3 GPa. Sie sind in Bild 6.11 zusammen mit den aus der Theorie berechneten Kurven von ψ dargestellt und im Rahmen der Messgenauigkeit in guter Übereinstimmung.

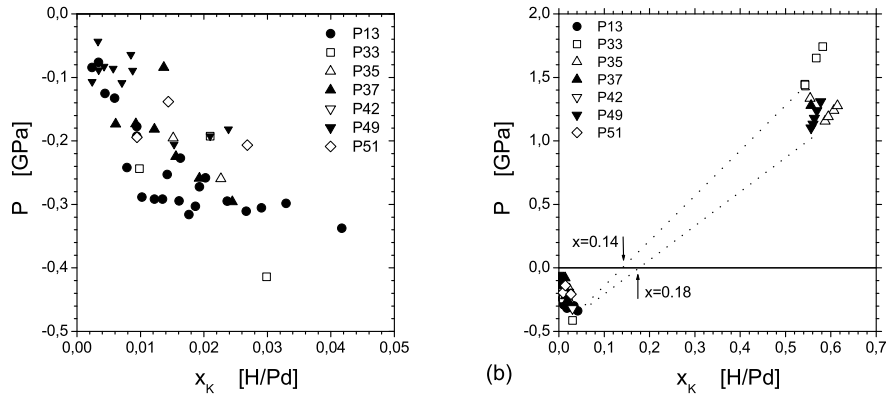


Bild 6.9: Variation des Druckes P in den Kristalliten in Abhängigkeit von der Konzentration im Kristallit für verschiedene nk Proben. (a) α -Phase, (b) beide Phasen mit Hilfslinien zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration aus dem Nulldurchgang des Druckes. $T=313$ K.

Beimengung von Gold zu Palladium führt zu einer Erniedrigung der kritischen Temperatur. Das ternäre Phasendiagramm [92] zeigt, dass sich in einer Legierung mit mehr als 16.8% Au keine Mischungslücke mehr ausbildet. An nanokristallinem $Pd_{81} - Au_{19}$, das aufgrund der hohen Goldkonzentration superkritisch ist, wurden Untersuchungen zum Konzentrations Druck Koeffizienten durchgeführt [19]. Mittels differentieller Dilatometrie wurde über ein linear elastisches Schalenmodell die Flächenspannung f und damit der Druck P sowie die Kristallit Konzentration ermittelt. Aus der Steigung von $P(x)$ ergibt sich gemäß (3.22) der Konzentrations-Druck-

Koeffizient ψ zu 3.8 GPa, was in Übereinstimmung mit den an nk Pd durchgeführten Messungen ist.

6.6 Adsorptionsisotherme der Korngrenze

Die Konzentration des Wasserstoffs in den Korngrenzen lässt sich mit verschiedenen Methoden bestimmen. Angenommen wird dabei, dass in den terminalen Mischkristallen sowohl die Schalendicke t , als auch die Konzentration x identische Werte annehmen. Eine grobe Abschätzung beruht auf dem Nulldurchgang der Flächenspannung in der Mischungslücke: Die Flächenspannung hat ihre Ursache in der unterschiedlichen H Konzentration in der Korngrenzen Lage und den Kristalliten und den daraus resultierenden unterschiedlichen Dehnungen des Gitters. Bei der Konzentration $x_K = x_S$ verschwindet die Flächenspannung. Durch Interpolation der Werte für den Druck $\langle P \rangle$ in den Kristalliten ergibt sich aus dem Schnittpunkt bei $\langle P \rangle = 0$ die Konzentration $x_S = 0.16 \pm 0.02$ (vergl. Bild 6.9b).

Ein anderes Verfahren beruht auf dem Schalenmodell (Abschnitt 3.5 und A.4) und verwendet experimentelle Werte für die Dehnung der Kristallite sowie die Gesamtdehnung an den Grenzen der Mischungslücke. Es wird dabei angenommen, dass die Konzentration x_S in der Korngrenze beim Phasenübergang annähernd konstant bleibt. Für verschiedene Proben wurden so die Wertepaare $x_S = 0.26$, $t = 3.3 \text{ \AA}$ ($d \approx 7 \text{ \AA}$) sowie $x_S = 0.16$, $t = 5.8$ ($d \approx 12 \text{ \AA}$) gefunden. Das erste wurde aus den Proben P13 und P49 und das zweite aus P13 und P33 ermittelt. Der Unterschied resultiert daraus, dass die Proben zwar in der α -Phase sehr ähnliche Dehnungen zeigen, in der Hydrid-Phase aber voneinander abweichen. Bild 6.10a zeigt zwei über das Schalenmodell berechnete Adsorptionsisothermen für diese Schalendicken. Die Konzentration steigt demnach bei kleinen Drucken zunächst stark an und folgt danach einem Sieverts-Gesetz, für das im Folgenden ein einfaches Modell angegeben wird. Die gezeigten Isothermen können als der Bereich verstanden werden, in dem sich die tatsächliche Adsorptionsisotherme bewegt. Zu bemerken ist, dass trotz der hohen Konzentration in der Korngrenze dort kein Phasenübergang zu beobachten ist während die Kristallite in der α -Phase sind. Umgekehrt sind in der Hydrid-Phase der Kristallite auch keine Reste einer α -Phase der Korngrenze erkennbar, so dass letztlich auch dort eine Umwandlung stattgefunden haben muss.

6.7 Modifiziertes Sieverts-Gesetz der Absorption in der Korngrenze

Ein einfaches Modell beschreibt die H-Absorption in der Korngrenze: Angenommen werden zwei Typen von zur Verfügung stehenden Plätzen: Zum einen energetisch tiefe Fallen, die bereits bei niedrigem Druck bis zur Konzentration x_0 besetzt sind. Danach folgt die Absorption auf den restlichen $1 - x_0$ Plätzen einem modifizierten Sieverts Gesetz:

$$x_S(\mu) = x_0 + (1 - x_0)x(\mu). \quad (6.1)$$

Für die chemischen Potentiale in Atmosphäre und Metall gilt im Grenzfall der verdünnten Lösung:

$$\begin{aligned} \mu_{H_S} &= \mu_{H_S}^0 + RT \ln x \\ \frac{1}{2}\mu_{H_2} &= \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 + RT \ln \sqrt{p_{H_2}} \end{aligned}$$

6 Auswertung und Diskussion

im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Potentiale gleich, woraus folgt

$$\frac{\mu_{H_S}^0 - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0}{RT} + \ln x = \ln \sqrt{p_{H_2}}$$

und nach einfacher Umformung und mit Verwendung der Sieverts Konstanten der Korngrenze $K_S = \exp((\mu_{H_S}^0 - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0)/RT)$ folgt

$$x = \frac{\sqrt{p_{H_2}}}{K_S} \quad (6.2)$$

In (6.1) eingesetzt ergibt sich damit

$$x_S = x_0 + (1 - x_0) \frac{\sqrt{p_{H_2}}}{K_S}. \quad (6.3)$$

Es handelt sich hierbei um eine Geradengleichung in $\sqrt{p_{H_2}}$ mit der Steigung $(1 - x_0)K_S$, die um x_0 verschoben ist. Ein Fit ergibt $x_0 = 0.04$ (0.09) und $K_S = 1.51$ (1.37) für eine Schalendicke von $t = 3.3 \text{ \AA}$ ($t = 5.8 \text{ \AA}$).

Für die Sievert Konstante gilt

$$K_S = \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{2RT} + \frac{\Delta S_S}{2R}\right)$$

wobei ΔH_S die Lösungsenthalpie der Korngrenze und ΔS_S die Lösungsentropie ist. Entsprechend gilt für die bekannte Sieverts Konstante des Einkristalls

$$K_{EK} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{EK}}{2RT} + \frac{\Delta S_{EK}}{2R}\right)$$

womit sich der Quotient $K_S/K_{EK} = \exp(\Delta(H_{S-EK}/2RT))$ mit $\Delta H_{S-EK} = \Delta H_S - \Delta H_{EK}$ ergibt. Mit dem durch Fit erhaltenen Wert von K_S für die Sieverts Konstante und $K_{EK} = 14.89$ bei $T=313 \text{ K}$ folgt eine Adsorptionenthalpie der Korngrenze von -31.5 kJ/molH_2 , was gegenüber dem Einkristall eine Erniedrigung um 12 kJ/molH_2 bedeutet.

Hondros et. al definieren in [74] den *Grenzflächen-Anreicherungs-Faktor* $\beta_S = x_S/x_K$. Mit den berechneten Werten für x_K aus der Theorie des simultanen Gleichgewichts und x_S unter der Annahme einer Schalendicke von $t = 6 \text{ \AA}$ ist β_S in Bild 6.10b dargestellt. Demnach ist die Konzentration in der Korngrenze in der α -Phase auf den 30-fachen Wert gegenüber dem Kristallit erhöht, fällt bis zum Einsetzen des Phasenübergangs aber auf das etwa 6-fache ab um in der Hydrid-Phase schließlich halb so groß zu sein. Der Sprung beim Phasenübergang der Kristallite geht einher mit dem Vorzeichenwechsel der elastischen Flächenspannung.

Flächendichte N. Mit den in Abschnitt 3.5 angegebenen Methoden wurde für die Proben P13 und P33 die Anreicherung des Wasserstoffs in der Korngrenze berechnet. Wie in der Sieverts Darstellung in Bild 6.10 (c, d) gezeigt, liefern beide Methoden in der α -Phase übereinstimmende Ergebnisse. In der α -Phase reichert sich die Korngrenze bis auf 0.7 Monolagen (ML) mit H an. Dabei erfolgt der Anstieg bis zu einer Bedeckung von 0.3 ML am steilsten. Dieser Bereich konnte allerdings aufgrund der notwendigen Wasserstoff Partialdrucke nicht weiter aufgelöst werden. In der Hydrid-Phase ist die Lage gegenüber der Konzentration im Kristallit um bis zu 1.5 ML angereichert.

6 Auswertung und Diskussion

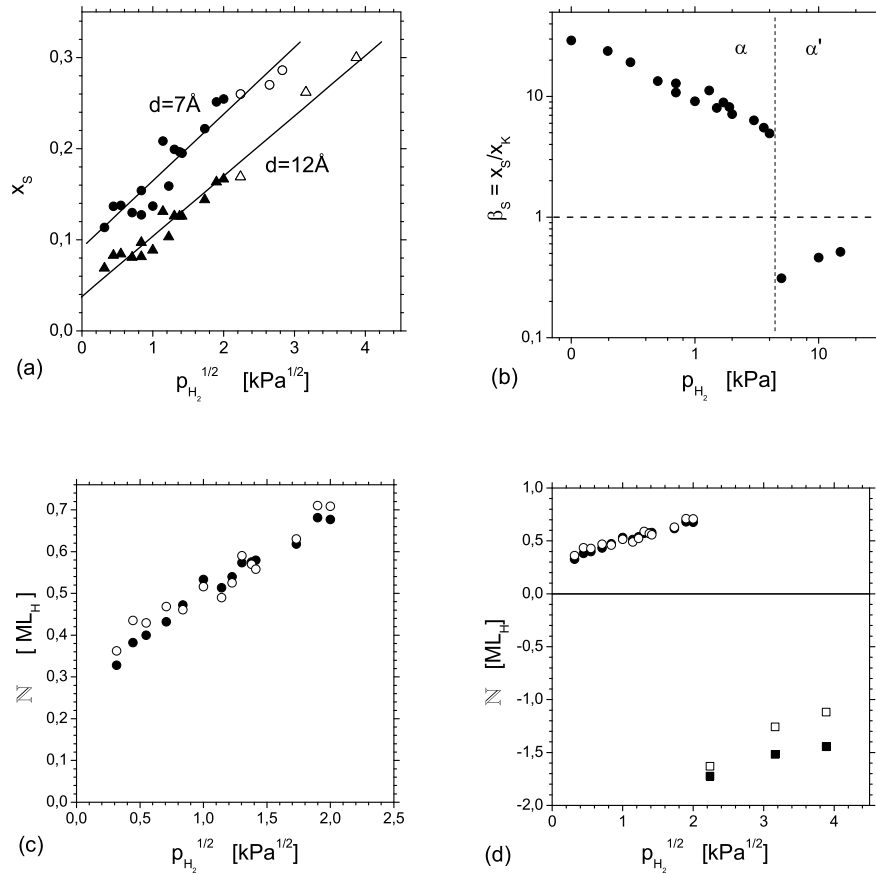


Bild 6.10: Oben: (a) Adsorptionsisothermen des Wasserstoffs in der Korngrenze bei $T = 313\text{ K}$. Die abgebildeten Dreiecke (Kreise) wurden unter der Annahme einer Lagendicke von $d = 12\text{ \AA}$ ($d = 7\text{ \AA}$) berechnet. Volle Symbole beziehen sich auf die α -Phase, offene auf die Hydrid-Phase. (b) Grenzflächen-Anreicherungs-Faktor β_S für verschiedene Partialdrücke in der Probe P13 (α -Phase) bzw. P33 (Hydrid-Phase) bei einer Lagendicke von 12 \AA . **Unten:** (c,d) Sieverts Plot der Adsorptionsisothermen des Wasserstoff berechnet aus dem Lagenmodell (volle Symbole) und der Näherung für dünne Korngrenzen nach Abschnitt 3.5 (offene Symbole). Kreise: Probe P13, Quadrate: P33.

6.8 Näherung am kritischen Punkt

Für verschiedene Lagendicken $d = 2t$ wurden mit der Theorie aus 3.6.4 Rechnungen zur Korngrößenabhängigkeit von ψ und T_c durchgeführt und mit experimentellen Werten verglichen. Die Ergebnisse sind in Bild 6.11 gezeigt. Für Kristallitgrößen kleiner als $\langle D \rangle = 15$ nm tritt ein deutlicher Anstieg von ψ und ein entsprechender Abfall in der kritischen Temperatur auf. Die eingezeichneten experimentellen Werte liegen nahe den von der Theorie vorhergesagten Kurven. Aus dem Schnittpunkt der jeweiligen Kurve mit dem experimentellen Wert von ψ ergeben sich Lagendicken von $d = 9$ bis 11 Å.

Weitere experimentelle Bestätigung hat die Theorie jüngst durch die Bestimmung von T_c in kalt verformtem nk Palladium mittels Extrapolation eines van't Hoff Plots erhalten, in der Kuji et al. [16] eine Erniedrigung um $\Delta T = 142^\circ$ maßen. Daraus ergibt sich ein Wert für die Lagendicke von $d = 11$ Å. Bild 6.11 (c,d) zeigt die Abhängigkeit von T_c und x_c von ψ mit den Materialparametern des Pd-H-Systems. Demnach ist bei $\psi = 4$ GPa die kritische Temperatur T_c um ca. 120 K auf 435 K abgesenkt und x_c um etwa 0.02 zu niedrigerer Konzentration hin verschoben.

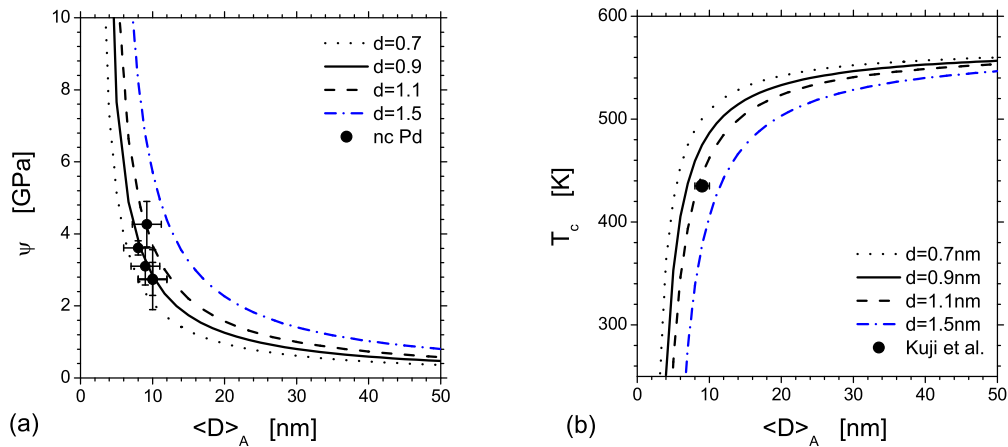


Bild 6.11: Korngrößenabhängigkeit von (a) ψ und (b) der kritischen Temperatur T_c für verschiedene Lagendicken d in [nm]. Die eingezeichneten Datenpunkte sind in (a) Messungen an eigenen nanokristallinen Palladiumproben und in (b) der von Kuji [16] bestimmte Wert für die kritische Temperatur in kaltverformtem Palladium von $\langle D \rangle = 9$ nm Kristallitgröße.

6 Auswertung und Diskussion

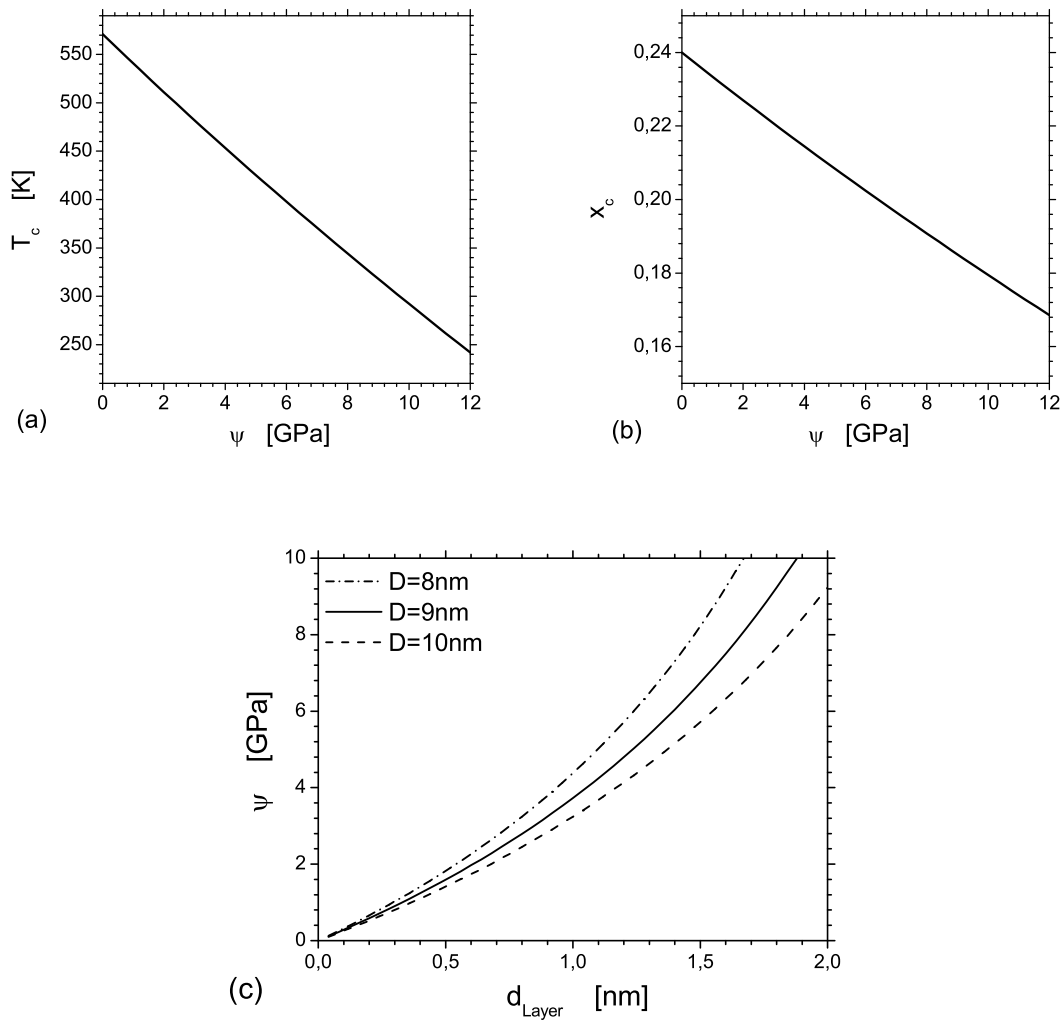


Bild 6.12: **Oben:** Abhängigkeit der kritischen Temperatur (a) und der kritischen Konzentration (b) nach Gleichung (3.25) bzw. (3.26) vom Konzentrations-Druck-Koeffizienten ψ . **Unten:** Abhängigkeit des Konzentrations-Druck-Koeffizienten von der Schalendicke für verschiedene Kristallitgrößen $\langle D \rangle$ nach (3.38).

