

Untersuchung der Diffusion von Wasserstoff in Pd- und Pd/Ag-Legierungen mit einer Stromstoß-Methode

H. ZÜCHNER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

(Z. Naturforsch. 25 a, 1490—1496 [1970]; eingegangen am 11. Juni 1970)

Diffusion coefficients of H in Pd and Pd/Ag-alloys were determined at low hydrogen concentration and at temperatures between 0 and 60 °C by a new electrochemical pulse method making use of time-lag-techniques.

The preexponential factor D_0 decreases slightly with rising silver content (x =weight % Ag/100):

$$\log D_0 = -2.409 - 1.0 x.$$

The activation energy runs through a flat minimum at about 15% Ag. Its dependence on the silver content of the alloy $0 \leq x \lesssim 0.5$ can be expressed empirically by

$$E = 5750 - 5285 x + 19\,100 x^2 \text{ cal/mol.}$$

Einleitung

Als eines der bestdefinierten Beispiele zur Demonstration der für die Zwischengitterdiffusion in Übergangsmetallen geltenden Gesetzmäßigkeiten und zur Überprüfung bisher entwickelter Modellvorstellungen ist die Diffusion von Wasserstoff in Pd und Pd-Legierungen von größtem Interesse. Insbesondere war bisher die Diffusion von H in Pd Gegenstand zahlreicher Untersuchungen¹⁻¹⁰. In Abb. 1 sind einige Ergebnisse für die Diffusionskoeffizienten (H in Pd), von zahlreichen Autoren¹⁻¹⁰ nach den verschiedensten Verfahren in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, gegen $1/T$ aufgetragen. Durch die Gesamtzahl der Meßpunkte läßt sich zwischen -78 und ca. $+500$ °C eine Ausgleichsgerade der Form

$$D_H = 5,25 \cdot 10^{-3} \exp\{-5760/RT\} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

legen. Die Diffusionskoeffizienten sind entweder direkt bei $n \rightarrow 0$ mol H/g-Atom Me. gemessen oder aber auf $n \rightarrow 0$ umgerechnet worden.

Über die Diffusion von H in Pd/Ag-Legierungen ist dagegen weit weniger berichtet worden. Zwar haben u. a. KÜSSNER¹¹, HOLLECK⁷ und BOHM-

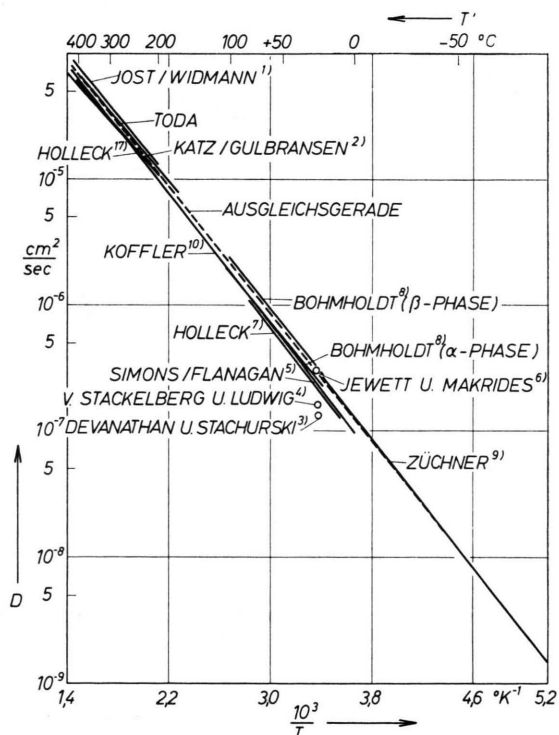


Abb. 1. Diffusionskoeffizienten von H in Pd für $n \rightarrow 0$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Arrhenius-Diagramm.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. ZÜCHNER, Institut für Physikal. Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität, D-4400 Münster (Westf.), Schloßplatz 4.

¹ W. JOST u. A. WIDMANN, Z. Phys. Chem. B **29**, 247 [1935] und B **45**, 285 [1940].

² O. M. KATZ u. E. A. GULBRANSEN, Rev. Sci. Instrum. **31**, 615 [1960].

³ M. A. V. DEVANATHAN u. Z. STACHURSKI, Proc. Roy. Soc. London A **270**, 90 [1962].

⁴ M. v. STACKELBERG u. P. LUDWIG, Z. Naturforsch. **19 a**, 93 [1964].

⁵ J. W. SIMONS u. T. B. FLANAGAN, J. Phys. Chem. **69**, 358 [1965].

⁶ D. N. JEWETT u. A. C. MAKRIDES, Trans. Faraday Soc. **61**, 932 [1965].

⁷ G. HOLLECK, Dissertation, Münster 1966. — G. HOLLECK u. E. WICKE, Z. Phys. Chem. N.F. **56**, 155 [1967].

⁸ G. BOHMHOLDT, Dissertation, Münster 1966. — G. BOHMHOLDT u. E. WICKE, Z. Phys. Chem. N.F. **56**, 133 [1967].

