

**Reaktionen im System Metall-Silicium-Chlor-Wasserstoff unter dem  
Gesichtspunkt der heterogenen Katalyse**

Von der Fakultät für Chemie und Physik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplom-Chemiker Sven Köther-Becker

geboren am 23.04.1977 in Weißwasser

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. K. Bohmhammel, Freiberg

Prof. Dr. rer. nat. habil. G. Roewer, Freiberg

Dr. J. Monkiewicz, Rheinfelden

Tag der Verleihung: 13.04.2007

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1 Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Reaktionen im System Siliciumtetrachlorid- Wasserstoff- Metall.....</b>	<b>5</b>
<b>3 Kinetik der Silicidbildung von 5d- Übergangsmetallen.....</b>	<b>7</b>
3.1 Thermodynamische Vorbetrachtung.....	7
3.2 Experimentelles.....	9
3.3 Ergebnisse.....	11
3.4 Modellierung der Kinetik der Silicidbildung.....	12
3.5 Diskussion der Ergebnisse .....	15
3.5.1 Wachstum der Silicidschicht bei der Gasphasensilicidierung.....	18
3.6 Mechanismus der Gasphasensilicidierung.....	26
<b>4 Si- Abscheidung in einer Metall(hydrid)chlorid- Matrix.....</b>	<b>28</b>
4.1 Reaktionen und Verbindungsbildung im System Erdalkalimetall- Halogen- Silicium- Wasserstoff.....	29
4.2 Experimentelle Untersuchungen.....	30
4.2.1 Reaktoraufbau und Versuchsregime.....	30
4.2.2 Charakterisierung des festen Produktes .....	32
4.3 Übersicht über die Ergebnisse.....	36
4.3.1 Ermittlung der Stöchiometrie des Festkörpers unter Vernachlässigung des Wasserstoffgehaltes .....	36
4.3.2 Ermittlung des Gesamtwasserstoffgehaltes des Festkörpers.....	39
4.3.3 Strukturaufklärung des Festkörpers.....	40
4.3.3.1 Phasenzusammensetzung.....	40
4.3.3.2 Strukturaufklärung.....	43
4.3.4 Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Daten .....	47
4.3.4.1 Zersetzungsdruckmessungen.....	47
4.3.4.2 Lösungsexperiment: Kalorimetrie und Volumetrie .....	51
4.3.4.3 Thermische Analyse .....	56
4.3.5 Verlauf der Bildungsreaktion.....	58
4.4 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse.....	60

4.4.1 Thermodynamische Modellierung der siliciumhaltigen Metallchloride .....	60
4.4.2 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse zur $\alpha$ - M- Cl- H- Si- Phase .....	63
4.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur $\beta$ - M- Cl- H- Si- Phase .....	66
<b>5 Katalysierte Hydrodehalogenierung von <math>\text{SiCl}_4</math> .....</b>	<b>67</b>
5.1 Heterogene Katalyse .....	67
5.1.1 Adsorption .....	67
5.1.2 Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus .....	70
5.2 Thermodynamische Vorbetrachtung .....	71
5.2.1 Einfluss der geringen Gleichgewichtskonstante der Gasphasenhydrierung von $\text{SiCl}_4$ auf die formalkinetische Beschreibung des katalysierten Prozesses .....	71
5.2.2 Kenntnisstand zum Aufbau der katalytischen Schicht .....	73
5.2.3 Zusammenhang der Affinität zwischen Silicid-, Chlorid-, und Hydridbildung der Metalle .....	73
5.3 Experimentelles .....	75
5.4. Ergebnisse .....	77
5.4.1 Induktionsperiode .....	77
5.4.2 Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit der katalytischen Hydrodehalogenierung von $\text{SiCl}_4$ .....	81
5.5 Überprüfung der katalytischen Hydrodehalogenierung von $\text{SiCl}_4$ bezüglich des Eley-Rideal- Mechanismus .....	85
5.6 Interpretation der katalytischen Hydrodehalogenierung von $\text{SiCl}_4$ auf Basis des Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus .....	87
5.7 Diskussion der ermittelten kinetischen Parameter aus der Modellgleichung nach dem Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus für molekulare Adsorption .....	91
5.8 Ableitungen zum Mechanismus der Hydrodehalogenierung von $\text{SiCl}_4$ zu $\text{HSiCl}_3$ ....	98
<b>6 Zusammenfassung .....</b>	<b>103</b>
<b>7 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>106</b>

## **Anhang**

## **1 Einleitung und Problemstellung**

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit leitet sich einerseits aus dem technischen Problem ab, hochreines Silicium auf niedrigem Preisniveau und in ausreichender Menge - bevorzugt für die Herstellung von Solarmodulen - zur Verfügung zu stellen, und andererseits aus dem wissenschaftlich sehr interessanten Problem, die Reaktivität im allgemeinen im stofflichen System M-Si-Cl-H detaillierter zu untersuchen; insbesondere um die verschiedenen Reaktionswege bei höheren Temperaturen besser zu verstehen und im gegebenen Falle optimiert zu nutzen. Beide Aspekte sind in ihrer Behandlung nicht in jedem Falle zu trennen.

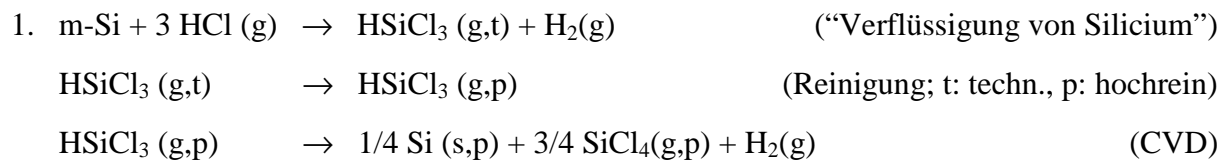
Die Photovoltaik als Teil der erneuerbaren Energien verzeichnet politisch unterstützt (Deutschland, Gesetz der Erneuerbaren Energien, 2000) eine exponentielle Entwicklung. Gegenwärtig ist zwar der Beitrag der Photovoltaik zur Stromerzeugung mit 0.2% im Jahr 2005 [1] in Deutschland sehr gering, die Prognosen sehen aber eine Steigerung auf 4% im Jahr 2020 [2]. Weltweit wird sogar ein Anteil von rund 23% [3] prognostiziert.

Obwohl sich zur Herstellung von Solarzellen eine Vielzahl von Halbleitermaterialien eignen, bestehen heute weltweit 99% aller kommerziell gefertigten Solarzellen aus Si [3]. Um die Wettbewerbsfähigkeit der Photovoltaik (ohne Subventionen) zu erreichen, müssen weiterhin die Kosten reduziert sowie die Qualität und der Wirkungsgrad der Anlagen gesteigert werden. Bisher konnte die Solarindustrie von den Silicium- Abfällen der Elektronik- Industrie leben. Bei einem jährlichen Wachstum des Photovoltaikmarktes von 25 – 30% [3] global kommt es jedoch zunehmend zu einer Konkurrenz zwischen Photovoltaik und Elektronik- Industrie um das Silicium, verbunden mit höheren Rohstoffpreisen.

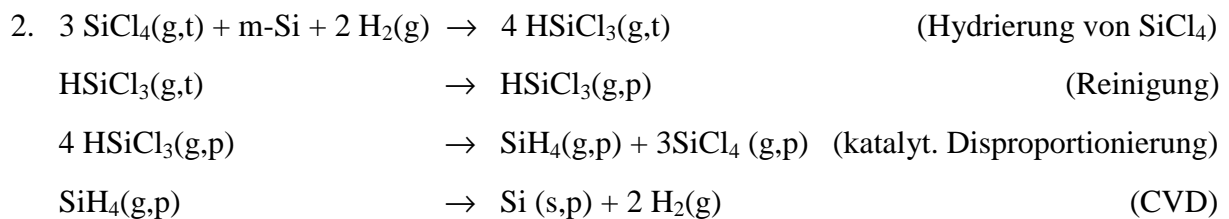
Um den Bedarf im Zuge der rasanten Steigerungsraten zu decken, werden neue Reaktionswege zu billigen "solar- grade" Silicium (s-Si) gesucht, entwickelt und projiziert sowie teilweise im Pilotmaßstab realisiert [4].

Ausgangspunkt ist in jedem Falle das in sehr großen Mengen produzierte metallurgische Silicium (m-Si), das - chemisch mehrfach gewandelt – in überwiegend thermisch verfahrenstechnischen Schritten gereinigt werden muss.

Z. Zt. scheinen zwei Prozesslinien favorisiert, die nachfolgend verkürzt und sehr schematisch skizziert werden:

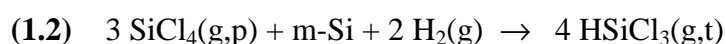


Dieser Weg ist für die Herstellung von electronic- grade Silicium (e-Si) technisch ausgereift. Rationalisierungseffekte sind durch Einführung neuer CVD-Technologien (z.B. Wirbelschichtabscheidung [5]) und durch Hydrierung des anfallenden hochreinen Siliciumtetrachlorids zu erreichen.



Dieses vierstufige Verfahren befindet sich in der technischen Überführungsphase zur Herstellung von Silicium für die Photovoltaik (solar- grade Si) [4].

Beiden Prozesslinien ist gemeinsam, dass als Nebenprodukt erhebliche Mengen an hochreinem Siliciumtetrachlorid anfallen. Eine Möglichkeit, dieses  $\text{SiCl}_4$  zu nutzen, ist die Hydrolyse zu Kieselsäureverbindungen. Dieser Weg ist wegen dem stetig steigenden Aufkommen von  $\text{SiCl}_4$  und der Überproduktion von Kieselsäureverbindungen aus ökonomischer Sicht nur noch in eingeschränktem Maße sinnvoll. Desweiteren ist für die kostengünstige s-Si- Herstellung eine Rückführung des hochreinen  $\text{SiCl}_4$  in den Stoffkreislauf und somit eine optimale Ressourcennutzung notwendig. Daher sind seit über 10 Jahren Bemühungen zu verzeichnen, dieses „Nebenprodukt“ durch Hydrodehalogenierung wieder in den Prozess zurückzuführen:



Die homogene Gasphasenhydrierung (1.1) ist endotherm, für relevante Ausbeuten sind deshalb Temperaturen  $> 800^\circ\text{C}$  notwendig. Für akzeptable Reaktionsgeschwindigkeiten muss die Reaktortemperatur auf  $> 1200^\circ\text{C}$  eingestellt werden. Werkstoffprobleme (Korrosion) und die zunehmende Bildung unerwünschter Silane heben den ursprünglichen Vorteil der hohen Reinheit auf.

Bei der heterogenen Hydrodechlorierung von  $\text{SiCl}_4$  (Gl. 1.2) im Wirbelschichtreaktor kommt es durch die Verwendung von m-Si ebenfalls zum Verlust der hohen Reinheit des  $\text{HSiCl}_3$ , wodurch erneute kostenintensive Reinigungsschritte notwendig werden. Die Verwendung von halbleiterreinem Silicium führt zu bedeutend geringeren Umsätzen; die im m-Si enthaltenen metallischen Verunreinigungen katalysieren die Konvertierung von  $\text{SiCl}_4$  [6].

Folgerichtig wurden insbesondere an der TU Bergakademie Freiberg Untersuchungen zu einer geeigneten katalysierten Reaktion initiiert, welche nicht mit dem Verlust der hohen Reinheit des  $\text{SiCl}_4$  verbunden ist. In vorangegangenen Arbeiten konnte die hervorragende katalytische Wirkung der Silicide der 3d- Übergangsmetalle (Fe, Co, Ni, Cu) nachgewiesen werden [7 - 14]. Die in- situ- Bildung der Silicide unter den Reaktionsbedingungen der Hydrodehalogenierung erfüllte die Forderung, den hohen Reinheitsgrad des Eduktes  $\text{SiCl}_4$  insgesamt zu erhalten.

Nachteil dieser Katalysatoren ist ihre hohe Sinteraktivität, verbunden mit einem Aktivitätsverlust. Dies liegt in der zwiespältigen Eigenschaft der Silicide, sowohl Katalysator als auch Reaktand zu sein. Die Aufklärung der mechanistischen Vorgänge als eine Grundlage für die Optimierung der Katalysatoren erfordert den Fokus von der Oberfläche auf das Volumen des Katalysators zu erweitern. Vorgänge im Festkörper, wie Diffusion, Verbindungsbildung, Wärmetransport und Ladungstransport müssen einkalkuliert werden. Erschwerend für die Interpretation der Ergebnisse einschließlich der möglichen Mechanismen wirkt, dass die katalysierte Reaktion in dem interessierenden Temperaturbereich von 800 - 900°C im thermodynamischen Sinne nicht vollständig, sondern nur mit einem Umsatz von ca. 20 bis 30% abläuft. Deshalb muss auch mit der Rückreaktion gerechnet werden.

Eine Erweiterung des stofflichen Katalysatorsystems gelang durch den Nachweis, dass unter den Reaktionsbedingungen der Hydrodehalogenierung stabile Metallchloride (z.B. Lanthanchlorid [15]) ebenfalls eine akzeptable katalysierende Wirkung besitzen. Wesentliche Ursache dafür ist die Abscheidung von Silicium in der Metallchloridmatrix. Der genaue Zustand dieses Festkörpers bestehend aus den Elementen Si, Cl, H und Metall ist bisher nicht aufgeklärt. Nach Abkühlen dieses Katalysators auf Zimmertemperatur tritt offensichtlich eine Zersetzung in das Metallsalz und zunächst nanokristallines Silicium ein.

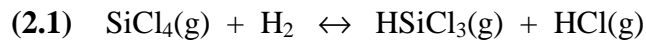
Damit wurde ein neuer Syntheseweg zu nanokristallinem Silicium erschlossen. Weiterführende Untersuchungen zu diesen sehr interessanten Aspekt sind Gegenstand anderer Projekte und Arbeiten der TU Bergakademie Freiberg [16].

Die Zielstellung dieser Arbeit bestand im wesentlichen in der Erweiterung der stofflichen Basis der Katalysatoren und in der Verbesserung der Langzeitstabilität. Insbesondere sollten die 5d- Übergangsmetalle (W und Ta) und die stabilen Chloride der Erdalkalimetalle (Mg-, Ca-, Sr- und Ba- chlorid) in ihren katalysierenden Eigenschaften untersucht werden. Die folgenden Thesen spiegeln die daraus abgeleiteten wesentlichen Schwerpunkte der Arbeit wieder:

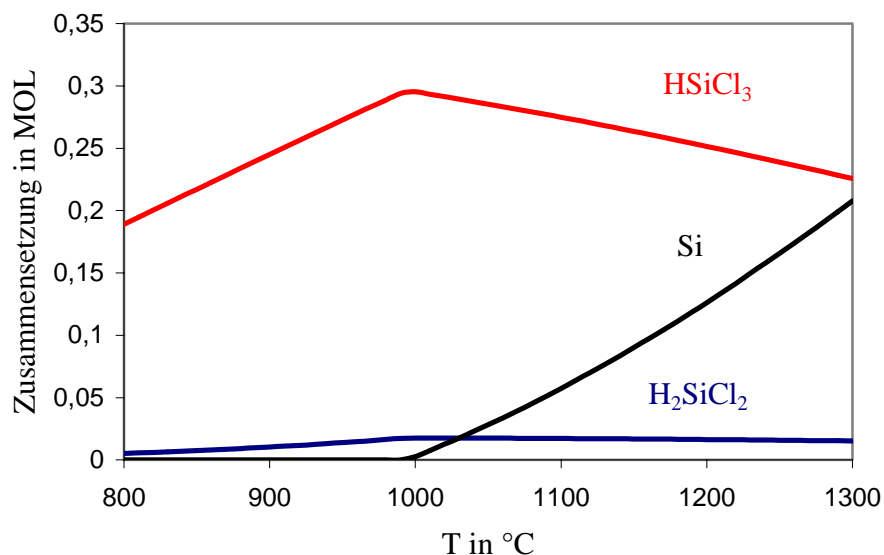
- Thermodynamische und kinetische Untersuchung der Bildung der katalytisch aktiven Festkörper unter den Reaktionsbedingungen der Hydrodehalogenierung (Formierung der Katalysatoren) in Abhängigkeit von der Temperatur. Thermodynamische Modellierungen sollen die Versuchsplanung sowie die Interpretation der experimentellen Ergebnisse unterstützen.
- Strukturelle und analytische Charakterisierung der gebildeten Katalysatoren. Einbezogen werden auch gequenschte Katalysatorzustände (Konservierung der Metastabilität).
- Kinetische Untersuchungen zur Katalysatoraktivität in Abhängigkeit von der Eduktzusammensetzung und der Temperatur. Die formalkinetische Auswertung soll zu Aussagen über den Mechanismus der Katalyse und zur Systematisierung bezüglich der eingesetzten Metalle führen.
- Untersuchungen zum Katalysatordesign, insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Langzeitstabilität und des Wärmetransportes. Dazu sollten verschiedene Trägermaterialien und die mögliche Widerstandsheizung der metallisch leitenden Silicidkatalysatoren getestet werden.
- Ableitung systematischer Eigenschaften in der Reihe der Erdalkalimetalle und ihrem Reaktionsverhalten unter den Bedingungen der Hydrodehalogenierung. Feststellen der möglichen Bildung von festen binären, ternären und quaternären Verbindungen und Lösungsphasen.

## 2 Reaktionen im System Siliciumtetrachlorid- Wasserstoff- Metall

Siliciumtetrachlorid reagiert mit Wasserstoff ab ca. 600°C hauptsächlich zu Trichlorsilan und Chlorwasserstoff. Das ist die Reaktion, die im Mittelpunkt der Arbeit steht und mit dem Begriff Hydrodehalogenierung gekennzeichnet wird:



Als Nebenprodukt ist mit dem Dichlorsilan und ab ca. 1000°C mit der Abscheidung von Silicium zu rechnen. In Abb. 2.1 ist das Ergebnis der thermodynamischen Berechnung mit einem 4- fachen Überschuss an Wasserstoff dargestellt. Die Darstellung spiegelt die obige Aussage wieder.



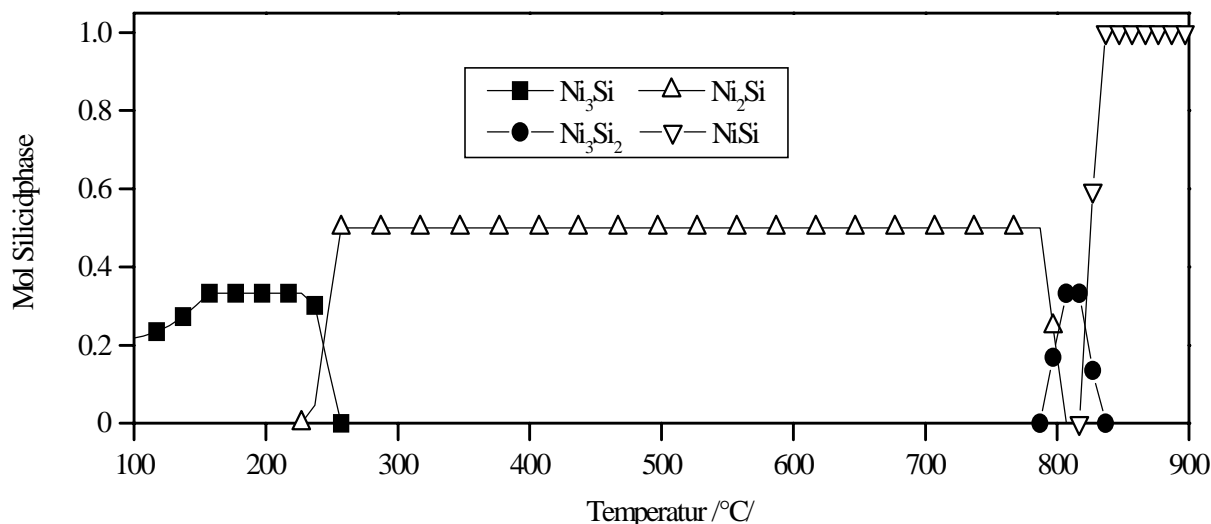
**Abb. 2.1:** Berechnete Produktverteilung der Hydrodehalogenierung (1 mol  $\text{SiCl}_4$  + 4 mol  $\text{H}_2$ )

Wenn in dieses Reaktionssystem ein weiterer Reaktant, hier ein Metall, hinzugefügt wird und dieser Reaktant Silicium bindet (Erniedrigung des chemischen Potentials des Silicium), dann wird prinzipiell die Abscheidung des Siliciums zu tieferen Temperaturen verschoben.

Bekannt war zunächst die Bildung von Siliciden der Übergangsmetalle, wie Fe, Ni, Co und Cu [13, 14, 17-20]. Aufgrund der starken Endothermie der Reduktion von  $\text{SiCl}_4$  ist es verständlich, dass der Si- Gehalt der Silicide mit steigender Temperatur zunimmt. Am Anfang der Reihe steht deshalb die Lösungsphase Si im Metall. In der Abb. 2.2 ist beispielhaft die berechnete Bildung der Ni- Silicide dargestellt. Die Sequenz der Silicide in Abhängigkeit von der Temperatur konnte experimentell bestätigt werden [14]. Die Silicidbildung ist reversibel, so dass z.B. mit Temperaturerniedrigung das Silicid zur Si-Quelle und somit selbst zum



Reaktant wird [9, 14]. Diese Tatsache ist eine der wesentlichen Grundlagen der katalysierenden Wirkung der Silicide auf die Hydrodehalogenierung. Im folgenden Kapitel werden neue Ergebnisse der Silicidbildung von 5d- Übergangsmetallen vorgestellt und im Vergleich mit bekannten Ergebnissen der 3d- Metalle diskutiert.



**Abb. 2.2:** Berechnete Phasensequenz der Nickelsilicidbildung (1 mol Ni + 100 mol  $\text{SiCl}_4$  + 400 mol  $\text{H}_2$ )

Die wesentliche Konkurrenzreaktion zur Silicid- ist die Metallchloridbildung. Eine Entscheidung über den alternativen Reaktionsweg gelingt auf Grundlage der freien Bildungsenthalpien. Ausführliche Darstellungen sind in den Veröffentlichungen von ACKER und RÖVER [13, 14, 18 - 20] zu finden. Stabile Chloride unter den Bedingungen der Hydrodehalogenierung bilden die Erdalkalimetalle und die Seltenen Erdmetalle. Umfangreiche Untersuchungen liegen zum Lanthan vor. Hier wurde auch zum ersten Mal entdeckt, dass sich nicht das reine Metallchlorid bildet, sondern dass erhebliche Mengen Si in dieser Chloridmatrix gebunden sind [15]. Die formale Stöchiometrie kann mit  $\text{LaSiCl}_3$  angegeben werden. Über gebundene Anteile Wasserstoff bestehen keine gesicherten Angaben. Diese Si-haltigen Metallchloride wirken ebenfalls katalysierend auf die Hydrodehalogenierung [14]. Deshalb kann in Analogie zu den Siliciden ein reversibler Austausch des Siliciums angenommen werden. Die unter Reaktionsbedingung gebildete Si- haltige Lösungsphase oder Verbindung zersetzt sich bei Zimmertemperatur relativ langsam zum Metallchlorid und zunächst nanokristallinem Silicium, das in Abhängigkeit von dem umgebenden Medium langsam zu größeren Kristallen agglomeriert [14, 15, 21, 22]. Unter der Zielstellung der Entwicklung neuartiger Katalysatoren werden im übernächsten Kapitel Ergebnisse der Umsetzung der 4 Erdalkalimetalle unter den Bedingungen der Hydrodehalogenierung vorgestellt und diskutiert.

### 3 Kinetik der Silicidbildung von 5d- Übergangsmetallen

Das Reaktionsverhalten von Übergangsmetallen, insbesondere der 8. Nebengruppe, in einer  $H_2/SiCl_4$ -Atmosphäre ist weitestgehend untersucht worden und in seinen makroskopischen Eigenschaften bekannt [14]. Endzustand der Reaktion ist in Abhängigkeit von der Temperatur das thermodynamisch stabile Silicid. Die Stöchiometrie des Silicides ändert sich mit steigender Temperatur zugunsten des Siliciums.

Experimentelle Untersuchungen [14, 17, 18] hatten gezeigt, dass eine Vielzahl der 4d- und 5d- Übergangsmetalle entgegen thermodynamischen Berechnungen unvollständig oder überhaupt nicht zum Silicid reagieren, d.h. es liegen erhebliche kinetische Hemmungen vor.

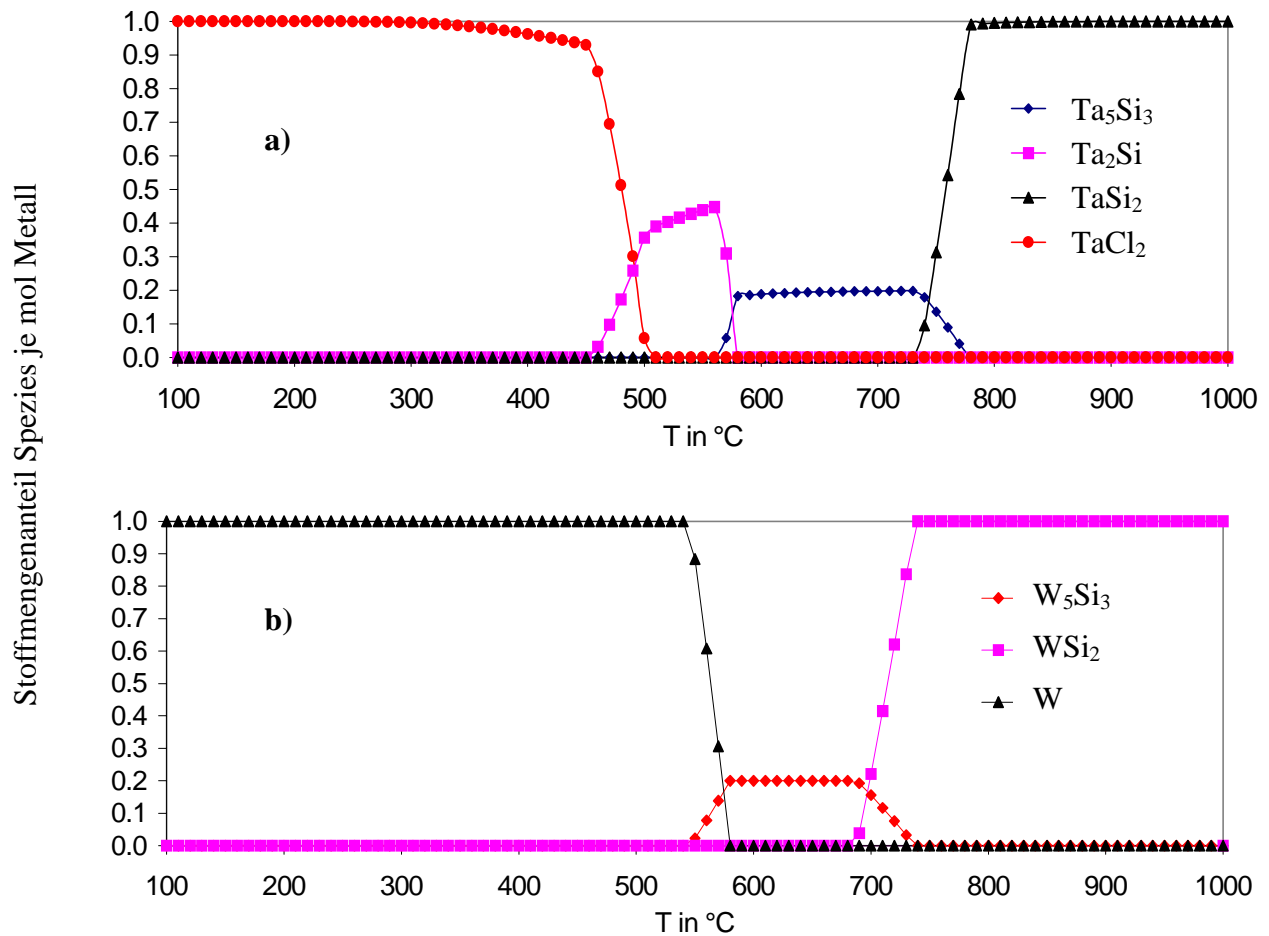
In Zusammenhang mit der Aufklärung der katalytischen Wirkung auch dieser 5d- Übergangsmetalle ergab sich die Notwendigkeit, das Reaktionsverhalten von 5d- ÜM in einer  $H_2/SiCl_4$ - Atmosphäre im Detail zu untersuchen. Die Anwendung höherer Reaktionstemperaturen ( $> 900^\circ C$ ) sollte dabei zur Beschleunigung der Silicidphasenbildung und damit zu messbaren Stoffwandlungsprozessen führen.

#### 3.1 Thermodynamische Vorbetrachtung

Die thermodynamische Berechnung komplexer Reaktionssysteme basiert auf der Ermittlung des Minimums der freien Reaktionsenthalpie. Dabei muss die Bedingung des geschlossenen Systems erfüllt sein. Voraussetzung für die Genauigkeit der Rechnungen ist die Kenntnis und Richtigkeit der thermodynamischen Stoffdaten aller möglichen Reaktanten (Spezies).