6.9 Numerische Berechnung der Grenzen der Mischungslücke

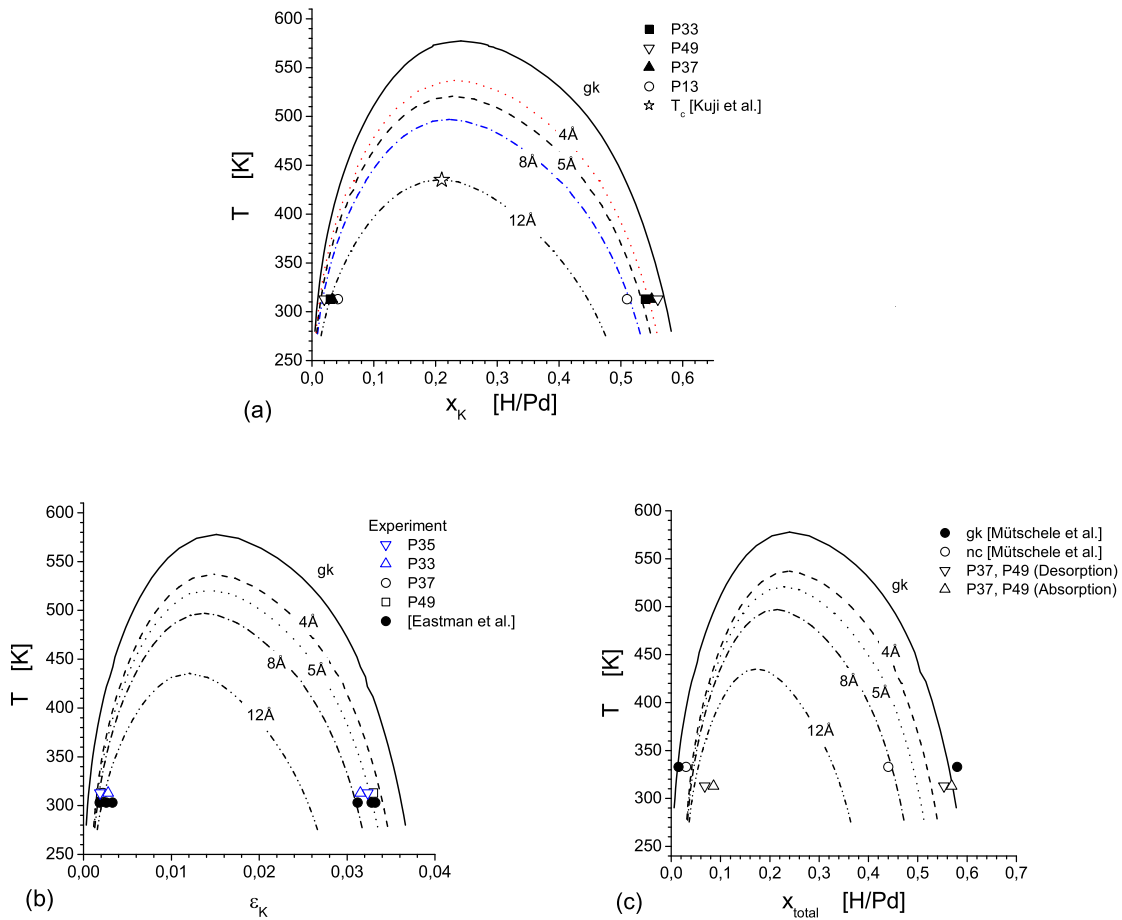


Bild 6.13: Mischungslücke, simuliert für verschiedene Parameter bei unterschiedlichen Schalendicken. (a) Konzentration in den Kristalliten. Eingezeichnet ist die Lage der von Kuji [16] ermittelten kritischen Temperatur. Die entsprechende Konzentration wurde von Kuji nicht gemessen, daher wurde x_c nach dem hier vorgestellten Modell verwendet ($d = 12$ Å). (b) Dehnung der Kristallite an der Grenze der Mischungslücke. Eingezeichnet sind eigene Messungen und Ergebnisse aus [40]. (c) Gesamtkonzentration x_{total} und experimentelle Daten aus dieser Arbeit sowie aus [15].

Die Berechnung der Grenzen der Mischungslücke nach dem in Abschnitt 3.7 gezeigten Verfahren wurde numerisch durchgeführt und ist hier für verschiedene Lagendicken d dargestellt. Mit Hilfe der Bedingungen (3.20) und (3.21) lässt sich die Gleichung des chemischen Potentials für die Parameter x_c und T_c des kritischen Punktes in Abhängigkeit von der Lagendicke d bei fester Kristallitgröße lösen.

Die berechneten Kurven zeigen deutlich eine zunehmende Verengung der Mischungslücke mit größer werdender Dicke d der Lage. Im Bereich der Konzentration x_a^{max} ist dabei die Veränderung bei steigendem d relativ gering. Bei der Konzentration $x_{a'}^{min}$ hingegen sind die Abstände

größer. Die in diese Diagramme eingezeichneten experimentellen Daten stimmen gut mit den Berechnungen überein. Im Diagramm für die Gesamtlöslichkeit ist die untere Grenze der Mischungslücke zu höheren Konzentrationen verschoben. Die Grenzen für die verschiedenen Schalendicken liegen hier dicht beieinander. Die obere Grenze hingegen verschiebt sich mit geringer werdender Schalendicke zunehmend zu kleineren Konzentrationen. Für $x_{\alpha'}^{min}$ ist die Verengung der Mischungslücke im Experiment (eigene Proben) deutlich geringer als in der Simulation.

Ein beachtenswerter Unterschied besteht zu den von Mütschele [15] elektro-chemisch bestimmten Gesamtkonzentrationen. Diese nehmen in der α -Phase nur maximal $x = 0.03$ an Wasserstoff auf. Die Mischungslücke ist auf der Seite der α -Phase also weniger stark verengt. In der Hydrid-Phase hingegen ist $x_{\alpha'}^{min}$ deutlicher nach unten verschoben. Dies deutet auf Unterschiede der dort verwendeten Proben zu den in dieser Arbeit behandelten hin². Möglicherweise aber auch auf Verluste bei der elektrochemischen Beladung.

Es ist allerdings aufgrund der Einfachheit des simulierten Modells und der zahlreich gemachten Näherungen nicht zu erwarten, eine in allen Punkten mit den Messungen übereinstimmende Simulation zu erhalten. Unter diesem Vorbehalt ist die Übereinstimmung mit dem Experiment qualitativ gut und bestätigt die Richtigkeit des simulierten Modells.

6.10 Kalorimetrie

Es soll die Ab- bzw. Desorptionsenthalpie pro Mol Wasserstoff in der α -Phase bestimmt werden. Insbesondere der Bereich niedriger Konzentration ist von Interesse, in dem nk Pd besonders starke Absorption aufweist und Wasserstoff besonders in den Korngrenzen angereichert wird. Um aus den kalorimetrisch gewonnen $H(x)$ -Isothermen die differentielle Enthalpie $\Delta H(x) = dH/dx$ zu gewinnen, muss zunächst $H(x)$ bekannt sein, welches dann zu differenzieren ist. Da Enthalpie und Konzentration nicht simultan bestimmt werden konnten, wird auf die bei der selben Probe volumetrisch bestimmte Konzentration $x(p_{H_2})$ zurückgegriffen. Für die Probe P49 wurde durch einen Fit im Bereich der α -Phase sowohl $x(p_{H_2})$ als auch $H(p_{H_2})$ empirisch bestimmt. Auf diese Weise konnte im Konzentrationsbereich $x = 0.036 \dots 0.072$ $\Delta H(x)$ berechnet werden. Das sich ergebende ΔH steigt kontinuierlich von etwa -8 bis auf -16 kJ/molH an (Bild 6.14), im Unterschied zum Einkristall, der einen konstanten Wert von -10.8 kJ/molH in der α -Phase und einen sprunghaften Übergang zum Wert der Mischungslücke von ca. -19.2 kJ/molH aufweist. Für niedrige Konzentrationen lässt sich lediglich eine Abschätzung der bis zur Konzentration $x = 0.036$ umgesetzten Gesamtenthalpie geben: Diese beträgt -13.69 kJ/molH und ist damit größer als der Einkristall-Wert. Messungen in diesem Konzentrationsbereich waren aufgrund der experimentellen Randbedingungen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Simultane kalorimetrische und volumetrische Messungen sind hier erforderlich.

Einen ähnlichen Befund liefern Messungen von Luo und Flanagan [90], die simultan kalorimetrisch die Enthalpie und volumetrisch die Konzentration bestimmt haben. Als Proben diente dort kaltverformtes hydriertes angelassenes sowie lediglich kaltverformtes hydriertes Pd. Luo beobachtete in den Proben einen verbreiterten und damit flacheren Anstieg von $|\Delta H|$. Der Anstieg verläuft mit der geringsten Steigung für hydriertes kalt verformtes Pd. Bild 6.14 zeigt die differentielle Enthalpie in den drei von Luo vermessenen Proben sowie für eine nk Probe dieser Arbeit. Die Extrapolation der im nk gemessenen differentiellen Enthalpie schneidet das Plateau der Enthalpie in der Mischungslücke bei $x=0.086$, also der volumetrisch ermittelten maximalen

²Unterschiedliche Herstellungsparameter und daraus resultierende andere Dichte und Kristallitgrößenverteilung können eine Rolle spielen.

6 Auswertung und Diskussion

Konzentration x_{α}^{max} .

Luo et al. haben ΔH mit größerer Auflösung im Bereich kleiner Konzentrationen gemessen und einen starken betragsmäßigen Anstieg für x gegen Null festgestellt und durch die Besetzung energetisch günstiger Plätze interpretiert wird. ΔH erreicht dort Werte von -31 kJ/molH für hydriertes kalt verformtes, -22 kJ/molH für kalt verformtes und -18 kJ/molH für hydriertes angelassenes Pd. Nach Luo sind die durch verschiedene Verfahren eingebrachten Defekte additiv.

Verschiedene Ursachen können für die beobachtete starke Verschiebung in den negativen Bereich von $\Delta H(x)$ diskutiert werden: Defekte in der Korngrenze und damit verbundene Verzerrungsfelder führen zu einer veränderten Lösungsenthalpie in der Korngrenzen Lage. Die Besetzung von Plätzen in Gitter und Korngrenze mit veränderlichen Raten kann so zu einer Variation von $\Delta H(x)$ führen. Ein durch die Kristallitgrößenverteilung lokal verfrüht einsetzender Übergang in die Hydrid-Phase wurde im Diffraktogramm nicht nachgewiesen, allerdings könnte lokale Clusterung von Protonen als Vorstufe zum Phasenübergang auftreten. Durch die Verengung der Mischungslücke befindet sich das System näher an der Spinodalen des Einkristalls, wo durch möglicherweise auftretende Fluktuationen der Konzentration eine Veränderung in $\Delta H(x)$ bewirken könnten.

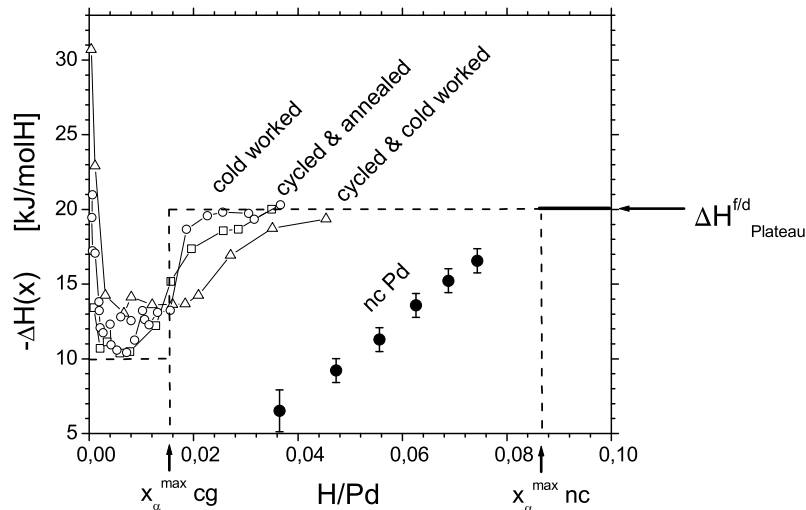


Bild 6.14: Differentielle Enthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Werte von $\Delta H(x)$ im Einkristall in der α -Phase bzw. von $\Delta H^{f/d}$ beim Übergang in die Hydrid-Phase. Im Einkristall erfolgt der Übergang bei x_{α}^{max} steil, in nk Pd hingegen flach (gefüllte Symbole) und die Extrapolation erreicht das Plateau bei x_{α}^{max} (Probe P49). Die offenen Symbole beziehen sich auf Messdaten von Luo et al. [90].

6.11 Plateaudruck und Hysterese

Die Experimente haben für das hier untersuchte nk Pd eine Erhöhung des Desorptionsdrucks um etwa einen Faktor 1.3 bei 313 K ergeben (Bild 6.15a). Für den Druck des Absorptionsplateaus standen keine Referenzwerte zur Verfügung. Eine von verschiedenen Autoren in nk Pd [16] und in anderen Hydrid Systemen [65] gefundener leichter Anstieg des Plateau Druckes innerhalb einer Isotherme wurde hier nicht nachgewiesen.

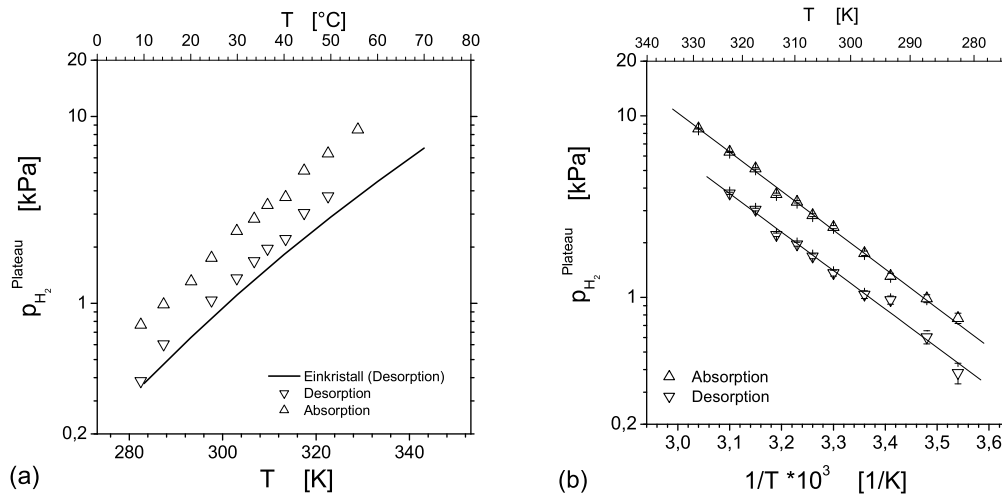


Bild 6.15: (a) Plateaudruck für Ab- und Desorption. Zum Vergleich ist die Desorptionskurve des Einkristalls nach Wicke und Nernst [27] eingezeichnet. (b) Plateaudruck in logarithmischer Skalierung gegen die reziproke Temperatur (van't Hoff Darstellung, Probe P49). Die Linien sind die Bestgeraden zur Bestimmung der Enthalpie (Probe P49).

Nach Gleichung (2.11) lässt sich die Breite der Hysterese berechnen. Sie ergibt sich zu $690 \pm 80 \text{ J/molH}$. Dieser Wert wurde durch Mittelung über das gemessene Temperaturintervall von 273...323 K erhalten. Die Streuung der Werte in dem Intervall erlaubt keine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit für diesen Bereich. Im Vergleich zu dem von Flanagan [66] gemessenen Werten (vergl. Abschnitt 2.5) ist die im nk Pd gemessene Hysterese um $185 \pm 80 \text{ J/molH}$ deutlich verkleinert.

Verschiedene Einflüsse können zu einer Veränderung der Hysteresebreite beitragen: In nk Materialien sind die Kristallite bereits kleiner als sie durch mehrfache Hydrierung jemals werden könnten. Kleine Kristallite fördern die Diffusion und erleichtert die Dissoziation. Durch die in der nk Struktur herabgesetzte Gesamtdichte und mögliches Korngrenzgleiten sind die Proben insgesamt „lockerer“, was die aufzuwendende Energie zur Dehnung des Gitters beim Phasenübergang herabsetzt und so der Bildung und Rückbildung der Hydrid-Phase weniger Widerstand entgegen setzt als der Einkristall und damit auch Kohärenz Spannungen vermindert sind.