⁹ H. ZÜCHNER, Diplomarbeit, Münster 1967.

¹⁰ S. A. KOFFLER, J. B. HUDSON u. G. S. ANSELL, Abstract in J. Met., Vol. **20** (No. 8), 53 [1968].

¹¹ A. KÜSSNER, Z. Phys. Chem. N.F. **36**, 383 [1963].



HOLDT⁸ die Diffusion von H in Pd/Ag-Legierungen bis zu Silber-Gehalten von 40% untersucht, doch stimmen die dort erhaltenen Ergebnisse nicht besonders gut überein.

Die bei allen Diffusionsmessungen zu tieferen Temperaturen hin immer wieder auftretenden experimentellen Schwierigkeiten bei kleinen Wasserstoff-Konzentrationen beruhen zum größten Teil auf der Hemmung der Vorgänge an und in der Metalloberfläche. Bei Pd und Pd-Legierungen lassen sich jedoch solche störende Hemmungen beim Durchtritt des Wasserstoffs durch Phasengrenzen (Gas – Metall, Elektrolyt-Lösung – Metall) durch Oberflächenaktivierung im Sinne einer Wasserstoff-Übertragungskatalyse – z. B. durch Überzug der Probe mit einer Pd-Mohr-Schicht¹² – weitgehend ausschalten, so daß hier sowohl gasvolumetrische als auch elektrochemische Meßmethoden auch bei normalen und tieferen Temperaturen zuverlässige Ergebnisse liefern.

Elektrochemische Meßmethoden verdienen gegenüber gasvolumetrischen trotz einer etwas geringeren Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit wegen der einfacheren und schnelleren Handhabung und der größeren Flexibilität in der Variation der Versuchsbedingungen den Vorzug.

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, bei kleinen Wasserstoff-Konzentrationen ($n \rightarrow 0$) die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs in Pd und Pd/Ag-Legierungen von der Temperatur bei verschiedenen Silber-Zusätzen (bis zu 60%) zum Palladium mit einem elektrochemischen Verfahren in Verbindung mit der Methode des „time-lag“ zu messen.

Prinzip der Messungen und Ansatz zur Auswertung

Abbildung 2 zeigt das Blockscha der Anordnung zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten. Eine Folie der Dicke s ist als Bielektrode so in ein Gefäß eingespannt, daß zwei Elektrolyträume voneinander in Eintritts- und Meßseite getrennt werden. Das Potential der mit Pd-Mohr überzogenen Folie, die als Wasserstoff-Elektrode fungiert, wird durch die H-Ionen-Aktivität der Elektrolyt-Lösung (für alle Messungen konstant) und den Wasserstoff-

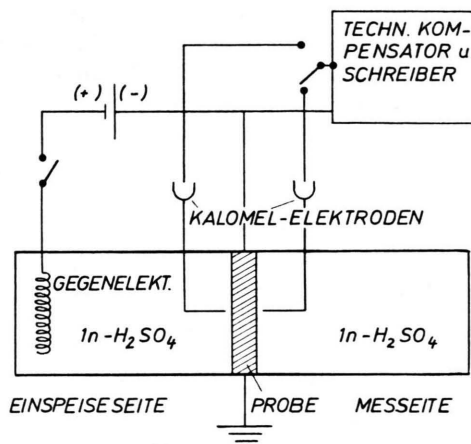


Abb. 2. Schema der Meßanordnung.

Druck an der Elektrode bestimmt; bei guter Aktivierung steht die Wasserstoff-Konzentration im Metall an der Folienoberfläche im Gleichgewicht mit den Wasserstoff-Drucken. Die gemessenen Potentiale der Probe sind über die Nernstsche Gleichung mit dem Wasserstoff-Druck an der Elektrode verknüpft. Damit ergibt sich über die p - n -Gleichgewichtsbeziehungen (Isothermen)^{13, 14} der Zusammenhang zwischen den Potentialen und dem Wasserstoff-Besetzungsgrad n .

Ausgehend von einer homogenen Wasserstoff-Anfangsbeladung c_0 – bei der die Wasserstoff-Potentiale auf beiden Seiten der Probe gleich groß sind – wird zur Zeit $t=0$ die Wasserstoff-Konzentration auf der Eintrittsseite der Folie kurzzeitig erhöht. Die Erzeugung eines schmalen Konzentrationsprofils (Eindringtiefe h), wie es in Abb. 3 a skizziert ist, geschieht dadurch, daß für sehr kurze Zeit

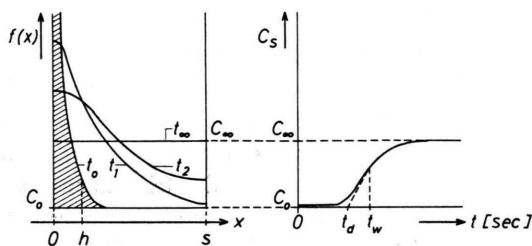


Abb. 3 a. Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsprofile in der Folie nach kathodischem Stromstoß auf der Eintrittsseite.
Abb. 3 b. Zeitlicher Verlauf der Konzentration c_s auf der Meßseite der Folie.