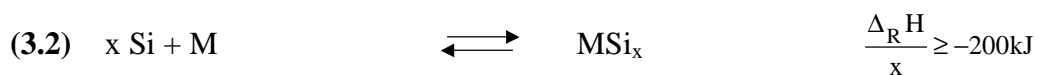
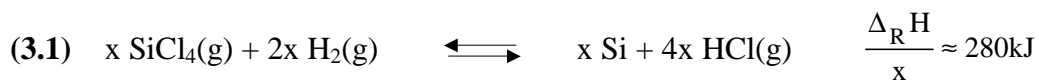
Für das Reaktionssystem Ta-Si-Cl-H bzw. W-Si-Cl-H wurden die thermodynamischen Grundgrößen aller Spezies der Datenbank HSC [23] entnommen. Durch Phasengleichgewichtsberechnungen und Vergleich mit den experimentellen binären Schmelzdiagrammen W-Si bzw. Ta-Si [24] wurden die Stoffdaten für die Silicide auf ihre Richtigkeit überprüft und bestätigt.

Die Abb. 3.1 gibt die mittels ChemSage [25] berechnete Temperaturabhängigkeit der Silicidbildung von W bzw. Ta unter einer  $H_2/SiCl_4$ - Atmosphäre wieder. Um die Reaktionsbedingungen des Strömungsreaktors näherungsweise wiederzugeben, war Ausgangsbasis der Berechnung ein 100- facher Überschuß an  $H_2/SiCl_4$  bezogen auf das Metall.

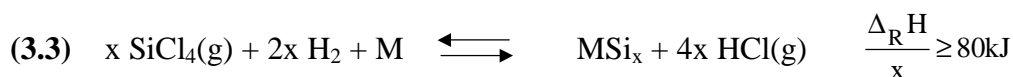


**Abb. 3.1:** Sequenz der Bildung der Festkörperphasen im System M-Si-Cl-H

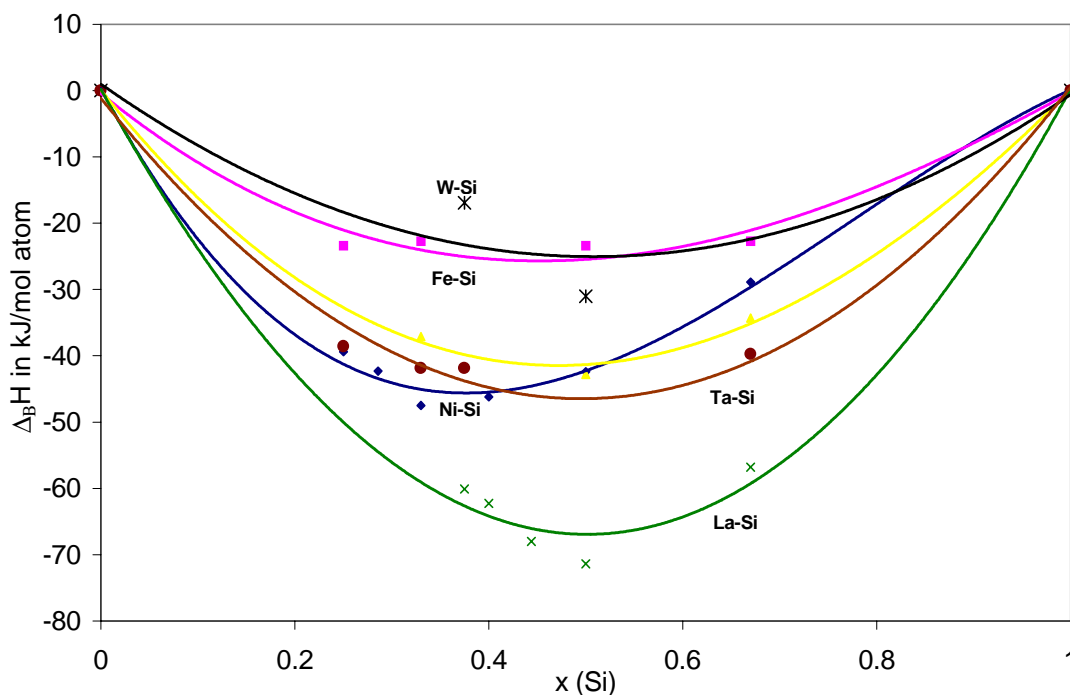
Der Siliciumgehalt der Silicide nimmt mit steigender Temperatur zu. Dies resultiert aus der starken Endothermie der Reduktion von  $\text{SiCl}_4$  im Reaktionsschritt (3.1). Der Verlauf der Bildungsenthalpien der Silicide in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt ist in Abb. 3.2 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die exotherme Festkörperreaktion (3.2) die positive Reaktionsenthalpie der  $\text{SiCl}_4$ -Reduktion nicht kompensieren kann und somit eine endotherme Bruttoreaktion (3.3) für die Gasphasensilicidierung resultiert.



( M = Fe, Co, Ni, Cu, W, Ta )



Aus Abb. 3.2 kann weiterhin unter Berücksichtigung der Reaktionen (3.1) und (3.2) abgeleitet werden, dass unter thermodynamischem Aspekt keine größere Differenzierung in der Silicidbildung der ÜM besteht.



**Abb. 3.2:** Bildungsenthalpie ausgewählter Silicide

Abb. 3.1 a) weist im Falle von Tantal als Übergangsmetall weiterhin sehr gut die Konkurrenz zwischen Silicid- und Chloridbildung aus. So ist die Reaktion (3.4), die Bildung von  $\text{TaCl}_2$ , bei Temperaturen unterhalb  $500^\circ\text{C}$  bevorzugt. Eine Silicidbildung ist thermodynamisch erst bei  $T > 500^\circ\text{C}$  zu erwarten.



Genauere thermodynamische Untersuchungen zu dieser Konkurrenzreaktion sind wiederholt durchgeführt worden [14, 18 - 20] und können wie folgt zusammengefasst werden:

Die Affinität zur Silicidbildung nimmt im Allgemeinen mit steigender Temperatur zu, die zur Chloridbildung ab.

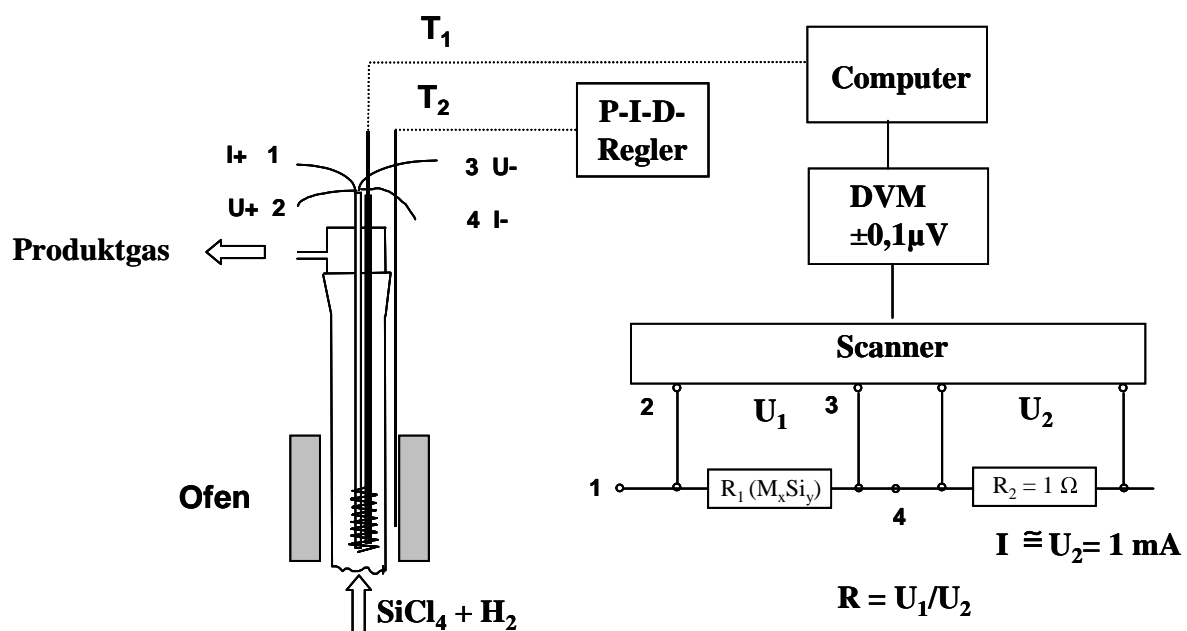
### 3.2 Experimentelles

Die Silicidbildung kann in situ durch Messen der Widerstandsänderung von dünnen reagierenden Metalldrähten verfolgt werden. Zwischen- und Endzustände der Reaktion können vorteilhaft mittels REM/EDX- Untersuchungen über den Drahtquerschnitt bestimmt werden. Voraussetzung für auswertbare Widerstandsmessungen ist ein Unterschied zwischen

den spezifischen Widerständen von Metall und Silicid mit einem Faktor von mindestens 1.2. Daneben spielen geometrische Wachstumsfaktoren der Silicide eine entscheidende Rolle.

### - Widerstandsmessung

In Abb. 3.3 ist schematisch die experimentelle Anordnung wiedergegeben. Als Träger für die Metalldrahtspirale als Edukt und Reaktant dient ein Sinterkorundstab mit 4 Bohrungen, die die elektrischen Zuleitungen aufnehmen. Mit der damit realisierbaren 4- Leiterschaltung werden die Zuleitungswiderstände eliminiert. Die Widerstandsmessung selbst erfolgte nach der Spannungsabfallmethode. Die konstante Reaktionstemperatur wurde mittels eines elektrisch geheizten Röhrenofens realisiert. Die Temperaturregelung geschah mit einem P-I-D- Regler mit einer Abweichung von  $\pm 1\text{K}$ . Die Temperatur und die Widerstandswerte wurden in äquidistanten Zeitschritten von 5 s mittels digitaler Messtechnik und Computer registriert. Der relative Fehler beträgt im Mittel  $\pm 0,5\%$ .



**Abb. 3.3:** Aufbau der in situ Vier- Leiter- Widerstandsmessung

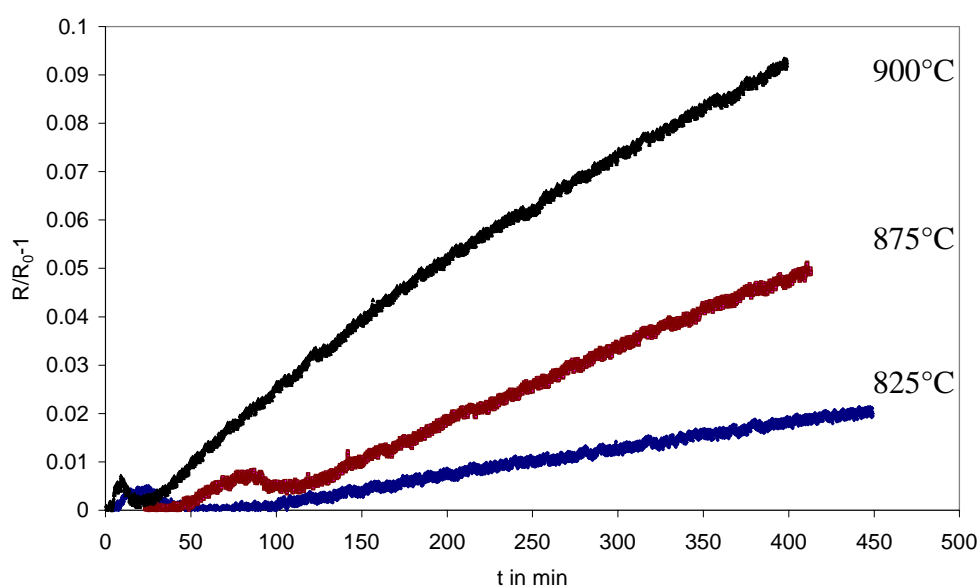
Die Drahtlängen betragen 40 cm und die Durchmesser lagen zwischen 0.15 mm und 0.2 mm. Die Metalldrähte wurden unter strömendem  $\text{H}_2$  auf Reaktionstemperatur erhitzt. Nach einstündiger Haltezeit erfolgte der Reaktionsstart durch Zudosieren von  $\text{SiCl}_4$ . Dabei wurde einheitlich ein molares Stoffmengenverhältnis  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4 = 4:1$  eingestellt.

### - REM/EDX- Untersuchungen

Nach Abbruch der Reaktion durch Abschalten des  $\text{SiCl}_4$ - Stromes und nach anschließender Abkühlung unter  $\text{H}_2$  wurden Teilstücke der Spirale in Epoxyd- Harz eingegossen und ein Anschliff über den Querschnitt hergestellt. Der so erzeugte Drahtquerschnitt konnte mittels REM (Jeol JSM 6400) abgebildet und mit EDX (Noran) örtlich chemisch analysiert werden.

### 3.3 Ergebnisse

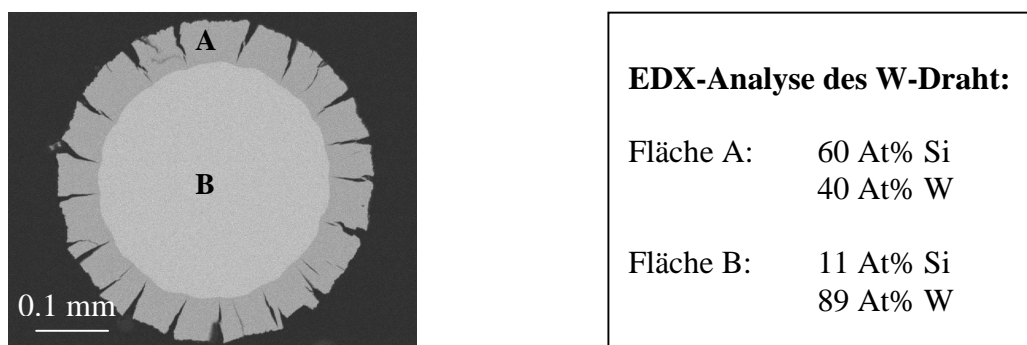
In Abb. 3.4 sind relative Widerstands- Zeit- Kurven der Umsetzung von W mit  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  bei 3 verschiedenen Temperaturen abgebildet. Die Steilheit der Kurven ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Nach einer kurzen temperaturabhängigen Induktionsperiode zeigt der Widerstandsanstieg den Beginn der Ausbildung der Silicidphase an. Die Widerstands- Zeit- Kurve zeigt dabei nicht den für ein Inselwachstum typischen linearen Kurvenverlauf [26, 27]. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Zeit ab, die Widerstandsänderung nähert sich einem Grenzwert.



**Abb. 3.4:** Widerstands- Zeit- Kurve der Umsetzung von W mit  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$

Um die Widerstands- Zeit- Kurve kinetisch auswerten zu können, müssen zweckmäßig in einem ersten Schritt die mikroskopischen Veränderungen während der Reaktion analysiert und diskutiert werden. Sinnvoll erscheinen REM/EDX- Untersuchungen von Drahtquerschnitten zu unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Abb. 3.5 zeigt ein typisches Bild einer REM- Aufnahme. Eindeutig ist die Schichtbildung zu erkennen. EDX- Analysen ergaben eine homogene, sehr siliciumarme innere Phase (Kern B) und eine darauf befindliche homogene siliciumreiche Silicidphase (A). Zwischen beiden Schichten existiert eine sehr scharfe Phasengrenze. Der äußerste Rand der Schicht A ist gering siliciumreicher (65 At% Si) als die Schicht selbst (60 At% Si). Insgesamt muss eine Disilicidbildung registriert werden. Weder in der Silicidschicht noch in den Randbezirken konnte ein Chlorgehalt nachgewiesen werden. Da Luft- und Feuchtigkeitszutritt nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte, war der Cl- Nachweis erschwert. Die Untersuchungen haben eindeutig ein Schichtwachstum der Silicidschicht ergeben. Die eigentliche Reaktion (Silicidbildung) findet an der Grenzschicht A/B statt. Eine zweite sehr dünne Reaktionsschicht (äußerer Si- reicher Rand von Schicht A) befindet sich auf oder an der Oberfläche der Silicidschicht, in der die Hydrodehalogenierung bis hin zur Ausscheidung des Siliciums stattfindet. Insgesamt gehen die folgenden Modellierungen von einem Schichtwachstum der Silicidschicht aus.



**Abb. 3.5:** REM/EDX- Untersuchung am W-Draht nach 90 h Reaktion bei  $T = 850^{\circ}\text{C}$

### 3.4 Modellierung der Kinetik der Silicidbildung

Um anhand der Widerstands- Zeit- Kurve den Prozess des Schichtwachstums abzubilden, war es erforderlich, ein geeignetes Model herzuleiten. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei die Diffusion des Si (exakter: einer mobilen Si- Spezies) durch die wachsende Disilicidschicht. Auf Basis des 1. Fick'schen Gesetz  $\frac{\partial c}{\partial t} = A \cdot D(T) \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$  ist Gleichung (3.5) herzuleiten, die die Abhängigkeit der Schichtdicke  $x$  von der Zeit  $t$  wiedergibt.

$$(3.5) \quad \frac{\partial x}{\partial t} = k \cdot \frac{1}{x}$$

Die integrierte Form führt zu dem bekannten parabolischen Wachstumsgesetz.

Ausgehend von Gleichung (3.5) kann man näherungsweise eine Funktion für die Widerstands- Zeit- Kurve (Gl.(3.6)) ableiten. Die detaillierte Darstellung befindet sich in Anlage I.

$$(3.6) \quad \frac{R - R_0}{R_0} = \frac{\rho_{\text{Silicid}} \cdot r_0}{\rho_M \cdot 2\sqrt{2 \cdot k \cdot t} + \rho_{\text{Silicid}} \left( r_0 - \frac{2\sqrt{2 \cdot k \cdot t}}{\Delta V} \right)} - 1 + \text{const}$$

mit: R Widerstand zum Zeitpunkt t

$R_0$  Widerstand zum Zeitpunkt t=0

$\rho_{\text{Silicid}}$  spezifischer Widerstand des Silicides

$\rho_M$  spezifischer Widerstand des reinen Metalles

$r_0$  Radius des Metalldrahtes

$\Delta V$  Verhältnis der molaren Volumina  $V_{\text{Silicid}}/V_M$

k Geschwindigkeitskonstante

Für eine Anpassung der Modellgleichung an die experimentellen Daten ist die näherungsweise Kenntnis von Stoffdaten der Metalle und Disilicide Voraussetzung. Die für die Berechnung nötigen Werte sind in Tabelle 3.6 angegeben.

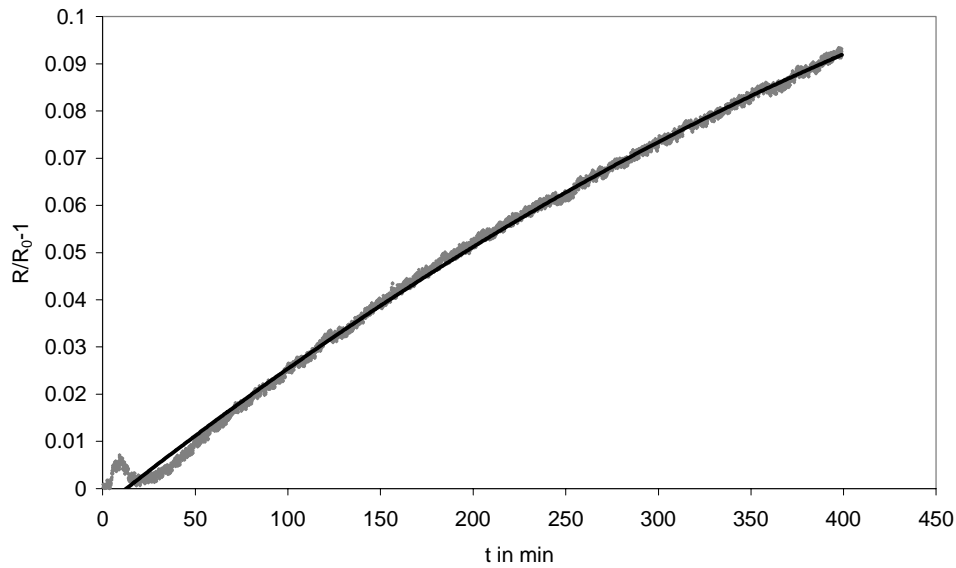
	<b>W</b>	<b>WSi<sub>2</sub></b>	<b>Ta</b>	<b>TaSi<sub>2</sub></b>
<b>spezifischer Widerstand</b> <b><math>\rho</math> in <math>\mu\Omega\text{cm}</math></b>	24 (800°C)	79 (800°C)	44 (925°C)	135 (925°C)
<b>Radius des Drahtes</b> <b><math>r_0</math> in cm</b>	0.0075	-	0.01	-
<b>molare Volumen in</b> <b><math>\text{cm}^3/\text{mol}</math></b>	9.5	24.3	11	26.1

**Tab. 3.6:** Stoffeigenschaften für die Widerstandsberechnung [28]

Mittels Regression auf Grundlage der kleinsten Fehlerquadrate ist die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten in Gl. (3.6) möglich. Der Fehler der Anpassung liegt unterhalb 2%.

Diagramm 3.7 zeigt die sehr gute Anpassung der Modellgleichung (3.6) an die Messwerte. Die Ergebnisse sind für W und Ta in Tabelle 3.8 zusammengefasst.





**Abb. 3.7:** Anpassung der Modellgleichung (3.6) an die Widerstands- Zeit- Werte für die Gasphasensilicidierung am W-Draht bei  $T=875^{\circ}\text{C}$

<b>W</b>	<b>Temperatur /°C</b>	<b>800</b>	<b>825</b>	<b>875</b>	<b>900</b>
	<b>k /<math>\mu\text{m}^2\text{min}^{-1}</math></b>	0.0528	0.1942	1.3586	2.2747
<b>Ta</b>	<b>Temperatur /°C</b>	<b>900</b>	<b>925</b>	<b>935</b>	<b>950</b>
	<b>k /<math>\mu\text{m}^2\text{min}^{-1}</math></b>	0.69	1.26	1.536	2.826

**Tab. 3.8:** Geschwindigkeitskonstanten für die Gasphasensilicidierung

Die Ergebnisse erlauben u.a. die theoretische Berechnung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Zeit auf Basis der integrierten Gl. (3.5):

$$(3.7) \quad x = \sqrt{2 \cdot k \cdot t}$$

Nachfolgend ist ein Vergleich mit experimentell bestimmten Schichtdicken auf Grundlage von REM- Aufnahmen möglich. Ergebnisse für die  $\text{WSi}_2$ -Bildung sind in Tabelle 3.9 aufgeführt.

	<b>T=850 °C</b> <b>t=420 min</b>	<b>T=850°C</b> <b>t=5400 min</b>
<b>exp. Schichtdicke x in <math>\mu\text{m}</math></b>	22	64
<b>ber. Schichtdicke x in <math>\mu\text{m}</math></b>	19.5	70.1

**Tab. 3.9:** experimentelle und berechnete Schichtdicken der Silicidschicht am W-Draht

Die gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten und berechneten Schichtdicken bestätigt die Richtigkeit der angewendeten Modellgleichung.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten kann über die Arrhenius-Beziehung  $\ln k = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + c$  die Aktivierungsenergie der Silicidbildung errechnet werden.

Die ermittelten Aktivierungsenergien der 5d- Metalle und die bekannten Aktivierungsenergien der 3d- Metalle [14] der Gasphasensilicidierung sowie die beobachteten Wachstumsmechanismen sind zusammenfassend in Tab. 3.10 dargestellt. Für weiterführende Diskussionen beinhaltet die Tabelle 3.10 zusätzlich die Sublimationsenthalpie der Übergangsmetalle als Maß für die Stärke der Metall-Metall-Bindung.

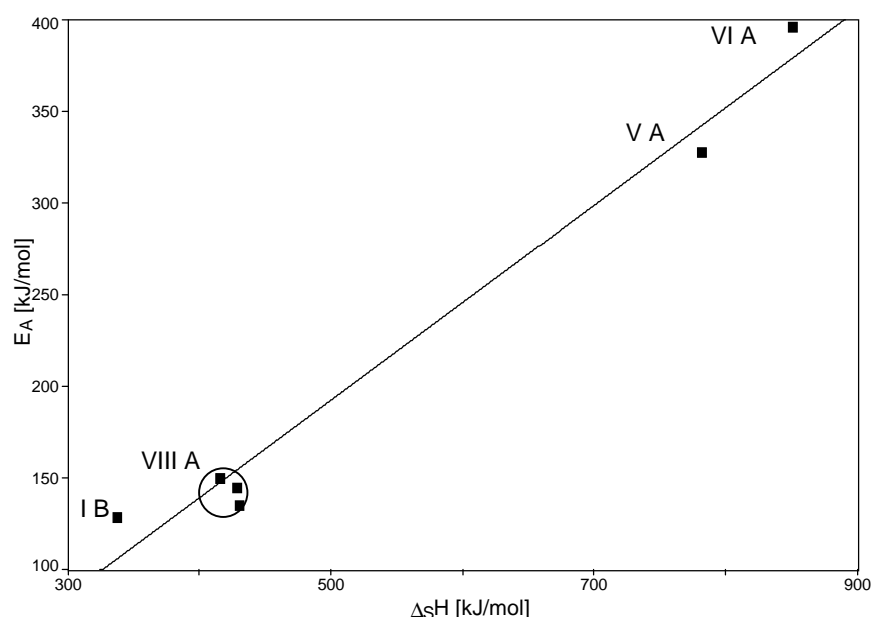
Metall	Sublimationsenthalpie $\Delta_S H$ in kJ/mol [23]	gebildetes Metallsilicid	Wachstums- mechanismus	Aktivierungsenergie $E_A$ der Gasphasensilicidierung in kJ/mol
Fe	415.5	FeSi	Insel- wachstum	150 [14]
Co	428.4	CoSi	Insel- wachstum	145 [14]
Ni	430.1	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Insel- wachstum	136 [14]
Cu	337.6	Cu <sub>5</sub> Si	Insel- wachstum	129 [14]
Ta	781.6	TaSi <sub>2</sub>	Schicht- wachstum	325 ±20
W	851.0	WSi <sub>2</sub>	Schicht- wachstum	397 ± 16

**Tab. 3.10:** thermodynamische und kinetische Daten zur Gasphasensilicidierung von Übergangsmetallen

### 3.5 Diskussion der Ergebnisse

Im einleitenden Abschnitt zum 3. Kapitel wurde schon erwähnt, dass die thermodynamisch mögliche Silicidbildung und die experimentell beobachtete Silicidbildung, insbesondere bei den 4d- und 5d- Übergangsmetallen erheblich voneinander abweichen. Als Grund für diese kinetischen Hemmungen wurden die starken Metall- Metall- Bindungen bei den 4d-/5d- ÜM

angenommen [14]. Abb. 3.11 zeigt diesen linearen Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie der Silicidbildung und der Stärke der Metallbindung, ausgedrückt durch die Sublimationsenthalpie. Damit kann erstmals quantitativ eine Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie und den Metalleigenschaften (Sublimationsenthalpie) hergestellt werden. Die Reaktivität der Metalle bei der Gasphasensilicidierung hängt nicht von der Metall-Silicium- Bindungsstärke, sondern maßgeblich von der Metall- Metall- Bindungsstärke ab.



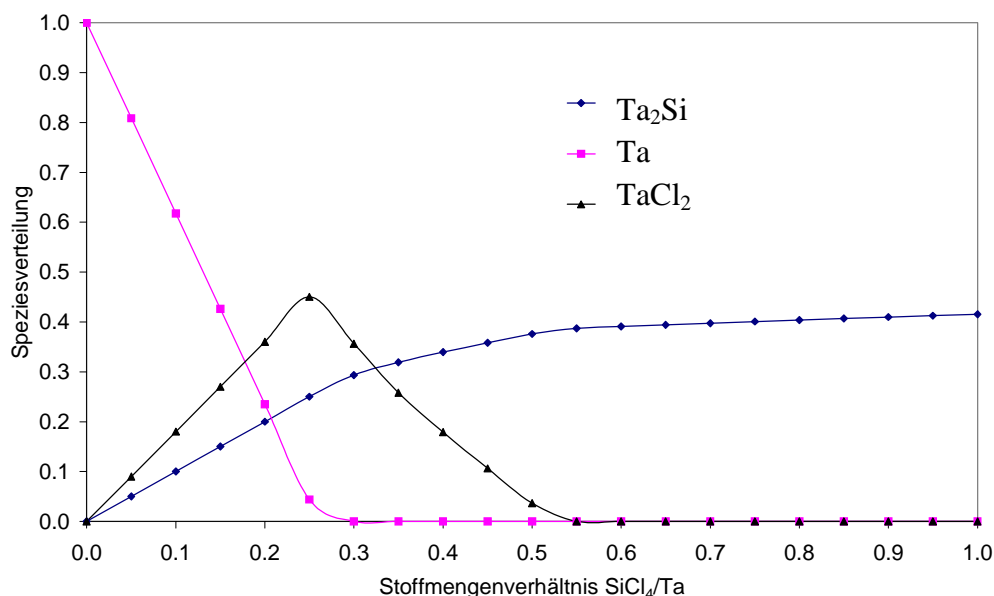
**Abb. 3.11:** Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie der Silicidbildung und Sublimationsenthalpie der Metalle (Einteilung in Gruppen des PSE)

### - Sonderfall Ta

Die Korrelation von der Aktivierungsenergie und somit auch der Reaktivität der Gasphasensilicidierung mit der Metall- Metall- Bindungsstärke sollte zur Aussage führen, dass die Silicidbildung der 3d- Übergangsmetalle bei niedrigeren Temperaturen als die der 5d- Übergangsmetalle beginnt. Dies konnte experimentell bestätigt werden. Ein Sonderfall innerhalb der 5d- Übergangsmetalle stellt die Silicidbildung von Ta unter den gegebenen Bedingungen dar. Obwohl die Metallbindungsstärke bei Ta kleiner ist als bei W und auch die Aktivierungsenergie der Silicidbildung bei Ta geringer ist, sind für den Start der Reaktion Temperaturen über 900°C nötig (W reagiert bereits bei 800°C zum Silicid).