6.12 Hydrid Bildungsenthalpie

Tabelle 6.3: Ab- und Desorptionsenthalpien

Temp. [°C]	Methode ^a	Probe	$\Delta H_{Plateau}^{f/d}$ [kJ/molH]	$\Delta S_{Plateau}^{f/d}$ [J/KmolH]	Autor
-80...-10	v	Bulk Pd	-17.7068		Clewley [60]
20...298	v	Bulk Pd	-20.51 ± 0.2	48.77 ± 0.4	Frieske et. al [20]
-80...50	v	Bulk Pd	-19.517 ± 0.219	45.6 ± 0.4	Wicke, Nernst [27]
25	k <i>f</i>	Folie	-19.09 ± 0.15	46.6	Flanagan [59]
25	k <i>d</i>	Folie	-19.28 ± 0.2		Flanagan [59]
	v <i>f</i>		-18.7 ± 0.15	46.3 ± 0.4	Lässer [59]
	v <i>d</i>		-19.5 ± 0.25	46.2 ± 0.6	Lässer [59]
30	v <i>f</i>	Pd black	-19.758 ± 0.94		Aston [93]
10...55	v <i>f</i>	nk Pd	-20.24 ± 0.35	51.2 ± 1	(diese Arbeit)
10...50	v <i>d</i>	nk Pd	-20.92 ± 0.5	51.2 ± 2	(diese Arbeit)
192...292	v		-20.3		Wicke [94]

^ak=kalorimetrisch, v=van'tHoff, f=formation d=desorption

Über Gleichung (2.10) lässt sich aus der van't Hoff Darstellung die Ab- und Desorptionsenthalpie bestimmen. Für die Probe P49 wurden für verschiedene Temperaturen zwischen 283 K und 330 K Plateaudrücke der Ab- und Desorptionsisothermen ermittelt. Die Konzentration lag dabei im Bereich zwischen $x = 0.12$ und $x = 0.24$. Bild 6.15b zeigt den van't Hoff Plot, bei dem der Logarithmus des Plateaudrucks gegen die reziproke Temperatur aufgetragen ist. Die aus dieser Darstellung erhaltenen Ergebnisse für die Enthalpien sind in Tabelle 6.3 mit den Werten der Literatur verglichen. Es ergeben sich $\Delta H^f = -20.24 \pm 0.35$ kJ/molH und $\Delta H^d = -20.92 \pm 0.5$ kJ/molH.

Die bei den nk Proben erhaltenen Enthalpiewerte sind gegenüber den von Flanagan ermittelten für Pd Folien um etwa 1 kJ/molH erhöht. Diese Referenzwerte sind die aktuellsten derzeit verfügbaren. Sie sind auch in Übereinstimmung mit den von Lässer gemessenen Werten und werden daher als die zuverlässigsten angesehen. Der relativ große Fehlerbalken der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit resultiert aus der beschränkten Zahl von Messungen im kleinen zugänglichen Temperaturintervall. Wie bereits in Abschnitt 2.5 beschrieben, geht $|\Delta H_{Plateau}^d| > |\Delta H_{Plateau}^f|$ auf die Hysterese zurück, ist aber an der Grenze der Messgenauigkeit. Die Entropie $\Delta S_{Plateau}^{f/d}$ ist gegenüber dem Literaturwert um etwa 4 J/molH erhöht.

7 Paarverteilungsfunktion

Mit der in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchung werden Informationen über die Anreicherung des Wasserstoffs in der Korngrenze und über die Struktur der angereicherten Region erhalten. Die Methode liefert einen unabhängigen Beleg für die Existenz der elastischen Flächen-
spannung in der Korngrenze.

7.1 Motivation

Das Modell der mit Wasserstoff angereicherten bzw. verarmten Lage wirft die Frage nach der atomaren Struktur, sowie der Dicke der Lage auf. Eine Abschätzung von Mütschele et al. [7] ergibt eine Lagendicke von $9 \pm 2 \text{ \AA}$. Dort wird die Verengung der Mischungslücke der Gesamtkonzentration alleine durch ein verändertes Lösungsverhalten einer amorphen Korngrenzenlage erklärt, die in der α -Phase stark angereichert ist, aber nicht am Phasenübergang teilnimmt. Eine ausführlichen Analyse der Paarverteilungsfunktion n_k Palladiums von Löffler und Weissmüller [48] zeigt, dass bei frisch durch Edelgaskondensation hergestellten und anschließend verpressten Proben ca. 10% der Atome auf Nicht-Gitterplätzen sitzen, aber nach einigen Wochen bei Lagerung an Raumtemperatur auf Gitterplätze relaxieren. Eine amorphe Korngrenzenlage existiert demnach nicht mehr.

Ein Modell, das mit dem Fehlen einer ausgedehnten amorphen Korngrenzenlage verträglich ist und zugleich die Ausbildung der nachgewiesenen elastischen Flächen-
spannung impliziert, stellt die Anreicherung des Wasserstoffs in einer äußeren Lage der Kristallite selbst auf korngrenzennahen Plätzen dar. Hier bietet sich eine Analogie zur Anreicherung des Wasserstoffs auf oberflächennahen Plätzen (*subsurface sites*) an, welche in neueren Untersuchungen an freien Oberflächen von Einkristallen mehrfach nachgewiesen wurde. Behm et. al. [95] zeigten, dass nach einer Beladung der Oberfläche mit $\Theta = 1.5 \text{ ML}$ eine Besetzung von oberflächennahen Plätzen stattfindet und dass die Energiebarriere zwischen Oberfläche und den darunterliegenden Plätzen geringer ist als jene für die Diffusion im Kristallgitter. Okuyama et. al. [96] weisen oberflächennahe Plätze in Palladium- $\langle 100 \rangle$ -Oberflächen nach [23]. Okuyama et. al. untersuchten auch die Eindringpfade des molekularen Wasserstoffs an $\langle 100 \rangle$ -Oberflächen von seiner Dissoziation bis in das Kristallgitter. Dabei zeigt sich, dass nach der Bedeckung der Oberfläche mit einer Monolage H der Wasserstoff an Oberflächendefekten bis in eine Schicht direkt unter der Oberfläche vordringt und dort Plätze besetzt, welche energetisch tiefer liegen als entsprechende Oktaederplätze im Innern. Oberflächennahe Plätze werden auch von Pundt et al. in isolierten Pd-Clustern diskutiert [97]. Diese Befunde legen nahe, auch in n_k Pd eine Besetzung von analogen Positionen in den äußeren Lagen des ungestörten Kristallgitters nahe der Korngrenze zu untersuchen.

7.2 Wahl der Untersuchungsmethode

Der hier durchgeführten Untersuchung liegt die Idee zugrunde, dass sich eine Besetzung von korngrennahen Plätzen über eine Dehnung des Kristallgitters und die damit verbundene radiale Verrückung der Atome in dieser Schicht in das Röntgenbeugungsbild überträgt und anhand der Paarverteilungsfunktion analysiert werden kann. Dazu wurde die Paarverteilungsfunktion von unterschiedlich beladenen Pd Proben bestimmt und mit der eines berechneten Modells verglichen: In dem Modell sind die Atome der äußeren Schale eines kugelförmigen Kristallites radial verrückt. Durch Vergleich der Auswirkungen auf die Paarverteilungsfunktion lässt sich so eine Dehnung bzw. Kompression der äußeren Korngrenzen Lage nachweisen und deren Dicke abschätzen. Zudem liefert die Analyse einen unabhängigen Beleg für die Existenz der elastischen Flächenspannung in der Korngrenze.

Der Weg über die Transformation vom reziproken Raum in den Ortsraum wurde gewählt, weil auf diese Weise die im weiteren definierten Radien der Koordinationsschalen direkt zugänglich sind und damit eine einfache Möglichkeit des Vergleichs zwischen Simulation und Experiment bieten. Ein direkter Vergleich der Beugungsmuster im reziproken Raum wäre zwar näher am Experiment, versteckt die benötigte Information allerdings in Parametern wie Breite und Asymmetrie einzelner Reflexe, die auch stark von einer Überlagerung anderer Einflüsse bestimmt sind und sich daher nur mit höherem Aufwand separieren lassen.

7.3 Grundlagen der Paarverteilungsanalyse

An dieser Stelle wird kurz auf die Theorie der Bestimmung der Paarverteilungsfunktion eingegangen, soweit es zum Verständnis der Auswertung der durchgeführten Simulationen und Beugungsmessungen notwendig ist. Für eine ausführliche Diskussion der Theorie des Analyseverfahrens wird auf die Literatur verwiesen [48,98–100]. Eine Übersicht über die Zusammenhänge der für die Analyse wesentlichen Funktionen gibt Bild A.1a im Anhang.

Mittels Röntgenbeugung können Informationen über die Kristallstruktur in Festkörpern gewonnen werden. Das Beugungsbild ist dabei bestimmt durch die Abstandsverteilung der Atome untereinander. Durch Fouriertransformation lässt sich das aus Röntgenbeugung gewonnene Bild des reziproken Raumes eindeutig in den Ortsraum transformieren. Jedes Atom kann als Aufatom betrachtet werden, von dem aus die Entfernung zu allen anderen Atomen gemessen wird. In einem ungestörten Gitter sitzen alle Atome auf um das jeweilige Aufatom konzentrischen Koordinationsschalen (Bild 7.1a). Die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein beliebiges anderes Atom in einer Entfernung r vom Aufatom anzutreffen. In einem Kristall sitzen alle Atome auf ihrer jeweiligen Koordinationsschale. Durch Integration der Funktion $\rho(r)$ ergibt sich direkt die Anzahl der Atome in einer Kugelschale:

$$n = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho(r) dr.$$

Integration über die erste Koordinationsschale liefert so die Koordinationszahl. Man definiert die reduzierte atomare Verteilungsfunktion

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0].$$

Dabei ist ρ_0 die mittlere atomare Dichte in Atomen/Å³. Sie geht durch Fouriertransformation

7 Paarverteilungsfunktion

aus der reduzierten Interferenzfunktion $F(k)$ hervor

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{k_{min}}^{k_{max}} F(k) \sin(kr) dk.$$

Bild 7.4b zeigt das Beispiel einer simulierten Funktion $G(r)$. Aus den Radien r_j der Koordinationsschalen lässt sich jeweils eine effektive Gitterkonstante a_j berechnen. Für ein fcc Gitter sind die Umrechnungsfaktoren für die ersten 8 Schalen in Tab. 7.1 tabelliert. Im ungestörten Gitter sind alle a_j identisch.

Tabelle 7.1: Beziehung zwischen Radius r_i der Koordinationsschale und der daraus abgeleiteten effektiven Gitterkonstanten a_j .

r_{NN}	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	r_7	r_8
$\frac{a_1}{2}\sqrt{2}$	a_2	$\frac{a_3}{2}\sqrt{6}$	$\frac{a_4}{2}\sqrt{8}$	$\frac{a_5}{2}\sqrt{10}$	$\frac{a_6}{2}\sqrt{14}$	$\frac{a_7}{2}\sqrt{18}$	$\frac{a_8}{2}\sqrt{26}$

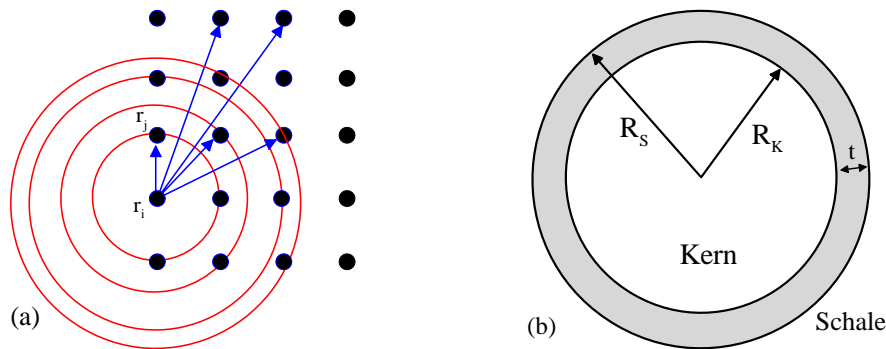


Bild 7.1: (a) Koordinationsschalen mit Radius r_j um ein Atom r_i im ungestörten Gitter. (b) Kern-Schale-Modell mit den entsprechenden Radien R_K , R_S und der Schalendicke t .

7.4 Experimentelles Verfahren

7.4.1 Überblick

Es wird das Beugungsbild einer Probe mit 8 nm großen Teilchen simuliert, deren äußere Schalen unter Berücksichtigung der elastischen Gleichgewichtsbedingungen gedehnt bzw. komprimiert werden. Bild 7.1b zeigt das Modell, bestehend aus dem Kern mit Radius R_K , einer Schale mit Außenradius R_S und Innenradius R_K , sowie der Schalendicke $t = R_S - R_K$. Bild 7.2 zeigt schematisch die Dehnung der äußeren Schale für die α -Phase und die Kompression für die Hydrid-Phase.

Bei Beladung einer Probe mit Wasserstoff dehnt sich der Einkristall isotrop und die Dehnung der a_j ist für alle Schalen gleich. Wie sich zeigen wird, ist dies bei nk Proben nicht der Fall, und es treten systematische Abweichungen auf. Ziel ist es, anhand eines Modellkristalls diese Abweichungen zu simulieren und so deren Ursache zu verstehen. Aus dem simulierten

7 Paarverteilungsfunktion

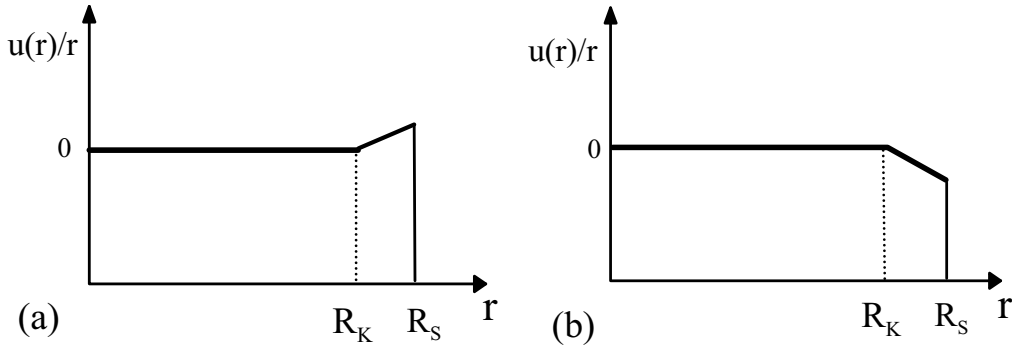


Bild 7.2: Schematische Darstellung von (a) Expansion und (b) Kompression einer Schale der Dicke t als Funktion des Abstandes vom Kern Zentrum. $u(r)$ ist dabei die Verrückung der Atome im Abstand r nach Gleichung (7.1) und R_K und R_S wie in Bild 7.1 definiert.

Kern-Schale Modell wird die radiale Verteilungsfunktion $\rho(r)$ berechnet. Parallel dazu wird diese auch experimentell durch Röntgen-Beugungsmessungen am realen System ermittelt werden. Über einen Fit-Algorithmus werden daraus die Radien der Koordinationsschalen ermittelt. Diese werden nun für verschiedene Wasserstoff-Konzentrationen (im Experiment) bzw. für verschiedene Schalendicken und Dehnungen der Schale (in der Simulation) miteinander verglichen. Eine Flussdiagramm zur besseren Übersicht des Verfahrens ist im Anhang in Bild A.1b gezeigt.

7.4.2 Erzeugung der Atompositionen

Aus Messungen am realen nk Pd-H-System lässt sich die Größe der Dehnung der Grenzlage abschätzen. Von Interesse ist hier die Dehnung der Schale relativ zum Kristallit. Unter der Annahme, dass nach der Vegardschen Regel die Dehnung proportional zur gelösten Konzentration ist ergibt sich diese aus der Differenz Δx_S der Konzentration in Lage und Kern. Für die α -Phase wurde x_S aus den experimentellen Daten der Probe P13 ermittelt. Es gilt

$$\Delta x_S = x_S - x_K$$

$$\varepsilon_S = \eta \Delta x_S$$

x_S wurde wie in Abschnitt 3.5 dargestellt berechnet, x_K ist aus 6.4 bekannt. Es wurden jeweils für einen festgehaltenen Wasserstoffpartialdruck verschiedene Schalendicken angenommen und das der Schalendicke t entsprechende ε_S bestimmt.

Mit Hilfe eines *Mathematica*[®]-Programmes wurden die Atompositionen (x, y, z) eines fcc Gitters für einen sphärischen Kristallit mit Radius $R = 40 \text{ \AA}$ erzeugt. Nun wird eine Kugelschale der Dicke t definiert, die den Kern des Kristallits mit Radius R_K umschließt. Danach erfolgt die Dehnung der Kugelschale: In einem ersten Schritt wird die Schale als gelöst vom Kern betrachtet und mit Wasserstoff der Konzentration x_S beladen, was zu einer Dehnung $\eta \Delta x_S$ führt. Der zweite Schritt berücksichtigt die elastischen Gleichgewichtsbedingungen, d. h. den stetigen Anschluss der Dehnung der Schale an den Kern. Dabei wurde der Kern als ungedehnt angenommen. Das Schaleninnere ist damit auf den Radius R_K festgelegt. Aufgrund der elastischen Kräfte in der Schale werden die Schalenatome radial verrückt, wobei für die Verrückung gilt [101]:

$$u(r) = r\eta x_S + \frac{r}{R_S^3 - R_K^3} \left(\frac{(1 - 2\nu)(P_K R_K^3 - P_S R_S^3)}{Y} + \frac{(P_K - P_S) R_K^3 R_S^3}{4Gr^3} \right), \quad (7.1)$$

7 Paarverteilungsfunktion

wobei P_S bzw. P_K der Druck außen bzw. innen sind¹. Der Modul G ergibt sich aus $G = Y/2(1 + \nu)$, mit dem Young Modul Y und der Poissonzahl ν . In Anhang A.4 ist der Zusammenhang der Dehnung von Schale und Kern näher ausgeführt.

7.4.3 Bestimmung der radialen Verteilungsfunktion

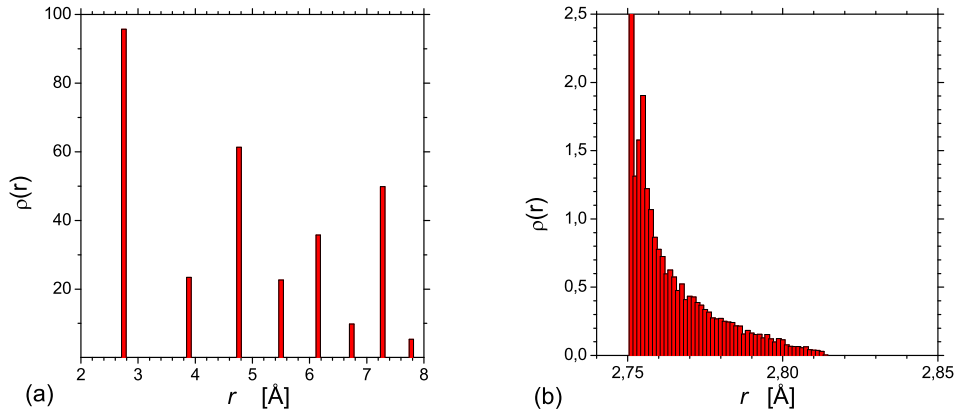


Bild 7.3: (a) Verteilungsfunktion $\rho(r)$ der ersten acht Koordinationsschalen im ungestörten Kristallit und (b) Ausschnitt im Bereich der ersten Koordinationsschale im gedehnten Fall. Der Balken im radialen Abstand des Radius der ersten Koordinationsschale geht weit über den gezeigten Ausschnitt hinaus. Bei einer komprimierten Schale ist die Funktion zur anderen Seite hin ausgeschmiert. Die Schalendicke beträgt $t = 3 \text{ \AA}$.