¹² A. KÜSSNER u. E. WICKE, Z. Phys. Chem. N.F. **24**, 152 [1960].

¹³ H. G. NERNST, Dissertation, Münster 1963. — E. WICKE u. H. G. NERNST, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 224 [1964].

¹⁴ E. POESCHEL, Dissertation, Münster 1964. — H. BRODOWSKY u. E. POESCHEL, Z. Phys. Chem. N.F. **44**, 143 [1965].

ein kathodischer Stromstoß auf die Einspeiseseite der Folie gegeben wird. Bei der Eindringtiefe h sei die Konzentration auf $1/100$ der Anfangsbeladung an der Oberfläche abgesunken. Der Wasserstoff-Konzentrationspeak gleicht sich durch Diffusion in der Folie aus. Auf der Meßseite der Membran erscheint die Konzentrationsänderung erst mit einer gewissen Verzögerung. Danach steigt die Konzentration $c_s(t)$ auch auf der Meßseite an, um schließlich bei $t \rightarrow \infty$ die Endkonzentration c_∞ zu erreichen (wiederum homogene Beladung der Probe, jetzt aber bei der Konzentration c_∞).

Die Zeitabhängigkeit der Konzentration auf der Meßseite ist in Abbildung 3 b skizziert. Zur Zeit t_w (=Wendepunktszeit) erreicht der zeitliche Konzentrationsanstieg seinen steilsten Wert. Der Schnittpunkt der Tangente durch den Wendepunkt der $c_s(t)$ -Kurve mit der Parallelen zur Abszisse $c_s(t) = c_0$ bestimmt die „Durchbruchzeit“ t_d . Aus dieser Durchbruchzeit läßt sich nach einer einfachen, im Anhang abgeleiteten Beziehung der Ficksche Diffusionskoeffizient D^n berechnen:

$$D^n = 0,494 s^2 / \pi^2 t_d. \quad (1)$$

Die Konzentrationsänderung auf der Meßseite wird über die damit verknüpfte Potentialänderung der Probe (s. o.) gegen eine Kalomel-Bezugselektrode

mit einem Kompensationsschreiber verfolgt und registriert. Als Ergebnis wird dann die zur $c_s(t)$ -Kurve analoge $\eta_s(t)$ -Kurve erhalten.

Die Grundgleichungen der Stromstoß-Methode*

Für den Konzentrationsausgleich in einer Scheibe der Dicke s mit undurchlässigen Grenzflächen gelten folgende Beziehungen:

$$\text{Differentialgleichung: } \frac{\partial c}{\partial t} = D^n \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

$$\text{Anfangsbedingung: } c_{t=0} = f(x) = c_0 + g(x),$$

$$\text{Randbedingungen: } \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=s} = 0.$$

Die Randbedingungen sind wegen der großen Löslichkeit des Wasserstoffs in den hier verwendeten Metallen und der dagegen relativ geringen Löslichkeit in der Elektrolyt-Lösung zwar nicht exakt, so doch in guter Näherung erfüllt.

In der Anfangsbedingung bedeutet c_0 die homogene Anfangsbeladung, $g(x)$ das durch die Stoßbeladung erzeugte zusätzliche Konzentrationsprofil.

Die Lösung für dieses Problem, d. h. der Konzentrationsverlauf im Innern einer Scheibe und seine Zeitabhängigkeit, ist gegeben durch die Reihe¹⁵:

$$c(x, t) = \frac{1}{s} \int_0^s f(x') dx' + \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D t}{s^2} \right\} \cos(n \pi x/s) \frac{2}{s} \int_0^s f(x') \cos(n \pi x'/s) dx'.$$

Setzt man hier die Anfangsbedingung $f(x') = c_0 + g(x')$ ein, so ergibt sich mit $\frac{1}{s} \int_0^s f(x') dx' \equiv c_\infty$:

$$c(x, t) = c_\infty + \sum_{n=1}^{\infty} \exp \{ \dots \} \cos(\dots) \frac{2}{s} \int_0^s g(x') \cos(n \pi x'/s) dx'.$$

Die durch Stoßbeladung erzeugte Anfangsverteilung zeigt den in Abb. 3 a skizzierten Verlauf. Zur Berechnung der Wendepunktszeit der Oberflächenkonzentration $c_s(t)$ auf der Meßseite der Membran sind nur die ersten beiden Glieder der trigonometrischen Reihe wesentlich, da die Wendepunktszeit verhältnismäßig groß ist (t_w ist von derselben Größenordnung wie $s^2/\pi^2 D$, vgl. unten). Da $g(x)$ für alle x -Werte praktisch verschwindet, die größer als die Eindringtiefe h sind — welche die Bedingung $2 \pi h/s \ll 1$ erfüllt —, kann bis $n=2$ in guter Näherung

$$\int_0^s g(x') \cos(n \pi x'/s) dx' \approx \int_0^s g(x') dx'$$

gesetzt werden. Dann gilt auch:

$$\frac{2}{s} \int_0^s g(x') \cos(n \pi x'/s) dx' \approx \frac{2}{s} (c_\infty - c_0) s$$

und damit

$$c(x, t) \approx c_\infty + (c_\infty - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} 2 \cdot \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D t}{s^2} \right\} \cos(n \pi x/s).$$

* Herrn Dipl.-Phys. U. WESTERBOER danke ich für seine Hilfe bei der Lösung des mathematischen Problems.