Bereits bei den thermodynamischen Vorbetrachtungen wurde gezeigt, dass Ta unter einer  $H_2/SiCl_4$ -Atmosphäre abhängig vom Eduktverhältnis auch bei relativ hohen Reaktionstemperaturen noch Chloride bildet. Diese Konkurrenzreaktion zur Silicidbildung blockiert den Start der Reaktion. Unter dem eingestellten  $H_2/SiCl_4$ - Verhältnis von 4:1, bei

dem die Experimente durchgeführt werden, kommt es im Anfangstadium zur Ausbildung einer inhibierenden  $\text{TaCl}_2$ - Schicht (bzw.  $\text{TaCl}_x$ - Cluster). Durchgeführte thermodynamische Berechnungen bestätigen dies. Der Reaktionsverlauf wurde durch ein zunehmendes molares Stoffmengenverhältnis  $\text{SiCl}_4/\text{Ta}$  simuliert.



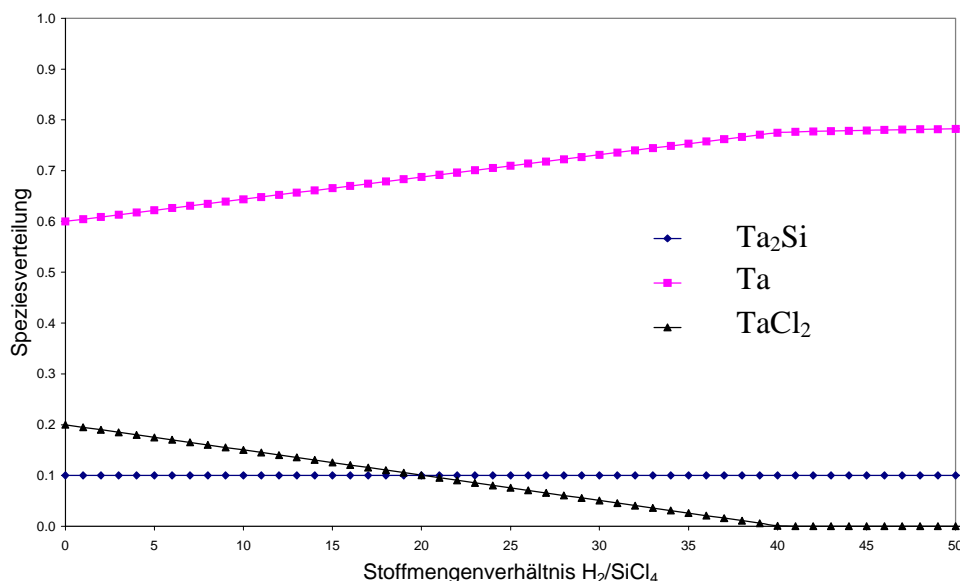
**Abb. 3.12:** Simulation des Beginns der Reaktion von Ta mit  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  im Stoffmengenverhältnis 4:1 bei  $850^\circ\text{C}$

Aus Abbildung 3.12 kann man ersehen, dass bei  $850^\circ\text{C}$  die  $\text{TaCl}_2$ - Schicht zu Beginn der Reaktion unter Verbrauch von Ta zunimmt. Erst wenn die Oberflächenschicht Ta vollständig umgesetzt wurde, beginnt der Abbau vom  $\text{TaCl}_2$ . Dieser Abbau von dem Chlorid ist wahrscheinlich kinetisch gehemmt oder so langsam, dass das darauffolgende Schichtwachstum bei Temperaturen unter  $900^\circ\text{C}$  experimentell nicht mehr erfasst wurde.

Abbildung 3.13 zeigt den Einfluss von Wasserstoff bei  $850^\circ\text{C}$  auf die  $\text{TaCl}_2$ -Bildung zu Beginn der Umsetzung von Ta mit  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ . Um den Reaktionsstart wiederzugeben, floss in die Rechnung ein Unterschuss an  $\text{SiCl}_4$  bezüglich der vollständigen Umsetzung von Ta zum  $\text{TaSi}_2$  ein. Es wurde das Stoffmengenverhältnis  $\text{SiCl}_4/\text{Ta}$  von 0.25:1 verwendet (Maximum der  $\text{TaCl}_2$ -Bildung in Abb. 3.12).

Erst bei einem molaren Verhältnis  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  von 40:1 wird bei  $850^\circ\text{C}$  die Chloridbildung unterdrückt. Bei  $900^\circ\text{C}$  wird nur noch ein  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ - Verhältnis von 24 benötigt.

Die Reaktivität der Ta- Silicidbildung wird durch eine inhibierende  $\text{TaCl}_2$ - Schicht erniedrigt. Mit steigender Temperatur und Erhöhung der Wasserstoffkonzentration kann die Bildung verhindert bzw. der Abbau der  $\text{TaCl}_2$ - Schicht beschleunigt werden.



**Abb. 3.13:** Einfluss des Wasserstoff auf die  $TaCl_2$ -Bildung beim Reaktionsstart der Umsetzung von Ta mit  $H_2/SiCl_4$  bei  $850^\circ C$  (Stoffmengenverhältnis  $SiCl_4/Ta = 0.25:1$ )

### 3.5.1 Wachstum der Silicidschicht bei der Gasphasensilicidierung

Wie gezeigt, erfolgt die Gasphasensilicidierung abhängig von der Stärke der Metall-Metallbindung über Insel- oder Schichtwachstum. Eine Vorhersage des Wachstumsmechanismus war bisher nicht möglich. Im folgendem Abschnitt soll deshalb der Mechanismus des Insel- bzw. Schichtwachstum näher klassifiziert und diskutiert werden.

Wenn eine endliche Reaktionsgeschwindigkeit in der Phasengrenzfläche – Abscheidung von Silicium unter Mitwirkung von Chlor und Wasserstoff – keinen Einfluss auf die folgenden diffusionsbestimmten Wachstumsprozesse hat, dann lässt sich die zeitabhängige Geometrie und die Zusammensetzung der Produktphasen (Silicide) in der Reihe der Übergangsmetalle nach folgenden differenzierenden Kriterien prognostizieren:

- Löslichkeit von Silicium im Metall:

Die entsprechenden festen Lösungen von Silicium im Metall sind in Bezug auf Temperatur und Zusammensetzung insbesondere für die 3d- Metalle (s. Phasendiagramme im Anhang II), weitaus weniger für die 4d/5d- Metalle ausgeprägt. Der Unterschied in dieser thermodynamischen Eigenschaft ist die hauptsächliche

Ursache für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der 3d- und 4d/5d- Metalle in Bezug auf die Silicidbildung.

- Relation der Diffusionsgeschwindigkeiten des Siliciums bzw. des Metalls im Metall bzw. Silicium und in den gebildeten binären Phasen:

Wie bereits bekannt, wirkt gebundenes Chlor als Promotor für diese Diffusion. Ein Vergleich und Analogieschlüsse zur Ergebnissen der Dünnschichtdiffusion Metall/Silicium führt deshalb in diesem Falle eventuell zu Fehlinterpretationen.

- Gradienten des chemischen Potentials:

Die chemische Diffusion wird durch den Gradienten des chemischen Potentials von Metall und Silicium bestimmt. Mit steigender Temperatur nimmt der Siliciumgehalt der gebildeten und thermodynamisch stabilen Phasen zu. Unter Berücksichtigung des realen Verhaltens der festen Lösung (negative Lösungsenthalpien weisen überwiegend attraktive Wechselwirkungen zwischen Si- und Metallatomen aus) kann neben der bevorzugten Bildung der Lösungsphasen auch der Gradient des chemischen Potentials des Siliciums in diesem Falle maximal sein, d.h., die Existenz einer Lösungsphase begünstigt die Siliciumabscheidung und die folgende Silicidbildung.

- Stärke der Metall-Silicium-Bindung:

Ein Ausdruck für diese Bindungsstärke sind die immer negativen molaren Bildungsenthalpien bezogen auf ein Mol Atom. Die Abstufungen in der Reihe der Übergangsmetalle ist gering und kann experimentell nur schwierig verifiziert werden. Eine deutliche Ausnahme bildet das System Cu-Si. Die Bildungsenthalpien sind deutlich geringer. Zum Teil wurden in der Literatur sogar positive Bildungsenthalpien mitgeteilt. Damit verbunden ist offensichtlich die extrem hohe Beweglichkeit des Kupfers im Silicium und damit die besonderen Eigenschaften.

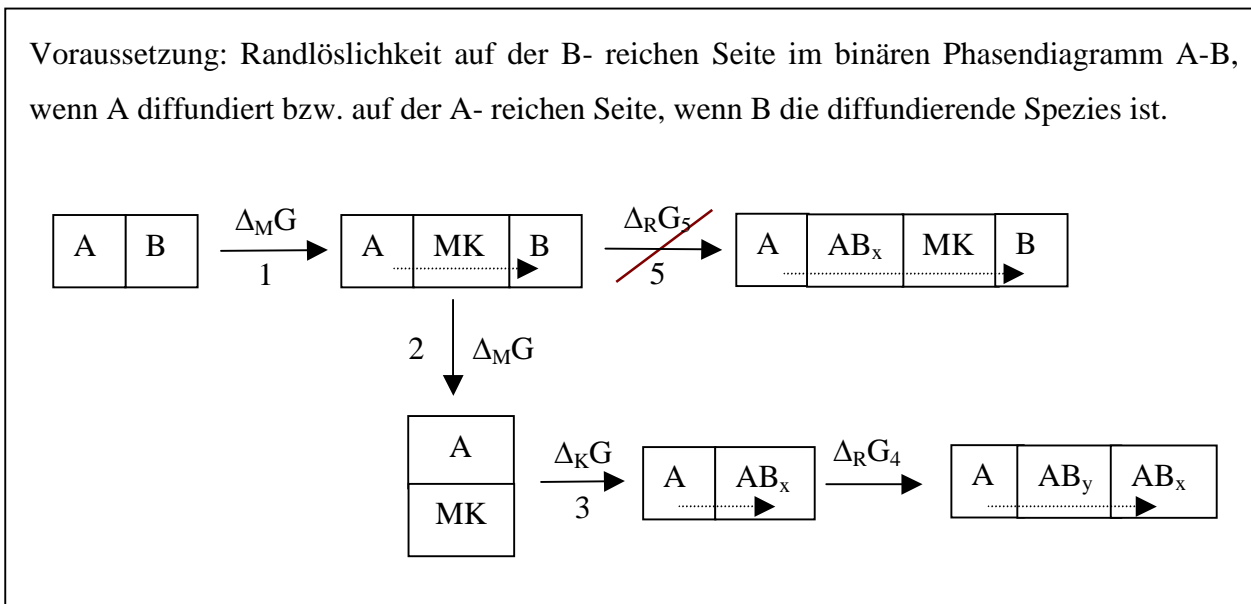
### **- Grundlagen des Inselwachstums**

Ausgangsbasis ist folgendes Modell:

Das Element A soll aus einer gasförmigen Verbindung in einer schnellen Reaktion auf Element B abgeschieden werden. Es resultiert eine dünne Schicht A auf Komponente B. Die weitere geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsfolge ist als reine Festkörperreaktion zu betrachten. Thermodynamisches Kriterium für die Bildung einer Verbindung  $AB_x$  ist eine negative freie Reaktionsenthalpie der Festkörperreaktion  $A + x B \rightarrow AB_x$ , unter Beachtung der Ausbildung neuer Grenzflächen.

Aus dem binären Phasendiagramm A-B resultieren 2 prinzipielle Fälle für das Wachstum der ersten stabilen Verbindung  $AB_x$ .

Muss im binären System eine Lösungsphase durchlaufen werden, resultiert aus thermodynamischen Gründen meist ein Inselwachstum der ersten Phase. Die Reaktionsfolge der geschwindigkeitsbestimmenden Festkörperreaktion über Inselwachstum der ersten Phase und die anschließende Ausbildung weiterer Phasen über Schichtwachstum sind im Schema 3.14 abgebildet.



**Abb. 3.14:** Verbindungsbildung über Festkörperreaktion mit intermediärer Lösungsphase

Durch Diffusion von A in B kommt es im ersten Schritt zur Ausbildung eines Mischkristalls zwischen A und B (Reaktion 1). Ob nachfolgend ein Schichtwachstum (Reaktion 5) oder Inselwachstum (Reaktion 2 + 3) erfolgt, ist maßgeblich durch die Mischungsenthalpie  $\Delta_M G$  bestimmt.

Unter Verbrauch von reinem B kommt es zur Ausbildung einer mit A übersättigten Lösung MK (Reaktion 2). Für ein Lösung kann man die klassische Keimbildungstheorie ansetzen. Die freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta_K G$  wird negativ ( $\Delta_K G = \Delta_V G + \Delta_\sigma G$ ), wenn der Volumenanteil  $\Delta_V G$  den Grenzflächenanteil  $\Delta_\sigma G$  kompensieren kann. Dies ist ab einem bestimmten Keimradius möglich [29]. Es kommt zur Keimbildung und anschließendem Inselwachstum (Reaktion 3).

Dem Inselwachstum der ersten Phase schließt sich die Bildung weiterer Phasen durch Schichtwachstum an (Reaktion 4).

Dass beim Durchlaufen einer Lösungsphase im binären System ein Schichtwachstum unwahrscheinlich ist, soll anhand der Thermodynamik von Reaktionsschritt 5 gezeigt werden. Die freie Reaktionsenthalpie für diese Teilreaktion kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\Delta_R G_5 = \Delta_B G(AB_x) + \Delta_\sigma G(AB_x/MK) + \Delta_\sigma G(AB_x/A) - \Delta_\sigma G(MK/A) - \Delta_M G$$

Dabei bedeuten:

$\Delta_B G(AB_x)$	freie Bildungsenthalpie der Verbindung $AB_x$
$\Delta_\sigma G(AB_x/MK)$	freie Grenzflächenenthalpie der Grenzfläche $AB_x/MK$
$\Delta_\sigma G(AB_x/A)$	freie Grenzflächenenthalpie der Grenzfläche $AB_x/A$
$\Delta_\sigma G(MK/A)$	freie Grenzflächenenthalpie der Grenzfläche $MK/A$
$\Delta_M G$	molare freie Mischungsenthalpie

Da die molare freie Mischungsenthalpie  $\Delta_M G$  oft in der Größenordnung der freien Bildungsenthalpie  $\Delta_B G(AB_x)$  liegt, wird die freie Reaktionsenthalpie durch die Änderung der Grenzflächenenergie bestimmt. Durch die Schaffung einer zusätzlichen Phasengrenze bei der Ausbildung der  $AB_x$ - Schicht ist die Änderung der Grenzflächenenthalpie meist positiv und somit auch  $\Delta_R G_5 > 0$ . Ein Schichtwachstum ist thermodynamisch nicht möglich [29].

### - Grundlagen des Schichtwachstums

Voraussetzung für das Schichtwachstum sind folgende Eigenschaften des binären Systems:

- a) sehr geringe „Randlöslichkeit“ von A bzw. B in der jeweils anderen Komponente
- b) „Randlöslichkeit“ auf Seiten der mobileren Komponente (z.B. es kann nur B in der diffundierenden Komponente A gelöst werden )



Die freie Reaktionsenthalpie für das Schichtwachstum von  $AB_x$  kann man folgendermaßen aufstellen [10,11]:

$$\Delta_R G = \Delta_B G(AB_x) + \Delta_\sigma G(A/AB_x) + \Delta_\sigma G(AB_x/B) - \Delta_\sigma G(A/B)$$

Im allgemeinen ist die negative freie Bildungsenthalpie  $\Delta_B G(AB_x)$  der Verbindung  $AB_x$  größer als die positive freie Bildungsenthalpie für die Ausbildung zweier neuer Grenzflächen  $A/AB_x$  bzw.  $AB_x/B$  aus der Grenzfläche  $A/B$ .



$$|\Delta_B G(AB_x)| > |\Delta_\sigma G(A/AB_x) + \Delta_\sigma G(AB_x/B) - \Delta_\sigma G(A/B)|$$

⟹  $\Delta_R G < 0$  Schichtwachstum ist möglich

Aufgrund dieser Fallunterscheidung kann man zusammenfassend folgende Aussagen treffen.

Ein Schichtwachstum ist wahrscheinlich wenn:

1. es keine oder sehr geringe „Randlöslichkeit“ im binären Phasendiagramm gibt oder zumindest
2. es keine Löslichkeit der diffundierenden Komponente in der weniger mobilen Komponente gibt.

Es kommt zum Inselwachstum, wenn es eine „Randlöslichkeit“ der diffundierenden Komponente in der weniger mobilen Komponente gibt.

### - diffundierende Spezies

Wie gezeigt, ist neben der Kenntnis der binären Phasendiagramme auch die Kenntnis der mobileren Komponente notwendig. Die unterschiedliche Phasensequenz bei der Bildung der Verbindung kann eventuell darüber Aufschluss geben.

Für eine vereinfachte Erklärung sei im folgenden A die diffundierende Komponente und B die weniger mobile Komponente.

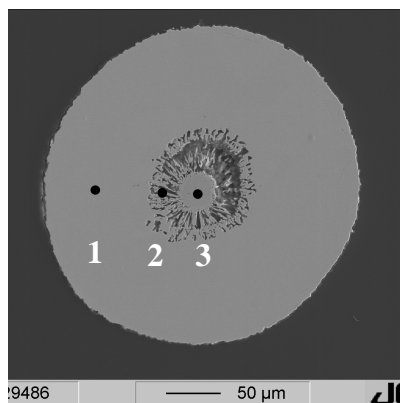
- Beim Inselwachstum wird die Phasensequenz von der Seite der B- reichsten Phase durchlaufen (1. Reaktionsschritt ist immer die Lösung von A in B).
- a) Beim Schichtwachstum kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion durch die erste mögliche B- reiche Phase zum Metall B, verbunden mit dem Wachstum der B- reichsten Phase  $AB_x$  sein.
- b) Ist jedoch die Reaktion an der Phasengrenzfläche (B- reiche Phase/Metall B) geschwindigkeitsbestimmend, so erfolgt durch demgegenüber schnelle Diffusion von A in die B- reiche Phase direkt die Bildung der thermodynamisch stabilsten A- reichsten Phase  $A_yB$ .

Beim Schichtwachstum ist somit eine Einteilung der Komponenten in diffundierende Spezies anhand der Phasenbildung nur eingeschränkt möglich. Es ist notwendig, andere Untersuchungen zur Aufklärung der diffundierenden Spezies durchzuführen.

Eine weitere Möglichkeit, die diffundierende Komponente herauszufinden, ist anhand von REM- Untersuchungen möglich. So besagt der Kirkendall- Effekt, dass es auf Seite der

schneller diffundierenden Komponente zu einer Hohlrumbildung kommt. Dies ist z.B. bei der Umsetzung von Ni mit  $\text{GeCl}_4/\text{H}_2$  der Fall (Abb. 3.15).

Bei der Diffusion von der abzuschcheidenden Komponente (z.B Si oder Ge) in Richtung Metallkern ist dies nicht zu beobachten (Abb. 3.5).



Nr.	r [µm]	Ni – Gehalt [Mol%]	Ge – Gehalt [Mol%]
1	138	57.3	42.7
2	17	65.1	34.9
3	0	99.1	0.9

**Abb. 3.15:** REM/EDX- Untersuchung der Reaktion von Ni mit  $\text{GeCl}_4/\text{H}_2$  bei 730°C [30]

### - Einteilung der ÜM bezüglich den Wachstumsmechanismen

Auf Grundlage von REM- Aufnahmen und eingeschränkt auch der Phasensequenz der Silicidbildung kann man eindeutig die mobilere Komponente im Reaktionssystem ÜM- $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  ermitteln. Bei der Umsetzung von 5d- ÜM mit  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  diffundiert laut REM/EDX- Aufnahmen wie erwartet das Si. Entsprechend der ermittelten Phasensequenz und REM/EDX- Aufnahmen sind bei der Reaktion der 3d- ÜM mit  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  beide Komponenten, also auch das Silicium, die diffundierenden Spezies.

Im Fall von Fe, Co, Ni und Cu ist aus den reinen elementaren Festkörperreaktionen [28] bekannt, dass das Metall die vorrangig diffundierende Komponente ist. Dies steht im scheinbaren Gegensatz zu der oben vorgenommenen Feststellung, dass Silicium bei der Gasphasensilicidierung die mobile Spezies ist. ACKER [31] hat gezeigt, dass bei der Gasphasensilicidierung geringe Mengen Chlor in das Silicidgitter eingebaut werden. Er nahm an, dass durch den Chloreinbau die Beweglichkeit von Silicium erhöht wird. Dadurch kann die Umkehrung der hauptsächlich diffundierenden Spezies erklärt werden.

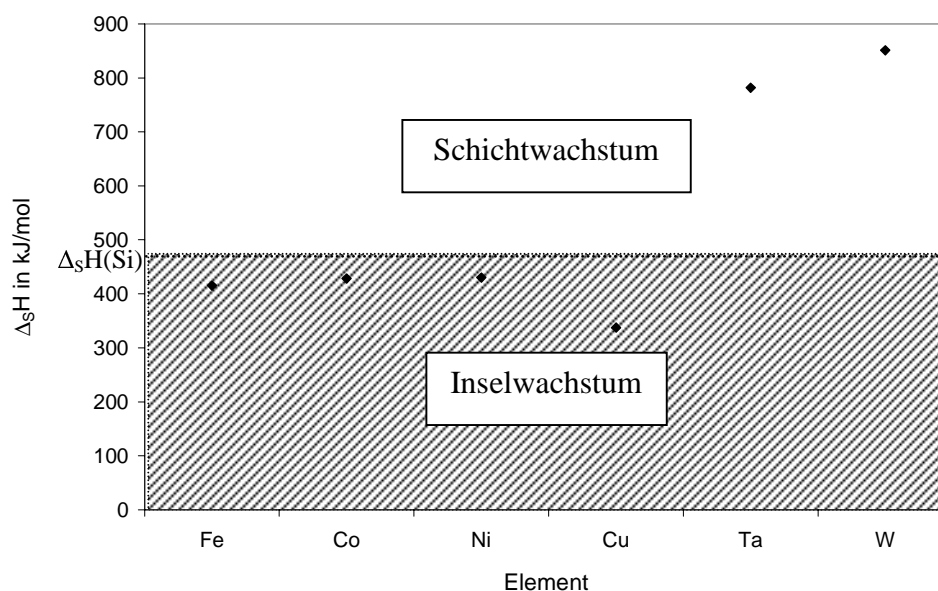
Um eine Einteilung bezüglich Schicht- oder Inselwachstum vorzunehmen, muss somit nur das binäre Phasendiagramm auf der ÜM- reichen Seite betrachtet werden. Die 3d- ÜM besitzen ohne Ausnahme ein hohes Lösungsvermögen für Silicium (Phasendiagramm im Anhang II),

es kommt zum Inselwachstum der ersten metallreichen Silicidphase. Dies konnte experimentell bestätigt werden (Tab. 3.10).

Die 5d- ÜM zeigen bei vergleichbaren Temperaturen hingegen kein Lösungsvermögen für Silicium. Es resultiert ein Schichtwachstum. Wie schon gezeigt, bestätigt das Experiment (Tab 3.10) die Vorhersage.

Analoge Aussagen sind auch im ÜM-GeCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-System möglich. BOCHMANN [30] hat z.B. gezeigt, dass Ni in das abgeschiedene Ge diffundiert. Da zwar auf der Ni- reichen Seite eine Lösungsphase von Ge in Ni existiert, jedoch nicht auf der Ge- reichen Seite Ni gelöst werden kann, kommt es, wie experimentell bestätigt, zum Schichtwachstum des Germanides.

Mit dem Vergleich der Sublimationsenthalpien von Si bzw. Ge mit denen der Übergangsmetalle scheint eine Grobeinteilung in Insel- oder Schichtwachstum möglich. Die Sublimationsenthalpie stellt ein genähertes Maß für die Stärke der Metall- bzw. Halbmetallbindung dar. Ist die Sublimationsenthalpie der abzuscheidenden Komponente (Si oder Ge) größer als die Sublimationsenthalpie des Übergangsmetalle, resultiert ein Inselwachstum; im umgekehrten Fall ein Schichtwachstum (Abb. 3.16). Dieser Zusammenhang ist thermodynamisch nicht erklärbar und deshalb nur als erste Orientierung gedacht. Nur auf Grundlage des Diffusionsverhaltens und der binären Phasendiagramme ist eine eindeutige Klassifizierung bezüglich der Wachstumsmechanismen möglich.



**Abb. 3.16:** Grobeinteilung der Wachstumsmechanismen der Silicidbildung aus der Gasphase anhand der Sublimationsenthalpie

**- geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gasphasensilicidierung**

Die hohen Aktivierungsenergien (Tab. 3.17) sprechen gegen ein Diffusionsmechanismus über Zwischengitterplätze ( $E_A \approx 50$  kJ/mol bis 100 kJ/mol) sondern wahrscheinlich für einen Leerstellenmechanismus.

Nähere Aussagen über den Diffusionsmechanismus während der Silicidbildung sind über den Vergleich der ermittelten Aktivierungsenergie mit den in der Literatur veröffentlichten Eigenfehlstellenbildungsenthalpien [32, 33] denkbar. Die Ermittlung der Fehlstellenbildungsenthalpie ist über Positronannihilations- Spektroskopie möglich.

<b>Metall</b>	<b>Fehlstellenbildungsenthalpie <math>\Delta_V H</math> in kJ/mol</b>	<b>gebildetes Metallsilicid</b>	<b>Aktivierungsenergie <math>E_A</math> der Gasphasensilicidierung in kJ/mol</b>
<b>Fe</b>	154 [32]	<b>FeSi</b>	150 [14]
<b>Co</b>	129 [32]	<b>CoSi</b>	145 [14]
<b>Ni</b>	149 – 171 [32]	<b>Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub></b>	136 [14]
<b>Cu</b>	100 – 116 [32]	<b>Cu<sub>5</sub>Si</b>	129 [14]
<b>Ta</b>	270 – 299 [33]	<b>TaSi<sub>2</sub></b>	325±20
<b>W</b>	357 – 395 [33]	<b>WSi<sub>2</sub></b>	397±16

**Tab. 3.17:** Gegenüberstellung Eigenfehlstellenbildungsenthalpie im Metall und Aktivierungsenergie der Gasphasensilicidierung

Die Anzahl der Leerstellen  $n$  im Festkörper stehen im thermischen Gleichgewicht. Es resultiert Gleichung (3.8) [34].

$$(3.8) \quad n = a \cdot e^{-\frac{\Delta_V H}{RT}}$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit über einen Leerstellenmechanismus ergibt sich aus der Wahrscheinlichkeit, dass ein Nachbarplatz eine Leerstelle ist (proportional der Anzahl der Leerstellen  $n$ ) und der Aktivierungsenergie für den Sprung in die Leerstelle (oft in der Größenordnung von ca. 50 kJ/mol bei Fremdatomen) [35]. Somit resultiert Gl. (3.9) für die Aktivierungsenergie der substitutionellen Diffusion über ein Leerstellenmechanismus.

$$(3.9) \quad E_A \approx \Delta_V H + 50 \text{ kJ/mol}$$

Die Gültigkeit von Näherungsgleichung (3.9) kann am Beispiel für die Diffusion von Si in Fe gezeigt werden:

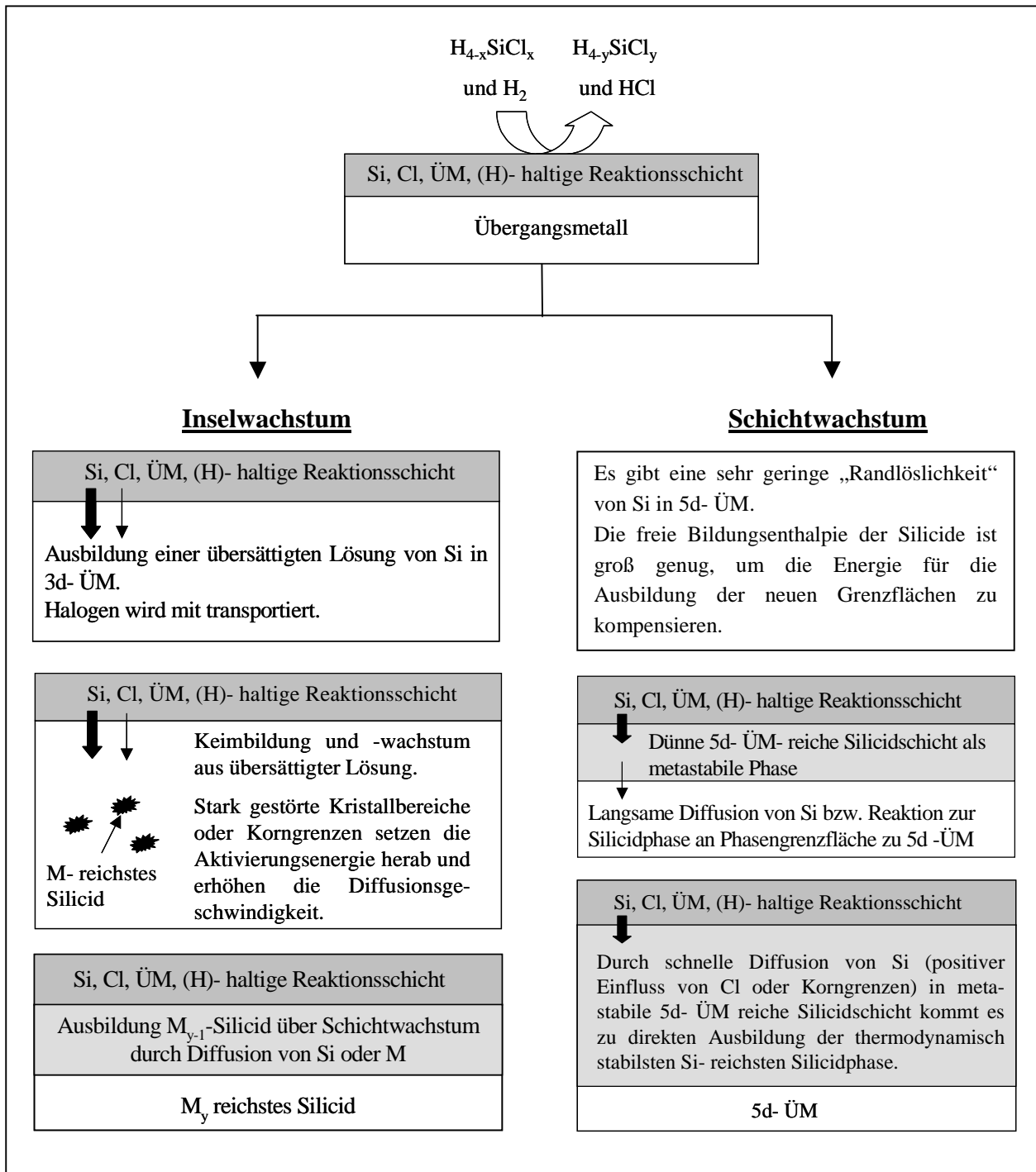
Für die substitutionelle Diffusion von Si in Fe weist die Literatur eine Aktivierungsenergie von 200 kJ/mol aus [35]. Die Berechnung auf Grundlage Gl. (3.9) liefert für die Aktivierungsenergie den Wert  $E_A \approx \Delta_v H + 50 \text{ kJ} = 154 \text{ kJ/mol} + 50 \text{ kJ/mol} = 205 \text{ kJ/mol}$ .