Simulation. Nachdem die Atompositionen für die vorgegebenen Bedingungen berechnet sind, wird die radiale Verteilungsfunktion $\rho(r)$ erstellt. Im Prinzip werden dazu die Abstände jedes Atoms zu jedem anderen vermessen und je nach Abstand einem Intervall auf einer Skala von $r = 0$ bis $r = 2R_S$ zugeordnet. Die Breite der Intervalle bestimmt die Auflösung und beträgt 0.01 \AA . Sitzen alle Atome auf Gitterplätzen, so ergibt sich eine Verteilung mit scharfen Maxima an den Radien der Koordinationsschalen. Bild 7.3a zeigt die Abstandsverteilung für einen ungestörten Kristallit, Bild 7.3b für einen Kristallit mit gedehnter Kugelschale. Deutlich zu erkennen ist die Ausschmierung zu größeren Abständen im gedehnten Fall. Im komprimierten Fall erfolgt die Ausschmierung zur anderen Seite hin. Aus dieser Verteilungsfunktion wird nun die reduzierte Interferenzfunktion erzeugt. Um eine Funktion zu erzeugen, die möglichst realitätsnah einer tatsächlichen Messung entspricht, wurde neben der $k_{\alpha 1}/k_{\alpha 2}$ Aufspaltung der Molybdän-Strahlung auch die inelastische Streuung durch Einführen des Debye-Waller-Faktors berücksichtigt. Bild 7.4a zeigt ein Beispiel für $F(k)$. Die Funktion wird im Bereich $\Theta = 2.5 \dots 77.5^\circ$ ausgewertet, entsprechend einem Betrag des Streuvektors von $k = 0.7728 \dots 17.29 \text{ \AA}^{-1}$. Aus der reduzierten Interferenzfunktion wird über eine Fouriertransformation die reduzierte Paarverteilungsfunktion $G(r)$ und daraus $\rho(r)$ erhalten.

Experiment. Die im Diffraktometer wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben gemessenen Streudaten werden zunächst auf verschiedene Einflüsse hin korrigiert. Im einzelnen sind dies Höhende-

¹In diesem Fall ist $P_S = 0$

7 Paarverteilungsfunktion

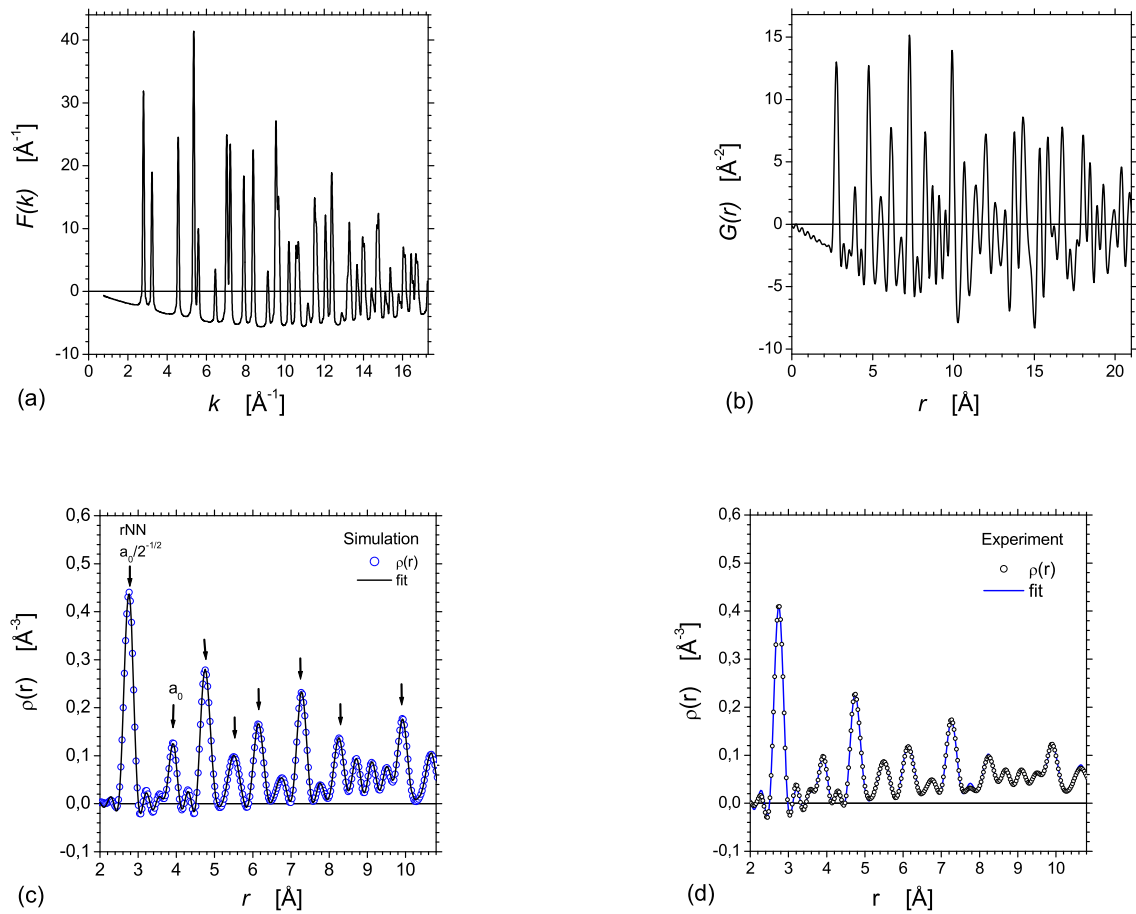


Bild 7.4: Funktionen $F(k)$ (a) und $G(r)$ (b). (c) und (d) zeigen die Funktion $\rho(r)$ und deren Fit jeweils für eine simulierte und eine reale Messung (nk Probe P37r01). Die ausgezogene Linie ist die errechnete Fit-Funktion.

justierung, Verkippung der Probe, Korrektur der Streuung des Spülgases Argon, der variablen Blende des Diffraktometers, des Detektor Rauschens und der Compton Streuung. Aus der so korrigierten Intensitätsfunktion $I(2\theta)$ wird über die Funktion $I(k)$ die Interferenzfunktion $P(k)$ und daraus die reduzierte Interferenzfunktion $F(k)$ berechnet.

7.4.4 Fit der Radien der Koordinationsschalen

Das nun von Simulation und Experiment vorliegende $\rho(r)$ wird durch einen Satz von analytischen Funktionen nach der Downhill-Simplex-Methode in mehreren Dimensionen mit Gaußfunktionen angefitet [102, 103].

Während der Anpassung werden die Parameter α_S , X_L , σ_j und r_j variiert. α_S ist das Verhältnis Kornrenzfläche zu Volumen A/V und X_L der Bruchteil der Atome auf Gitterplätzen. Umgekehrt beschreibt $X_{GB} = 1 - X_L$ den Anteil der Atome auf Nicht-Gitterplätzen in der Korngrenze. Dies ist in [48] ausführlich diskutiert. Die σ_j beschreiben die Breite der Peaks und das Quadrat σ_j^2 ist ein Mass für die mittlere quadratische Verrückung der Atom der j-ten Koordinationsschale. Für die hier durchgeführte Untersuchung sind insbesondere die r_j von Bedeutung, die sich aus der Anpassung ergeben.

7.4.5 Methode zum Vergleich von Simulation und Experiment

Aus den Radien der ersten acht Koordinationsschalen lassen sich jeweils wie in Tabelle 7.1 angegeben die effektiven Gitterkonstanten a_j berechnen. In einem perfekten Kristall, bei dem alle Atome auf Gitterplätzen sitzen, sind alle a_j gleich der Gitterkonstanten des Einkristalls. Wie in der Darstellung der Ergebnisse in Abschnitt 7.5 beschrieben wird, weichen die a_j der Simulation bei gedehnter bzw. komprimierter Schale unter zwei Aspekten vom perfekten Kristall ab: Zum einen tritt eine Variation der a_j mit dem Abstand r vom Aufatom auf, zum anderen eine Parallelverschiebung zur Abszisse. Um dieses Verhalten zu beschreiben und quantitativ auszuwerten, wurden die a_j mit dem im Folgenden beschriebenen Modell angepasst:

Für niedrige Koordinationsschalen weicht die aus dem Radius der Koordinationsschale berechnete Gitterkonstante am stärksten von der Gitterkonstanten a_K im Kern ab. Für höhere Schalen nähert sich der Wert dem des Kerns, der für kleine Schalendicken dem der Gitterkonstanten a_{Bragg} entspricht, dieser aber kann aus der Lage der Bragg-Peaks berechnet werden. Bild (7.5) zeigt den Verlauf der a_j einer simulierten Paarverteilung in Abhängigkeit vom Schalenradius r . Unter der Annahme, dass sich für große r die a_j einem konstanten Wert a_{Bragg} nähern, lässt sich folgender Ansatz machen und entwickeln:

$$\Delta a_j \equiv a_j - a_{Bragg} = \alpha e^{-\frac{r}{l}} \quad (7.2)$$

$$\simeq \alpha \left(1 - \frac{r}{l}\right) = \alpha - r \frac{\alpha}{l}. \quad (7.3)$$

Noch deutlicher wird die Variation der a_j mit r , wenn man anstatt der a_j deren Dehnung $\varepsilon_j = (a_j - a_j^0)/a_j^0$ zu den a_j^0 des ungedehnten Kern Schale Systems betrachtet (Bild 7.5b). Dadurch werden systematische Schwankungen in den a_j eliminiert. Es ergibt sich analog zu (7.3)

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{Bragg} + \alpha_\varepsilon e^{-\frac{r}{l}}$$

oder nach Taylor-Entwicklung:

$$\varepsilon_j \simeq \varepsilon_{Bragg} + \alpha_\varepsilon - r \frac{\alpha_\varepsilon}{l_\varepsilon} = b_\varepsilon - r m$$

mit $b_\varepsilon = \varepsilon_{Bragg} + \alpha_\varepsilon$ und $m = \frac{\alpha_\varepsilon}{l_\varepsilon}$ bzw. nach Subtraktion von ε_{Bragg} :

$$\Delta \varepsilon_j = \varepsilon_j - \varepsilon_{Bragg} = \alpha_\varepsilon - r \frac{\alpha_\varepsilon}{l_\varepsilon}.$$

7 Paarverteilungsfunktion

Analog zu α bezeichnet α_ε den Achsenabschnitt der Funktion $\Delta\varepsilon_j$, der hier als *reduzierter Achsenabschnitt* bezeichnet wird. Der von der Verschiebung um ε_{Bragg} unabhängige Parameter l_ε , die *reduzierte Steigung*, ergibt sich nun einfach aus den gefitteten Parametern m , b , und ε_{Bragg} zu $l_\varepsilon = \alpha_\varepsilon/m = (b_\varepsilon - \varepsilon_{Bragg})/m$.

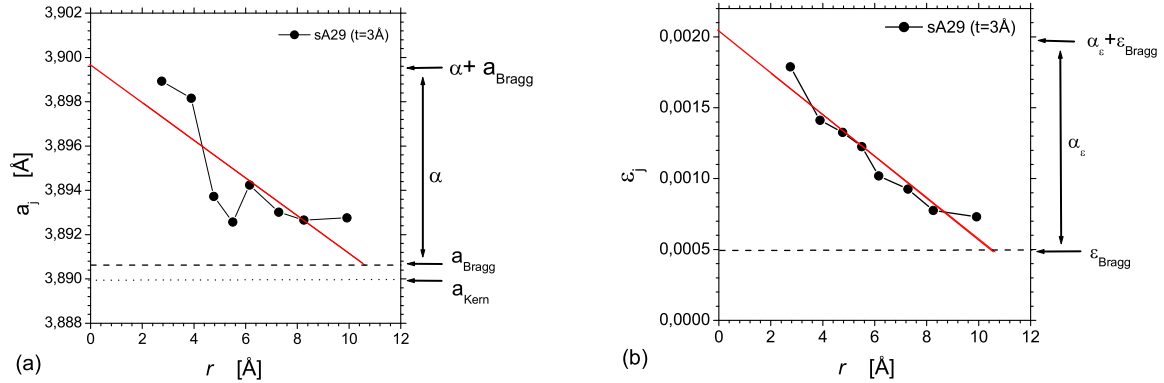


Bild 7.5: (a) Effektive Gitterkonstanten a_j eines simulierten Kristalls mit einer Kugelschale der Dicke 3 \AA und Fit nach Gleichung (7.3). Die einzelnen Punkte sind zur besseren Erkennbarkeit miteinander verbunden. Die durchgezogene Linie ist die jeweilige Bestgerade. (b) Derselbe Datensatz für die Dehnung ε_j gegen einen ungestörten Kristalliten gleicher Größe. Die gepunktete Linie in (a) gibt die tatsächliche Gitterkonstante des Kerns an, die gestrichelte die aus der Lage der Bragg-Reflexe bestimmte mittlere Gitterkonstante.

7.5 Ergebnisse der experimentellen Paarverteilung

7.5.1 Genauigkeit der radialen Verteilungsfunktion

Die Bilder 7.4 (c,d) zeigen Beispiele einer simulierten und einer experimentellen Funktion $\rho(r)$ sowie die dazugehörige Anpassung, die jeweils in guter Übereinstimmung ist. Die Genauigkeit der Anpassung unterliegt bei den verschiedenen Messungen starken Schwankungen. Der zu minimierende Parameter χ^2 gibt ein Maß für die Abweichung von den Messwerten. Im allgemeinen sind die Messungen der nk Proben im unbeladenen Zustand und in der α -Phase mit $\chi^2 < 3 \cdot 10^{-3}$ sehr gut. In der Hydrid-Phase sinkt die Genauigkeit aufgrund der starken Verformung und Rißbildung in der Probe auf $\chi^2 < 3 \cdot 10^{-2}$ ab. Bei den angelassenen grobkristallinen Proben ist die Genauigkeit im unbeladenen Zustand und in der α -Phase bei $\chi^2 < 1 \cdot 10^{-3}$ und in der Hydrid-Phase $\chi^2 < 5 \cdot 10^{-3}$. Hierfür ist die Aufwölbung der Probe verantwortlich.

Auffällig ist die Verrückung der Radien a_1 und a_2 bei den unten gezeigten angelassenen Referenzproben. Als Ursache hierfür werden Ungenauigkeiten bei der Anpassung der Daten angenommen: durch den Abbruch der Funktion im reziproken Raum und der nachfolgenden Fouriertransformation in den Ortsraum treten nicht reale Peaks auf. Diese systematische Abweichung in den a_i entfällt bei Betrachtung der Dehnung ε_i .

7.5.2 Referenzproben

Als grobkristalline Referenzproben wurden zwei nk Pd Proben einer Anlaßbehandlung unterzogen: Probe P40 wurde bei 400°C angelassen, Probe P39 bei 800°C im Vakuum jeweils 1/2 Stunde. Bild 7.6 vergleicht die effektiven Gitterkonstanten a_j im unbeladenen Zustand für Messungen vor und nach der ersten Beladung in der α -Phase sowie nach Durchlaufen eines Phasenübergangs in die Hydrid-Phase. Bei der Probe P39 stimmen beide Zustände nach einer vorangegangenen Beladung mit $p_{H_2} = 1$ kPa gut überein. Bei P40 (Bild 7.6b) sind nach einer Beladung bei $p_{H_2} = 1$ kPa a_5 und a_7 zu höheren Werten verrückt. Diese Verrückung bleibt auch nach Hydrierung erhalten, wobei die a_j insgesamt um einen konstanten Wert nach unten verschoben sind.

Wie in Bild 7.6c gezeigt, führt eine Beladung der grobkristallinen Proben zu einer Parallelverschiebung der a_j zur Abszisse hin zu größeren Werten. Bild 7.6e zeigt die Gitterkonstante a_j für zwei Beladungen bei $p_{H_2} = 2$ kPa sowie für zwei Referenzzustände unter Argon. Der unbeladene Zustand mit der kleineren Gitterkonstanten ergab sich nach Hydrierung. Bei Messungen nach Hydrierung wurde ein Referenzzustand ebenfalls nach der Hydrierung gewählt. Man erkennt, dass die Dehnung vor und nach der Hydrierung im wesentlichen reproduzierbar denselben Wert ergibt und die Steigung der Fitgeraden gering und konstant geblieben ist.

Es lässt sich zusammenfassen, dass Beladungen der grobkristallinen Referenzproben lediglich zu einer Parallelverschiebung der a_j führen und dass bei der Auswertung besonders auf sinnvolle Wahl des Referenzzustandes zu achten ist.

7.5.3 Nanokristalline Proben

Bild 7.7 zeigt die Gitterkonstanten a_j bzw. die relativen Dehnungen ε_j von nanokristallinen Proben in der α -Phase. Es ist deutlich zu erkennen, dass im unbeladenen Zustand die a_j um eine Gerade parallel zur Abszisse, d.h. um eine mittlere Gitterkonstante streuen. Die a_j des unbeladenen Zustandes vor und nach der ersten Beladung unterscheiden sich durch eine leichte Verrückung. Eine Systematik in der Richtung der Verrückung für einzelne Koordinationsschalen lässt sich aufgrund der geringen Zahl an Datensätzen nicht erkennen.