¹⁵ H. S. CARSLAW u. J. C. JAEGER, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, London 1959.

In diese Beziehung geht das durch Stoßbelastung entstandene Profil $g(x)$ der Zusatzkonzentration nur mit dem Integral: $\int g(x') dx' = (c_\infty - c_0) s$ ein; die spezielle Form des Zusatzprofils ist also unwesentlich.

Setzt man zur Abkürzung

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c_\infty - c_0} \equiv \varphi_s(t),$$

so erhält man für den zeitlichen Verlauf der Oberflächenkonzentration bei $x = s$:

$$\varphi_s(t) \approx 1 + \sum_{n=1}^{\infty} 2(-1)^n \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D t}{s^2} \right\}.$$

Für die Berechnung der Wendepunktszeit wird die zweite Ableitung von $\varphi_s(t)$ gleich Null gesetzt. Unter Berücksichtigung der ersten beiden Summenglieder ergibt sich:

$$t_w = 1,397 s^2 / \pi^2 D.$$

Der durch Vernachlässigung der höheren Glieder bei Berechnung von t_w entstehende Fehler beträgt ungefähr 1–2%, wie eine exaktere Rechnung mit 4 Gliedern zeigte.

Mit Hilfe der Wendepunktszeit läßt sich die Durchbruchzeit t_d berechnen (vgl. Abb. 3 b):

$$t_d = t_w - \varphi_s(t_w) / \varphi'_s(t_w).$$

Mit den ersten beiden Gliedern ergibt sich:

$$t_d = 0,494 s^2 / \pi^2 D. \quad (1)$$

Beschreibung der Apparatur

Abbildung 4 zeigt einen Schnitt durch die zweiteilige, aus Plexiglas hergestellte Gesamtmeßzelle. Die zu untersuchende Probe (P) (Durchmesser ca. 2,6 cm) paßt in die Vertiefung des rechten Teiles. Ihr Rand wird so fest vom anderen Teil beim Zusammenschrauben zwischen die beiden gefetteten Polyäthylen-Dichtungsringe (D_1 und D_2) gepreßt, daß nach Einfüllen der Elektrolyt-Lösung (1 n H_2SO_4) kein elektrischer Kontakt über einen Flüssigkeitsfilm von der einen zur

anderen Seite besteht. Über einen ungefähr 2 mm breiten und 4 cm langen Ansatzstreifen (A) ist der elektrische Kontakt zur Probe im Innern der Meßzelle hergestellt.

Die spiralförmig gewickelten Pt-Drähte (GE) in beiden Gefäßen dienen in den Versuchen als Gegenelektroden (Meß- und Einspeiseseite können miteinander vertauscht werden). Über die Luggin-Kapillaren R_1 und R_2 ist jede Seite jeweils mit einer Kalomel-Bezugselektrode (BKE) verbunden. Das Tauchrohr R_3 stellt die Zuführung zu einer Wasserstoff-Elektrode (NHE) dar. Die Rohre R_4 und R_5 dienen zur Einfüllung der Elektrolyt-Lösung und, wenn im Elektrolyten gelöster Wasserstoff ausgespült werden soll, zum Durchperlen von Stickstoff. Dieser entweicht durch die Rohrstutzen R_6 und R_7 .

Die gesamte Zelle befindet sich in einem doppelwandigen, oben mit Styropor abgedeckten Thermostattiergefäß aus Plexiglas. Durch den Mantel wird thermostatisiertes Wasser gepumpt, so daß sich im Innern des Gefäßes und damit auch in der Meßzelle eine konstante Temperatur einstellt ($\pm 0,5^\circ C$ im Temperaturbereich 0 bis $60^\circ C$).

Die Kalomel-Bezugselektroden (Hg, Hg_2Cl_2, KCl_{ges}) und die Wasserstoff-Elektrode (1 n H_2SO_4 , $p_{H_2} = 1$ atm) sind durch Polyäthylen-Schläuche und über Agar-Agar-Brücken mit der Zelle verbunden. Diese halten eine Vermischung der verschiedenen Elektrolyte ineinander weitgehend zurück und verhindern damit eine mögliche Änderung der Potentiale.