Im Fall der Gasphasensilicidierung liegt die Aktivierungsenergie nur im Bereich der einfachen Eigenfehlstellenbildungsenthalpie des Metalls (Tab. 3.17). Damit ist eine Diffusion unter Beteiligung einer Versetzungslinie/Korngrenze nicht auszuschließen [83]. An der Korngrenze ist der Kristall stark gestört, so dass dort genügend Leerstellen vorhanden sind und die Aktivierungsenergie sich um die Energie für die Schaffung der Leerstellen reduziert. Damit ergibt sich die Aktivierungsenergie näherungsweise aus der Wanderungsenthalpie der Leerstelle in Richtung Korngrenze ( $E_A \approx \Delta_v H$ ). Es ist denkbar, dass durch die Einlagerung von Cl in das Silicidgitter die Kristallstruktur stark gestört wird oder die Phasengrenzfläche Silicid/Reaktionsschicht als eine Korngrenze aufzufassen ist. Eine geringere Aktivierungsenergie für die Diffusion ist die Konsequenz. Bestätigt wird das durch den Vergleich mit bekannten, meist höheren Aktivierungsenergien der Silicidbildung aus den Elementen [84, 85].

### 3.6 Mechanismus der Gasphasensilicidierung

In einem vorgelagerten Reaktionsschritt wird  $\text{SiCl}_4$  durch Wasserstoff an der Metalloberfläche reduziert. Dies ist in einer Induktionsphase mit der Ausbildung einer dünnen silicium-, chlor- und wahrscheinlich wasserstoffhaltigen Reaktionsschicht verbunden. Diese Reaktionsschicht ist als Mischphase zu behandeln und erhöht die Fähigkeit, Si aus der Gasphase abzuscheiden. Die damit verbundene Erhöhung der Konzentrationsgradienten wirkt sich in einer gesteigerten Diffusionsgeschwindigkeit vom Silicium aus. Die Diffusion von Si erfolgt wahrscheinlich über stark gestörte Kristallbereiche oder an einer Korngrenze (z.B. an der Phasengrenze Silicid/Reaktionsschicht).

Die Abläufe im Festkörper sind schematisch in Abb. 3.18 dargestellt.



**Abb. 3.18:** Mechanismus des Insel-/Schichtwachstum bei der Gasphasensilicidierung

Die schnelle Diffusion von Si bei der Gasphasensilicidierung erfolgt wahrscheinlich über stark gestörte Kristallbereiche oder unter Beteiligung von Korngrenzen. Die Ausbildung einer silicium-, chlor- und wahrscheinlich wasserstoffhaltigen Reaktionsschicht ist vermutlich eine notwendige Voraussetzung. Die Aktivierungsenergie ist bestimmt durch die Eigenfehlstellenbildungsenthalpie des Übergangsmetalls.

## 4 Si- Abscheidung in einer Metall(hydrid)chlorid- Matrix

Im 3. Kapitel wurde bereits auf eine weitere Reaktion im System  $\text{SiCl}_4$ -  $\text{H}_2$ - Metall, der Abscheidung von Si in einer Metallchloridmatrix, eingegangen. Der für die Hydrodehalogenierung relevante katalytische Einfluss der Metallchloride ist mit dem Bindungszustand und den damit verbundenen geänderten thermodynamischen Eigenschaften des abgeschiedenen Siliciums zu begründen. So wurde gezeigt, dass bei der Umsetzung von La [15], Ce, Y, Mg und Ca [14] unter den Bedingungen der Hydrodehalogenierung katalytisch aktive Spezies entstehen, die formal aus den Metallchloridphasen und nano-dimensioniertem Silicium (n-Si) besteht. Die Beobachtung von n-Si resultiert wahrscheinlich aus der Zersetzung des metastabilen Festkörpers während des Abkühlvorganges [14, 15, 21, 22].

Die Fragen nach einer metastabilen M-Si-Cl-Verbindung oder sogar einer möglichen quaternären Verbindung unter Einbeziehung von Wasserstoff sind noch zu beantworten, sowie die Bindungsverhältnisse am Si bzw. der intermediären Si- Spezies zu klären. Die thermodynamische Modellierung einer metastabilen festen Phase und ein Vergleich mit der chlorhaltigen Silicidphase der Übergangsmetalle sollte dabei auch neue Informationen über den Verlauf der heterogenen katalysierten Hydrierung von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$  liefern.

Die thermodynamischen Stoffdaten werden auf Grundlage von thermoanalytischen Untersuchungen, insbesondere Lösungskalorimetrie, Zersetzungsdruckmessungen und DSC-Messungen bestimmt. In situ- DTA- Untersuchungen sollen zusätzliche Informationen über die Bildung, Phasenumwandlung und Zersetzung der metastabilen Phase liefern.

Zur Lösung des skizzierten Problems müssen auch die analytische Zusammensetzung und Festkörpereigenschaften der neuen Spezies bekannt sein. Dazu sind Elementaranalysen (ICP-AES), Messung von Zersetzungsdrücken mit Analyse der Reaktionsgase, REM/EDX- Untersuchungen sowie XRD- Aufnahmen durchgeführt worden. Weiterführende Strukturaufklärungen wurden durch NMR- und IR- Messungen erwartet.

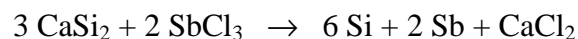
#### 4.1 Reaktionen und Verbindungsbildung im System Erdalkalimetall- Halogen- Silicium- Wasserstoff

In der Literatur sind zahlreiche als Silicidhalogenide bezeichnete Metall- Silicium- Halogen- Verbindungen bekannt. Eine Zusammenstellung erfolgte durch ACKER [31]. Im Vergleich zu unserem vorliegenden Befund sind die aus dem Metall, dem Metallhalogenid und dem Silicium in geschlossenen Tantalampullen synthetisierten Verbindungen (z.B.  $\text{Ca}_3\text{SiBr}_2$  [78],  $\text{La}_3\text{Cl}_2\text{Si}_3$  [79]) einheitlich sehr arm an Halogen, so dass Analogien nur in einem sehr beschränkten Umfang bestehen können.

Einen interessanten Ausgangspunkt bilden dagegen die Hydridhalogenide, deren Existenz unter der Bedingungen der Hydrodehalogenierung wahrscheinlich ist. Hydridhalogenide sind seit Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt [36 - 45], Kenntnisse zu Eigenschaften sind aber teilweise lückenhaft. Im folgenden werden insbesondere bei den thermodynamischen Modellierungen diese ternären Verbindungen einbezogen.

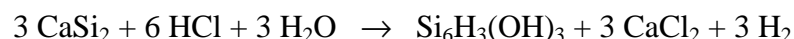
Einen weiteren Ansatzpunkt findet man in den ungewöhnlichen Reaktionen des Calciumdisilicids  $\text{CaSi}_2$ . Das  $\text{CaSi}_2$ -Gitter besteht aus parallel übereinandergeschichteten, gewellten Silicium- Sechsringen, zwischen denen Ca-Atome eingelagert sind. Anordnung, Valenzwinkel und Bindungsart der Si-Atome in den zweidimensionalen Si-Netzen stimmen mit denen des dreidimensionalen Si-Gitters überein. Diese Struktur bildet offensichtlich die Grundlage für überraschende Festkörperreaktionen.

Bei Temperaturen  $> 140^\circ\text{C}$  lässt sich mit in Dichlorbenzol gelöstem  $\text{SbCl}_3$  das Silicium wahrscheinlich in Form der zweidimensionalen Netze nach folgender formalen Reaktion freisetzen:



Dabei wird eine teilweise Chlorierung des Si zu  $\text{SiCl}_n$  ( $n < 0,7$ ) beobachtet [49].

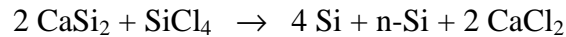
Wird  $\text{CaSi}_2$  mit konz. Salzsäure bei  $0^\circ\text{C}$  umgesetzt, entstehen Siloxane und daneben röntgenamorphes Silicium [46]:



Diese Reaktion läuft zweistufig ab. Im ersten Schritt erfolgt ein Austausch der Ca-Kationen gegen Protonen und erst im zweiten Schritt die Spaltung der Si-H- Bindung unter Freisetzen von Wasserstoff. Wird der zweite Schritt durch die Wahl von tiefen Temperaturen ( $-30^\circ\text{C}$ ) unterdrückt, resultiert das nahezu sauerstofffreie feste Polysilan  $(\text{Si}_6\text{H}_6)_n$  [47,48].



Weiterhin sind Reaktionen mit  $\text{SiCl}_4(\text{g})$  bekannt. Bei Temperaturen von ca.  $500^\circ\text{C}$  entstehen neben kristallinem Si auch nanokristallines Si (n-Si) [50] :



Diese Tatsache initiiert Analogieschlüsse zu der Si- Abscheidung unter den Bedingungen der Hydrodehalogenierung.

Gemeinsames Merkmal der geschilderten Umsetzungen ist die Zusammensetzung des Produktes, im Wesentlichen bestehend aus dem Metallchlorid und n-Si. Unter den Bedingungen der Hydrodehalogenierung kann mit der Bildung einer bei Raumtemperatur metastabilen ternären Verbindung gerechnet werden. Unter Berücksichtigung der Stabilität der Hydridchloride und der großen Affinität der betrachteten Metalle zu Wasserstoff wird Wasserstoff wahrscheinlich zu einer stabilen Strukturbildung bei Reaktionstemperaturen oberhalb von  $600^\circ\text{C}$  beitragen.

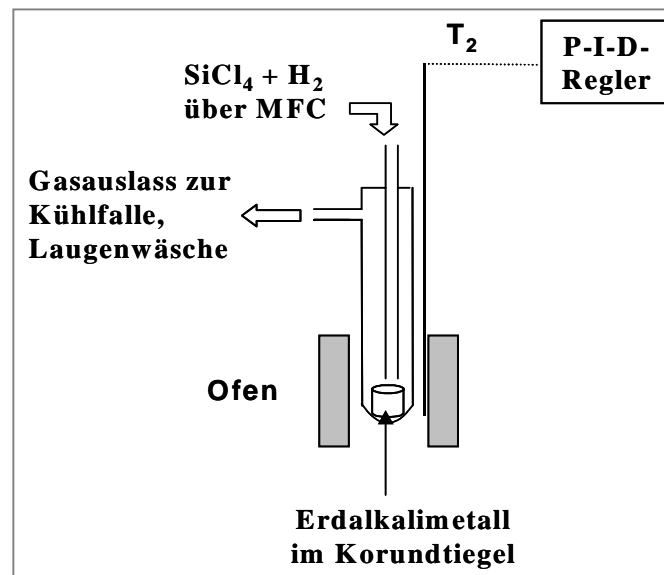
Das folgende experimentelle Untersuchungsprogramm ist auf die Exploration der quasi quaternären Verbindungsbildung ausgelegt.

## 4.2 Experimentelle Untersuchungen

### 4.2.1 Reaktoraufbau und Versuchsregime

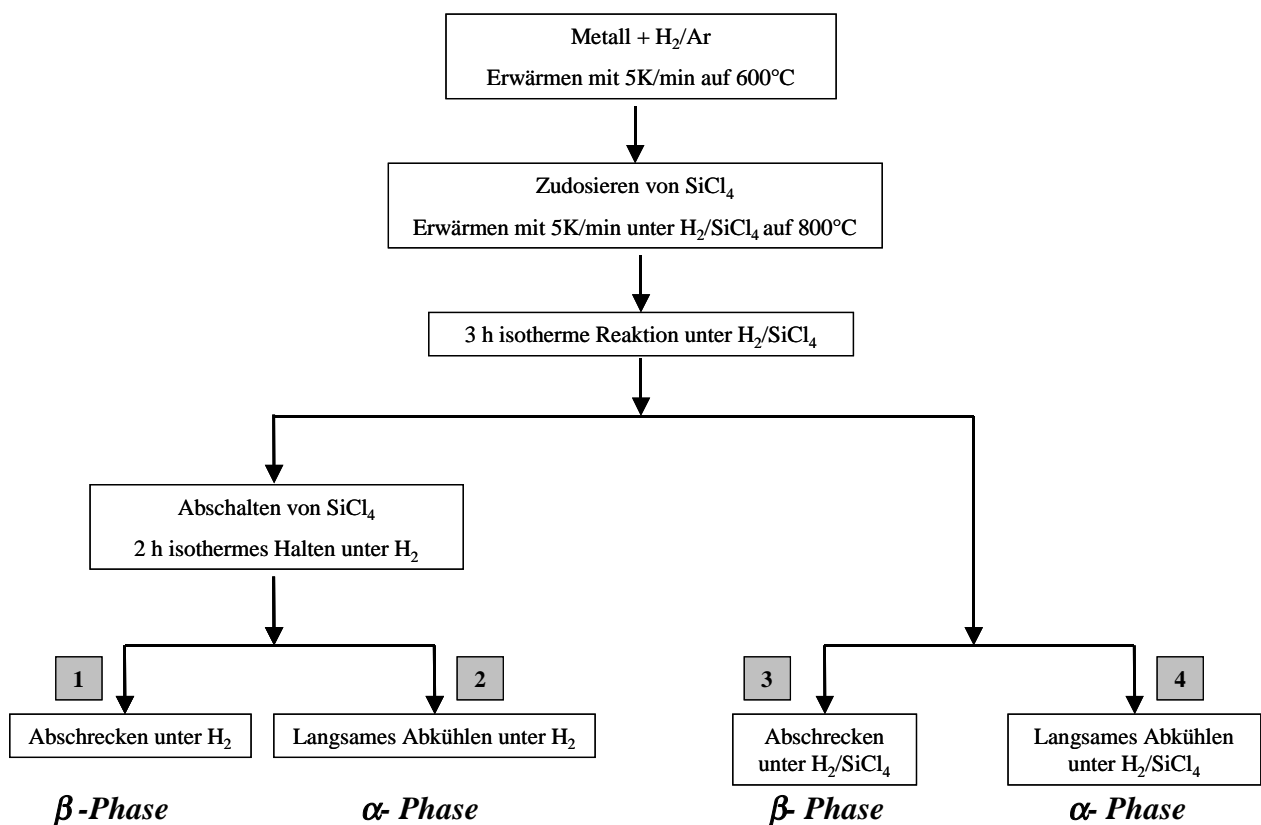
Um nähere Informationen über die Zusammensetzung der katalytisch aktiven Phase bei der Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  zu erhalten, wurden Erdalkalimetalle mit  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ - Gemischen (Stoffmengenverhältnis  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4 = 4$ ) im Strömungsreaktor umgesetzt. Die Apparatur ist vereinfacht in Abbildung 4.1 dargestellt.

Weiterführende Informationen zum Reaktoraufbau sind dem Kapitel 5.3 zu entnehmen. Zur Vermeidung einer Reaktion der Erdalkalimetalle und ihren Verbindungen mit dem Quarzglas der Reaktorwand war die Verwendung von Korundtiegeln erforderlich.



**Abb. 4.1:** Aufbau des Reaktors

Da in diesem komplexen Reaktionssystem verschiedene Phasenzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Temperatur oder Gaszusammensetzung vorkommen können, wurde das in Graphik 4.2 dargestellte Reaktionsschema abgearbeitet und die 4 verschiedenen Reaktionsprodukte näher analysiert. Dadurch sollte einer Fehlinterpretation der Ergebnisse durch die Bildung etwaiger gasförmiger Zersetzungsprodukte entgegengewirkt werden.



**Abb. 4.2:** Reaktionsschema zur Abscheidung von Si in Metall(hydrid)chloriden

Durch die starke Exothermie der Hydrid- bzw. Chloridbildung ist eine Verdünnung des Eduktgasgemisches mit Argon bzw. ein langsames Aufheizregime notwendig.

Die Entnahme des Reaktionsproduktes erfolgte unter Inertgas. Alle weiteren präparativen Arbeiten oder Vorbereitungen für die Analysen wurden in einer glove-box der Firma Braun ( $< 0.1 \text{ ppm H}_2\text{O}$ ;  $< 0.1 \text{ ppm O}_2$ ) durchgeführt.

#### 4.2.2 Charakterisierung des festen Produktes

Durch die Hydrolyseempfindlichkeit gestaltet sich die Charakterisierung des synthetisierten Festkörpers extrem schwierig. Bei einigen Analysemethoden ist ein vollständiger Luft- und Feuchtigkeitsausschluss - durch die Methode bedingt - nicht möglich. Eine Interpretation kann nur unter Beachtung der möglichen Hydrolyseprodukte erfolgen.

##### ➤ Elementaranalyse:

Die Elementaranalysen der Erdalkali- Silicium- Chlor- Wasserstoff- Verbindungen wurden am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden durchgeführt.

##### - Aufschluss von Si

Für die Bestimmung des Si-Gehaltes wurde ein alkalischer Aufschluss vorgenommen. Ca. 50 mg Substanz wurden mit 250 mg festem NaOH im Muffelofen bei  $500^\circ\text{C}$  für 1 h aufgeschmolzen. Anschließend wurde die Probe mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 250 ml aufgefüllt und dabei auf 5 Vol%  $\text{HNO}_3$  eingestellt. Die Messung erfolgte am ICP-OES gegen einen Si-Standard (Merck). Für die Überprüfung der Reproduzierbarkeit erfolgten immer 2 Wiederholungsmessungen (incl. Aufschluss).

##### - Aufschluss für Erdalkalimetalle und Chlorid:

Ca. 50 mg Substanz wurden mit je 3 ml HF und 3 ml  $\text{HNO}_3$  versetzt und in der Mikrowelle bei  $160^\circ\text{C}$  für 30 min aufgeschlossen und anschließend mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 250 ml aufgefüllt. Die Messungen erfolgten gegen Einzelelementstandard der Erdalkalimetalle und Si (zur Anpassung) von Merck durch ICP-OES. Es erfolgte eine Dreifach-Bestimmung der relevanten Elemente.

- Bestimmung der Erdalkalimetalle bzw. Si über ICP-OES:

Die ICP-OES- Messungen der Proben erfolgten an einem Gerät IRIS-XUV (Thermo Corp.) im Wechsel mit dem Standard zum Ausgleich der Gerätedrift. Zur Erhöhung der Signalstabilität und der Identifizierung von möglichen Matrixeffekten erfolgte die Messung auf jeweils 2 bis 3 elementspezifischen Wellenlängen, wobei die Ergebnisse gemittelt wurden.

- Bestimmung des Chlorgehaltes über Ionenchromatographie:

Aus dem sauren Aufschluss heraus wird eine Probenmenge so aliquotiert, dass etwa 0.5 - 2 mg Chlorid vorliegen. Hierzu werden 12 ml einer 0.1%igen  $\text{AgNO}_3$ - Lösung gegeben und der entstandene Niederschlag über einen mittleren Filter abfiltriert. Der Niederschlag wird in 50 ml 2 M Ammoniaklösung gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Anschließend erfolgt die Abtrennung der Silberionen mit einer Ionenaustauscherkartusche SPE- $\text{H}^+$ . Die Chloridbestimmung erfolgt am Gerät 761 Compact IC (Metrohm) mit dem Eluent Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat (pH 10). Es wurde ein Chlorid-einzelionenstandard von Bernd Kraft GmbH verwendet. Pro Probe wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

➤ Festkörper IR:

Die festen Reaktionsprodukte wurden an einem FT- IR- Spektrometer 510 von NICOLET in diffuser Reflexion untersucht. Der Wellenzahlbereich lag zwischen  $4000 \text{ cm}^{-1}$  und  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Die Untersuchung wurde nicht unter Inertgasbedingungen durchgeführt, so dass mit der Detektion von Oxidationsprodukten zu rechnen ist.

➤  $^1\text{H}$ -NMR bzw.  $^{29}\text{Si}$ -NMR:

Die Befüllung der 4 mm  $\text{ZrO}_2$ - Rotoren mit der Probe wurde unter Inertgasbedingungen durchgeführt. Die Aufnahmen der  $^1\text{H}$ - MAS und  $^{29}\text{Si}$ - MAS- Spektren erfolgten an einem BRUKER AVANCE Spektrometer mit einer Resonanzfrequenz von 79,51 MHz ( $^{29}\text{Si}$ ) bzw. 400,12 MHz ( $^1\text{H}$ ). Die Probenrotationsfrequenzen lagen zwischen 10 und 15 kHz.

Es wurde die Methode der Protonenbreitbandentkopplung verwendet. Alle Messungen beziehen sich auf den Standard Tetramethylsilan (TMS).

➤ Pulverdiffraktometrie:

Die Proben wurden in der glove-box der Firma Braun ( $< 0.1$  ppm  $H_2O$ ;  $< 0.1$  ppm  $O_2$ ) auf einer verschließbaren Probenkammer präpariert, so dass während der Messung Inertgas-Bedingungen herrschten. Sämtliche Routinemessungen wurden an einem Vertikalgoniometer (Typ D5000 der Fa. Siemens) mit einer  $Cu_{K\alpha}$ - Strahlungsquelle im Winkelbereich  $8^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , einer Schrittweite von  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) und einer Zählzeit von 1 s durchgeführt. Zur Identifizierung der kristallinen Phasen wurden die PDF- Daten der JCPDS- ICDD- Datenbank [51] genutzt.

➤ REM/EDX:

Für die Untersuchung der pulverförmigen Proben über Rasterelektronenmikroskopie (Jeol JSM 6400) erfolgte im Vorfeld eine Bedampfung der Proben mit Kohlenstoff. Dabei war keine Arbeitsweise unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss möglich. Während der Messung wurde teilweise eine Bewegung der Probe mit einem Verlust der Bildschärfe festgestellt. Dies kann an der Freisetzung von Gasen während der Messung unter Vakuum liegen. In Einzelfällen war auch bei der Probenpräparation eine Freisetzung von Gasen und somit keine ausreichende Ausbildung einer stabilen Kohlenstoffschicht beobachtet worden.

Durch die Kopplung mit einer Mikrosonde (Noran) waren Aussagen über die elementare Zusammensetzung einzelner Domänen in der Probe möglich. Leichte Elemente (z.B. Wasserstoff) können nicht bestimmt werden. Der Fehler in der Zusammensetzung liegt bei ca. 3 %.

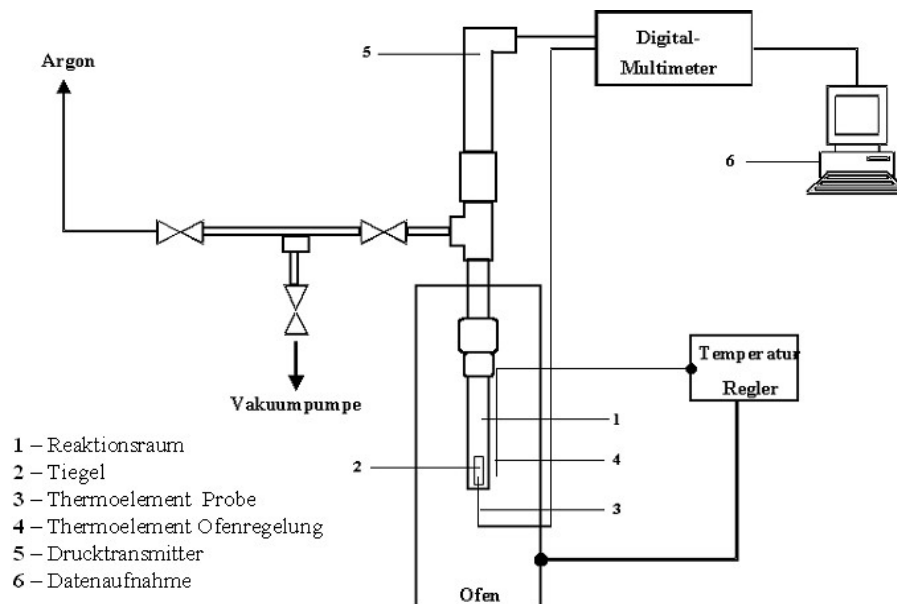
➤ Volumetrie:

Die bei der Hydrolyse freigesetzte Menge Wasserstoff wurde über Volumenverdrängung von Wasser bei Atmosphärendruck bestimmt. Über das ideale Gasgesetz konnte das ermittelte Volumen in die Stoffmenge bei  $25^\circ C$  und 1 bar umgerechnet werden. Durch die partielle Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser [52] wurde für die Untersuchung ein Fehler von 5% angenommen.

➤ Zersetzungsversuche:

Zur Messung der Zersetzungsdrücke wurde die in Abb. 4.3 dargestellte Konstantvolumenapparatur verwendet. Ein Eisentiegel wurde mit max. 10 mg Substanz befüllt und in ein Quarzglas gegeben. Nach mehrmaligem Sekurieren wurde der Probenraum evakuiert und die Messung gestartet. Die Aufheizgeschwindigkeiten lagen zwischen 0.5 K/min und 1K/min. Der verwendete Drucksensor arbeitete in einem Druckbereich von 0 - 2 bar.

Um die Apparatur zu kalibrieren, sind Druckmessung der vollständigen  $\text{CaCO}_3$ - Zersetzung durchgeführt worden. Damit kann bei jeder Temperatur der Druck in die Stoffmenge an Gas umgerechnet werden (vereinfacht wurde die ideale Zustandsgleichung verwendet).



**Abb. 4.3:** Zersetzungsapparatur [45]

➤ thermoanalytische Methoden:

Um die Bildung, Zersetzung und eventuelle Phasenumwandlungen während der Reaktion der Erdalkalimetalle mit  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  erfassen zu können, wurden in situ- DTA Aufnahmen angefertigt. Es wurde die in Abb 4.1 dargestellte Messapparatur verwendet, die durch das Einbringen von zwei zusätzlichen Thermoelementen modifiziert wurde. Die Thermoelemente wurden durch Quarzglasröhrchen ( $\varnothing$  2mm) vor der korrosiven Gasatmosphäre geschützt. Das Thermoelement zur Aufnahme der Proben temperatur wurde an der Spitze ca. 5 mm vom Proben tiegel umschlossen. Das Thermoelement zur Aufnahme der Referenztemperatur befand

sich wenige Millimeter unterhalb des Korundtiegels. Die Probenmengen betragen ca. 0.4 bis 0.6 g (DTA an großen Proben).

Weiterführende thermoanalytische Untersuchungen erfolgten in einer DSC 111 von SETARAM. Das Gerät arbeitet nach dem Messprinzip von TIAN und CALVET. Die Messungen wurden in geschlossenen, evakuierten Edelmetalltiegeln durchgeführt. Als Referenz diente ein leerer evakuierter Edelmetalltiegel. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 K/min.

### 4.3 Übersicht über die Ergebnisse

#### 4.3.1 Ermittlung der Stöchiometrie des Festkörpers unter Vernachlässigung des Wasserstoffgehaltes

Die Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung des festen Reaktorproduktes aus der Umsetzung von Erdalkalimetall mit  $H_2/SiCl_4$  erfolgte auf Basis der Elementaranalyse (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden). Einzelheiten sind im experimentellen Teil dieses Kapitels näher erläutert. Da eine simultane Bestimmung des Wasserstoffgehaltes nicht möglich war, wird dieser zunächst in den Betrachtungen ausgeschlossen.