7 Paarverteilungsfunktion

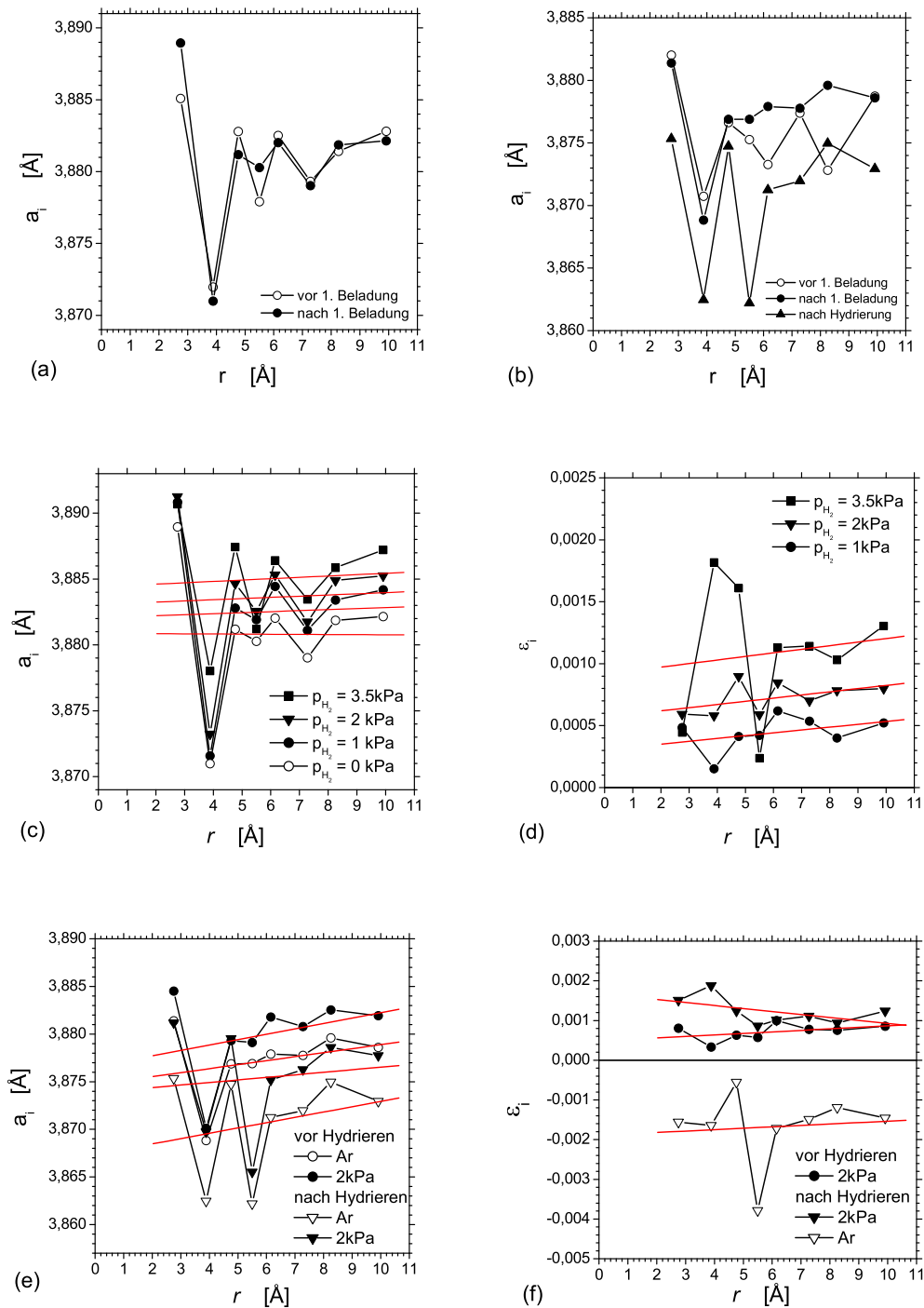


Bild 7.6: Gitterkonstante und Dehnung angelassener Proben. **Oben:** im unbeladenen Zustand unter Argon (a) Probe P39, (b) Probe P40. **Mitte:** (c,d) Probe P39 unter Wasserstoffbeladung in der α -Phase. **Unten:** (e,f) unter Wasserstoffbeladung in der α -Phase der Probe P40 vor und nach der Hydrierung im Vergleich. Referenz ist ein noch nie hydrierter Zustand nach der ersten Beladung.

7 Paarverteilungsfunktion

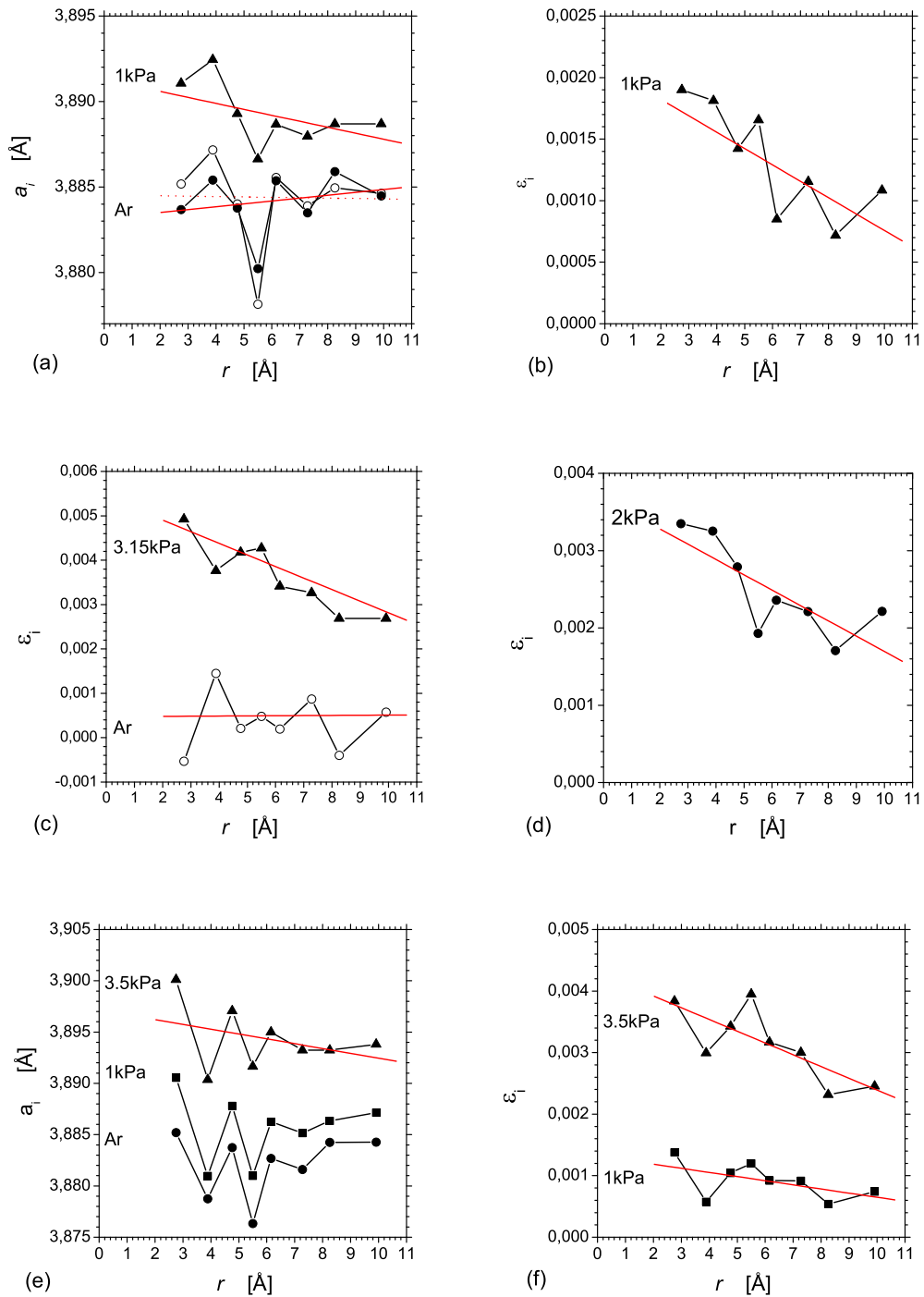


Bild 7.7: Gitterkonstante und Dehnung der a_j für verschiedene nk Proben bei jeweilig angegebenen Partialdrücken. Deutlich zu erkennen ist die positive Steigung der beladenen gegenüber den unbeladenen Proben. **Oben:** (a,b) P13, **Mitte:** (c) P33, (d) P37, **Unten:** (e,f) P50

7 Paarverteilungsfunktion

In Bild 7.8 ist für verschiedene nk Proben ε_j für steigende Partialdrücke in der α -Phase gezeigt. Die Regressionsgeraden der relativen Dehnungen weisen eine negative Steigung auf. Diese wird um so steiler, je höher der Partialdruck ist. Zusätzlich sind die Kurven für höhere Partialdrücke um einen konstanten Wert nach oben verschoben. Aufgrund der starken Dehnung und Reißbildung sind Paarverteilungsmessungen in der Hydrid-Phase sehr schwierig. In Bild 7.8c ist sowohl eine Messung in der α als auch in der Hydrid-Phase gezeigt. Im Gegensatz zur α -Phase ist in der Hydrid-Phase die Steigung der ε_j positiv. Eingehende Messungen der Paarverteilungsfunktion in der Hydrid-Phase waren aufgrund der experimentellen Rahmenbedingungen nicht möglich. Zur Vermeidung der experimentellen Schwierigkeiten aufgrund der starken Expansion der Proben und der damit verbundenen Verbiegung wird vorgeschlagen, eine fein zerbröselte nk Probe zu untersuchen.

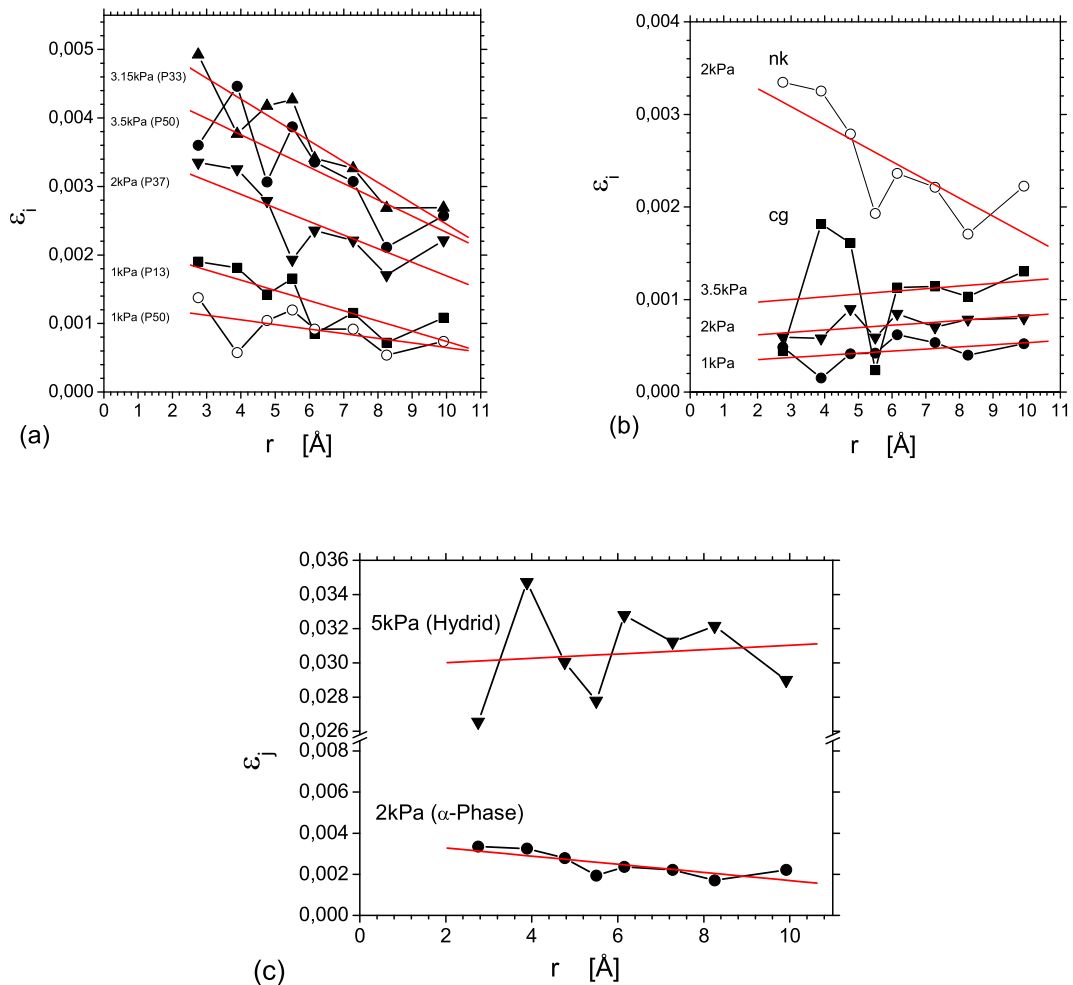


Bild 7.8: Dehnung ε_j (a) verschiedene nk Proben bei verschiedenen Partialdrücken. (b) nk Probe P37 und angelassene nk Probe P39 bei verschiedenen Partialdrücken. (c) nk Probe P37 in der α - (2 kPa) und der α' -Phase (5 kPa).

7.6 Ergebnisse der simulierten Paarverteilung

Die Simulation der Paarverteilungsfunktion wurde für verschiedene Dehnungen der Kugelschale berechnet. Dabei wurden die Kombinationen Konzentration Δx_S und Schalendicke t einem Partialdruck entsprechend wie in Abschnitt 7.4.2 beschrieben bestimmt. In Bild 7.9 sind jeweils die effektive Gitterkonstante a_j und die Dehnung ε_j dargestellt. Die Einzelpunkte bei $r = 0.5$ geben die durch den Fit der Peakposition bestimmte mittlere Gitterdehnung ε_{Bragg} wieder, bzw. deren Änderung in Bezug auf den ungedehnten Kristallit. Offensichtlich ist sowohl in den a_j als auch in den ε_j eine Steigung und auch eine Parallelverschiebung zur Abszisse erkennbar, die mit der Schalendicke t und der Konzentration x_S variiert.

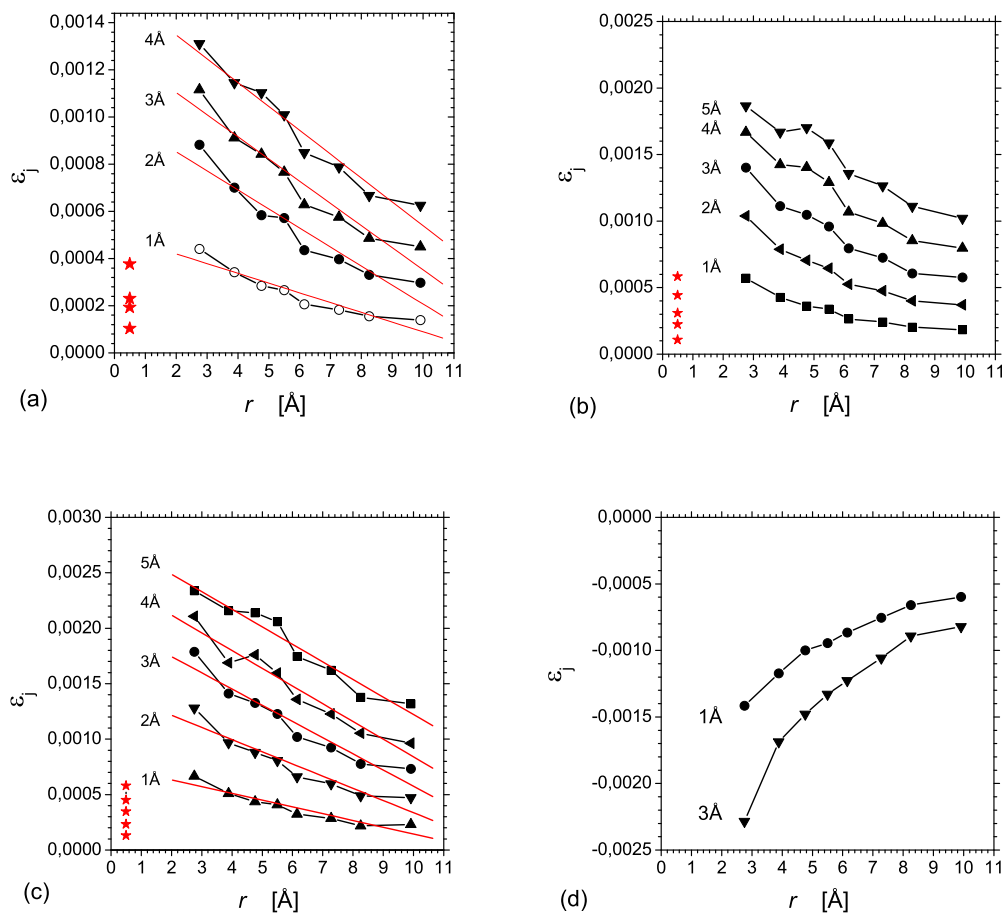


Bild 7.9: Simulation: Dehnung ε_j für verschiedene Schalendicken entsprechend einem Partialdruck von (a) $p_{H_2} = 1 \text{ kPa}$, (b) $p_{H_2} = 2 \text{ kPa}$, (c) $p_{H_2} = 3.5 \text{ kPa}$, (d) Hydrid-Phase, $p_{H_2} = 4 \text{ kPa}$. Die Sterne bezeichnen die entsprechende Dehnung der mittleren Gitterkonstante berechnet aus der Verschiebung der Bragg-Peaks. Die Zuordnung entspricht der Abfolge der Schalendicken. Bem.: Die absolute Lage der Dehnungsdaten ist nicht direkt vergleichbar mit denen des Experimentes, da in der Simulation der Kern ungedehnt bleibt. Dehnung des Kerns führt zu einer r unabhängigen Verschiebung der ε_j , beeinflusst aber nicht die Steigung l_ε

7 Paarverteilungsfunktion

Um zwischen dem Einfluss der Schalendicke und der Konzentration zu unterscheiden sind in Bild 7.10 für konstante Schalendicken verschiedene Dehnungen $\eta\Delta x_S$ aufgetragen. Wie beim Vergleich zweier Simulationen mit betragsmäßig gleicher, aber vom Vorzeichen her entgegengesetzter Dehnung zu erkennen ist, sind die resultierenden Dehnungen symmetrisch zur Abszisse: Für den Fall der expandierten Schale ist die Steigung negativ, für die komprimierte positiv. Eine vom Betrag her kleinere (größere) Konzentration Δx_S bewirkt eine Steigung kleineren (größeren) Betrages. Die Variation der Schalendicke bei konstantem Δx_S führt zu einer Änderung der Stei-

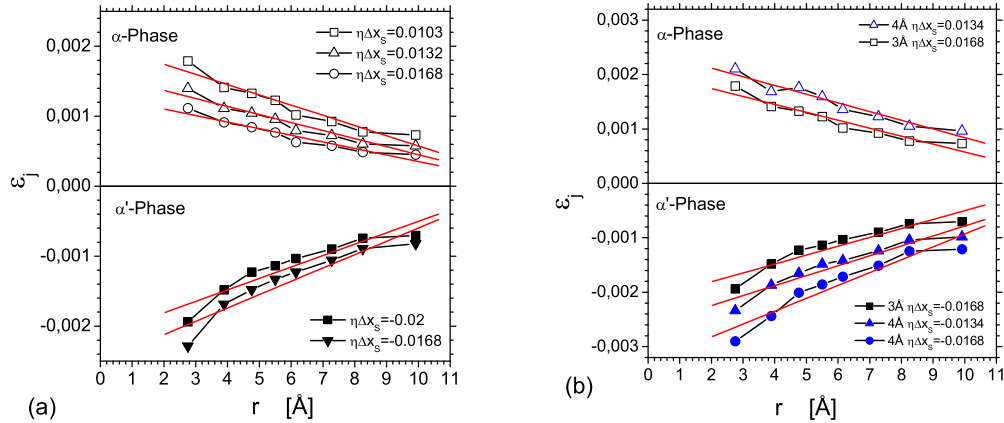


Bild 7.10: (a) Dehnung der ε_j für verschiedene Schalendicken bei vorgegebener Anfangsschalendicke $t=3$ Å in der Simulation der α - und α' -Phase. (b) Vergleich verschiedener Schalendicken t bei gleicher Konzentration sowie gleicher Schalendicke und betragsmäßig gleicher Konzentration aber mit verschiedenen Vorzeichen.

gung sowie des Wertes der aus der Verschiebung der Bragg-Reflexe berechneten Gitterdehnung ε_{Bragg} , wie im Vergleich der Bilder 7.10c und d gezeigt.