Mit einem Technischen Kompensator (Ruhstrat) auf der Meßseite in Verbindung mit einem Lichtmarkengalvanometer (S&H) können die einzelnen Potentialdifferenzen zwischen der Probe und der BKE₁, der NHE und der BKE₁ und zwischen der NHE und der Probe stromlos gemessen werden. Nach Anfangsabgleich durch den Technischen Kompensator vermag der mit ihm in Reihe geschaltete Kompensationsschreiber (Linseis) den zeitlichen Verlauf des Zusatzpotentials auf der Meßseite zwischen der Probe und der Kalomel-Elektrode (BKE₁) zu kompensieren und aufzuzeichnen.

Die verwendeten Pd- und Pd/Ag-Bleche in verschiedenen Dicken (von 0,035 bis 0,2 mm) wurden von der DEGUSSA, Hanau, bezogen. Die später angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die von der Firma DEGUSSA mitgeteilten Werte: 99,9; 80; 70; 60; 50 und 40 Gew.-Proz. Palladium (Rest ist Silber).

Messungen

Die Oberflächen der Folien aus Pd bzw. Pd/Ag wurden mit Aceton entfettet, mit feinem Schmirgelpapier aufgeraut und anschließend mit Pd-Mohr überzogen, um bei den Messungen störende Durchtrittshemmungen durch Phasengrenzen weitgehend auszuschalten. Der Pd-Mohr-Überzug wurde entweder durch direkte elektrolytische Abscheidung von Pd aus einer sauren $Pd(NO_3)_2$ -Lösung bei 100 mA (10 min) erhalten oder durch Reduktion des Pd^{2+} aus einer sauren $Pd(NO_3)_2$ -Lösung durch den aus dem — vorher elektrolytisch mit

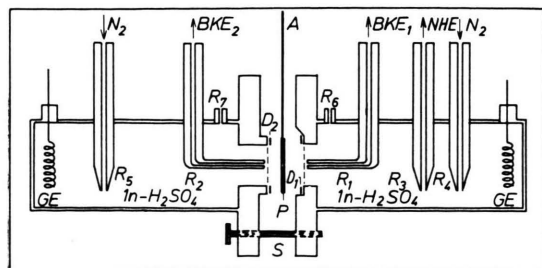


Abb. 4. Meßzelle.

Wasserstoff beladenen – Metall entweichenden Wasserstoff¹². Es bildete sich in beiden Fällen ein tief-schwarzer Überzug aus Pd-Mohr. Die Art der Herstellung des Überzuges hatte keinen Einfluß auf die Meß-ergebnisse.

Die so aktivierten Proben wurden getrocknet und in die Meßzelle eingesetzt. Nach einiger Zeit stellte sich dann, nach Einfüllen der Elektrolyt-Lösung, auf beiden Seiten der Probe ein zeitlich konstantes Potential η_0 (homogene Beladung c_0) ein. – Bei den Versuchen blieb der Wasserstoff-Druck unterhalb von 10^{-6} atm. In diesem Druckbereich ist der Diffusionskoeffizient von der Wasserstoff-Konzentration unabhängig¹⁶.

Bei homogener Beladung c_0 wurde ein kurzzeitiger kathodischer Stromstoß (≈ 150 mA, 1 sec) auf die Eintrittsseite der Probe gegeben. Nach vorheriger Anfangskompensation der Spannungsdifferenz zwischen der Probe und der Kalomel-Bezugselektrode auf der Meßseite mit dem Technischen Kompensator zeichnete der Schreiber die Kurve für das zusätzliche Oberflächenpotential der Probe (gegen BKE₁) in Abhängigkeit von der Zeit auf.

Aus der Durchbruchzeit t_d – die Tangente durch den Wendepunkt der $\eta_s(t)$ -Kurve schneidet, wie in Abb. 3 b skizziert, die Parallele zur Abszisse $\eta_s(t) = \eta_0$ bei t_d – läßt sich nach Gl. (1) der Diffusionskoeffizient berechnen.

Die Durchbruchzeiten wurden auf den Stromstoß Null extrapoliert. Bei Stromstößen von 150 mA·sec betrug die Korrektur ungefähr +5% (höheres Strom-Zeit-Integral ergibt kleinere Durchbruchzeit).

Ergebnisse

Mit dieser Stromstoß-Methode wurde die Diffusion von H in Pd und Pd/Ag-Legierungen mit 20, 30, 40, 50 und 60% Silber bei sehr kleinen Wasserstoff-Drucken ($p_{H_2} < 10^{-6}$ atm) und entsprechend sehr geringen Wasserstoff-Konzentrationen im Metall ($n \rightarrow 0$) gemessen.

Die aus den verschiedenen Durchbruchzeiten t_d berechneten Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 5 entsprechend der Beziehung:

$$D = D_0 \cdot \exp\{-E/RT\} \quad (2)$$

aufgetragen. Die Abhängigkeit der bei 30 °C an den verschiedenen Legierungen erhaltenen Diffusionskoeffizienten von der Silber-Konzentration ($x = \text{Gew.-Proz. Ag}/100$) ist in Abb. 6 dargestellt.