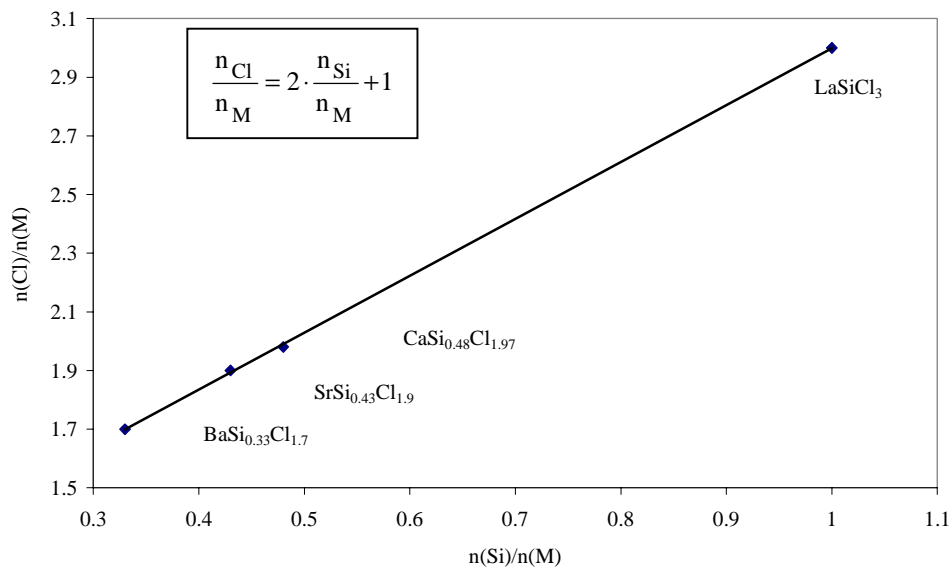
Um Adsorptionsprodukte an der Oberfläche, insbesondere von Chlorsilanen auszuschließen, wurden nur Produkte analysiert, die auf Reaktionsweg 1 und 2 (im Schema 4.2) hergestellt wurden.

Metall (M)	Mg	Ca	Sr	Ba
$w_M$ in Ma%	25.18	32.04	51.42	64.36
$w_{Si}$ in Ma%	10.00	11.41	7.06	4.27
$w_{Cl}$ in Ma%	57.0	56.63	40.07	27.93
$w_{Rest}$ in Ma%	7.82	-0.08	1.45	3.44
$x_M$	0.34	0.29	0.30	0.33
$x_{Si}$	0.12	0.14	0.13	0.11
$x_{Cl}$	0.54	0.57	0.57	0.56
$n_{Si}/n_M$	0.34	0.48	0.43	0.33
$n_{Cl}/n_M$	1.55	1.97	1.90	1.70

**Tab. 4.4:** Ergebnisse der Elementaranalyse der Umsetzung von M mit  $SiCl_4/H_2$

Aus den in Tabelle 4.4 zusammengestellten Ergebnissen ist ersichtlich, dass der Chlorgehalt und der Siliciumgehalt simultan in der Reihe Ba<Sr<Ca ansteigt. Der große Fehler (erkennbar an der Massedifferenz  $w_{\text{Rest}}$ ) in der Elementaranalyse des Mg- Produktes ist nicht erklärbar. Die Werte wurden in der Auswertung deshalb nur teilweise berücksichtigt.

Wie im Diagramm 4.5 ersichtlich, besteht zwischen dem Chlor- und Silicium- Gehalt eine enge Korrelation. Einzuordnen ist das unter gleichen Bedingungen hergestellte  $\text{LaCl}_3\text{Si}$ .



**Diagramm 4.5:** Korrelation Chlor- Silicium- Gehalt des Festkörpers bezogen auf 1 mol Metall

Der Zusammenhang zwischen Chlor- und Silicium- Gehalt wird sehr gut durch eine lineare Gleichung beschrieben. Die Regression liefert folgende Parameter:

$$(4.1) \quad \frac{n_{\text{Cl}}}{n_{\text{M}}} = 2 \cdot \frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{M}}} + 1 \quad \text{bzw.} \quad n_{\text{Cl}} = 2 \cdot n_{\text{Si}} + n_{\text{M}}$$

Die resultierende Stöchiometrie für den Festkörper  $\text{MSi}_y\text{Cl}_{2y+1}$  ist unter Vernachlässigung eines Wasserstoffgehaltes in Tabelle 4.6 aufgeführt. Entsprechend Gl. (4.1) können zwei Chloratome mit dem Silicium und ein Chloratom mit dem Metall verknüpft sein.

Die aus der Elementaranalyse berechneten stöchiometrischen Formeln und molaren Massen erlauben, die Massezunahme bei der Reaktion von Metall zu der Verbindung  $\text{MSi}_y\text{Cl}_{2y+1}$  abzuschätzen und mit den experimentell ermittelten zu vergleichen. Wie aus Tab. 4.6 ersichtlich, ist die Übereinstimmung gut. Eine Wasserstofffreisetzung würde diese Übereinstimmung nicht verändern.



Metall	ermittelte stöchiometrische Formel	Molmasse der postulierten Verbindung $M_xSi_yCl_{2y+x}$ in g/mol	ber. Massezunahme bei der Reaktion von M zu $M_xSi_yCl_{2y+x}$ in Ma%	exp. Massezunahme bei der Reaktion von M zu $M_xSi_yCl_{2y+x}$ in Ma%
<b>Mg</b>	$MgSi_{0.34}Cl_{1.68}$	93.8	286	270
<b>Ca</b>	$CaSi_{0.51}Cl_{2.02}$	125.8	214	219
<b>Sr</b>	$SrSi_{0.43}Cl_{1.86}$	165.5	89	91
<b>Ba</b>	$BaSi_{0.32}Cl_{1.64}$	204.9	49	49

**Tab. 4.6:** Vergleich der experimentellen und berechneten Massezunahmen

Frühere Arbeiten haben gezeigt [15, 21, 22], dass die Stabilität des Festkörpers an die Existenz der  $H_2/SiCl_4$ - Atmosphäre gebunden ist. Der Einfluss der Art der Atmosphäre auf die Zusammensetzung des festen Produktes ist nicht bekannt. Elementaranalysen von unter  $H_2/SiCl_4$ - Atmosphäre abgekühlter bzw. abgeschreckter Produkte sollten eine Aussage darüber liefern. Wie aus Tab. 4.7 im Vergleich zu Tab. 4.4 abzuleiten ist, ergaben sich höhere Gehalte für Si und Chlor. Aus der Differenz der Si- bzw. Chlorgehalte in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung (Tabelle 4.7) kann man schlussfolgern, dass die Gegenwart von  $SiCl_4$  in der Gasphase zur Stabilisierung von  $SiCl_x$  an der Festkörperoberfläche bzw. sogar im gesamten Volumen führt. Das atomare Verhältnis zwischen Si und Chlor bzw. Metall und Chlor bleibt nahezu konstant, es wird durch Fehlen von  $SiCl_4$  in der Gasatmosphäre nur Si und Cl aus dem Festkörper abgebaut. Weiterhin kann man aufbauend auf Werte aus Tabelle 4.7 eine Stöchiometrie der festen Phase bei hohen Temperaturen unter einer  $H_2/SiCl_4$ - Atmosphäre von  $MSi_{0.5-x}Cl_{2-2x}$  als Grenzzusammensetzung postulieren.

Metall	Stöchiometrie (Abkühlen unter $H_2$ )	Stöchiometrie (Abschrecken unter $H_2/SiCl_4$ )	Differenz
<b>Sr</b>	$SrSi_{0.43}Cl_{1.86}$	$SrSi_{0.48}Cl_{2.0}$	$Si_{0.05}Cl_{0.14}$
<b>Ba</b>	$BaSi_{0.32}Cl_{1.64}$	$BaSi_{0.42}Cl_{1.84}$	$Si_{0.1}Cl_{0.2}$

**Tab. 4.7:** Produktzusammensetzung in Abhängigkeit vom Reaktionsweg

### 4.3.2 Ermittlung des Gesamtwasserstoffgehaltes des Festkörpers

Die klassische Elementaranalyse liefert keine Aussage über den Wasserstoffgehalt. Daher sollte die Möglichkeit genutzt werden, den Wasserstoffgehalt mittels Zersetzungsversuche des Festkörpers und simultaner Zersetzungsdruckmessung zu bestimmen. Dabei war zu beachten, dass sich der größte Teil der Zersetzungsapparatur auf Raumtemperatur befindet, so dass Produkte mit hohem Siedepunkt kondensieren können. Der gemessene Druckanstieg kann weder von Chlorsilanen oder Metall-, Metallchloridsublimation verursacht werden. Wie auch aus anderen Experimenten folgt, ist die Zersetzung mit der Bildung von Wasserstoff wahrscheinlich. Bei optimierter Einwaage ist davon auszugehen, dass die Zersetzung vollständig erfolgt. Die Enddrücke wurden oft erst nach 48 h erreicht. Weiterführende Aussagen zum Mechanismus der thermischen Zersetzung der Verbindung  $MSi_xCl_{1+2x}H_y$  werden im Kapitel 4.3.3 ausgeführt.

Verbindung	n(Verbindung) in mmol	$p_{\text{End}}(48 \text{ h}, 900^\circ\text{C})$ in mbar	$n(\text{H}_2)/n(\text{Verbindung})$
$\text{MgSi}_{0.34}\text{Cl}_{1.68}$	0.02	195	0.88
$\text{CaSi}_{0.51}\text{Cl}_{2.02}$	0.037	342	0.84
$\text{SrSi}_{0.43}\text{Cl}_{1.86}$	0.038	376	0.90
$\text{BaSi}_{0.32}\text{Cl}_{1.64}$	0.024	220	0.82

**Tab. 4.8:** Zersetzungsdrücke und Gesamtwasserstoffgehalt pro mol Festkörper

Tabelle 4.8 zeigt die durch Druckmessung ermittelte Stoffmenge Wasserstoff bezogen auf ein mol Metall. Ein Vergleich des Wasserstoff- mit dem Chloridgehalt im Festkörper ergibt eine sehr gute Korrelation.

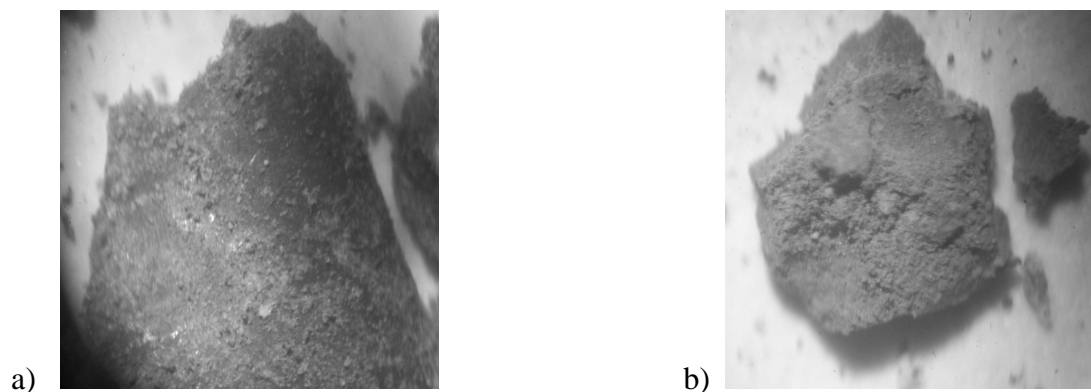
Um die postulierte ausschließliche thermische Wasserstofffreisetzung zu untermauern, wurden am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (TU Freiberg) TG/DTA-Untersuchungen mit MS-Kopplung durchgeführt. Die dabei ermittelten Masseverluste betragen bei der Ba-Verbindung 0.5 Ma% und bei der Sr-Verbindung 0.8 Ma%. Geht man von der Summenformel  $\text{BaSi}_{0.32}\text{Cl}_{1.64}\text{H}_{1.64}$  aus, so ergibt sich bei alleiniger Wasserstoffdesorption ein Masseverlust von 0.7 Ma%. Da im Massenspektrum keine signifikanten Peaks bei  $m/z > 4$  zu erkennen waren, kann die Desorption von anderen Gasen als  $\text{H}_2$  ausgeschlossen werden.

### 4.3.3 Strukturaufklärung des Festkörpers

#### 4.3.3.1 Phasenzusammensetzung

Lichtmikroskopische Aufnahmen haben ergeben, dass es gravierende Unterschiede im optischen Erscheinungsbild des Produktes in Abhängigkeit von der Reaktionsführung gibt, vor allem von der Gasatmosphäre während des Abkühlvorganges.

Abbildung 4.9 zeigt beispielhaft, dass die unter  $H_2$  abgekühlten Produkte ein metallisch graues Aussehen besitzen, wohingegen die unter  $H_2/SiCl_4$  abgekühlten Produkte braun erscheinen.



**Abb. 4.9:** Reaktorprodukt der Umsetzung von Ca mit  $H_2/SiCl_4$  bei  $800^\circ C$  nach:

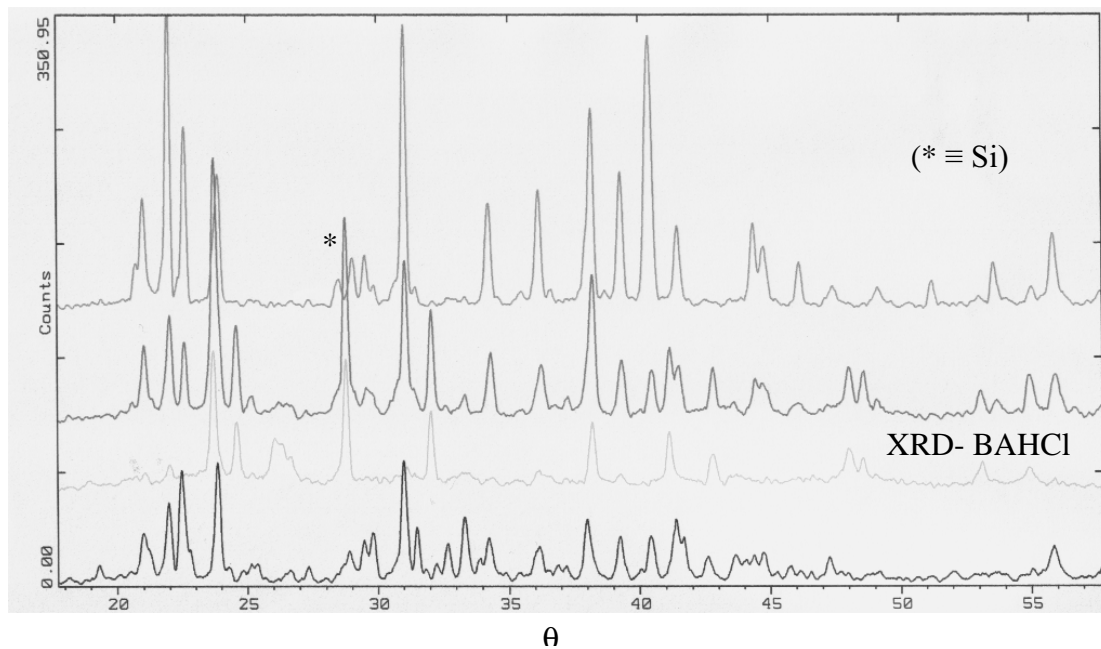
a) Abkühlen unter  $H_2$

b) Abkühlen unter  $H_2/SiCl_4$

Die Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre und Temperatur sollte über röntgenographische Phasenanalyse näher charakterisiert werden. Dabei zeigte sich, dass die Reflexe extrem geringe Intensitäten aufwiesen. Weiterhin wiesen fast alle angefertigten XRD- Aufnahmen Textureffekte auf. Eine zuverlässige Interpretation der XRD- Aufnahmen gestaltete sich dementsprechend schwierig. Abbildung 4.10 gibt typische XRD- Aufnahmen wieder.

Sowohl bei den langsam abgekühlten als auch abgeschreckten Proben unter einer  $H_2/SiCl_4$ - Atmosphäre konnte nur das Metallchlorid röntgenographisch nachgewiesen werden (Abb 4.10 a). Das Silicium muss röntgenamorph vorliegen. Bei den unter einer  $H_2$ - Atmosphäre abgekühlten Proben konnte oft das entsprechende Metallhydridchlorid oder eine Mischung aus Hydridchlorid und Metallchlorid identifiziert werden (Abb. 4.10 b). Teilweise waren bei diesen Proben auch kleine Reflexe von Si vorhanden, so dass davon auszugehen ist, dass beim Abkühlvorgang unter  $H_2$  das Silicium bereits beginnt zu kristallisieren. Diese XRD- Aufnahmen sind schlecht reproduzierbar. Die Ursache liegt offenbar in der nicht

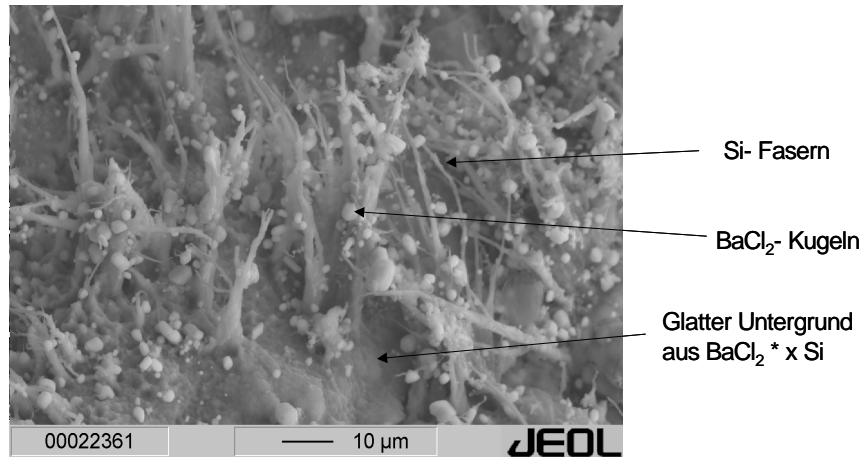
vollständigen Entfernung des  $\text{SiCl}_4$  aus dem Reaktionssystem. Behandelt man die unter  $\text{H}_2$  abgekühlten bzw. abgeschreckten Produkte nochmals thermisch bei  $200^\circ\text{C}$  unter Hochvakuum, so zeigen die Zersetzungsprodukte nur noch Reflexe vom Metallchlorid und Silicium (Abb. 4.10 c).



**Abb. 4.10:** Reaktorprodukt der Umsetzung von Ba mit  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  sowie XRD von BaHCl zum Vergleich

Es ist davon auszugehen, dass die bei hohen Temperaturen und unter der  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -Atmosphäre vorliegenden metastabilen Phasen durch die Raumtemperaturrentgen-diffraktometrie nicht nachweisbar sind. Eine Hochtemperaturrentgen-diffraktometrie ist durch die extrem korrosive Gasatmosphäre und die Reaktion von den Erdalkalimetallen-, Metallhydriden oder Metallhydridchloriden mit Quarzglas nur mit erheblichen apparativen Risiken möglich und nicht durchgeführt worden.

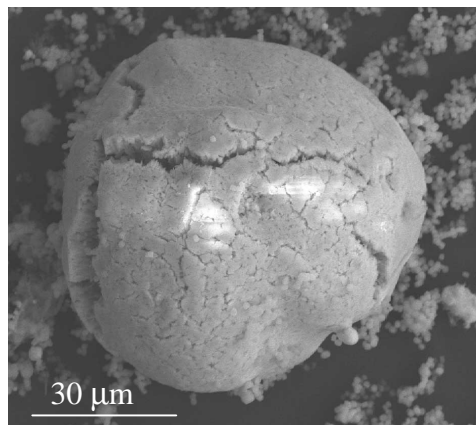
Für eine weitergehende Charakterisierung der Phasenzusammensetzung des Festkörpers wurden REM/EDX- Untersuchungen durchgeführt. Abb. 4.11 gibt die REM- Aufnahme der langsam unter  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  abgekühlten Probe der Umsetzung von Ba mit  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  wieder. Es ist eine sehr differenzierte Mischung aus  $\text{BaCl}_2$  und Si erkennbar. Oxidationsprodukte, welche aus der Probenpräparation an der Luft stammen, werden in Abb. 4.11 nicht weiter kenntlich gemacht.



**Abb. 4.11:** REM- Aufnahme der Umsetzung von Ba mit H<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> bei 800°C (α- Phase)

Bei den gleichartig hergestellten, aber abgeschreckten Proben (β- Phase) konnten keine REM- Proben präpariert werden, da eine stabile Kohlenstoffbedampfung durch ein Aufblähen der Probe misslingt. Dies konnte durch eine andere Präparationsart verhindert werden.

Eine dünne Metallchloridschicht wird auf einem Träger aufgetragen. Nach der analogen Reaktion unter H<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> ist eine REM/EDX- Untersuchung der abgeschreckten Probe möglich. Die entstehende Reaktionsschicht (Abb. 4.12) hat eine homogene Zusammensetzung (EDX- Analyse), die den Ergebnissen der Elementaranalyse entspricht.



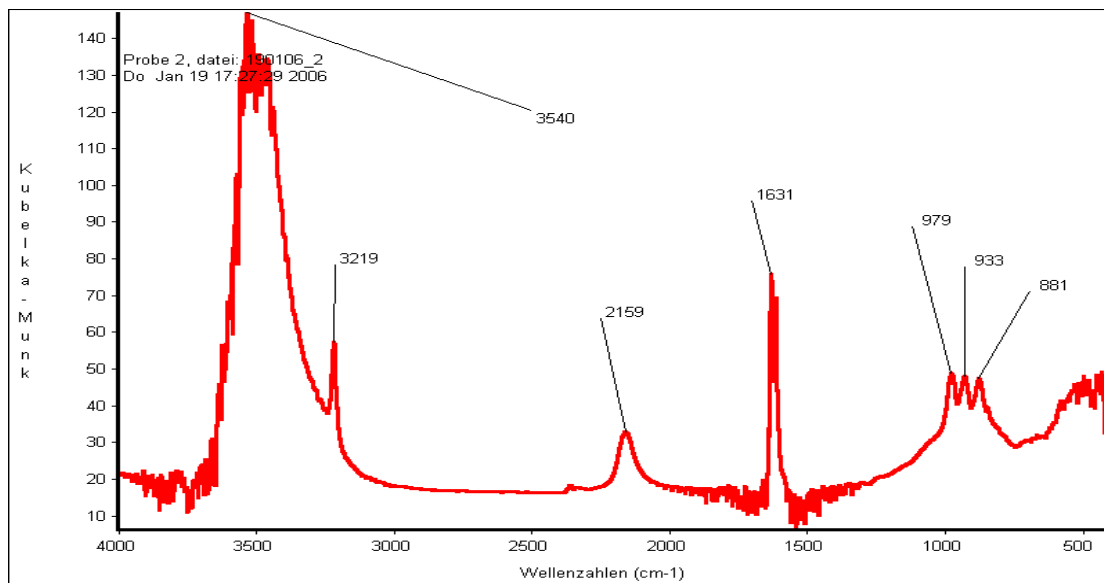
	<u>EDX- Analyse:</u>	<u>Chemische Analyse:</u>
<b>Ba</b>	33.3 Mol%	34 Mol%
<b>Cl</b>	56.5 Mol%	54 Mol%
<b>Si</b>	10.2 Mol%	12 Mol%

**Abb. 4.12:** REM/EDX- Untersuchung des abgeschreckten Reaktorproduktes (β- Phase) (BaCl<sub>2</sub> auf porösem Glas)

### 4.3.3.2 Strukturaufklärung

Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse des Wasserstoffs, Siliciums und Chlors im Festkörper wurden IR- Aufnahmen in diffuser Reflexion angefertigt (Abb. 4.13). Dabei konnten kaum Abhängigkeiten von den 4 Abkühlregimen festgestellt werden. Lediglich die Schwingungsbanden von  $881\text{ cm}^{-1}$  bis  $979\text{ cm}^{-1}$  verschwimmen bei den abgeschreckten Proben zu einer breiten Bande.

Um eine genauere Zuordnung der Banden zu einer Spezies zu ermöglichen, wurden zusätzlich Vergleichsspektren der reinen Metallchloride, Metallhydridchloride und Metallhydride angefertigt [Anhang III].



**Abb. 4.13:** IR- Aufnahme in diffuser Reflexion des  $\alpha$  Ca- Produktes

In Tabelle 4.14 wurde unter Einbeziehung der Vergleichsspektren und von Literaturdaten versucht, die IR- Banden des festen Reaktionsproduktes einzelnen Molekülschwingungen zuzuordnen. Durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit verursachte IR- Banden wurden kenntlich gemacht. Sie erschweren erheblich eine Deutung der Spektren.

Die Abwesenheit der Ca- H- stretch Schwingung von  $\text{CaH}_2$  bei  $1238\text{ cm}^{-1}$  [53] und der Ca- H- stretch Schwingung des  $\text{CaHCl}$  bei  $1098\text{ cm}^{-1}$  in Abb. 4.13 deuten daraufhin, dass die Salzmatrix aus  $\text{CaCl}_2$  besteht.

Frequenz in $\text{cm}^{-1}$	Spezies	Schwingung	Referenzfrequenz in $\text{cm}^{-1}$
3540	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaHCl} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	O-H- stretch (Feuchtigkeit) O-H- stretch (Feuchtigkeit)	ca. 3500 [55] 3571 [Vergleichsspektrum]
3219	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaHCl} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	O-H (Feuchtigkeit) O-H (Feuchtigkeit)	ca. 3220 [55] 3220 [Vergleichsspektrum]
2159	$\text{R}_x\text{SiH}_y$	Si-H- stretch Si-H- stretch Si-H <sub>2</sub> - stretch Si-H <sub>3</sub> - stretch	2100 - 2250 [56] 2125 [57], 2000 [58] 2125 [57], 2090 [58] 2156 [57], 2140 [58]
1631	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaHCl} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	O-H (Feuchtigkeit) O-H (Feuchtigkeit)	1631 [55] 1631 [Vergleichsspektrum]
979	Siloxen	Si-O-Si (Feuchtigkeit)	980 - 1050 [54]
931	$\text{R}_x\text{SiH}_y$	Si-H <sub>2</sub> - scissor Si-H <sub>3</sub> - deformation	907 [57], 954 [59], 890 [58] 923 [57]
881	$\text{R}_x\text{SiH}_y$	Si-H <sub>2</sub> - wagging Si-H <sub>3</sub> - deformation	845 [58] 862 [57]

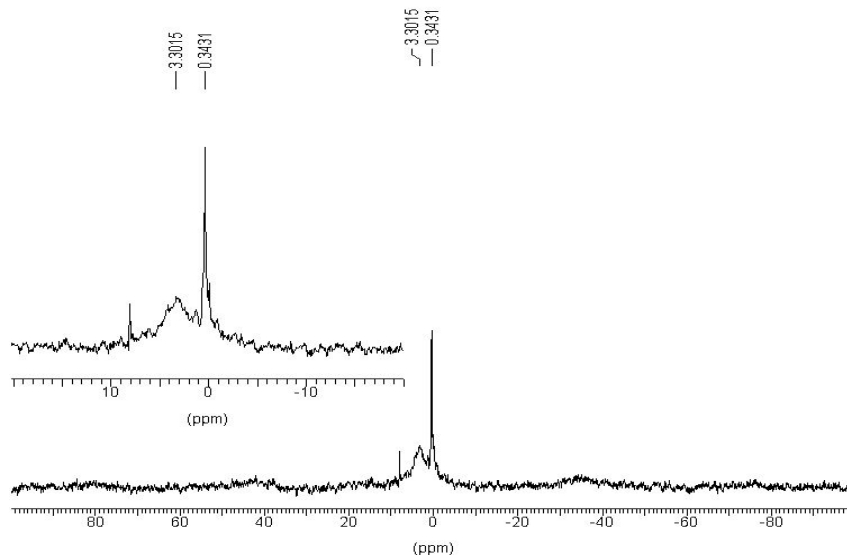
**Tab. 4.14:** IR- Schwingungsbanden des abgekühlten Ca- Produktes

Die 3 charakteristischen IR- Banden im Bereich  $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $2159 \text{ cm}^{-1}$  wurden in allen Produkten unabhängig vom Versuchsregime wiedergefunden. Es ist davon auszugehen, dass sie von Schwingungen Si- haltiger Molekülfragmente resultieren. Dabei verschieben sich die Wellenzahlen in Abhängigkeit vom verwendeten Erdalkalimetall in der Reihenfolge  $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$  zu niedrigeren Werten.

Die Banden bei  $2159 \text{ cm}^{-1}$ ,  $881 \text{ cm}^{-1}$  und  $931 \text{ cm}^{-1}$  z.B. des Ca- Produktes sind charakteristisch für Si-H- Schwingungen. Die Adsorptionsbande bei  $979 \text{ cm}^{-1}$  ist einer Si-O-Si- Schwingung zuzuordnen [54]. Sie ist eine Oxidationsprodukt aus der Probenpräparation. Charakteristische Si-Cl bzw. Si-Si- Deformationsschwingungen sind im Frequenzbereich  $< 700 \text{ cm}^{-1}$  zu

erwarten. Nur bei einigen Aufnahmen konnten Bandenmaxima zwischen  $500$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  aufgefunden werden, so dass keine eindeutigen Aussagen über die Anwesenheit von Si-Si- bzw. Si-Cl- Molekülgruppen möglich sind.