7.7 Vergleich von Simulation und Experiment

Als Beispiel eines direkten Vergleichs zwischen den simulierten Paarverteilungsdaten und den experimentell ermittelten zeigt Bild 7.11 einen simulierten Datensatz zusammen mit einer gemessenen nk Pd Probe bei $p_{H_2} = 2$ kPa.

In Bild 7.12 ist l_ε für die Simulation der α -Phase und α' -Phase gezeigt. Die für die α -Phase erhaltenen Werte liegen auf einer ansteigenden Geraden im vierten Quadranten, d.h., die reduzierte Steigung l_ε nimmt für größer werdende Schalendicken vom Betrag her immer kleinere, negative Werte an. Die Variation in Abhängigkeit vom vorgegebenen Betrag der Dehnung $\eta\Delta x_S$ ist gegenüber derjenigen bei Veränderung der Schalendicke sehr klein. Dies wurde durch Simulation verschiedener Schalendicken bei gleicher Konzentration gezeigt. Die daraus berechneten l_ε weichen nur wenig voneinander ab. Die Kurve für die Hybrid-Phase zeigt ein zur Abszisse spiegelsymmetrisches Verhalten (Bild 7.12).

Für die experimentell an beladenen nk Pd Proben gemessenen Paarverteilungsfunktionen wurde l_ε nach dem gleichen Verfahren ermittelt. Da a priori offensichtlich nichts über die Dicke t der angereicherten Lage bekannt ist, wurde der ermittelte Wert für l_ε als Parallele zu Abszisse

7 Paarverteilungsfunktion

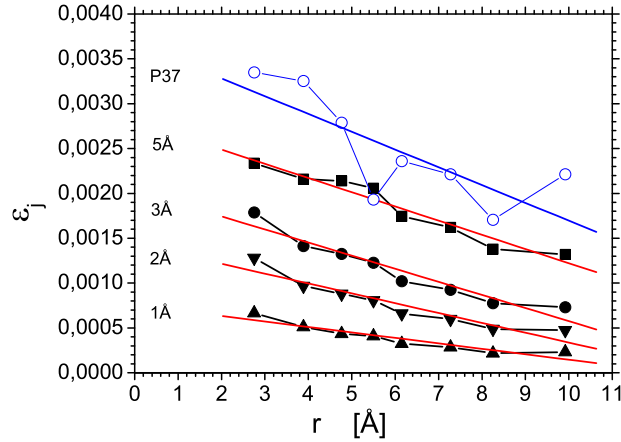


Bild 7.11: Dehnung der Koordinationsschalen der Simulation im Vergleich zum Experiment an einer nk Probe (P37 $p_{H_2} = 2$ kPa).

aufgetragen. Es ist deutlich zu sehen, dass die experimentellen l_ϵ qualitativ im Bereich der simulierten Werte liegen und diese zwischen $t = 2$ und 8 Å schneiden. Beim Vergleich der Messungen untereinander wird der Betrag $|l_\epsilon|$ für steigende p_{H_2} kleiner.

7.7.1 Messgenauigkeit

Eine quantitative Aussage über die Dicke der angereicherten Lage aus dem Schnittpunkt der l_ϵ -Geraden von Simulation und Experiment ist nur mit einer gewissen Unsicherheit möglich: Zusätzlich zu den Ungenauigkeiten der Messung und des Simulationsverfahrens treten folgende Fehlerquellen auf: Die bei der Simulation angenommene Kristallitgröße von 8 nm liegt zwar in der Größenordnung der realen Proben, dort aber liegt eine log-Normalverteilung der Kristallitgröße vor. In Bild 7.12 werden zudem nk Proben verschiedener Kristallitgrößen mit nur einer simulierten Größe verglichen. Des weiteren unterliegt die Bestimmung von l_ϵ einem Fehler, da für a_0 nicht die Gitterkonstante des Kerns eingesetzt wurde, sondern die aus der Lage der Bragg-Peaks bestimmte mittlere Gitterkonstante a_{Bragg} (bzw. die Dehnung ϵ_{Bragg} gegen den ungedehnten Zustand). Wie in Anhang A.4 untersucht, wird dadurch der Einfluss der gedehnten Schale a_0 überschätzt. $\Delta a = a - a_{Bragg}$ wird damit unterschätzt und l_ϵ so vom Betrag her leicht zu groß. Der Fehler wird dadurch letztlich vermindert, dass sowohl simulierte als auch experimentelle Daten in die gleiche Richtung abweichen.

7.7.2 Schlussfolgerungen aus der Paarverteilungsanalyse

Die Simulation zeigt, dass eine radiale Verschiebung der Atome in einer Kugelschale sich in einer Abhängigkeit des effektiven Gitterparameters a_j vom Radius r der Koordinationsschale bemerkbar macht. Die experimentell ermittelten Paarverteilungen zeigen, dass zwischen nk und gk Proben bei der Beladung mit Wasserstoff ein signifikanter Unterschied auftritt: Während bei den grobkristallinen Proben die aus den Koordinationsschalen berechneten effektiven Gitterparameter a_j um gleiche Beträge verschoben werden, besteht bei den nk Proben eine Abhängigkeit

7 Paarverteilungsfunktion

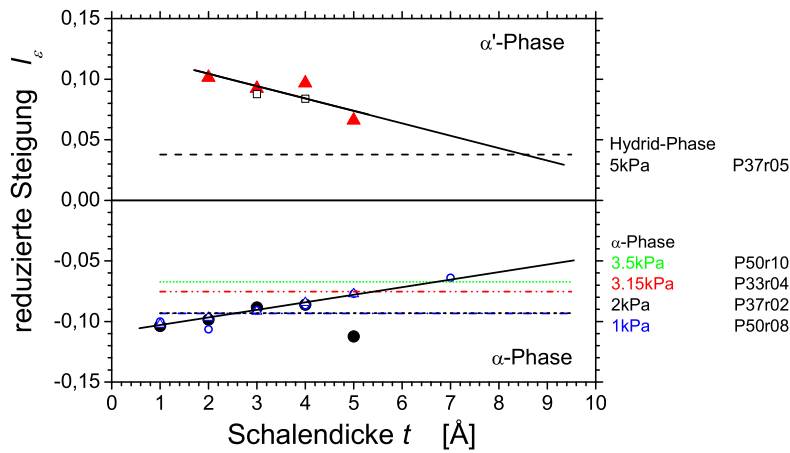


Bild 7.12: Reduzierte Steigung l_ε in α - und α' -Phase. Die Symbole stellen die aus der Simulation für die jeweilige Schalendicke erhaltenen Werte von l_ε dar. Verschiedene Symbole stehen für unterschiedlichen Partialdrücken entsprechende Konzentrationen. Die horizontalen Linien zeigen für beladene nk Proben experimentell ermittelte Werte von l_ε .

vom Radius der Koordinationsschale. Bei Expansion der Schale sind die a_j für kleine r stärker vergrößert als bei großen. Im Fall der Kompression sind die a_j für kleine r hingegen stärker verkleinert als bei großen. Der Effekt ist um so stärker, je größer die Schalendicke t ist. Sie wird hingegen von der Größe der Dehnung nur wenig beeinflusst.

Damit wurde ein weiterer Beleg für die Existenz der elastischen Flächenspannung in der Korngrenze erbracht. Weiter wurde gezeigt, dass das Kern-Schale Modell mit dem der experimentell beobachteten geordneten Korngrenzenlage verträglich ist. Die Ergebnisse bestätigen, dass bei Beladung in der α -Phase eine äußere Lage elastisch gedehnt wird, was seinerseits ein deutlicher Hinweis auf eine verstärkte Wasserstoffanreicherung in diesem Bereich ist. Die Dicke der Lage variiert im Bereich von $d = 4 \dots 16 \text{ \AA}$ (bzw. $t = 2 \dots 8 \text{ \AA}$). Dabei ist die Lage in der α -Phase angereichert (expandiert) und in der Hydrid-Phase gegenüber dem Kristallit abgereichert (komprimiert). Diese Anreicherung in der Grenzflächen nahen Lage legt den Vergleich mit *subsurface* Plätzen, bzw. in diesem Fall von „grenzflächennahen“ Plätze nahe.

8 Zusammenfassende Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene experimentelle Untersuchungen am nanokristallinen Palladium-Wasserstoff System (nk Pd-H) durchgeführt. Es wurde eine Theorie aufgestellt, welche thermodynamische Veränderungen wie die Verengung der Mischungslücke und die Erniedrigung des kritischen Punktes durch Berücksichtigung einer hier nachgewiesenen elastischen Flächenspannung in den Korngrenzen zwanglos erklärt. Verschiedene experimentelle Verfahren die in dieser Arbeit angewandt werden liefern auf mehreren Wegen neue Informationen über Struktur, Dicke der Korngrenze sowie Art der Anreicherung des Wasserstoffs.

• Struktur der Korngrenzen und Wasserstoffanreicherung

Nach den Erkenntnissen dieser Arbeit besteht die Korngrenze aus einem zentralen defektreichen Kern mit energetisch für Wasserstoffanreicherung sehr günstigen Plätzen sowie einem zu den beiderseitig angrenzenden Kristalliten gehörenden Bereich, der jeweils als „Schale“ (Dicke t) bezeichnet wird und wie die Kristallite eine geordnete Gitterstruktur aufweist. Der zwei aneinander grenzende Schalen umfassende Bereich wird insgesamt auch als „Korngrenzenlage“ (Dicke $d = 2t$) bezeichnet. In dieser Korngrenzenlage wurde eine gegenüber dem Kern in der α -Phase erhöhte Wasserstoffkonzentration nachgewiesen. Eine Anreicherung in dieser Zone außerhalb des strukturell entordneten Kerns der Korngrenze wurde in bisherigen Segregationsmodellen nicht berücksichtigt. Die aufgrund ihrer Nähe zur Korngrenze als „korngrenzennah“ bezeichneten Plätze sind vergleichbar mit den oberflächennahen Plätzen, die von Pundt et al. in isolierten nanoskaligen Pd Clustern beobachtet wurden [97]. Untersuchungen der Paarverteilungsfunktion und experimentelle Ergebnisse mittels differentieller Dilatometrie belegen, dass die Korngrenze in der α -Phase gegenüber dem Kristallit mit Wasserstoff angereichert und in der Hydrid-Phase gegenüber dem Kristallit verarmt ist. Die Ausbildung einer solchen Übergangslage wird auch im Ansatz von Cahn und Hilliard vorhergesagt, welcher Konzentrationsgradienten zwischen koexistierenden Phasen berücksichtigt. Demnach ist in Palladium eine Schichtdicke zwischen angereichertem Zentrum der Korngrenze und Kristallit von $t = 5 \text{ \AA}$ also eine gesamte Lagendicke von $d = 10 \text{ \AA}$ zu erwarten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Messergebnissen. Ein zentrales Ergebnis der Arbeit ist die Abschätzung der Dicke der angereicherten Lage mit verschiedenen unabhängigen Methoden. Es ergibt sich eine Lagendicke von $10 \pm 2 \text{ \AA}$ im Bereich des Phasenübergangs. Die Lagendicke ist probenabhängig und wird in der α -Phase für steigende Partialdrucke größer. Tabelle 8.1 fasst einige Ergebnisse zur Bestimmung der Lagendicke mit verschiedenen Methoden zusammen.

• Nachweis der elastischen Flächenspannung

Sowohl in der wasserstoffarmen α -Phase, als auch in der wasserstoffreichen Hydrid-Phase wurde mittels Röntgenbeugung eine bei gleichem chemischen Potential gegenüber dem Einkristall veränderte Gitterkonstante in den Kristalliten nachgewiesen. Diese Beobachtung

8 Zusammenfassende Diskussion

Tabelle 8.1: Ausdehnung der Grenzflächenlage

System	Verfahren	Langendicke [\AA]	Autor
nk Pd-H (IGC)	el. chem. Best. von x^{tot}	9 ± 2	Mütschele, Kirchheim [7, 15]
nk Pd-H (IGC)	differentielle Dilatometrie (elastisches Modell)	9.5 ± 2.5	diese Arbeit
nk Pd-H (IGC)	ψ^{exp} Vergl. mit Schalenmodell	$9 \dots 11$	diese Arbeit
nk Pd-H (kaltgewalzt)	Erniedrigung von T_c Vergl. mit Näherung an T_c	12	Theorie: diese Arbeit Experiment: Kuji et al. [16]
nk Pd-H (IGC)	Paarverteilungsfunktion und Simulation	$4 \dots 16$ Abhängig von Probe und p_{H_2}	diese Arbeit

ist ein Beleg für eine elastische Wechselwirkung der ansonsten ungestörten Kristallite mit der umgebenden Korngrenze. Die Wechselwirkung lässt sich über eine elastische Flächenspannung beschreiben, die einen Druck auf das von der Fläche umgebene Volumen ausübt. Eine unabhängige Bestätigung für die Existenz der elastischen Flächenspannung liefert die Röntgen Paarverteilungsanalyse und der Vergleich mit einem simulierten Kern-Schale Modell. Daraus ergibt sich, dass eine den Kristallit umgebende Schale in der α -Phase elastisch gedehnt ist.

Konsequenz der elastischen Flächenspannung ist eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes was eine Verengung der Mischungslücke und eine Absenkung der kritischen Temperatur nach sich zieht. Die hier dargestellte Theorie eines chemischen und elastischen Gleichgewichtes ermöglicht es, über Dehnungsmessungen die Flächenspannung in Abhängigkeit von der Wasserstoffbeladung experimentell zu bestimmen und die Absenkung des kritischen Punktes quantitativ vorherzusagen.

Die elastische Flächenspannung erweist sich als negativ ($1.5 \pm 0.5 \text{ N/m}$) bei der maximalen Konzentration in der α -Phase und als positiv ($6.5 \pm 1.5 \text{ N/m}$) in der Hydrid-Phase. Dies führt zu einem positiven, den Kern der Kristallite expandierenden Druck von $-0.3 \pm 0.1 \text{ GPa}$ in der α -Phase bzw. einem komprimierenden von $1.45 \pm 0.15 \text{ GPa}$ in der Hydrid-Phase.

Mit Hilfe eines linear elastischen Lagenmodells lässt sich mittels differentieller Dilatometrie eine Zunahme des Korngrenzenexzessvolumens in der α -Phase von $\mathbb{V} = 23 \text{ pm}$ und in der Hydrid-Phase eine Abnahme um bis zu $\mathbb{V} = -40 \text{ pm}$ belegen. Die aus diesem Ergebnis unabhängig bestimmte Flächenspannung ist mit den Resultaten aus der Theorie des simultanen Gleichgewichtes in Übereinstimmung.

Mit der Bestimmung der Korngrenzendilatation ist gezeigt worden, dass das partielle Molvolumen in der Korngrenze nicht verschwindet und somit das Modell für die Korngrenzen-

segregation nach McLean hier nicht anwendbar ist.

- **Konsequenzen der elastischen Flächenspannung**

Verengung der Mischungslücke. Das Auftreten der elastischen Flächenspannung erklärt die in der α -Phase nachgewiesene Vergrößerung der Gitterdehnung um einen Faktor Zwei gegenüber dem Einkristall bei gleichem Partialdruck. Es wurde gezeigt, dass die Flächenspannung im thermodynamischen Gleichgewicht berücksichtigt werden muss und die Vegardsche Regel in nanostrukturierten Systemen nicht uneingeschränkt anwendbar ist. In den Kristalliten ist die Konzentration nicht wie die Dehnung gegenüber dem Einkristall bei x_{α}^{max} verdoppelt, sondern lediglich um ca. 40% erhöht. In der Hydrid-Phase ist die Dehnung bei gleichem Partialdruck gegenüber dem Einkristall verkleinert. Insgesamt ist die Mischungslücke in den Kristalliten verengt. Dies ist ein deutliches Beispiel dafür, dass Korngrenzen Einfluss auf die Thermodynamik der ansonsten strukturell ungestörte Volumenphase der Kristallite nehmen können.

Die Verengung ist nicht zu verwechseln mit der Verengung der Mischungslücke der Gesamtkonzentration. Volumetrische Messungen zeigen, dass die untere Grenze deutlich um etwa einen Faktor fünf auf $x_{\alpha}^{total} = 0.086$ erhöht und die obere Grenze auf $x_{\alpha}^{total} = 0.55$ um 4.5% relativ zum Einkristall erniedrigt ist.

Verschiebung des kritischen Punktes. Es wurde eine Theorie zur Korngrößenabhängigkeit eines hier definierten Konzentrations-Druck-Koeffizienten ψ sowie der kritischen Temperatur T_c und der kritischen Konzentration x_c abgeleitet. Die Theorie sagt eine Erniedrigung des kritischen Punktes in T_c und x_c voraus. Von Kuji [16] wurde in kaltverformtem nk Palladium der Korngröße $\langle D \rangle = 9$ nm eine Erniedrigung des kritischen Punktes auf 435 K nachgewiesen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der hier vorgestellten Theorie für eine Lagendicke von 12 Å. Der Konzentrations-Druck-Koeffizient wurde experimentell für verschiedene Proben zu 2.8... 4.3 GPa bestimmt.

Es wurden Phasendiagramme mit Berücksichtigung der Flächenspannung für verschiedene Dicken einer den Kristallit umgebenden Schale t bzw. einer zwischen den Kristalliten liegenden Lage $d = 2t$ berechnet. Die Simulationen für Gitterdehnung und Kristallitkonzentration zeigen deutlich die Verengung der Mischungslücke sowie die Erniedrigung des kritischen Punktes.