Eine Ausgleichsparabel der Form

$$\log D = -6,559 + 2,816x - 13,783x^2 \quad (3)$$

gibt die Lage der Meßpunkte recht gut wieder.

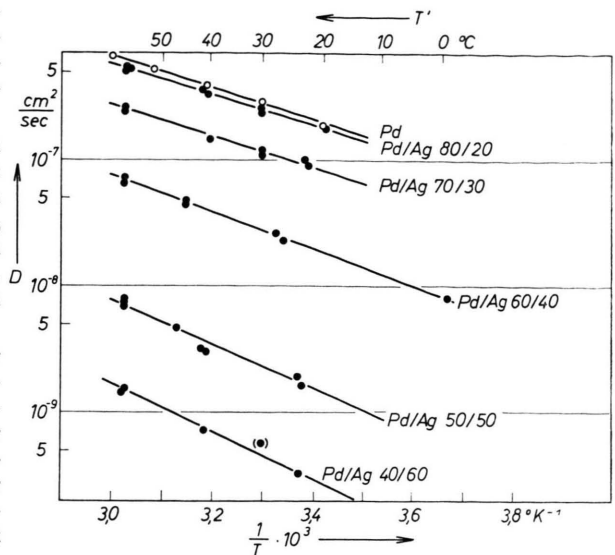


Abb. 5. Diffusionskoeffizienten von H in Pd und Pd/Ag-Legierungen verschiedener Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur bei sehr kleinen Wasserstoff-Konzentrationen ($n \rightarrow 0$). Arrhenius-Diagramm.

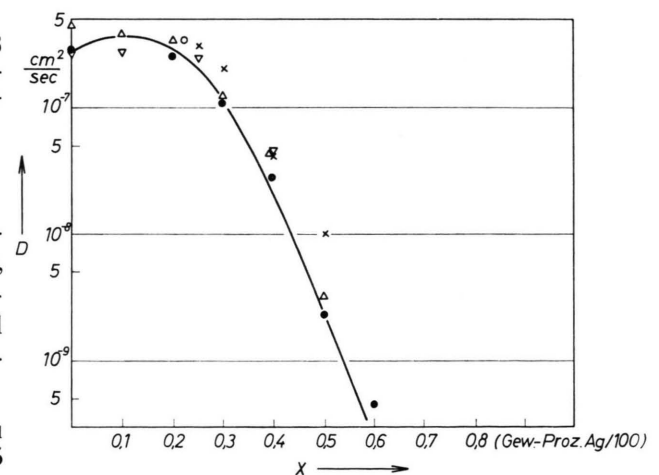


Abb. 6. Diffusionskoeffizienten von H in Pd und Pd/Ag-Legierungen bei 30 °C und sehr geringem H-Gehalt als Funktion der Silber-Konzentration. — Meßpunkte: (●) diese Arbeit; (▽) HOLLECK⁷; (×) KÜSSNER¹¹; (△) HOLLECK¹⁷ (extrapoliert); (○) KÜSSNER¹⁸. Ausgezogene Kurve berechnet nach Gl. (3).

Dem Arrhenius-Diagramm, Abb. 5, sind die Häufigkeitskonstanten D_0 (Ordinatenabschnitte) für die verschiedenen Pd/Ag-Legierungen und die dazugehörigen Aktivierungsenergien (Steigungen) zu entnehmen (s. Tab. 1).

¹⁶ H. ZÜCHNER, Dissertation, Münster 1969.

¹⁷ G. HOLLECK, J. Phys. Chem. **74**, 503 [1970].

¹⁸ A. KÜSSNER, Z. Naturforsch. **21 a**, 515 [1966].

Metall	($\pm 1,0$) exp.	$D_0 \cdot 10^3$ [cm ² /sec] nach Gl. (4)	($\pm 1,5$) HOLLECK ⁷	($\pm 0,2$) HOLLECK ¹⁷	($\pm 0,3$) exp.	E [kcal/mol] nach Gl. (5)	($\pm 0,3$) HOLLECK ⁷	HOLLECK ¹⁷
Pd	4,0	3,95	4,5	2,94	5,75	5,75	5,8	5,26 $\pm 0,05$
Pd/Ag 90/10			3,9	2,69			5,8	5,30 $\pm 0,06$
Pd/Ag 80/20	2,3	2,5		2,33	5,5	5,5		5,335 $\pm 0,1$
Pd/Ag 75/25			3,3				5,8	
Pd/Ag 70/30	1,7	2,0		2,21	5,75	5,9		5,90 $\pm 0,1$
Pd/Ag 60/40	1,9	1,6		1,5	6,7	6,7		6,30 $\pm 0,15$
Pd/Ag 50/50	1,1	1,25		1,82	7,85	7,9		8,00 $\pm 0,15$
Pd/Ag 40/60	1,0	1,0			8,8	9,5		

Tab. 1. Häufigkeitsfaktoren und Aktivierungsenergien der Diffusion von H in Pd und Pd/Ag-Legierungen bei sehr geringem H-Gehalt.