Die Festkörper- NMR- Spektroskopie sollte weitere Informationen über die Bindungsverhältnisse des Si bzw. des H liefern. Abbildung 4.15 gibt das  $^1\text{H}$ - MAS- NMR- Spektrum von dem Reaktionsprodukt auf Ca- Basis wieder.



**Abb. 4.15:**  $^1\text{H}$ - NMR Spektrum des Ca- Produktes

Trotz geringer Intensität kann das Signal bei  $3.3015\text{ ppm}$  eindeutig dem Reaktionsprodukt zugeschrieben werden. In Verbindung mit den IR- Untersuchungen ist eine Zuordnung dieses Signals zu einer Si-H- Bindung wahrscheinlich. Die chemischen Verschiebungen für  $\alpha$ - Si-H (amorphous hydrogenated silicon) aus der Monosilan- Abscheidung liegen allerdings zwischen  $23$  [58] und  $40\text{ ppm}$  [60]. Eine weitere Form der Si-H- Verbindung ist das sogenannte  $\mu\text{c}$ - Si-H (amorphous microcrystalline mixed-phase hydrogenated silicon), welches aus wasserstofffreien Mikrokristalliten, SiH/SiH<sub>2</sub>- Clustern und freiem mobilem Si und Wasserstoff besteht. Für das  $\mu\text{c}$ - Si-H konnte eine chemische Verschiebung von  $5.4\text{ ppm}$  (mit allerdings sehr geringer Intensität) ermittelt werden [60].

Die angefertigten Vergleichsspektren (Anhang IV) von CaHCl- und CaH<sub>2</sub>- Proben ergaben chemische Verschiebungen der Ca- H- Bindung. Für CaHCl resultierte eine chemische Verschiebung von  $2.737\text{ ppm}$  und für CaH<sub>2</sub> von  $3.4998\text{ ppm}$ . Damit scheint der Wasserstoff-Bindungszustand vielmehr beim CaH<sub>2</sub> und CaHCl zu liegen, eine Bindung am Si ist eher unwahrscheinlich.

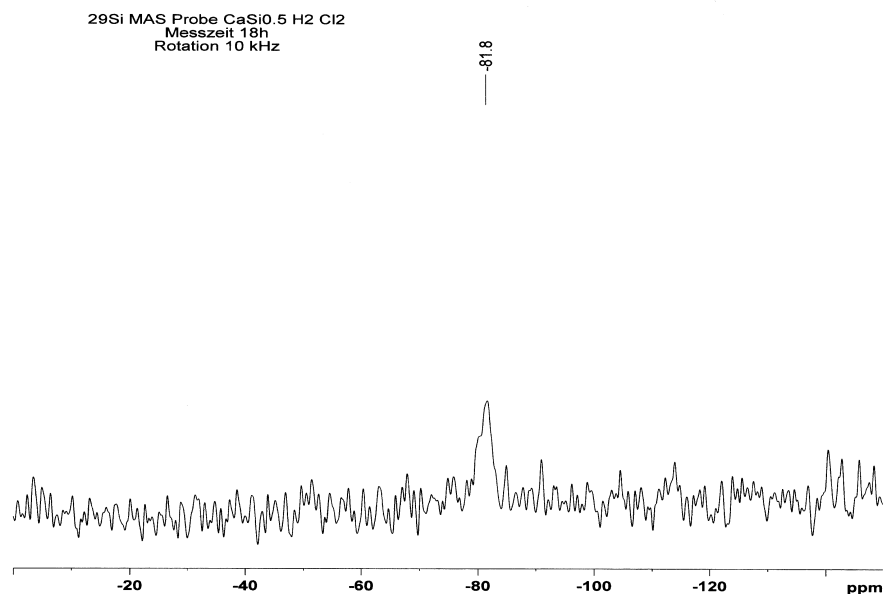


Für die Aufklärung der Bindungszustände am Si wurden  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Untersuchungen (Abb. 4.16) vorgenommen. Trotz einer Messzeit von 18 h konnte nur ein ganz geringer Reflex bei -81.8 ppm ermittelt werden. Ähnliche Ergebnisse werden von ODDEN [58] beschrieben, der Si- Proben aus CVD- Experimenten auf Monosilanbasis mittels Si- NMR untersuchte. Gründe für die geringen Intensitäten liegen in den hohen Anisotropieeffekten, dem amorphen Zustand des Festkörpers und den Auftreten von dangling bonds. Er ordnet den detektierten chemischen Verschiebungen folgende Molekülgruppen zu:

- 42 ppm       $\text{SiH}_3$ - Gruppe
- 51 ppm      SiH- Gruppe
- 78 ppm      breiter verschwommener Peak resultierend vom Wechsel der Elektronendichte aus Bindungswinkelverzerrungen
- 86 ppm      Polyhydrid-Cluster

Für das  $\mu\text{-Si-H}$  weist die Literatur [60] eine chemische Verschiebung von ca. -80 ppm aus. Strukturelle Verbindung zu den  $\mu\text{-Si-H}$  sind denkbar.

Die Festkörper- NMR- Standardverfahren sind für eine Aufklärung der Bindungsverhältnisse in dem untersuchten quaternären System M-Si-Cl-H nicht geeignet. Allerdings ist es denkbar, durch Optimierung der Messparameter (Messzeit, Rotationsfrequenz u.ä.) und Messverfahren den Informationsgehalt zu erhöhen.

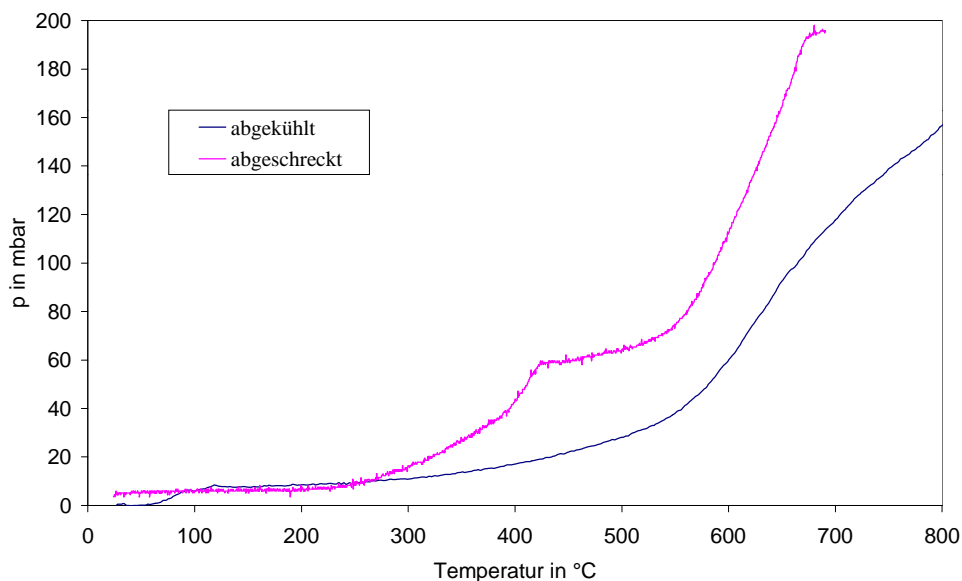


**Abb. 4.16:**  $^{29}\text{Si}$ - NMR- Aufnahme des Ca- Produktes

### 4.3.4 Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Daten

#### 4.3.4.1 Zersetzungsdrukmessungen

Im Abschnitt 4.3.2 wurde schon ausgeführt, dass die unter  $H_2/SiCl_4$  synthetisierten Erdalkaliverbindungen sich thermisch unter Wasserstofffreisetzung zersetzen. Abb. 4.17 gibt eine typische Zersetzungsdrukkurve wieder. Es ist deutlich erkennbar, dass der exponentielle Druckanstieg immer in eine  $p(\sqrt{T})$ - Funktion übergeht, d.h. die reaktionskontrollierte Zersetzung geht in eine diffusionskontrollierte Zersetzung über.



**Abb. 4.17:** Zersetzungsdrukk- Temperatur- Kurve des Ca- Reaktorproduktes

Weiterhin kommt es in Abhängigkeit von der Reaktionsführung (Abkühlregime) zu unterschiedlichen Zersetzungsdrukkurven. So erfolgt die Zersetzung des unter  $H_2/SiCl_4$  abgeschreckten Reaktorproduktes in zwei Stufen, wohingegen die Zersetzung des unter  $H_2$  abgekühlten Produktes einstufig erfolgt. Wertet man die Druck- Temperatur- Kurven auf Basis der van't Hoff'schen Reaktionsisobare (Gl. 4.2) aus, so wurden die in Tabelle 4.18 zusammengestellten Ergebnisse ermittelt (durch Messung in einer Konstantvolumenapparatur, war eine Umrechnung von  $\Delta_z U$  in  $\Delta_z H$  notwendig). Die Onset- Temperatur der Zersetzung wurde dabei als Beginn des exponentielle Druckanstiegs definiert.

$$(4.2) \quad \ln p_{H_2} = -\frac{\Delta_z H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_z S}{R}$$

Metall	1. Stufe der $\beta$ - Phase			2. Stufe der $\beta$ - Phase (identisch mit 1. Stufe der $\alpha$ - Phase)		
	$T_{\text{Onset}}$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta_z H$ in kJ/mol	$\Delta_z S$ in J/mol*K	$T_{\text{Onset}}$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta_z H$ in kJ/mol	$\Delta_z S$ in J/mol*K
<b>Mg</b>	350	43.0	20.2	400	61.1	37.6
<b>Ca</b>	250	34.8	18.7	540	62.4	40.5
<b>Sr</b>	570	53.5	25.4	570	58.3	30.7
<b>Ba</b>	350	42.6	22.9	630	68.0	34.4

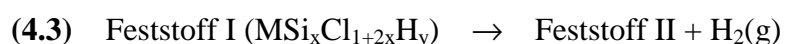
**Tab. 4.18:** Reaktionswerte der thermischen Zersetzung auf Grundlage Gl. (4.2) (entsprechend Gl. (4.2) beziehen sich die Reaktionswerte auf 1 mol  $\text{H}_2$ )

Für die erste Stufe des abgeschreckten Produktes resultieren Zersetzungsenthalpien im Bereich 30-40 kJ/ mol  $\text{H}_2$  und Zersetzungsentropien im Bereich von 20-30 J/(K · mol)  $\text{H}_2$ . Die niedrigen Werte deuten auf adsorbierten Wasserstoff oder auf eine Lösungsphase hin. Für die zweite Stufe wurden Reaktionswerte in der Größenordnung von 60-70 kJ/mol  $\text{H}_2$  für die Enthalpieänderung und 30-40 J/(K·mol)  $\text{H}_2$  für die Entropieänderung ermittelt. Die kleinen Werte deuten ebenfalls auf gelösten Wasserstoff hin.

Die ermittelten Zersetzungswerte der zweiten Stufe des abgeschreckten Produktes sind identisch mit den Werten des unter  $\text{H}_2$  abgekühlten Produktes, obwohl in Abb. 4.17 deutlich erkennbar ist, dass bei den abgekühlten Produkten die Zersetzungsdrücke deutlich niedriger sind (Zersetzung der abgekühlten Produkte wahrscheinlich kinetisch bestimmt, keine Einstellung des Gleichgewichtsdruckes). Da mit dieser dynamischen Messmethode die Einstellung der Gleichgewichtsdrücke nicht sichergestellt ist, wurden zusätzlich isotherme Druckmessungen des abgekühlten Produktes durchgeführt.

Die Auswertung der isothermen Messungen erfolgt auf Grundlage des folgenden Modelles:

Bei der thermischen Zersetzung wird Wasserstoff freigesetzt, die formale Reaktionsgleichung kann vereinfacht wie folgt formuliert werden:



Der Feststoff II besteht im wesentlichen aus dem Metallchlorid und dem kristallinen Silicium. Beide Komponenten besitzen keine denkbaren Diffusionswege in ihrem Volumen für den Wasserstoff.

Wenn als Morphologie des Ausgangsstoffes Pulverkörner mit Kugelsymmetrie angenommen wird, dann bildet sich eine Reaktionsschicht, die von außen nach innen wächst. Wenn die Dicke der Reaktionsschicht  $x$  eine kritische Größe erreicht hat, wird die Diffusion des Wasserstoffs durch die Reaktionsschicht (Porendiffusion) geschwindigkeitsbestimmend. Die treibende Diffusionskraft ist der Konzentrations- bzw. Druckgradient in der Reaktionsschicht.

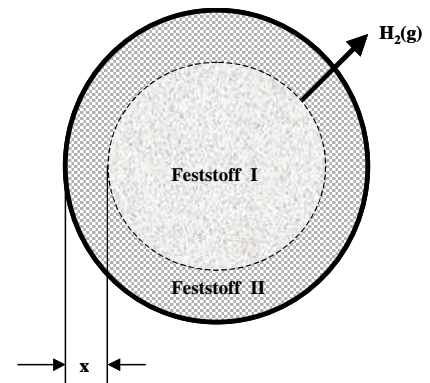


Abb. 4.19: Reaktionsmodell

Die Gültigkeit des 1. Fick'schen Gesetzes kann vorausgesetzt werden:

$$(4.4) \quad \frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dp}{dt} = D \cdot \frac{dp}{dx}$$

Unter Annahme eines linearen Gradienten und eines parabolischen Schichtwachstums  $x = k\sqrt{t}$  resultiert:

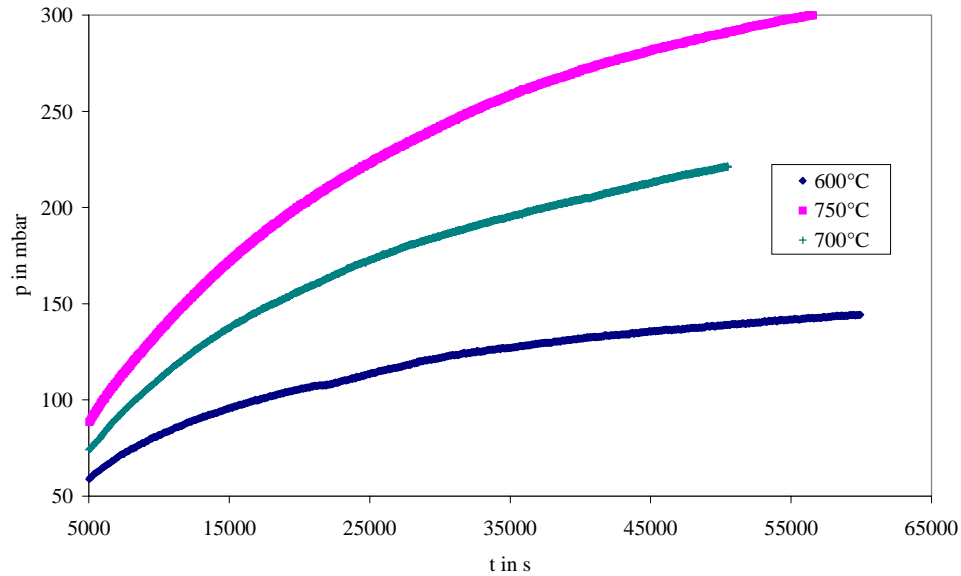
$$(4.5) \quad \frac{dp}{dt} = D \frac{(p_0 - p_t)}{x} = D \frac{(p_0 - p_t)}{k\sqrt{t}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dp}{(p_0 - p_t)} = k' \frac{dt}{\sqrt{t}}$$

Die Integration in den Grenzen  $t=0$  bis  $t$  bzw.  $p_t=0$  bis  $p_t$  liefert:

$$(4.6) \quad \ln\left(\frac{p_0 - p_t}{p_0}\right) = -2k' t^{0.5} \quad \text{bzw.} \quad p_t = p_0(1 - \exp(-k'' t^{0.5}))$$

In den Ableitungen bedeuten:  $k''$  eine Pseudo-Diffusionskonstante für die Porendiffusion, die nur proportionell zu  $\sqrt{T}$  von der Temperatur abhängen sollte.  $p_0$  kann die Bedeutung eines Gleichgewichtsdruckes besitzen, wenn die experimentellen Ausgangsmengen groß genug gewählt wurden.

Die Zersetzungsmessungen des Ca-Produktes wurden im Temperaturbereich von 600 bis 900°C durchgeführt. In Abb. 4.20 sind beispielhaft drei isotherme Zersetzungskurven dargestellt.



**Abb. 4.20:** isotherme Zersetzungsdrukcurven des Ca- Produktes

Wenn die Anfangsperiode bis ca. 3000 sec Reaktionszeit (Bildung einer kritischen Schichtdicke) entsprechend der obigen Annahme aus der Modellierung ausgeschlossen wird, lassen sich die Zersetzungskurven mit der angegebenen kinetischen Gleichung recht gut anpassen (Korrelationskoeffizient  $> 0.998$ ). Der Fehler der ermittelten Parameter ist jedoch wesentlich größer, da die Länge der Anfangsperiode nicht genau definiert werden kann. Die Messungen ab 770°C wurden nicht berücksichtigt, da hier bereits der schmelzflüssige Zustand vorliegt. In Tab. 4.21 sind die ermittelten Parameter zusammengefasst.

T in °C	$p_0$ in mbar	$k''$ in $\text{sec}^{-0.5}$
600	181	6.1
650	349	4.6
700	464	5.2
750	681	8.1
770	691	7.3

**Tab. 4.21:** Parameter der isothermen Zersetzungskurven des Ca- Produktes

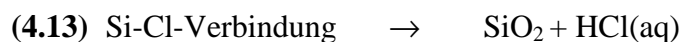
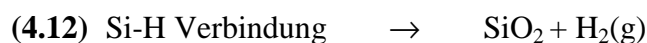
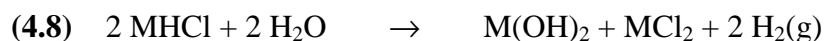
Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ist sehr gering und kann in grober Näherung proportional zu  $\sqrt{T}$  sein. Die Temperaturabhängigkeit von  $p_0$  kann mit einer exponentiellen Funktion beschrieben werden. Wird dazu die Gleichung von van't Hoff herangezogen, dann resultiert eine Zersetzungsenthalpie  $\Delta_Z H = 60,1 \text{ kJ/mol H}_2$  und eine Zersetzungsentropie  $\Delta_Z S = 55,6 \text{ J/Kmol H}_2$ . Der Wert der Zersetzungsenthalpie ist vergleichbar

mit denen, die aus den nichtisothermen Zersetzungsversuchen (Tab. 4.18) ermittelt wurden. Der geringe Wert der Zersetzungsenthalpie sollte wiederum anzeigen, dass der Wasserstoff im Festkörper nicht streng stöchiometrisch sondern als gelöste Komponente statistisch verteilt vorliegt

#### 4.3.4.2 Lösungsexperiment: Kalorimetrie und Volumetrie

Da die Bildung der metastabilen quaternäre Phase aufgrund der korrosiven Gasatmosphäre, der hohen Temperaturen und kinetischen Aspekten nicht über DSC- Messungen verfolgt werden kann, musste eine weitere kalorimetrische Methode zur Bestimmung thermodynamischer Parameter dieser Phase herangezogen werden. Aufgrund der bis auf einem Si- Rückstand vollständigen Löslichkeit des Reaktionsproduktes in Wasser, bietet sich die Lösungskalorimetrie an. Es wurde das anisotherme Lösungskalorimeter SolCal verwendet. Die Einwaagen wurden so gewählt, dass die Endkonzentration der Lösung bei 2 mmol/l liegt, damit annähernd der Standardzustand unendlich verdünnte Lösung eingehalten wurde.

Die hydrolytischen Reaktionen sind mit einer Gasentwicklung verbunden, die volumetrisch quantitativ erfasst wurde. Mögliche Reaktionsschritte, die mit der Bildung gasförmiger Produkte verbunden sind, werden nachfolgend kurz skizziert:



#### - Ergebnisse für die abgekühlten Proben ( $\alpha$ - Phase):

Aufgrund des neutralen bis basischen pH- Wertes der Lösung nach dem kalorimetrischen Experiment und röntgendiffraktometrischen Untersuchungen des Hydrolyserückstandes (kein  $\text{SiO}_2$ ) können für das abgekühlte Produkt die Reaktionen (4.10) bis (4.13) ausgeschlossen

werden. Die Hydrolyse des am Metall hydridisch gebundenen Wasserstoffs, ist laut Reaktionen (4.7) bis (4.9) mit der Bildung von OH<sup>-</sup> Ionen verbunden. Der mittels Glaselektrode ermittelte pH- Wert weicht nicht von dem pH- Wert der reinen Erdalkalichloridlösungen ab. Die Reaktionen (4.7) bis (4.9) können somit ebenfalls ausgeschlossen werden, der Wasserstoff muss vorrangig im Festkörper in nichtstöchiometrischen Verhältnissen gelöst vorliegen. Aussagen über konkrete Wechselwirkungen sind nicht möglich.

Die volumetrisch ermittelten Wasserstoffgehalte sind in Tabelle 4.22 dargestellt. Daraus kann man entnehmen, dass bei den abgekühlten Proben der Wasserstoffgehalt geringer ist als bei den Zersetzungsversuchen ermittelt. Eine Erklärung bietet die kinetische Hemmung der Hydrolyse der Si-H- Bindung [61], so dass die Differenz zwischen den Wasserstoffgehalt aus der Zersetzung und der Hydrolyse der festen Phase einer Si-H- Spezies zuzuschreiben ist. Damit ist die Tieftemperaturphase aus folgenden Strukturelementen aufgebaut:

- M<sup>2+</sup>- und Cl<sup>-</sup> Ionen, wobei nach der chem. Analyse unterstöchiometrisches MCl<sub>2-x</sub> resultiert
- Si und SiH<sub>y</sub>
- beweglicher, gelöster Wasserstoff

Verbindung	n(H <sub>2</sub> )/n(Verbindung) nach hydrolytischer Zersetzung		n(H <sub>2</sub> )/n(Verbindung) nach thermischer Zersetzung
	β- Phase	α- Phase	α/β- Phase
MgSi <sub>0.34</sub> Cl <sub>1.68</sub>	0.20	0.40	0.88
CaSi <sub>0.51</sub> Cl <sub>2.02</sub>	1.74	0.60	0.84
SrSi <sub>0.43</sub> Cl <sub>1.86</sub>	(0.17)*	0.16	0.90
BaSi <sub>0.32</sub> Cl <sub>1.64</sub>	1.49	0.72	0.82

**Tab. 4.22:** bestimmte Wasserstoffgehalte durch hydrolytischer bzw. thermischer Zersetzung

In Tabelle 4.23 sind die Ergebnisse der kalorimetrischen Experimente zusammengefasst. Die mögliche Berechnung (Gl. 4.15) basiert auf den bekannten Lösungsenthalpien der Metallchloride  $\Delta_L H(MCl_2)$  [23]. Die Menge der Chloride wurde auf den analytisch bestimmten Chloridgehalt der Verbindung MSi<sub>x</sub>Cl<sub>1+2x</sub>H<sub>y</sub> bezogen. Die berechneten Werte  $\Delta_L H(1)$  sind ebenfalls in Tabelle 4.23 angegeben.

$$(4.15) \quad \Delta_L H(1) = \Delta_L H(MCl_2) \cdot (0.5 + x)$$

\* schlechte Sr Qualität

Reaktorprodukt	$\Delta_L H$ (exp.) in kJ/mol	$\Delta_L H$ (1) in kJ/mol
MgSi <sub>0.34</sub> Cl <sub>1.68</sub>	-111.2	-134.1
CaSi <sub>0.51</sub> Cl <sub>2.02</sub>	-73.6	-77.3
SrSi <sub>0.43</sub> Cl <sub>1.86</sub>	-50.3	-47.7
BaSi <sub>0.32</sub> Cl <sub>1.64</sub>	-16.9	-11.1

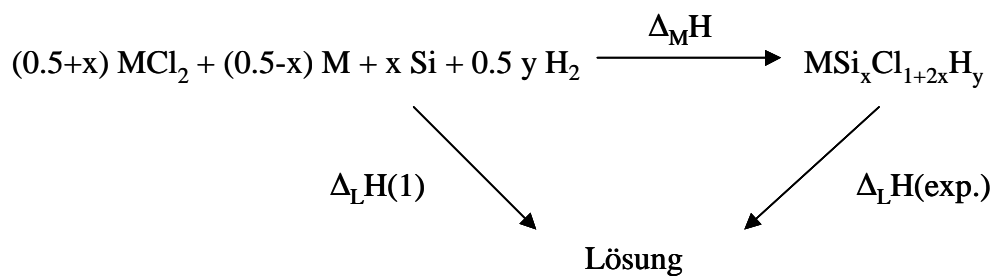
**Tab. 4.23:** berechnete und experimentelle Lösungsenthalpie der abgekühlten Verbindungen

Die Differenzen zwischen  $\Delta_L H$  (exp.) und  $\Delta_L H$  (1) sind folgendermaßen erklärbar:

Das abgekühlte Reaktorprodukt kann formal als Mischphase bestehend aus Metallchlorid, „Exzessmetall“, Silicium und Wasserstoff aufgefasst werden.



Über den Hess'schen Satz entsprechend Schema 4.24 errechnet sich die zu postulierende Mischungsenthalpie der abgekühlten Reaktorprodukte aus der Differenz zwischen berechneter und experimenteller Lösungsenthalpie



**Abb. 4.24:** Schema zur Berechnung der Mischungsenthalpie der Verbindung  $MSi_xCl_{1+2x}H_y$

Für die verschiedenen Erdalkalimetallverbindungen der Zusammensetzung  $MSi_xCl_{1+2x}H_y$  wurden die in Tabelle 4.25 dargestellten Mischungsenthalpien ermittelt. Dabei gibt es keine Korrelation zu den Silicium- und Wasserstoffgehalten.

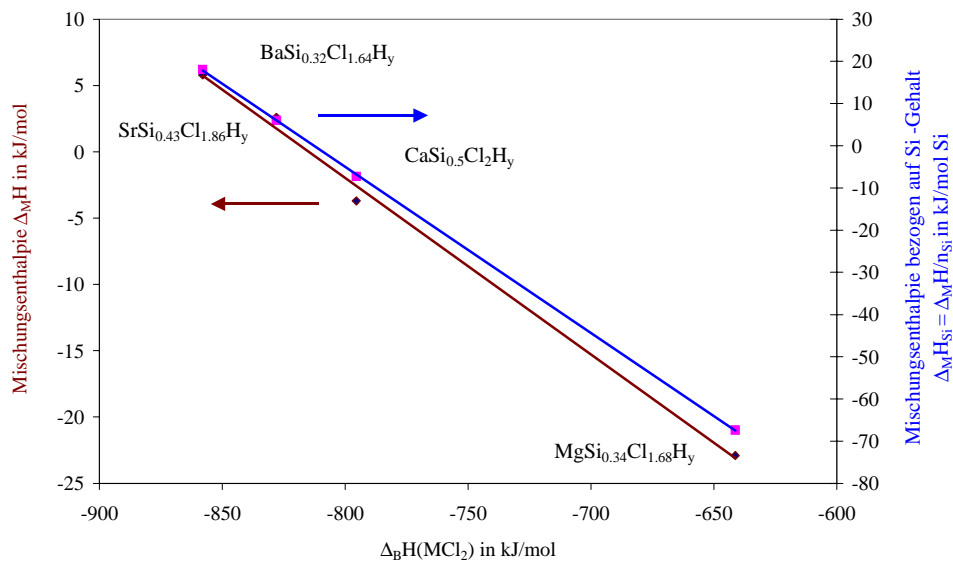
Reaktorprodukt	$\Delta_M H$ in kJ/mol
MgSi <sub>0.34</sub> Cl <sub>1.68</sub>	-22.9
CaSi <sub>0.51</sub> Cl <sub>2.02</sub>	-3.7
SrSi <sub>0.43</sub> Cl <sub>1.86</sub>	2.6
BaSi <sub>0.32</sub> Cl <sub>1.64</sub>	5.8

**Tab. 4.25:** Mischungsenthalpie der Verbindung  $MSi_xCl_{1+2x}H_y$  aus  $MCl_2$ , Si und H



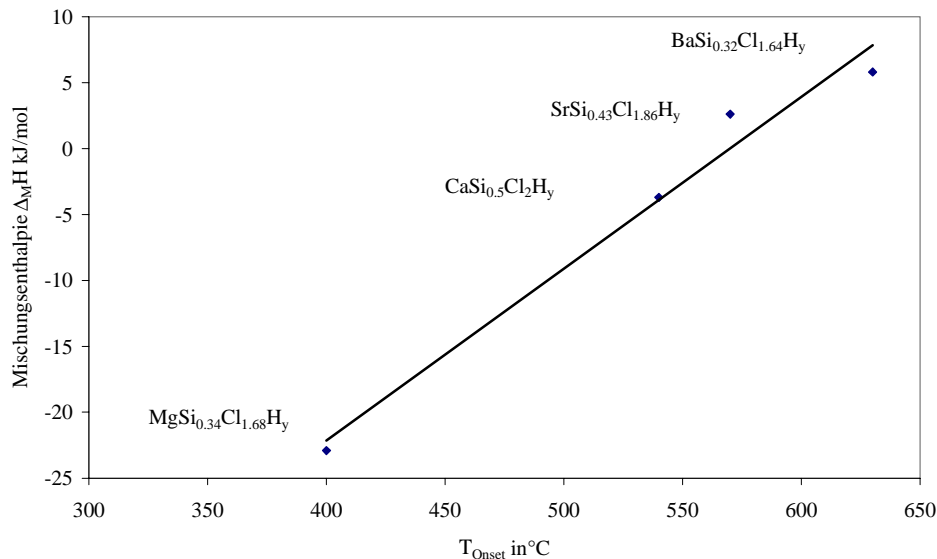
Trägt man dagegen die Mischungsenthalpie der Verbindung  $\text{MSi}_x\text{Cl}_{1+2x}\text{H}_y$  grafisch gegen die Bildungsenthalpie der Metallchloride auf (Abb. 4.26), ist eine sehr gute lineare Abhängigkeit erkennbar, die sogar noch verbessert wird, wenn die Mischungsenthalpie auf den Si- Gehalt in der Verbindung bezogen wird. Je stabiler das Metallchlorid, desto instabiler ist die Mischphase (positivere Mischungsenthalpie). Die Größe der Mischungsenthalpie hängt maßgeblich von zwei gegensätzlichen Vorgängen ab. Zum einen wird die M- Cl- Bindung geschwächt (negativer Anstieg) und zum anderem wird eine andere Bindung (Si- Cl, Si- H, M- Si, M- H oder H- Cl- Bindung ) gestärkt (negativer Achsenabschnitt).