- **Absorption des Wasserstoffs in der Korngrenze**

Mit verschiedenen Methoden wurde die Absorptionsisotherme des Wasserstoffs in der Korngrenze ermittelt. Bei bekannter Lagendicke lässt sich die Konzentration des Wasserstoffs in der Lage angeben. Diese steigt bei kleinen Drucken zunächst stark an und folgt dann im wesentlichen unbeeinflusst vom Phasenübergang in den Kristalliten dem Sieverts Gesetz. Es wurde ein modifiziertes Sieverts Gesetz für die Korngrenze aufgestellt und daraus eine Absorptionenthalpie von $\Delta H = -31$ kJ/molH₂ für die Korngrenzenlage bestimmt, also einem um 12 kJ/molH₂ energetisch negativeren Wert als im Einkristall.

Unabhängig von der Lagendicke lässt sich die Exzess Konzentration N des Wasserstoffs in der Lage bestimmen. In der α -Phase lagert sich demnach bereits bei sehr kleinen Drucken Wasserstoff sehr stark (bis zu 0.35 Monolagen (ML)) an, und erhöht sich bei weiterer Druckerhöhung bis zur Phasengrenze auf 0.7 ML erhöhen. In der Hydrid-Phase ist die Korngrenzenlage gegenüber dem Kristallit um ca. 1.5 ML verarmt.

Unter der Annahme einer konstanten Lagendicke und konstanter Konzentration in der Lage während des Phasenübergangs in der Mischungslücke lässt sich unabhängig die Konzentration in der Lage aus der Position des Nulldurchgangs der Flächenspannung zu $x_S = 0.16 \pm 0.02$ abschätzen. Unter der gleichen Annahme lassen sich aus dem Schalenmodell Lagendicke und Konzentration berechnen. Für verschiedene Proben ergeben sich $d = 7 \text{ \AA}$, $x_S = 0.26$ bzw. $d = 12 \text{ \AA}$ und $x_S = 0.16$. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Proben können ihre Ursache in strukturellen Unterschieden wie Dichte und Kristallitgrößenverteilung aufgrund des Herstellungsprozesses und der Vorgeschichte der Probe haben. Eine weitere Ursache ist möglicherweise, dass die Annahme einer konstanten Schalendicke in der Mischungslücke eine zu grobe Näherung ist. Dies wird auch von den Ergebnissen der Paarverteilung nahe gelegt, die eine Zunahme der Dicke mit ansteigendem Wasserstoff Partialdruck zeigen.

• **Enthalpie und energetische Verteilung der Plätze**

Die differentielle Lösungsenthalpie $\Delta H(x)$ wurde in der α -Phase über eine Kombination volumetrischer und kalorimetrischer Messungen bestimmt. Sie erweist sich als nicht wie im Einkristall konstant sondern als kontinuierlich zum Plateauwert hin ansteigend. Verschiedene Ursachen sind für die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta H(x)$ denkbar: Defekte in der Korngrenze und damit verbundene Verzerrungsfelder können zu einer veränderten Lösungsenthalpie in der Korngrenzen Lage führen. Die Besetzung von Plätzen in Gitter und Korngrenze mit veränderlichen Raten kann so zu einer Variation von $\Delta H(x)$ führen. Zudem können die elektronischen Eigenschaften aufgrund der gebrochenen Symmetrie der Grenzfläche von denen im Kristallit abweichen und lokal anziehend auf Protonen wirken. Möglicherweise tritt auch lokale Clusterung von Protonen auf. Durch die Verengung der Mischungslücke befindet sich das System näher an der Spinodalen des Einkristalls, wo durch auftretende Fluktuationen der Konzentration eine Veränderung in $\Delta H(x)$ bewirkt werden kann. Für Konzentrationen $x < 0.035$ wurde ein mittleres ΔH von -13.69 kJ/mol bestimmt, was gegenüber dem Einkristall eine Verschiebung zu negativeren Werten um etwa 3 kJ/mol bedeutet. Dies lässt auf eine noch deutlichere Vergrößerung für kleine x schließen. Zur genaueren Bestimmung sind simultane volumetrische und kalorimetrische Messungen erforderlich. Der Plateauwert der Enthalpie wird bei $x_{\alpha}^{max} = 0.086$ erreicht, wenn alle durch die Gitterdehnung verfrüht besetzten Plätze tatsächlich voll sind.

Der Desorptions Plateaudruck ist gegenüber dem Einkristall um einen Faktor 1.3 erhöht. Die Breite der Hysterese ist mit $690 \pm 80 \text{ J/molH}$ gegenüber dem Einkristall (875 J/molH , [66]) verkleinert. Mögliche Ursache für die Verkleinerung der Hysterese kann die in nanokristallinem Material erniedrigte Dichte und die Möglichkeit von Korngrenzgleiten sein, die es den Kristalliten erlaubt, sich mit geringerem Aufwand an Arbeit beim Phasenübergang zu verformen und kohaerente Spannungen zu verkleinern.

Aus den Plateau Drucken wurde die Ab- bzw. Desorptionsenthalpie über eine van't Hoff Darstellung zu $\Delta H_{Plateau}^f = -20.59 \pm 0.15 \text{ kJ/molH}$ bzw. $\Delta H_{Plateau}^d = -20.94 \pm 0.45 \text{ kJ/molH}$ bestimmt. Gegenüber den Literaturwerten von Lässer [58] und Flanagan [59] sind sie um etwa 1 kJ/molH erhöht. Die Entropie ergibt sich zu $\Delta S_{Plateau}^f = 51.2 \pm 0.2 \text{ J/KmolH}$ bzw. $\Delta S_{Plateau}^d = 49.4 \pm 0.2 \text{ J/KmolH}$ und ist damit gegenüber den Referenzmessungen um etwa 4 J/KmolH erhöht.

- **Partielles Molvolumen**

Das partielle Molvolumen \bar{V}_H^{Pd} in nk Pd wurde erstmals auch in der Hydrid-Phase bestimmt und ist im untersuchten Konzentrationsbereich ($x=0.02 \dots 0.56$) konstant ($\bar{V}_H^{Pd} = 1.54 \pm 0.09 \text{ cm}^3/\text{molH}$) und gegenüber dem Einkristall leicht erniedrigt, was auf eine mögliche Verkleinerung im Bereich der Korngrenze hinweist.

Ausblick

Die hier durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass sowohl makroskopische Eigenschaften (wie die Gesamtlöslichkeit des Wasserstoffs) als auch lokale physikalische Eigenschaften (wie die Löslichkeit in den Kristalliten) in nanoskaligen Materialien deutlich von der Wechselwirkung zwischen Korngrenzen und Kristalliten beeinflusst sind. Ergänzend zu den hier durchgeführten Untersuchungen liefert auch das nk Pd-H-System noch viele weitere Fragestellungen, und interessante Untersuchungsmöglichkeiten. Dazu gehört unter anderem die Bestimmung der Lösungsenthalpie bei sehr niedrigen Partialdrucken durch simultane Messung von Konzentration und Enthalpie. Eine mögliche Anomalie in der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen könnte die Clusterung von Protonen im Bereich der Korngrenze belegen [24].

Die im speziellen Fall des nk Pd-H-Systems nachgewiesene Wechselwirkung ist auch von Bedeutung für verwandte nanoskalige Materialien wie Komposite zur Hydrid-Speicherung, dünne Filme, Cluster und Multilag.

A Anhang

A.1 Parameter des chemischen Potentials nach Brodowsky

$\Delta\mu_{e^-}$ wurde aus der von Brodowsky bestimmten Funktion aus Fig. 5 in [30] mit einem Polynom 6. Grades angenähert:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{e^-} = & 4.86602 - 940.15722x + 23040.08609x^2 \\ & -218213.47951x^3 + 1.0041910^6x^4 - 2.2812 \cdot 10^6x^5 \\ & +2.54917 \cdot 10^6x^6 - 1.09428 \cdot 10^6x^7 \quad \text{cal/mol H}\end{aligned}$$

Für $\Delta\mu_{H^+}$ gilt nach [28]

$$\Delta\mu_{H^+} = zRT \ln \frac{2 - 2x}{\beta + 1 - 2x}$$

mit

$$\beta = \sqrt{1 - 4x(1 - x) \left(1 - \exp\left(\frac{-w_H}{RT}\right)\right)}$$

und der H-H-Wechselwirkungsenergie

$$w_H = -764 + 0.259T \text{ cal/molH}_2.$$

$z=12$ ist die Anzahl der Oktaederlücken.

A.2 Datenreduktion in der Volumetrie

Ziel ist die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffs in der Probe. Folgende Größen werden definiert:

m :	Masse der Probe
V_{sc0} :	Volumen der Probenkammer ohne Probe
V_{sc} :	Volumen der Probenkammer mit Probe
V_s :	Volumen der Probe
T :	Temperatur [K]
$V_{r1,2...5}$:	Reservoir Volumina
ρ :	Dichte der Probe [g/cm ³]
P_{Rsc} :	Druck in $V_r + V_{sc}$ vor Beginn der Absorption
P_{Rsc}^{GG} :	Druck in $V_r + V_{sc}$ im Gleichgewicht
M_{Pd} :	Molmasse Palladium
N_{Pd} :	Anzahl der Mol Palladium in der Probe

A Anhang

Zunächst ist das Volumen des Probenraumes entsprechend dem Volumen der Probe zu korrigieren: Dieses ist

$$V_S(m) = \frac{m}{\rho}.$$

Damit ist das Probenraumvolumen

$$V_{Sc}(m) = V_{S0} - V_S(m).$$

Vor Öffnen des Hahnes V6 herrscht im Volumen V_R der Druck P_R und in V_{sc} der Druck P_{sc} . Nach Öffnen, aber vor Beginn der Absorption stellt sich der Druck

$$P_{Rsc} = \frac{P_R V_R + P_{sc} V_{sc}}{V_R + V_{sc}}$$

ein. Hat die Probe im Gleichgewicht Δn Mol H aufgenommen, so hat sich im Volumen $V_R + V_{sc}$ der Gleichgewichtsdruck P_{Rsc}^{GG} eingestellt:

$$P_{Rsc}(V_R + V_{sc}) = P_{Rsc}^{GG}(V_R + V_{sc}) + \Delta n RT. \quad (\text{A.1})$$

Damit ergibt sich

$$\Delta n = (P_{Rsc} - P_{Rsc}^{GG})(V_R + V_{sc}) \frac{1}{RT}. \quad (\text{A.2})$$

Die Konzentration hat sich damit in der Probe um

$$\Delta x = \frac{2\Delta n}{N_{Pd}} = 2\Delta n \frac{m}{M_{Pd}} \quad (\text{A.3})$$

geändert. Bei aufeinander folgenden Be- bzw. Entladungen wird der entsprechende Konzentrationsbetrag addiert (subtrahiert). Die Auswertung erfolgte mit einem Tabellenkalkulationsprogramm. Tabelle A.1 gibt die Volumina der verwendeten Anlage wieder.

Tabelle A.1: Volumina der Sieverts Apparatur

Bezeichnung	Volumen [cm^3]
Vr0+Vr1	23.47 ± 0.033
Vr0+Vr2	28.43 ± 0.014
Vr0+Vr3	38.34 ± 0.013
Vr0+Vr4	48.40 ± 0.028
Vsc	5.147 ± 0.019
V5	149.63

Fehlerrechnung Volumetrie

Für den Fehler in der Molzahl des absorbierten H ergibt sich aus (A.2):

$$\begin{aligned} \delta \Delta n = & (V_R + V_{sc}) \frac{1}{RT} \Delta P_{Rsc} + (V_R + V_{sc}) \frac{1}{RT} \Delta P_{Rsc}^{GG} + \\ & (P_{Rsc} - P_{Rsc}^{GG}) \frac{1}{RT} \Delta V_R + (P_{Rsc} - P_{Rsc}^{GG}) \frac{1}{RT} \Delta V_{sc} + \\ & (P_{Rsc} - P_{Rsc}^{GG})(V_R + V_{sc}) \frac{1}{R} \frac{1}{T^2} \Delta T. \end{aligned}$$

A Anhang

Dieser Fehler pflanzt sich in aufeinander folgenden Beladungen fort zu

$$\Delta n^{total} = \sum_i |\delta \Delta n_i|.$$

Wobei i die Nummer des Beladungsschrittes ist. Der Fehler in der Konzentration x ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung (A.3).

A.3 Korrektur der Röntgendaten

Höhendejustierung

Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich, dass die Bragg-Reflexe einer zu hoch liegenden Probe zu kleineren Winkeln verschoben werden. Für die Verschiebung $\Delta\Theta$ aus der Ideallage gilt

$$\Delta\Theta^{high} = \frac{2h \cos 2\theta}{R} \quad (\text{A.4})$$

wobei R der Diffraktometerradius ist¹.

Stapelfehler

Störungen der regelmäßigen Abfolge der Schichten des Kristallgitters werden als Stapelfehler bezeichnet. In nk Materialien ist die Stapelfehlerdichte relativ hoch (vergl. Abschnitte 5.1.2 und 5.6). Wie in [67] gezeigt führt die Beladung von nk Pd zu einer reversiblen Änderung der Stapelfehlerdichte. Dies führt zu einer Verschiebung der Bragg-Reflexe, die je nach Indizierung in der Richtung variiert. Die Verschiebung ergibt sich nach [81] aus

$$\Delta\Theta^{fault} = \frac{90\sqrt{3}\alpha^F \tan\Theta \beta_{\langle hkl \rangle}}{\pi^2}.$$

Dabei ist α^F die Wahrscheinlichkeit, einen Stapelfehler in einer Netzebene anzutreffen und β_{hkl} die relative Amplitude der Verschiebung des Peaks mit der Miller Indizierung $\langle hkl \rangle$. Die verwendeten β_{hkl} sind in Tabelle² A.2 aufgeführt. Die korrigierte Winkellage ergibt sich damit zu

$$\Delta\Theta = \Delta\Theta^{exp} - \Delta\Theta^{high} - \Delta\Theta^{fault}.$$

Tabelle A.2: Koeffizienten β_{hkl} zur Stapelfehlerkorrektur

111	200	220	311	200	400	311	420
$+\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{11}$	$+\frac{1}{8}$	$-\frac{1}{4}$	$+\frac{1}{19}$	$-\frac{1}{20}$

¹Siemens D5000: 300mm, Phillips X-Pert Pro: 240mm

²Mit Korrektur eines Fehlers in [81] nach [104].

A.4 Konzentration, Spannung und Dehnung im Schalenmodell

Hier wird der Zusammenhang zwischen der Dehnung der Kugelschale durch die Konzentrationsänderung und deren elastische Wechselwirkung mit dem Kern dargestellt (vergleiche auch [18]). Die Dehnung am Ort r der Schale setzt sich aus einem Beitrag durch die Beladung mit der Konzentration x_S sowie einem mit den elastischen Randbedingungen verträglichen Beitrag gemäß Gleichung (7.1) zusammen:

$$\varepsilon(r) = \eta x_S + \frac{1}{R_S^3 - R_K^3} \left(\frac{(1 - 2\nu)(P_K R_K^3 - P_S R_S^3)}{Y} + \frac{(P_K - P_S) R_K^3 R_S^3}{4r^3} 2(1 + \nu) \right).$$

Für $P_a = 0$, $r = R_K$ und nach Vereinfachung ergibt sich für die Dehnung am inneren Rand der Schale

$$\varepsilon(r) = \eta x_S + \frac{P_K}{R_S^3 - R_K^3} \left(\frac{(1 - 2\nu) R_K^3}{Y} + \frac{1 + \nu}{2Y} R_S \right). \quad (\text{A.5})$$

Der Kern unterliegt ebenso einer Dehnung, die auf einen Beitrag durch die Konzentrationsänderung zurückzuführen ist, sowie einem elastischen durch die Einwirkung des äußeren von der Schale ausgehenden Druckes:

$$\varepsilon_K = \eta x_K - \frac{P_K}{3K}, \quad (\text{A.6})$$

wobei $K = Y/3(1 - 2\nu)$ der Kompressions Modul ist. Im elastischen Gleichgewicht muss die Dehnung am äußeren Rand des Kerns gleich der am Inneren Rand der Schale sein, also

$$\varepsilon_K = \varepsilon_S,$$

woraus sich die Gleichgewichtsbedingung für P_K und ε_K durch Gleichsetzen von (A.5) und (A.6) ableiten lässt:

$$P_K = \eta \tau \frac{2Y}{3(1 - \nu)} (x_K - x_S) \quad (\text{A.7})$$

$$\varepsilon_K = \eta \left(x_K + \tau \frac{2(1 - 2\nu)}{3(1 - \nu)} (x_S - x_K) \right). \quad (\text{A.8})$$

Für die Dehnung am äußeren Schalenrand gilt

$$\varepsilon_S = \eta [x_K + \tau (x_S - x_K)]. \quad (\text{A.9})$$

Subtraktion der Gleichung (A.9) von (A.8) und Verwendung von (A.7) führt zu einem Ausdruck für den von der Schale auf den Kern ausgeübten Druck in Abhängigkeit von der Dehnung des Gesamtgefüges und derjenigen der Kristallite.

$$P_K = 2 \frac{Y}{1 + \nu} (\varepsilon_K - \varepsilon_S) \quad (\text{A.10})$$

Damit lässt sich über die Beziehung [53]

$$3V \langle P \rangle_V = 2A \langle f \rangle_A \quad (\text{A.11})$$

und für die Flächenspannung f die Beziehung

$$f = 2R \frac{Y}{1 - \nu} (\varepsilon_K - \varepsilon_S) \quad (\text{A.12})$$

ableiten. Einsetzen von (A.10) in (A.8) liefert einen Ausdruck für die Konzentration im Kern der Kristallite:

$$x_K = \frac{3\varepsilon_K}{\eta} \frac{1 - \nu}{1 + \nu} - \frac{2\varepsilon_S}{\eta} \frac{1 - 2\nu}{1 + \nu}. \quad (\text{A.13})$$

Einfluss der Schalendehnung auf die gemessene Gitterkonstante

Obwohl in der Simulation der Kern des Kristalliten ungedehnt blieb, macht sich doch eine Dehnung der Schale in einer Verschiebung der Bragg-Reflexe bemerkbar und lässt sich damit in einer veränderten mittleren Gitterkonstanten nachweisen. Vergleicht man die tatsächliche Dehnung des Gesamtkristallits

$$\varepsilon_{total} = \frac{\eta x s t}{R_K}$$

mit der aus der Verschiebung der Bragg-Reflexe berechneten mittleren Gitterdehnung ε_{Bragg} , so zeigt sich, dass die Gesamtdehnung ε_{total} immer größer als die in der Röntgenbeugung ermittelte Dehnung ist. Für größer werdende Schalendicken t macht sich die Schalendehnung aber zunehmend auch in der mittleren Gitterkonstanten bemerkbar. Der resultierende Fehler in der Dehnung ε_{Bragg} gegenüber der wahren Dehnung des Kerns ist allerdings im Bereich von 1% und damit hier vernachlässigbar gering.