Da der bei einer Meßreihe überstrichene Temperaturbereich verhältnismäßig eng ist, sind diese graphisch ermittelten Werte nicht sehr genau. — Trägt man die Häufigkeitskonstanten logarithmisch gegen die Silber-Konzentration x auf, so erhält man wiederum in erster Näherung eine Gerade der Form:

$$\log D_0(x) = \log D_0^0 - cx \quad \text{mit } c \approx 1,0. \quad (4)$$

Die für reines Pd der Steigung der Arrhenius-Geraden entnommene Aktivierungsenergie von 5,75 kcal/mol stimmt mit früheren Messungen (s. Einleitung) sehr gut überein. Mit diesem Wert der Aktivierungsenergie für $x=0$ und Gl. (4) läßt sich aus der Parabel Gl. (3) die Abhängigkeit der Aktivierungsenergien vom Silber-Gehalt berechnen. Dazu spaltet man in der Beziehung Gl. (2)

$$\log D = \log D_0(x) - \frac{E(x)}{R \cdot T \cdot 2,303}$$

die Häufigkeitskonstante und die Aktivierungsenergie in von der Silber-Konzentration unabhängige und abhängige Anteile auf und erhält durch Koeffizientenvergleich mit Gl. (3) ($c=1,0$ und $E^0=5750$ cal/mol):

$$E(x) = 5750 - 5285x + 19\,100x^2 \text{ cal/mol.} \quad (5)$$

Die so berechneten Aktivierungsenergien [Gl. (5)] und Häufigkeitsfaktoren [$\log D_0^0 = -2,409$ in Gl. (4)] sind in Tab. 1 den aus dem Arrhenius-Diagramm direkt entnommenen (exp.) Werten gegenübergestellt.

Nach Gl. (5) nimmt die Aktivierungsenergie mit steigendem Ag-Gehalt zunächst etwas ab (bis etwa 15% Ag-Zusatz) und steigt dann, wie in Abb. 7 dargestellt, steil an. Das Minimum ist so schwach ausgeprägt, daß es sich noch nicht direkt nachweisen ließ (es liegt innerhalb der Fehlerstreuung der bisherigen Messungen). Bei der Diffusion von Was-

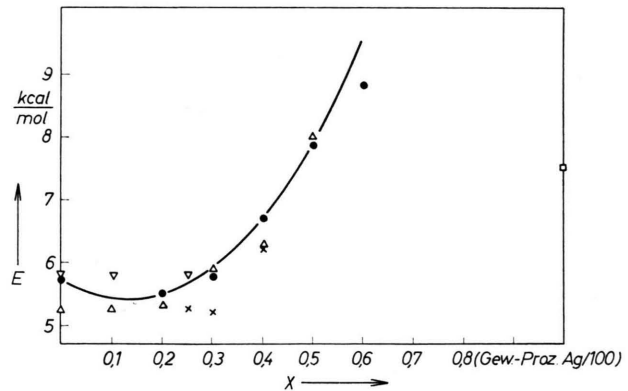


Abb. 7. Aktivierungsenergie als Funktion des Silber-Gehaltes: (●) diese Arbeit; (▽) HOLLECK ⁷; (×) KÜSSNER ¹¹; (□) EICHENAUER ²⁰; (△) HOLLECK ¹⁷. Ausgezogene Kurve berechnet nach Gl. (5).

serstoff in Pd/Ag-Legierungen scheinen sich zumindest zwei Einflüsse zu überlagern, wobei der eine die Diffusion bei kleinen Silber-Gehalten begünstigt, der andere erst bei höheren Silber-Konzentrationen überwiegt und die Diffusion behindert.

Diskussion

Die Theorie der Diffusion liefert für die Häufigkeitskonstante die Beziehung ^{7-9, 16, 19}:

$$D_0 = \frac{a_0^2}{12} \kappa z \nu \cdot \exp \left[-\frac{\Delta S}{R} \right].$$

Dabei bedeuten a_0 die Gitterkonstante, κ den Transmissionskoeffizienten, z die Zahl der benachbarten Oktaederlücken (im Falle der kubisch flächenzentrierten Gitter des Pd und der Pd/Ag-Legierungen ist $z=12$), ν die Schwingungsfrequenz in der Mulde der Oktaederlücke und ΔS die Aktivierungsentropie.

¹⁹ C. A. WERT u. C. ZENER, Phys. Rev. **76**, 1169 [1949]. — C. A. WERT, Phys. Rev. **79**, 601 [1950].

Die Aufweitung des Gitters durch Einbau von Ag vermindert zunächst die Aktivierungsenergie der Diffusion in der Umgebung der Ag-Atome und den Häufigkeitsfaktor (Schwingungsfrequenz). Mit steigendem Ag-Gehalt nimmt die Stärke der Gitterverzerrungen zu, bei etwa 50/50 sollte sie maximal sein. Wenn die Aktivierungsenergie in reinem Silber gleich der im Pd wäre, sollte die Aktivierungsenergie bei Pd/Ag 50/50 ein Maximum durchlaufen. Da die Aktivierungsenergie im Silber mit 7500 cal/mol ** höher liegt als im Pd, wird das Maximum erst bei höheren Silber-Gehalten erreicht werden. Für den Häufigkeitsfaktor ist dementsprechend ein Minimum anzunehmen: in den stärker geordneten Gittern auf der Ag-reichen Seite dürfte die Sprungwahrscheinlichkeit wieder zunehmen.