Einen analogen Verlauf zeigen die Wechselwirkungsparameter in der Schmelze im System  $\text{MH}_2\text{-MCl}_2$  [45].



**Abb. 4.26:** Korrelation zwischen Mischungsenthalpie und Bildungsenthalpie der Metallchloride

Abb. 4.27 zeigt die Abhängigkeit der Onset- Temperatur der thermischen Zersetzung (Tab. 4.18) von der thermodynamischen Stabilität der  $\alpha$ - Phase. Obwohl dabei die Ba- Verbindung die positivste Mischungsenthalpie besitzt, scheint sie thermisch am stabilsten zu sein (höchste Zersetzungstemperatur). Diese Tendenz ist ebenfalls aus dem System  $\text{MH}_2\text{-MCl}_2$  [44] bekannt. Weiterführende Diskussionen zu Stabilität und Wechselwirkungen im Festkörper werden bei der thermodynamischen Modellierung (Kap. 4.4) vorgenommen.



**Abb. 4.27:** Korrelation zwischen Onset- Temperatur der thermischen Zersetzung und Mischungsenthalpie der Verbindung  $\text{MSi}_x\text{Cl}_{1+2x}\text{H}_y$

#### - Ergebnisse für die abgeschreckten Proben ( $\beta$ - Phase):

Die bemerkenswert hohen Wasserstoffgehalte bei den abgeschreckten Produkten (Tab. 4.22) lassen bei der Hochtemperaturphase auf die Beteiligung einer  $\text{MH}_2$ - Phase oder  $\text{MHCl}$ - Phase schließen (Reaktionen (4.7) und (4.8)). Bestätigt wird das durch den pH- Wert der Hydrolyselösungen, der im stark basischen Bereich liegt. Dabei stellte sich auch nach 24 h kein konstanter pH- Wert ein. Neben der schnellen Reaktion des hydridisch am Metall gebundenen Wasserstoffs mit  $\text{H}_2\text{O}$  (4.7), kann im Basischen auch die Reaktion (4.11) und (4.12) ablaufen. Eine röntgenographische Phasenanalyse des festen Hydrolyseproduktes zeigt neben Si auch Reflexe von  $\text{SiO}_2$ . Damit ist die Hochtemperaturphase zumindest teilweise aus  $\text{MH}_2$  oder  $\text{MHCl}$ - Strukturelementen aufgebaut.

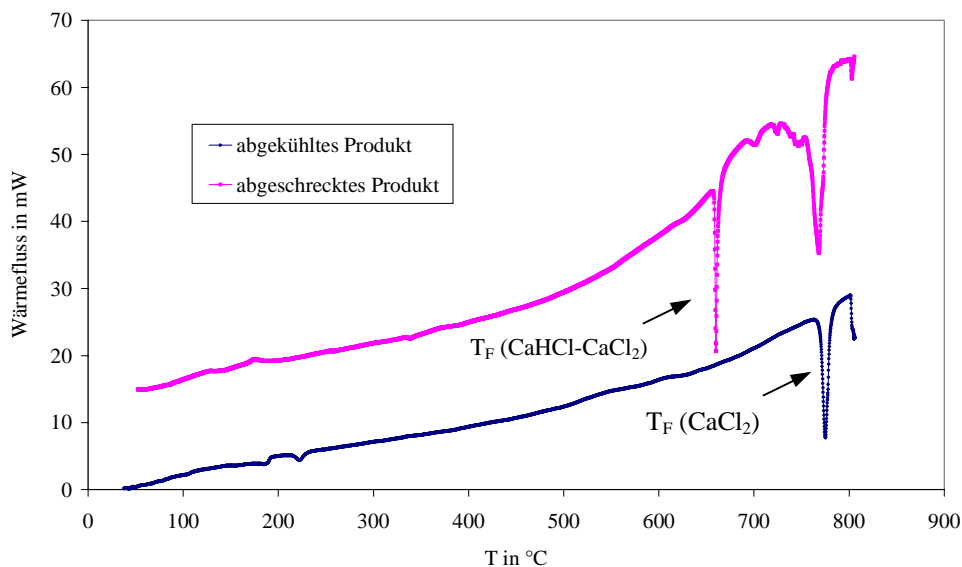
Die bestimmten Lösungsenthalpien weisen eine erheblich gesteigerte exotherme Reaktion aus. Repräsentativ sind hier ebenfalls nur die Werte für die Ca- (-129 kJ/mol Verbindung) und Ba- Verbindungen (-31 kJ/mol Verbindung). Allerdings sind die lösungskalorimetrischen Messungen der abgeschreckten Proben nur schwer reproduzierbar (Gründe liegen in den schlecht reproduzierbaren Abschreckgeschwindigkeiten - Konservierung der Hochtemperaturphase). Die gesteigerte Exothermie zeigt, dass die Reaktionen (4.7) und (4.8) und die Reaktion (4.11) als Langzeitreaktion eine Rolle spielen.

Aufgrund der schwer thermodynamisch quantifizierbaren Hydrolysereaktionen ist eine weitere Auswertung der Messungen nicht möglich gewesen und es wurde darauf verzichtet.

#### 4.3.4.3 Thermische Analyse

Eine Charakterisierung des thermischen Verhaltens des Reaktorproduktes sollte über DSC-Messungen erfolgen. Da apparativ der Temperaturbereich auf 800°C eingeschränkt ist, waren nur Untersuchungen mit den Produkten auf Mg bzw. Ca- Basis möglich. Bei den Ba- und Sr-Produkten waren bis 800°C keine thermischen Effekte detektierbar, für eine qualitative Aussage wurden deshalb zusätzlich Hochtemperatur- DTA- Messungen durchgeführt.

Abbildung 4.28 zeigt am Beispiel des Ca- Reaktorproduktes das unterschiedliche thermische Verhalten der abgekühlten und abgeschreckten Probe.



**Abb. 4.28:** DSC- Kurve des Ca- haltigen Reaktorproduktes

#### - Ergebnisse für die abgekühlten Proben ( $\alpha$ - Phase):

Bei den langsam abgekühlten Produkten sind nur die Schmelzeffekte der reinen Metallchloride erkennbar. Die Schmelztemperaturen waren dabei um 5 K bei dem Mg-Produkt, um 7 K bei dem Ca-Produkt, um 4 K bei dem Sr-Produkt und um 12 K bei dem Ba-Produkt erniedrigt. Obwohl laut Elementaranalyse der Metallgehalt größer ist als für die Metalldichloride erforderlich, ist kein Schmelzeffekt von evtl. überschüssigem reinem Erdalkalimetall,  $MH_2$  oder  $MHCl$  erkennbar, welche auf eine unvollständige Reaktion schließen lassen könnten.

Die aus den DSC- Messungen bestimmten Schmelzenthalpien bei den Mg- bzw. Ca-Produkten sollten mit den Schmelzenthalpien der entsprechenden Metallchloride [23] vergleichbar sein. Auf Grundlage der analytisch bestimmten Zusammensetzung und der

Reaktionsgleichung (4.15) wurden die in Tab 4.29 angegebenen Werte berechnet, die signifikant größer im Vergleich zu den exp. Werten sind. Die Differenzen resultieren nicht aus Messungenauigkeiten, da bei den im Hochvakuum vollständig thermisch zersetzten Tieftemperaturphasen die experimentelle mit der berechneten Schmelzenthalpie übereinstimmt.

Produkt	$\Delta_F H(\text{exp.})$ in kJ/mol	$\Delta_F H(\text{ber.})$ in kJ/mol [23]	$\Delta_M H(\text{s}) - \Delta_M H(\text{l})$ in kJ/mol
$\text{MgSi}_{0.34}\text{Cl}_{1.68}$	30.6	36.2	-4.8
$\text{CaSi}_{0.51}\text{Cl}_{2.02}$	25.8	28.5	-3.8

**Tab. 4.29:** experimentelle und berechnete Schmelzenthalpien der  $\alpha$ -  $\text{MCl}_2$ - Phase

Wenn die Korrelation zwischen  $\Delta_M H(\text{s})$  und der Bildungsenthalpie der Chloride  $\Delta_B H(\text{MCl}_2;\text{s})$  (siehe Abb. 4.26) auch für die Schmelzphasen gilt\*, dann sind folgende Ansätze möglich:

$$\Delta_M H(\text{s}) = a + b \cdot \Delta_B H(\text{MCl}_2;\text{s})$$

$$\Delta_M H(\text{l}) = a + b \cdot \Delta_B H(\text{MCl}_2;\text{l})$$

$$\Delta_M H(\text{s}) - \Delta_M H(\text{l}) = b \cdot \Delta_F H(\text{MCl}_2)$$

Die damit berechneten Differenzen ( $b = -0.133$ ) stimmen gut mit den Differenzen  $\Delta_F H(\text{exp.}) - \Delta_F H(\text{ber.})$  überein. Die Diskussion der damit interpretierbaren Wechselwirkungen erfolgt im zusammenfassenden Kapitel 4.4.

#### - Ergebnisse für die abgeschreckten Proben ( $\beta$ - Phase):

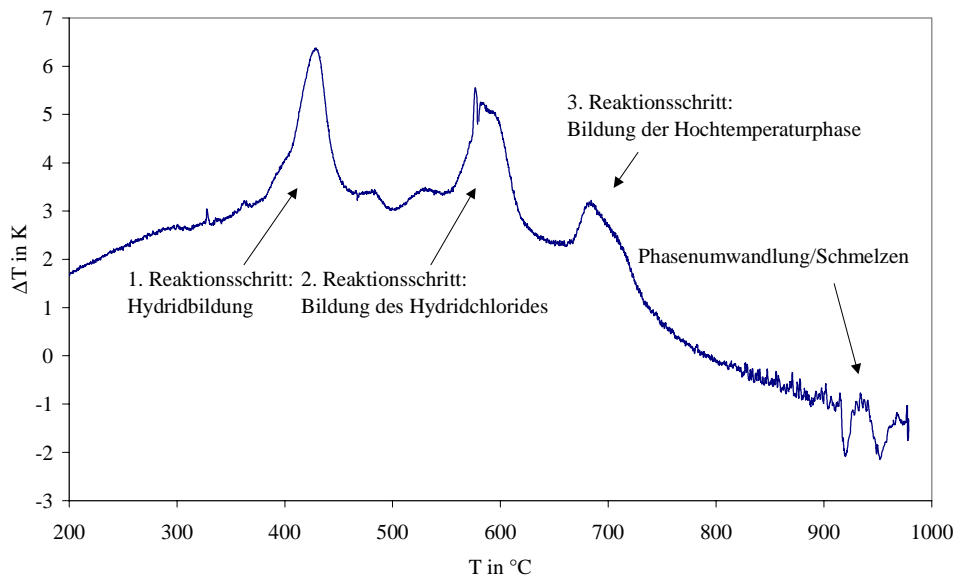
Bei den abgeschreckten Proben zeigten die Ba- haltigen und Ca- haltigen Produkte ein von dem der reinen Metallchloride abweichendes Schmelzverhalten. So sind während des 1. Aufheizens des Ca- Produktes zwei endotherme Effekte bei  $T_{\text{Onset},1} = 660^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{Onset},2} = 730^\circ\text{C}$  aufgetreten. Die endothermen Effekte beim abgeschreckten Ba- Produkt sind bei  $T_{\text{Onset},1} = 810^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{Onset},2} = 830^\circ\text{C}$  erkennbar. Eine Analogie zum realen eutektischen Schmelzverhalten im System  $\text{CaH}_2\text{-CaCl}_2$  bzw.  $\text{BaH}_2\text{-BaCl}_2$  ist gegeben [44, 45]. Bereits nach mechanischer Behandlung der Produkte (mörsern) bzw. im 2. Aufheizzyklus sind nur noch die Schmelzeffekte der Metallchloride auffindbar. Damit ist ein eindeutiges Indiz für die Metastabilität der  $\beta$ - Phase ausgewiesen. In Abwesenheit einer  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ - Atmosphäre erfolgt

\* Diese Übereinstimmung wurde z.B. für Übergangsmetall- Silicide gefunden und gilt offenbar auch für andere stoffliche Systeme.

eine Zersetzung zu den stabilen Metallchloriden und Si- haltigen, noch nicht definierten Spezies.

#### 4.3.5 Verlauf der Bildungsreaktion

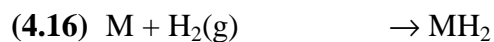
Um die Reaktion von den Erdalkalimetallen mit  $H_2/SiCl_4$  zu verfolgen, wurden in situ- DTA - Messungen durchgeführt. In Abbildung 4.30 ist als repräsentativer Verlauf das DTA- Signal der Umsetzung von Ba mit  $H_2/SiCl_4$  dargestellt.



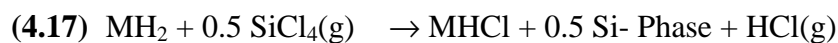
**Abb. 4.30:** in- situ- DTA- Aufnahme der Umsetzung von Ba mit  $H_2/SiCl_4$

Dabei kann nach definiertem Abbruch der Reaktion durch Produktanalyse mittels XRD und Elementaranalyse folgender Reaktionsverlauf postuliert werden:

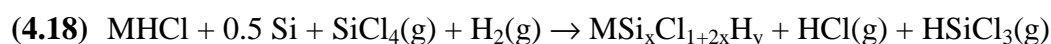
1. Reaktionsschritt (Hydridbildung):



2. Reaktionsschritt (Hydridchloridbildung):



3. Reaktionsschritt (Reaktion zur  $\alpha/\beta$ - Phase):



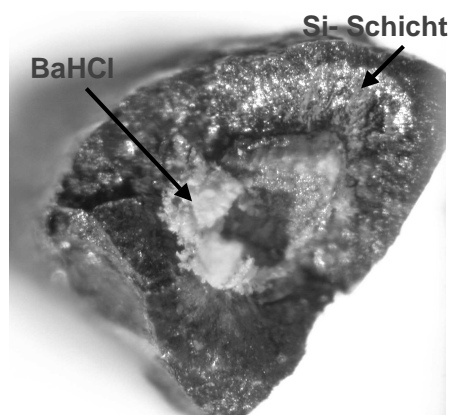
Für den starken exothermen Effekt der Hydridchloridbildung (4.16) sind die für das Metall charakteristischen Onset- Temperaturen in Tabelle 4.31 dargelegt. Für den 3. Schritt (Gl. 4.14) ist im Fall der Umsetzung des Sr bzw. Ca keine genaue Onset- Temperatur bestimmbar,

da der 2. und 3. Peak überlagert sind. In diesen beiden Fällen ist die Dehydrochlorierung des MHCl direkt mit der Bildung der eutektischen Schmelze im System MHCl-MCl<sub>2</sub> [44, 45] verbunden (erkennbar an den endothermen Effekten im Bereich der eutektischen Temperatur und Fehlen der MCl<sub>2</sub>- Schmelzpeaks).

eingesetztes Metall	T <sub>Onset</sub> der Hydridchloridbildung in °C	T <sub>Onset</sub> der Bildung der MSi <sub>x</sub> Cl <sub>1+2x</sub> H <sub>y</sub> - Phase in °C
Ca	655	<670
Sr	620	<730
Ba	575	670
Mg	(410)	440 (extrem verbreitert)

**Tab. 4.31:** Onset- Temperaturen der Umsetzung von M mit H<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>

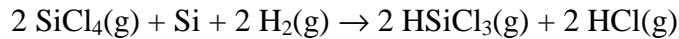
Der Nachweis der 2- stufigen Umsetzung der Metall- Hydride mit SiCl<sub>4</sub> gelang durch Untersuchung von kompakten BaH<sub>2</sub>- Proben mit SiCl<sub>4</sub> nach 5- stündiger Reaktionszeit bei 600°C. Die lichtmikroskopische Aufnahme der angeschnittenen Probe zeigt Abb. 4.32. Die erkennbaren zwei Reaktionszonen konnten mittels XRD und REM/EDX identifiziert werden. Die äußere Schicht besteht überwiegend aus Silicium, die innere Schicht aus Hydridchlorid.



**Abb. 4.32:** lichtmikroskopische Aufnahme des Produktes der Umsetzung von Ba mit H<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> bei 600°C

Die Si- Schicht auf dem Hydridchlorid blockiert zunächst eine weitere Reaktion (Gl. 4.18), da die Festkörperreaktion zwischen Hydridchlorid und Silicium bei diesen Temperaturen mit sehr geringer Geschwindigkeit abläuft [45].

Offensichtlich hängt die Onset- Temperatur der 3. Stufe nicht von der Metallart ab. Deshalb liegt der Gedanke nahe, dass diese Temperatur durch die Hydrodehalogenierungsreaktion



bestimmt wird, die erst in diesem Temperaturbereich zu messbaren Umsätzen führt und die blockierende Si- Schicht entfernt.

#### 4.4 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

##### 4.4.1 Thermodynamische Modellierung der siliciumhaltigen Metallchloride

Die Ergebnisse weisen insgesamt aus, dass ab ca. 650°C unter einer H<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>- Atmosphäre eine quaternäre Verbindung vorliegt, die nicht genau definiert werden kann. Die analytische Zusammensetzung ist mit MSi<sub>x</sub>Cl<sub>2x+1</sub>H<sub>y</sub> zu beschreiben. Um dennoch weiterführende Aussagen zu treffen, wird die bisher als Produkt bezeichnete Verbindung als eine Mischung von MCl<sub>2</sub>, Si und H thermodynamisch modelliert. In Analogie zur Modellierung der chlorhaltigen Übergangsmetallsilicide [31, 32] wird ein modifiziertes WAGNER- Modell [76, 77] verwendet. Detailliertere Grundlagen der thermodynamischen Berechnung mittels CHEMSAGE [25] und Modellierung sind der Habilitation von ACKER [31] zu entnehmen.

Folgende thermodynamische Ausgangsdaten wurden verwendet:

- Für die Gibbs-Energie der Metallchloridmatrix wurden Daten der reinen Metallchloride nach [23] eingesetzt.
- Der im Metallchlorid gelöste Wasserstoff wird als Gittergas betrachtet, so dass die thermodynamischen Stoffdaten von gasförmigem atomarem Wasserstoff verwendet wurden.
- Das in der Chloridmatrix gelöste Si wird als quasi- Gittergas betrachtet. Als Entropiebeitrag wird der Wert für gasförmiges Si eingesetzt. Für die Standardenthalpie des amorph verteilten Si wurden 226 kJ/mol [70] angenommen, was der Stärke einer Si-Si-Bindung im Festkörper entspricht.

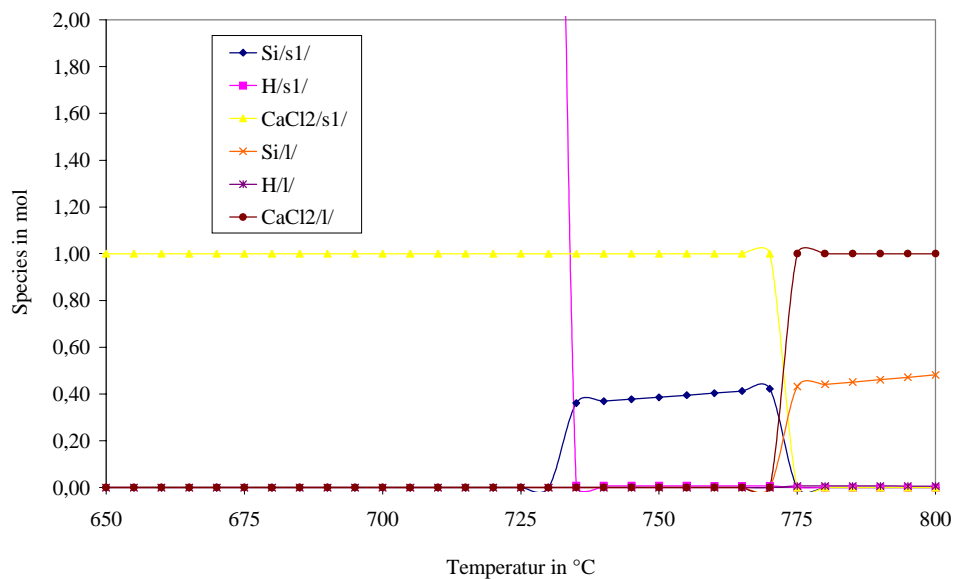
Des Weiteren mussten folgende unspezifische Wechselwirkungsparameter auf Grundlage der experimentellen Daten ermittelt werden:

- Analog zu Modellierung der chlorhaltigen Übergangsmetallsilicide [31] wurde für die Lösungsenthalpie des Si im MCl<sub>2</sub> die molare Bildungsenthalpie der metallhaltigen Silicide (M<sub>2</sub>Si) eingesetzt. Der Entropiebeitrag beträgt wie in [31] unabhängig vom Metall 30 J/(mol·K).
- Für den gelösten Wasserstoff wurden als Wechselwirkungsparameter die thermodynamischen Daten aus den Zersetzungsversuchen verwendet. Diese Daten sind

am sensibelsten bezogen auf Stabilität und H- Gehalt der quaternären Verbindung. Geringste Änderungen der Daten haben großen Einfluss u.a. auf das Reaktionsverhalten, z.B. der Starttemperatur der Si- Abscheidung.

Das komplette Datenfile ist im Anhang V dargestellt.

Abb. 4.33 zeigt die Gleichgewichtszusammensetzung der Reaktion von 1 Mol  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  (100 Mol/400 Mol). Die Abscheidung von Si ( $\text{Si/s1/}$ ) beginnt bei ca.  $730^\circ\text{C}$  und erreicht bei ca.  $800^\circ\text{C}$  den Maximalwert von ca. 0,48 mol je mol  $\text{CaCl}_2$ . Dies entspricht nahezu den Ergebnissen der Elementaranalyse. Der Wasserstoffgehalt liegt bei niedrigen Temperaturen ( $< 650^\circ\text{C}$ ) bei ca. 6 - 10 atom H/mol  $\text{CaCl}_2$ . Damit ist er ca. 3 - 5 mal größer als durch Zersetzungsversuche ermittelt. Weiterhin kann man erkennen, dass die Si- Abscheidung erst beginnt, wenn der Wasserstoffgehalt in der Mischphase gegen Null tendiert. Zersetzungsversuche der abgeschreckten Proben hatten jedoch ebenfalls einen Wasserstoffgehalt von ca. 2 atom H/mol  $\text{CaCl}_2$  ergeben.



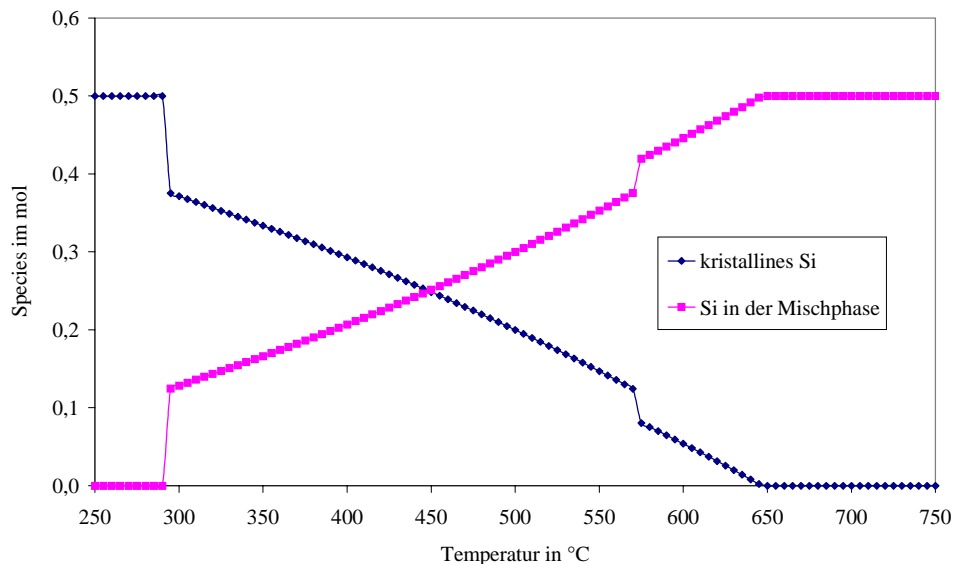
**Abb. 4.33:** Speziesverteilung der Umsetzung von 1 mol  $\text{CaCl}_2$  mit 100 mol  $\text{SiCl}_4$  und 400 mol  $\text{H}_2$  (l...Schmelze; s1...feste quaternäre Mischphase)

Abb. 4.34 zeigt die thermische Stabilität der Mischphase  $\text{CaCl}_2\text{Si}_{0.5}\text{H}_2$  beim Fehlen einer  $\text{SiCl}_4$ - haltigen Gasatmosphäre. Es ist deutlich erkennbar, dass das Si unterhalb  $650^\circ\text{C}$  zu kristallisieren beginnt. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Auffinden von Si- Reflexen bei der röntgenographischen Phasenanalyse der unter  $\text{H}_2$  abgekühlten Produkte.

Bei einer  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ - haltigen Gasatmosphäre wird das Si aus der Mischphase nur in Form von  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  oder  $\text{HSiCl}_3$  herausgelöst. Unterdrückt man in der Berechnung die Bildung von



Chlorsilanen (werden aus kinet. Gründen nicht unterhalb 650°C gebildet), dann scheidet sich unterhalb 650°C ebenfalls Si aus der Mischphase aus. Dies steht im scheinbaren Gegensatz zu dem Experiment, wo unter  $H_2/SiCl_4$  keine Si- Reflexe in den XRD- Aufnahmen gefunden wurden.



**Abb. 4.34:** thermische Zersetzung der Mischphase (auf Ca- Basis)

Die thermodynamischen Daten der Mischphase sollten anhand einer weiteren bekannten Reaktion, der Umsetzung von  $CaSi_2$  mit  $SiCl_4$  [50] überprüft werden. Bei Temperaturen von ca. 500°C sollten neben 4 mol kristallinen Si auch 1 mol röntgenamorphes Si entstehen.



Die Berechnung bestätigt dieses Ergebnis. Neben 4.2 mol kristallinen Silicium befinden sich laut Berechnung weitere 0.8 mol Si in der Mischphase, welche den röntgenamorphen a- Si- Anteil darstellen. Damit wurde die Richtigkeit des einfachen Modells und die thermodynamischen Daten und Wechselwirkungsparameter bestätigt.

Die Modellierung der Mischphase auf Grundlage des vorgestellten WAGNER- Modells gibt sehr gut sowohl die Temperatur für den Beginn der Si- Abscheidung in der Metallchloridmatrix, als auch das  $MCl_2/Si$ - Verhältnis in der Mischphase für alle Erdalkalimetallverbindungen wieder. Auch die Zersetzung der Mischphase beim Abkühlen unter Ausscheidung von Silicium konnte bestätigt werden. Unterhalb 650°C kommt es für das Ca- Produkt zur eutektoiden Zersetzung in  $CaCl_2$  und Si. Da bei Temperaturen unterhalb 600°C die Mobilität von Si sehr gering ist, kann mit einer kinetischen Hinderung der Kristallisation gerechnet werden [49]. Das Silicium wird zum größten Teil röntgenamorph

vorliegen. Nicht befriedigend kann der Wasserstoffgehalt in der Mischphase modelliert werden. Allerdings muss erwähnt werden, dass die Zersetzungsversuche gezeigt haben, dass der Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene bevorzugte Bindungspartner besitzt ( $\alpha, \beta$ - Phase). Dies wurde in der Modellierung nicht weiter berücksichtigt (nur  $\alpha$ - Phase).

#### 4.4.2 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse zur $\alpha$ - M- Cl- H- Si- Phase

Die Ergebnisse der Modellierung zeigen, dass es bei der Bildungsreaktion der  $\alpha$ - M- Cl- H- Si- Phase aus  $MCl_2$  und  $H_2/SiCl_4$  eine Konkurrenz zwischen Wasserstoff- und Si- Gehalt gibt (siehe Abb. 4.33). Ähnliche, aber unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen  $MCl_2$  und Si bzw. H sind anzunehmen. In Analogie zum ternären System  $MH_2-MCl_2$  werden formale Wechselwirkungen eingeführt, die eine ähnliche Tendenz aufweisen sollten.