A.5 Probenübersicht

Die Tabelle gibt eine Übersicht zu den Herstellungsparametern und der ermittelten Kristallitgröße der untersuchten Proben.

Tabelle A.3: Probenpräparation

Probe	nk/gk	p_{He}^a [mbar]	$t_{evap.}^b$ [min]	p_{press}^c [GPa]	t_{press}^d [Min]	$\langle D \rangle_A$ [nm]	Bemerkungen
P13	nk	0.2	54	1.5	7	9	
P33	nk	0.2		1.5		8	
P35	nk	0.2		1.5		10.2	
P37	nk	0.2	24	1.6		9	
P40	nk	0.2	10	1.6	5		
P42	nk	0.2	25	1.6	5	7.2	
P48	nk	0.2	14	1.5	5	8.3	
P49	nk	0.2	22	1.5	5	10	
P50	nk	0.2	10	1.5	5	8.4	
P51	nk	0.2	8	1.5	5	10	
P52	nk	0.2	11	1.5	1	12.6	
P39	gk	0.2	12	1.6	3	60	
P40	gk	0.2	10	1.6		80	400°C ,30Min (Vak)
P50	gk	0.2	10	1.5	5		800°C 30Min (Ar)
P51	gk	0.2	8	1.5	5		angelassen
R07	Folie						bedampft
R20	Folie						el. chem. aktiviert
R21	Folie						el. chem. aktiviert
R22	Folie						el. chem. aktiviert

^aPartialdruck Helium

^bVerdampfungszeit

^cKompaktierungsdruck

^dKompaktierungszeit

A.6 Funktionelle Zusammenhänge der Paarverteilungsfunktion

Die Schaubilder A.1 geben (a) einen Überblick über den funktionellen Zusammenhang der in der Paarverteilungsanalyse verwendeten Funktionen und (b) über den experimentellen Ablauf der Simulation des Kern-Schale Modells sowie der Analyse der Paarverteilungsfunktion.

A Anhang

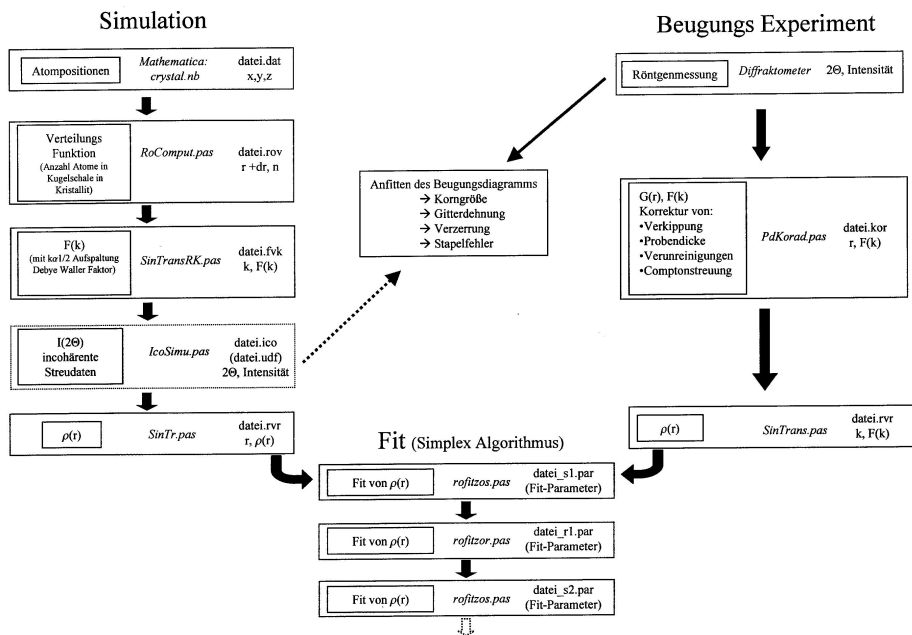
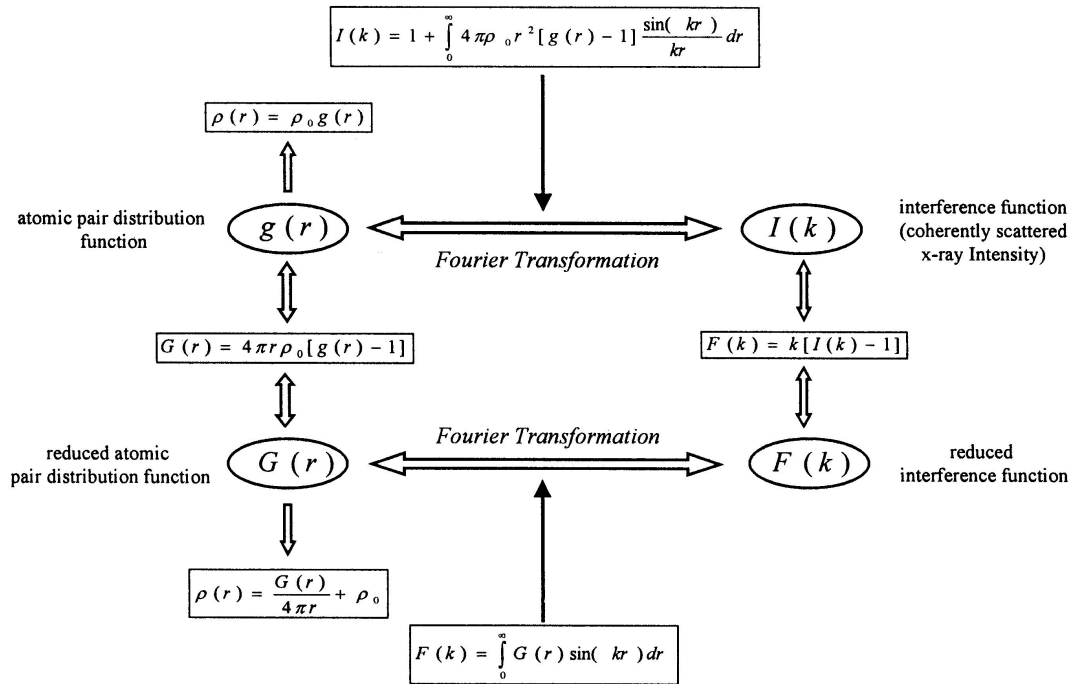


Bild A.1: Oben: Das Bild zeigt in einem Flussdiagramm die Aufeinanderfolge der Schritte bei der Auswertung der Paarverteilungsfunktion für die Simulation (links) und für das Beugungsexperiment (rechts). Beide Seiten führen zur radialen Verteilungsfunktion, die mit einem Fit-Algorithmus ausgewertet wird. In den einzelnen Schritten ist jeweils die Bezeichnung der Funktion angegeben, der Name des Programmes mit dem sie erzeugt wird sowie Dateityp und Format des ausgegebenen Ergebnisses. Unten: Zusammenhang zwischen den bei der Analyse der Paarverteilungsfunktion wesentlichen Funktionen.

Literaturverzeichnis

- [1] Gleiter, H. *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures* (N. Hansen et al., Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1981).
- [2] Birringer, R. *Mater. Sci. & Engineer.*, **A117** (1989) 33.
- [3] Gleiter, H. *Phys. Blätter*, **47** (1991) 753.
- [4] Gleiter, H. *Acta Met.*, **48** (2000) 1.
- [5] Kirchheim, R. *Acta Met.*, **29** (1981) 845.
- [6] Natter, H. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 1994.
- [7] T. Mütschele, R. Kirchheim. *Scripta Mater.*, **21** (1987) 135.
- [8] F. A. Volkening, G. A. Candela, M. N. Naidoo. *Nanostruct. Mater.*, **5** (1995) 373.
- [9] Schladitz, H. *Z. Metallkde.*, **59** (1968) 18.
- [10] Klingel, M. Dissertation, Universität des Saarlandes, 1992.
- [11] H. Gleiter, O. Wollersheim R. Würschum, J. Weissmüller. *Acta Mater.*, **49** (2001) 737.
- [12] Gleiter, H. *Scripta Mater.*, **44** (2001) 1161.
- [13] R. N. Viswanath, R. Würschum H. Gleiter, J. Weissmüller. *Mat. Res. Soc. Symp.*, **676** (2001) Y6.10.1.
- [14] A. Zaluska, J. O. Ström-Olsen, L. Zaluski. *Appl. Phys. A*, **72** (2001) 157.
- [15] T. Mütschele, R. Kirchheim. *Scripta Mater.*, **21** (1987) 1101.
- [16] T. Kuji, H. Uchida T. Aizawa, Y. Matsumura. *J. Alloys & Compounds*, **330-332** (2002) 718.
- [17] J. Weissmüller, C. Lemier. *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 213.
- [18] J. Weissmüller, C. Lemier. *Philos. Mag. Let.*, **80** (2000) 411.
- [19] J. Weissmüller, C. Lemier, C. Lang. *Scripta Met.*, **44** (2001) 1899.
- [20] H. Frieske, E. Wicke. *Ber. d. Bunsenges. Phys. Chem*, **77** (1973) 50.
- [21] Graham, T. *Philos. Trans. R. Soc.*, **156** (1866) 415.
- [22] Lewis, F. A. *The Palladium Hydrogen System* (Academic Press, London, 1967).
- [23] G. Alefeld, J. Völkl, (Hg.) *Hydrogen in Metals*, Band 28 von *Topics in Applied Physics* (Springer, 1978).
- [24] G. Alefeld, J. Völkl, (Hg.) *Hydrogen in Metals II*, Band 29 von *Topics in Applied Physics* (Springer).
- [25] Fukai, Yuh. *The Metal-Hydrogen System*, Band 21 von *Materials Science* (Springer, 1993).
- [26] Sieverts, A. *Z. Physik. Chem. NF*, **88** (1914) 451.
- [27] E. Wicke, G. H. Nernst. *Ber. d. Bunsenges. Phys. Chem*, **68** (1964) 224.
- [28] Brodowsky, H. *Z. Physik. Chem. NF*, **44** (1965) 9.

Literaturverzeichnis

- [29] J. W. Simons, T. B. Flanagan. *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 3773.
- [30] Brodowsky, H. *Ber. d. Bunsenges. Phys. Chem*, **76** (1972) 740.
- [31] Alefeld, G. *Ber. d. Bunsenges. Phys. Chem*, **76** (1972) 746.
- [32] R. Kirchheim, G. Schluckebier, F. Sommer. *Acta Met.*, **30** (1982) 1059.
- [33] R. Kirchheim, W. Kieninger H. Gleiter R. Birringer T. D. Koblé, T. Mütschele. *Mater. Sci. & Engineer.*, **99** (1988) 457.
- [34] *Rev. Mod. Phys.*, **64** (1992) 559.
- [35] T. B. Flanagan, Y. Sakamoto. *Int. J. Hydrogen Energy*, **19** (1993) 151.
- [36] Sandrock, G. *J. Alloys & Compounds*, **293-295** (1999) 877.
- [37] L. Schalpbach, A. Züttel. *Nature*, **414** (2001) 353.
- [38] G. Liang, R. Schulz, J. Huot. *J. Alloys & Compounds*, **320** (2001) 133.
- [39] P. Tessier, J. O. Ström-Olsen, R. Schulz. *J. Mater. Res.*, **13** (1998) 1538.
- [40] J. A. Eastman, B. J. Kestel, L. J. Thompson. *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 84.
- [41] G. A. Frazier, R. Glosser. *J. of the Less-Common Metals*, **74** (1980) 89.
- [42] R. Feenstra, H. L. M. Bakker R. Griessen D. G. de Groot, G. J. de Bruin-Hordijk. *J. of Phys. F*, **13** (1983) L13.
- [43] S. Moehlecke, Myron Strongin, C. F. Majkrzak. *Phys. Rev. B*, **31** (1984) 6804.
- [44] Nicolas, J. P. Burger. *Z. Physik. Chem. NF*, **163** (1989) 67.
- [45] J. Steiger, A. Weidinger, S. Blässer. *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 5570.
- [46] G. Reisfeld, M. W. Ruckman Myron Strongin, Najeh M. Jisrawi. *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 4974.
- [47] X. Zhu, H. P. Klein H. Gleiter, R. Birringer. *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 9085.
- [48] J. Löffler, J. Weissmüller. *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 7076.
- [49] Cahn, J. W. *Interfacial Segregation* (W. C. Johnson and J. M. Blakely, ASM, Metals Park, OH, 1978).
- [50] Weissmüller, J. *Nanocrystalline Metals and Oxides: Selected Properties and Applications* (P. Knauth and J. Schoonmann, Kluwer Academic Publishers, 2002).
- [51] Shuttleworth, R. *Proc. Phys. Soc.*, **A63** (1950) 444.
- [52] M. E. Gurtin, F. Larché, J. Weissmüller. *Philos. Mag. A*, **78** (1998) 1093.
- [53] J. Weissmüller, J. W. Cahn. *Acta Met.*, **45** (1997) 1899.
- [54] Ibach, H. *Surf. Sci. Reports*, **29** (1997) 193.
- [55] J. Völkel, K. H. Klatt G. Alefeld, G. Wollenweber. *Z. Naturforschung*, **26a** (1971) 922.
- [56] Y. de Ribaupierre, F. D. Manchester. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **7** (1974) 2126.
- [57] D. M. Nace, J. G. Aston. *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957) 3619, 3623, 3627.
- [58] T. Flanagan, T. Kuji C. Park D. Everett, J. Clewley. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **82** (1986) 2589.
- [59] T. Flanagan, J. Clewley, W. Luo. *J. of the Less-Common Metals*, **172-174** (1991) 42.
- [60] Clewley, J. *Trans. Faraday Soc.*, **69** (1973) 449.
- [61] R. B. Schwarz, A. G. Khachaturyan. *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 2523.

Literaturverzeichnis

- [62] T. B. Flanagan, J. D. Clewley. *J. of the Less-Common Metals*, **83** (1982) 127.
- [63] T. B. Flanagan, C. N. Park. *Mat. Sci. Forum*, **31** (1988) 297.
- [64] Balasubramaniam, R. *Int. J. Hydrogen Energy*, **21** (1996) 119.
- [65] A. Y. Esayed, D. O. Northwood. *Int. J. Hydrogen Energy*, **22** (1997) 77.
- [66] T. B. Flanagan, G. E. Biehl, B. S. Bowerman. *Scripta Met.*, **14** (1980) 443.
- [67] Lemier, C. *Chemoelastische Eigenschaften des Nanokristallinen Pd-H-Systems*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 1998.
- [68] Wagner, C. *Acta Met.*, **19** (1971) 843.
- [69] J. L. M. Li, L. S. Darken, R. A. Oriani. *Z. Physik. Chem. NF*, **49** (1966) 271.
- [70] F. Larché, J. Cahn. *Acta Met.*, **21** (1971) 1051.
- [71] R. Birringer, P. Zimmer, M. Hoffmann. *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) 2006104.
- [72] F. Krüger, H. Jungnitz. *Zeitschr. f. techn. Phys.*, **17** (1936) 302.
- [73] McLean, D. *Grain Boundaries in Metals* (Oxford: Clarendon, 1957).
- [74] E. D. Hondros, S. Hofmann P. Lejcek, M. P. Seah. *Physical Metallurgy* (R. W. Cahn, P. Haasen, 1996).
- [75] J. W. Cahn, J. E. Hilliard. *J. of Chem. Phys*, **28** (1958) 258.
- [76] Cahn, J. W. *J. Comp. Phys.*, **66** (1977) 3667.
- [77] T. B. Flanagan, F. A. Lewis. *Trans. Faraday Soc.*, **55** (1959) 1400.
- [78] J. C. Barton, F. A. Lewis, W. F. N. Leitch. *Trans. Faraday Soc.*, **59** (1963) 1208.
- [79] R. Clamroth, C. A. Knorr. *Z. Elektrochem.*, **57** (1953) 399.
- [80] J. W. Simons, T. B. Flanagan. *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 3581.
- [81] Warren, B. E. *X-Ray Diffraction* (Dover, NY, 1990).
- [82] R. O. Simmons, R. W. Balluffi. *Phys. Rev.*, **119** (1960) 600.
- [83] Thermometric. *TAM Instruction Manual*, 1998.
- [84] Sermon, P. A. *J. Catal.*, **24** (1972) 460.
- [85] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie* (VCH, 1990).
- [86] V. Haas, R. Birringer. *Nanostruct. Mater.*, **1** (1992) 491.
- [87] C. E. Krill, R. Birringer. *Philos. Mag. A*, **3** (1998) 621.
- [88] H. P. Klug, L. E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures* (1954).
- [89] R. W. Siegel, G. J. Thomas. *Ultramicroscopy*, **40** (1992) 376.
- [90] S. Luo, T. B. Flanagan. *J. Alloys & Compounds*, **330** (2002) 29.
- [91] Mütschele, T. *Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium*. Dissertation, MPI für Metallforschung, Stuttgart, 1987.
- [92] A. Maeland, T. B. Flanagan. *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 3575.
- [93] Aston, J. G. *Engelhard Ind. Techn. Bull.*, **7** (1966) 14.
- [94] E. Wicke, J. Blaurock. *Ber. d. Bunsenges. Phys. Chem*, **85** (1981) 1091.
- [95] R. J. Behm, M G. Cattania K. Christmann G. Ertl, V. Penka. *J. of Chem. Phys.*, **78** (1983) 7486.

Literaturverzeichnis

- [96] H. Okuyama, N. Takagi M. Nishijima T. Aruga, W. Siga. **401** (1998) 344.
- [97] A. Pundt, M. Winter M. T. Reetz D. Fritsch R. Kirchheim, C. Sachs. *J. Alloys & Compounds*, **293-295** (1999) 480.
- [98] Waseda, Yoshio. *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGraw-Hill international boock company, 1980).
- [99] Weissmüller, J. Dissertation, Universität des Saarlandes, 1990.
- [100] C. N. J. Wagner, H. Gonser, H. Ruppertsberg. *Atomic Energy Review* (International Atomic Energy Agency, Vienna, 1981).
- [101] Czichos, H. *Hütte* (Springer-Verlag Berlin, 1989).
- [102] *Numerical Recipies in Pascal* (Cambrige University Press, 1986).
- [103] Weissmueller, J. *J. of non crystal solids*, **142** (1992) 70.
- [104] Hoffmann, M. Dissertation, Universität des Saarlandes, 1998.