Eine Parabel zweiten Grades wird daher den Verlauf der Aktivierungsenergie mit der Silber-Konzentration nur bis zu einem Silber-Zusatz von höchstens 50% näherungsweise beschreiben können. In der Abweichung des Wertes für die Legierung 40/60 von der nach Gl. (5) berechneten Kurve (in Abb. 7) scheint sich das vermutete Maximum in der Aktivierungsenergie zwischen $0,5 < x < 1$ anzudeuten. Sichereres kann jedoch erst auf Grund von Messungen zu höheren Ag-Gehalten hin gesagt werden. Allerdings können wegen der geringen Wasserstoff-Löslichkeit in den Ag-reichen Legierungen ($x > 0,6$) mit der hier angewandten Meßmethode keine Diffusionskoeffizienten mehr gemessen werden.

Ein flaches Minimum in der Aktivierungsenergie bzw. ein nahezu konstanter Verlauf beim Zusatz von wenig Silber zum Palladium entspricht in etwa den Messungen anderer Autoren^{7, 11, 17, 21}, die bis zu einem Silber-Gehalt von 25% keine wesentliche Änderung des Diffusionskoeffizienten feststellten (vgl. Abb. 6 und 7).

Die Meßpunkte von KÜSSNER¹¹ zeigen eine deutliche Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Silber-Zusatz, wie in Abb. 7 dargestellt, wenn auch Küssner mit einer konstanten Aktivierungsenergie rechnete und die Abhängigkeit der Diffusionskoeffi-

zienten von der Silber-Konzentration allein im Häufigkeitsfaktor berücksichtigt wurde.

Der Verlauf der von HOLLECK⁷ bei $n \rightarrow 0$ erhaltenen Diffusionskoeffizienten mit steigendem Silber-Gehalt ist dem hier beobachteten analog, wenn auch die Absolutwerte bei Holleck für höhere Silber-Konzentrationen etwas größer sind. Dieses Verhalten ist wohl auf störende „Oberflächeneffekte“, z. B. Desorption des in der Aktivierungsschicht gelösten Wasserstoffs, zurückzuführen, wie sie beim elektrochemischen Relaxationsverfahren u. U. zu beobachten sind.

In einer neueren Arbeit hat HOLLECK¹⁷ ebenfalls speziell den Einfluß des Silbers auf die Diffusion von H in Pd/Ag-Legierungen (bis zu 50% Silber-Zusatz) bei kleinen Wasserstoff-Besetzungsdichten n nach einem gasvolumetrischen „time-lag“-Verfahren im Temperaturbereich 260 bis 640 °C untersucht. Für die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie und der Häufigkeitskonstanten vom Silber-Gehalt ($x' = \text{Molenbruch Ag}$) erhielt er die Beziehungen:

$$E = 38\,000\,x'^4 + 1500\,x'^2 + 5260 \quad \text{cal/mol},$$

$$D_0 = 2,65 \cdot 10^{-3}\,x' + 2,9 \cdot 10^{-3} \quad \text{cm}^2/\text{sec}.$$

Abbildung 7 zeigt die sehr gute Übereinstimmung der Holleckschen mit den hier ermittelten Werten. Allerdings treten gerade bei kleinen Silber-Gehalten etwas größere Abweichungen auf. Holleck führt den kleinen Wert für die Aktivierungsenergie der Diffusion des Wasserstoffs in Pd von 5,26 kcal/mol auf den Einfluß der relativ hohen Meßtemperatur zurück. Andere Autoren haben allerdings auch aus Messungen bei höheren Temperaturen Aktivierungsenergien erhalten, die mit den bei normalen Temperaturen ermittelten Werten sehr gut übereinstimmen (s. Einleitung).

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. WICKE für die Anregung zu dieser Arbeit und für fördernde Diskussionen. Der Stiftung Volkswagenwerk danke ich für die Bereitstellung eines Stipendiums, das mir die Durchführung dieser Untersuchungen im Rahmen einer Doktorarbeit ermöglichte.

** Aus dem Verlauf der Entgasung einer mit H beladenen Ag-Probe wurde zwischen 388 und 600 °C für die Temperaturabhängigkeit der Diffusion von H in Ag die Beziehung $D = 2,82 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\{-7500/RT\}$ erhalten²⁰.

²⁰ W. EICHENAUER, H. KÜNZIG u. A. PEBLER, Z. Metallk. **49**, 220 [1958].

²¹ K. D. ALLARD u. T. B. FLANAGAN, private Mitteilung.