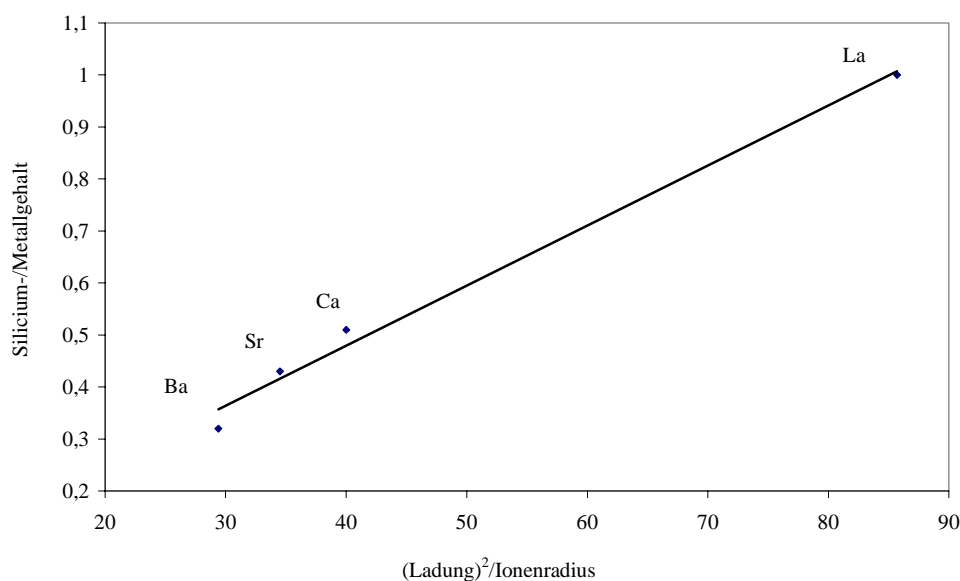
Die in der Diplomarbeit von FIEDLER [45] berechneten Wechselwirkungsparameter (Exzessenthalpie) in der Schmelze im System  $MH_2-MCl_2$  sind identisch mit der Abweichung der von AYADI [75] berechneten und experimentellen Kohäsionsenergie der  $MHCl$ - Verbindung. Die Berechnung von AYADI [75] beruht auf einem einfachen Modell, in dem nur elektrostatische Wechselwirkungsenergien, bezogen auf einem idealen  $PbFCl$ - Kristalltyp, berücksichtigt werden. Untersuchungen von BECK [39] hatten außerdem gezeigt, dass es in Abhängigkeit von zusätzlich wirkenden Polarisationswechselwirkungen zwischen den kleinen Hydrid- Ionen und den Kationen zu einer Verschiebung des Kations aus den Polyederschwerpunkt kommt. D.h. durch starke Polarisationswechselwirkungen zwischen Hydrid- Ion und Kation werden die ausgeprägten Coulombschen Wechselwirkungen zwischen Kation und Chlorid- Ionen vermindert.

Im System  $MH_2-MCl_2$  ist die Exzessenthalpie ein Maß für die polarisierende Wirkung des Metall- Ions auf das Hydrid- Ion und der damit verbundenen Zunahme des Kovalenzgrades der M-H- Bindung unter Abnahme der Coulombschen M-Cl- Wechselwirkungen. Die systematischen Abhängigkeiten ausgewählter Eigenschaften der quaternären M- Si- Cl- H- Phase von der Art des Metalls sind in Tab. 4.35 zusammengefasst. Vergleichende Eigenschaften aus dem  $MH_2-MCl_2$ - System sind kursiv gekennzeichnet.

Eigenschaft	La <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
Stöchiometrie $n_{Cl} = 2 n_{Si} + n_M$	3	1.96	1.88	1.68
Stöchiometrie $n_H/n_{Verbindung}$		1.68	1.80	1.64
Siliciumgehalt bezogen auf 1 mol M	←			
Aktivierungsenergie Zersetzung /kJmol <sup>-1</sup> /		55.7	51.3	60.5
Onsettemp. Zersetzung /°C/		540	570	630
M- Dihydrid Zersetzungstemp. /°C/ 1 bar	1115	1252	1257	1377
Onsettemp. Hydrid-Chlorid-Bildung /°C/	←			
Stabilität der Mischphase	←			
MH <sub>2</sub> -MCl <sub>2</sub> -Wechselwirkung	←			
Gitteraufweitung	←			
Polarisierung	←			
Ionenradius /nm/	0.105	0.100	0.116	0.136
(Ladung) <sup>2</sup> /Ionenradius	85.7	40.0	34.5	29.4

**Tab. 4.35:** systematische Eigenschaften der quaternären M- Si- Cl- H- Phase

Insbesondere die polarisierende Wirkung der Metall- Ionen auf das Silicium stabilisieren die Mischphase. Als Maß für diese Eigenschaft wurde die elektrostatische Wechselwirkung Ladung<sup>2</sup>/Ionenradius gewählt. Abb. 4.36 zeigt die Korrelation des Silicium- Gehaltes in der Mischphase von den M<sup>2+</sup>- Si- Wechselwirkung. Je höher die Ladung des Metalls und je kleiner sein Ionenradius, desto mehr Si kann in der Mischphase stabilisiert werden.



**Abb. 4.36:** Abhängigkeit des Si- Gehaltes in der Mischphase von elektrostatischen bzw. polarisierenden Wechselwirkungen des Metal- Ions mit Si

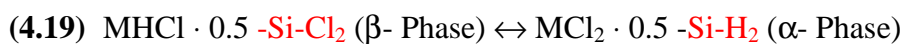
Die Übertragung von Erkenntnissen des  $MH_2$ - $MCl_2$ - System auf die  $\alpha$ -  $M$ - $Cl$ - $Si$ - $H$ - Phase führt unter Einbeziehung aller experimentellen Ergebnisse zu folgenden Aussagen:

1. Ein unter den Bedingungen der Hydrodehalogenierung von  $SiCl_4$  formierter Katalysator auf Erdalkalibasis hat die formale Zusammensetzung  $MSi_xCl_{2x+1}H_y$ . Dabei haben die Elementaranalysen folgende Faktorenwerte ergeben:  $0.32 < x < 0.5$ . Der Wasserstoffgehalt wurde mittels thermischer Zersetzung bestimmt und liegt im Bereich  $1.6 < y < 1.8$ .
2. Zersetzungsdruckmessungen haben gezeigt, dass der Wasserstoff im gesamten Volumen gelöst vorliegt.
3. Die Lösungsenthalpie für den Wasserstoff in der  $\alpha$ - Phase liegt bei -60 bis - 70 kJ/mol  $H_2$ , wobei der Wasserstoff atomar gelöst vorliegt.
4. Es gibt eine Löslichkeit von Wasserstoff und  $SiCl_4$  in der Metallchloridmatrix. Die polarisierende Wirkung des Metall- Ions auf den Wasserstoff oder Si im  $MCl_2$  führt zu einer Minderung der elektrostatischen  $M$ -  $Cl$ - Wechselwirkungen, verbunden mit einer Gitteraufweitung der  $MCl_2$ - Matrix. Im aufgeweiteten  $MCl_2$ - Gitter kann Si abgeschieden werden bis eine Sättigung erreicht ist . Das Si ist als quasi- Gittergas aufzufassen und wird durch anziehende  $M^{2+}$ -  $Si$ - Wechselwirkungen stabilisiert.
5. Die Modellierung hat gezeigt, dass eine konkurrierende Besetzung der Wasserstoffplätze durch Si wahrscheinlich ist. Der Wasserstoff wird nicht aus dem Festkörper verdrängt (entgegen Modellierung), sondern wandert auf andere Gitterplätze (eher am Si fixiert).
6. Gleichzeitige Wechselwirkungen von Silicium mit Chlor und Wasserstoff können nicht ausgeschlossen werden. Die Tendenz zu  $Si$ - $H$ - Bindungen in der Tieftemperaturphase konnte durch IR- Aufnahmen bestätigt werden.
7. Die geringe Wasserstofffreisetzung bei der Hydrolyse lässt auf die Abwesenheit von hydridischen Wasserstoff (in Form von  $MH_2$ - Phase) schließen.
8. Die Mischphase ist entropiestabilisiert und zersetzt sich unterhalb  $650^\circ C$  zu  $MCl_2$  und Si. Bei  $T < 650^\circ C$  ist die Mobilität von Si nicht mehr groß genug für die Bildung größerer Agglomerate. Das Si liegt röntgenamorph vor.

#### 4.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur $\beta$ - M- Cl- H- Si- Phase

Aufgrund der fehlenden experimentellen Möglichkeiten die Bildung und Struktur der Hochtemperatur- M- Cl- H- Si- Phase in situ bei den hohen Temperatur unter der korrosiven Gasatmosphäre zu verfolgen, sind die über gequenchte Proben gewonnen Erkenntnisse sehr lückenhaft. Folgende Aussagen können über die experimentellen Beobachtungen postuliert werden:

1. Die  $\beta$ - Phase entspricht im wesentlichen der analytischen Zusammensetzung der  $\alpha$ - Phase, unterscheidet sich allerdings durch die Bindungszustände zwischen den einzelnen Atomen von der  $\alpha$ - Phase.
2. Die  $\beta$ - Phase konnte nur bei hohen Temperaturen ( $> 750^\circ\text{C}$ ) und unter einer  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ - Atmosphäre nachgewiesen werden.
3. Hydrolyseversuche deuten auf hydridisch gebundenen Wasserstoff. Der Wasserstoff ist damit eher am Metall fixiert. Betätigt wird das durch XRD- sowie DSC- Untersuchungen der unter  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  gequenchten Proben, bei denen das  $\text{MHCl}$  zumindest als "aktive Zwischenverbindung" nachgewiesen wurde.
4. Die gute Korrelation zwischen M- Si- Gehalt und M- Cl- Gehalt lässt auf den Komplex  $\text{MHCl} \cdot x \text{SiCl}_2$  schließen.
5. Untersuchungen zum Mechanismus der katalytischen Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  an Erdalkalichloridkatalysatoren (siehe Kapitel 5) untermauern die Ergebnisse, dass die  $\beta$ - Phase die katalytisch aktive Oberflächenschicht ist und bei der Adsorption von  $\text{H}_2$  und  $\text{SiCl}_4$  (auf der  $\alpha$ - Phase) gebildet wird.
6. Ein Gleichgewicht zwischen  $\alpha$ - Phase und  $\beta$ - Phase unter  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  ist denkbar.



Die rot gekennzeichneten Edukte/Produkte sollen nur formal die Bindungstendenz des Si zu Cl oder H verdeutlichen. Bei hohen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht auf die linke Seite (thermodynamisch ist die Tendenz richtig, da Reaktion exotherm ist).

7. Ein Fehlen von  $\text{SiCl}_4$  ermöglicht die Reaktion von
 
$$(4.20) \text{MHCl} \cdot \text{SiCl}_2 + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MHCl} + \text{Si} + 2 \text{HCl}(\text{g}),$$
 wobei dass Si die Oberfläche blockiert und eine weitere Reduktion der  $\text{SiCl}_2$ - Species verhindert. Parallel kann Reaktion (4.19) ablaufen.
8. Die  $\beta$ - Phase ist metastabil und reagiert bei niedrigen Temperaturen oder Abwesenheit der stabilisierenden Chlorsilanatmosphäre zur stabilen  $\alpha$ - Phase weiter.

## 5 Katalysierte Hydrodehalogenierung von $\text{SiCl}_4$

### 5.1 Heterogene Katalyse

Ca. 70% aller erzeugten chemischen Produkte werden mit Hilfe von katalysierten Prozessen hergestellt [63]. Dies belegt die Schlüsselstellung und die intensive Untersuchung katalysierter Vorgänge. Bei der Zweiteilung, homogen/heterogen, soll in dem folgenden Kapitel nur das größere Gebiet, die heterogene Katalyse, eingehender skizziert werden.

Typisch für die heterogene Katalyse ist die Beteiligung einer festen Phase – die katalytische Phase - am Reaktionsverlauf. Der unbedingte Stoffübergang fest/gas ist verbunden mit einem komplexen Reaktionszyklus. Beginnend mit der Adsorption - vorwiegend Chemisorption von mindestens einem Edukt und der Stabilisierung der resultierenden reaktiven Zwischenstufen von der Oberfläche - erfolgt im zweiten Schritt die eigentliche Oberflächenreaktion mit der Produktbildung und abschließend die Desorption der Produkte verbunden mit der Rückbildung der katalytischen Zentren. Die Komplexität der Vorgänge wird offensichtlich noch dadurch gesteigert, dass die Reaktionen nicht auf eine atomare oder molekulare Oberflächenschicht begrenzt bleibt, sondern dass durchaus Reaktionsschichten bis  $1\mu\text{m}$  Dicke beteiligt sind. Damit spielen Diffusionsvorgänge im Festkörper keine untergeordnete Rolle.

#### 5.1.1 Adsorption

Bei der Adsorption unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption. Wird das Molekül durch van- der- Waals- Kräfte oder Dipol- Dipol- Wechselwirkungskräfte an der Oberfläche adsorbiert, spricht man von Physisorption. Die resultierenden Adsorptionsenergien sind klein (ca. -10 bis -20 kJ/mol). Für eine hinreichende Oberflächenbeladung sind niedrige Temperaturen notwendig, die Temperaturabhängigkeit und die Selektivität sind gering.

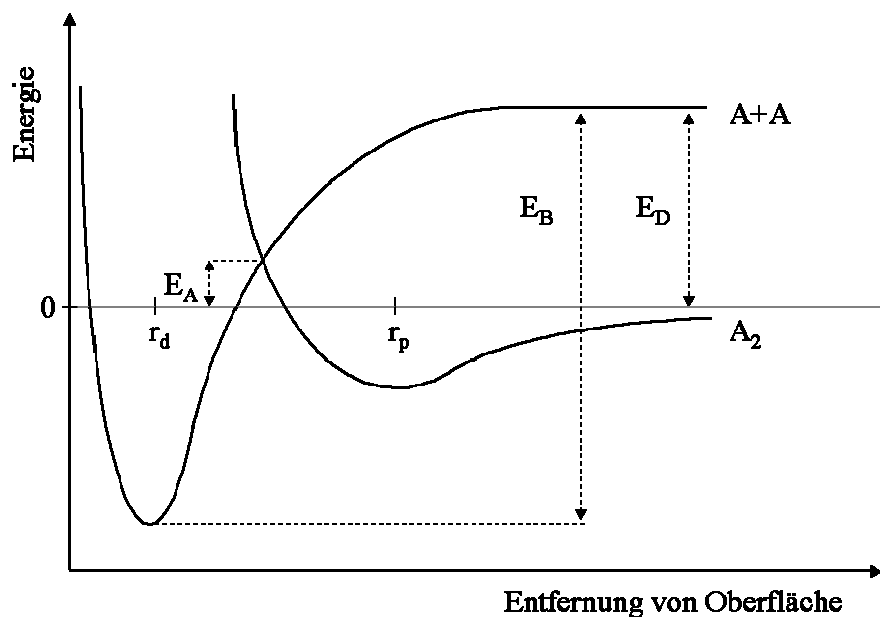
Die Chemisorption ist verbunden mit einer chemischen Bindung zwischen adsorbiertem Molekül und Festkörperoberfläche. Die Chemisorptionsenergien sind gegenüber der einer Physisorption um ein Vielfaches höher (-80 bis -500 kJ/mol) und liegen in der Größenordnung chemischer Bindungsenergien. Sie hängen u.a. von der Temperatur, der Kristallfläche bzw. Kristallstrukturdefekten, geometrischen Orientierung, aber auch von der Oberflächenbedeckung ab. Die Adsorptionsenergien von Atomen an Metalloberflächen folgen im allgemeinen dem Trend von Nørskov et al. [64] und steigen von rechts unten nach links oben innerhalb des Periodensystem der Elemente an. Dem gleichen Trend folgt die

Tendenz zur Dissoziation eines Moleküls an der Metalloberfläche. Die Chemisorption dominiert die heterogene Katalyse. Die folgenden Ausführungen sind darauf fokussiert.

Das Adsorbat kann molekular oder dissoziativ an der Festkörperoberfläche gebunden werden. In der Regel dissoziiert jedoch mindestens ein Edukt. Bei einem zweiatomigen Molekül kommt es zur dissoziativen Adsorption, wenn die Bindungen zwischen Metall und gebildetem Molekülfragment stärker sind als die innerhalb des Moleküls. Weiterhin erfordert die dissoziative Chemisorption ein Cluster von mehreren freien Metallatomen in einem Ensemble (mindestens zwei, da beide Dissoziationsprodukte gebunden werden müssen). Das Dissoziationsprodukt ist meist neutral (homolytische Bindungsspaltung), auf Oxidoberflächen treten jedoch auch ionische Zwischenprodukte auf.

Rein mechanistisch muss der dissoziativen die molekulare Adsorption vorgelagert sein.

In Abbildung 5.1 ist ein Lennard-Jones-Potentialdiagramm dargestellt, das den Übergang zwischen molekularer und dissoziativer Adsorption veranschaulichen soll [65].



**Abb. 5.1:** Lennard-Jones-Potentialkurve für aktivierte Dissoziation [65]

Zunächst befindet sich das Molekül  $A_2$  aufgrund von van-der-Waals-Kräften im physisorbierten Gleichgewichtsabstand  $r_p$ . Die Aktivierungsenergie  $E_A$  wird auf thermischem Wege aufgebracht und das Molekül gelangt folgend in den dissoziierten Zustand. Das Aufbrechen der Molekülbindung erfordert Energie, dafür gewinnt man jedoch zweimal die Metall-A-Bindung, wodurch ein viel tieferes Potential im Gleichgewichtsabstand  $r_d$  erreicht

wird. Liegt der Schnittpunkt der beiden Potentialkurven über der Nullpunktlinie, spricht man von aktivierter Dissoziation, im entgegengesetzten Falle ist eine spontane Dissoziation möglich. Die Chemisorption von Wasserstoff auf Übergangsmetallen, z.B. Ru(001) [66], läuft meist ohne Aktivierungsbarriere ab und ist ein klassisches Beispiel für spontane Dissoziation. Die aktivierte Adsorption führt zu niedrigen Adsorptionsgeschwindigkeiten und verstärkter Gasaufnahme der Oberfläche mit steigender Temperatur, resultierend aus der schnelleren Gleichgewichtseinstellung bei Temperaturerhöhung.

Schon SABATIER [67] hat das Prinzip formuliert, dass für eine katalytische Wirksamkeit die optimale Bindungsstärke zwischen Adsorbens und Adsorbat die primäre Voraussetzung ist. Ist die Bindung zu stark, werden die aktiven Zentren durch die Edukte irreversibel blockiert, bei zu schwacher Bindung kann der notwendige Bindungsbruch im Eduktmolekül nicht eintreten. Weiterhin sind bei Mischadsorption relativ gleiche Adsorptionsenergien erforderlich, damit die Oberfläche nicht vermehrt durch ein Edukt, sondern gleichwertig belegt wird. In bestimmten Maße kann entsprechend bekannten Adsorptionsisothermen die Oberflächenzusammensetzung durch Variation der Eduktzusammensetzung beeinflusst werden.

Bei der heterogenen Katalyse kann prinzipiell in zwei formale Reaktionsmechanismen unterschieden werden. Werden alle Edukte an der Oberfläche adsorbiert und reagieren dort miteinander, liegt der sogenannte Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus vor. Wird nur ein Reaktionspartner adsorbiert und reagiert die andere Komponente direkt aus dem Gasraum mit dem adsorbierten Spezies, resultiert der Eley- Rideal- Mechanismus. Dabei ist der Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus bisher wesentlich häufiger als der Eley- Rideal- Mechanismus in der Realität bestätigt worden. Nach dem Eley- Rideal- Mechanismus verläuft – nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand - nur die Ethenoxidation.

Die direkte experimentelle Bestimmung der Mechanismen auf molekularer Ebene ist auf wenige Methoden beschränkt. Eine ist die temperaturprogrammierte Desorption (TPD). Dazu werden die Edukte bei tiefer Temperatur auf einer Unterlage (Katalysator) adsorbiert und man beobachtet bei anschließender Erwärmung die Entstehung der Produkte. Eine weitere Möglichkeit besteht in der gepulsten Molekular- Strahlung von Edukten auf die Oberfläche. Treten die Produktpulse nahezu zeitgleich mit dem Eduktpulsen am Detektor auf, so ist von einem Eley- Rideal- Mechanismus auszugehen. Treten die Produktpulse jedoch zeitlich verzögert auf, ist der Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus wahrscheinlicher. Dies liegt an



der längeren Lebensdauer des „Precursorzustandes“ gegenüber dem Zusammenstoß eines Gasmoleküls mit der Oberfläche.

Der prinzipielle Nachteil ist immer, dass insgesamt die Bedingungen der technischen Katalyse (insbesondere Partialdrücke) nicht realisiert werden können.

### 5.1.2 Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus

Grundlage ist zunächst die Langmuir- Adsorptionsisotherme. Folgende vereinfachende Voraussetzungen liegen dieser zugrunde:

- Eine Adsorptionsstelle wird nur von einem Molekül besetzt, damit verbunden ist schließlich die Ausbildung einer Monoschicht als maximale Adsorptionskapazität.
- Es gibt keine lateralen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Edukten.
- Die Feststoffoberfläche ist energetisch homogen.
- Die Adsorptionsenergie ist unabhängig vom Bedeckungsgrad der Oberfläche. Diese Näherung ist am wenigsten erfüllt.

Unter diesen Voraussetzungen ist es möglich, die in Tabelle 5.2 dargestellten funktionalen Zusammenhänge zwischen Oberflächenbedeckungen  $\theta$  und Partialdruck der Edukte herzuleiten. Das Produkt wird dabei nicht adsorbiert.

Bei der Messung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit spielt der langsamste Teilschritt die größte Rolle. Üblicherweise ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reaktion der adsorbierten und dissoziierten Spezies auf der Festkörperoberfläche. Folgendes einfaches Geschwindigkeitsgesetz kann dafür abgeleitet werden.

$$(5.1) \quad r_{\text{eff}} = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B$$

Die daraus resultierende Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck wird an passender Stelle im Kapitel 5.6 diskutiert.

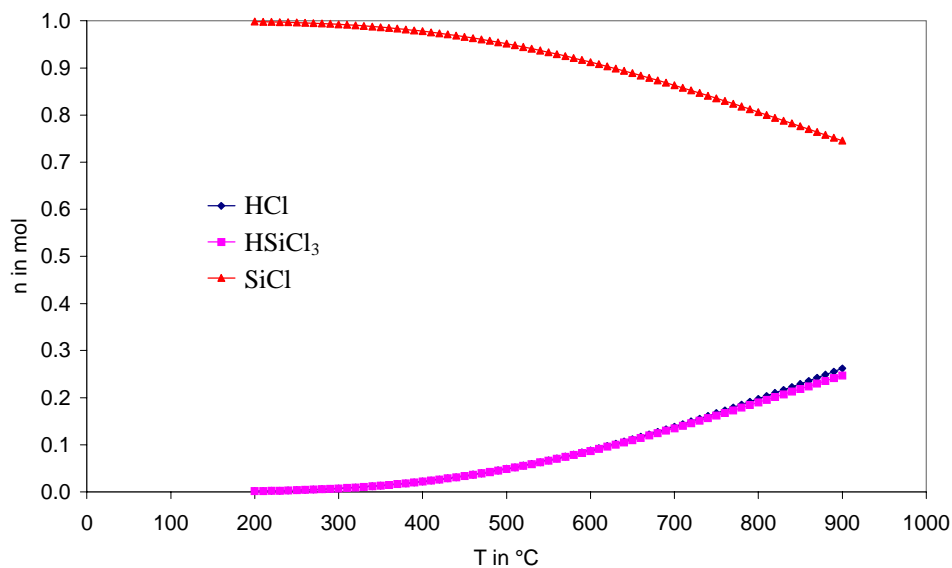
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption genau eines Moleküls i:</li> </ul>	$\theta_i = K_i p_i (1 - \theta) \quad \text{mit} \quad 1 - \theta = \frac{1}{1 + K_i p_i}$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Konkurrierende Adsorption von 1, ..., n unterschiedlichen Molekülen:</li> </ul>	$\theta_1 = K_1 p_1 (1 - \theta), \dots, \theta_n = K_n p_n (1 - \theta) \quad \text{mit} \quad 1 - \theta = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^n K_j p_j}$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dissoziative Adsorption eines zweiatomigen Moleküls <math>A_2</math>:</li> </ul>	$\theta_A = \sqrt{K_{A_2} p_{A_2}} (1 - \theta) \quad \text{mit} \quad 1 - \theta = \frac{1}{1 + \sqrt{K_{A_2} p_{A_2}}}$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dissoziative Adsorption eines zweiatomigen Moleküls AB:</li> </ul>	$\theta_A = \theta_B = \sqrt{K_{AB} p_{AB}} (1 - \theta) \quad \text{mit} \quad 1 - \theta = \frac{1}{1 + 2\sqrt{K_{AB} p_{AB}}}$
$\theta = \sum_{j=1}^n \theta_j$	

**Tab. 5.2:** Adsorptionsisothermen nach Langmuir [65]

## 5.2 Thermodynamische Vorbetrachtung

### 5.2.1 Einfluss der geringen Gleichgewichtskonstante der Gasphasenhydrierung von $\text{SiCl}_4$ auf die formalkinetische Beschreibung des katalysierten Prozesses

Die Gasphasenumsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{H}_2$  zu  $\text{HSiCl}_3$  ist prinzipiell eine reversible Reaktion mit thermodynamisch determiniertem Umsatz. Damit verbunden ist eine erhebliche Abhängigkeit des Umsatzes von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$  sowohl von der Eduktzusammensetzung als auch von der Temperatur. Die Reaktion ist endotherm, so dass nach der van't Hoff'schen Reaktionsisobare das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zu Gunsten der Produkte verschoben wird. In Abbildung 5.3 dargestellte thermodynamische Berechnungen belegen, dass selbst bei einem Wasserstoffüberschuss und hohen Temperaturen um  $800^\circ\text{C}$  der Umsatz nur ca. 20% beträgt. Experimentelle Messungen von HOFFMAN et. al. [68] zeigten, dass bei der homogen unkatalysierten Gasphasenhydrierung von  $\text{SiCl}_4$  erst oberhalb von  $700^\circ\text{C}$  die Bildung von  $\text{HSiCl}_3$  beginnt, der Umsatz jedoch weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht liegt. Die Gasphasenhydrierung von  $\text{SiCl}_4$  ist demnach stark kinetisch gehemmt und muss katalysiert werden.



**Abb. 5.3:** Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtszusammensetzung der homogenen Gasphasenhydrierung von  $\text{SiCl}_4$  ( $n(\text{SiCl}_4) = 1 \text{ mol}$ ;  $n(\text{H}_2) = 4 \text{ mol}$ ) [25]

Dass der geringe Wert der Gleichgewichtskonstanten der Gasphasenhydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  die kinetische Beschreibung des katalysierten Prozesses enorm erschwert, soll nachfolgend kurz erläutert werden.

Für formalkinetische Untersuchungen limitiert die geringe Gleichgewichtskonstante der Gasphasenhydrierung den Untersuchungsbereich. So müssen die Untersuchungen in einem Bereich durchgeführt werden, der weit ab von der Gleichgewichtseinstellung liegt, um die ungehinderte Desorption der Produkte zu ermöglichen und eine Anreicherung an bzw. Blockierung von Adsorptionsplätzen zu vermeiden. Eine Möglichkeit besteht in der Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion (Rückreaktion ist dann vernachlässigbar). Mathematisch muss also der Anstieg der Konzentrations- Zeit- Kurve bei  $t = 0$  bestimmt werden. Die Kenntnis eines formalen Geschwindigkeitsgesetzes ist demnach Voraussetzung.

Durch die nicht zu vernachlässigende Kopplung des Gleichgewichts der unkatalysierten Reaktion mit dem Adsorptionsgleichgewicht (auf dem Katalysator) und der notwendigen Berücksichtigung der Rückreaktion ist eine kinetische Beschreibung mit eindeutig löslichen Differentialgleichungen jedoch nicht möglich. Auch in der Literatur existieren keine Hinweise auf die Lösung solcher kinetischen Gleichungen. Es kann deshalb nur eine empirische Modellgleichung mit möglichst wenigen adjustierbaren Parametern für die Beschreibung der Konzentrations- Zeit- Kurve herangezogen werden, um auf dieser Basis die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zu ermitteln. Genaue gaschromatographische

Messungen der Produktzusammensetzung, vor allem bei kleinen Kontaktzeiten und demnach mit sehr geringen Umsatz sind für eine repräsentative Anpassung der Modellgleichung an die Messwerte notwendig. Messtechnisch bedingt kann nur ein Umsatz  $> 1 \text{ Mol } \%$  innerhalb akzeptabler Fehlergrenzen für weitere Auswertungen herangezogen werden. Weiterhin darf die Strömungsgeschwindigkeit der Eduktgase nicht zu hoch gewählt werden, um eine Kanalbildung innerhalb des Festbettes, verbunden mit einem scheinbaren Verlust der Aktivität, zu vermeiden.

### 5.2.2 Kenntnisstand zum Aufbau der katalytischen Schicht

Der Literatur sind unzählige experimentelle Befunde zum Aufbau und den Eigenschaften der katalytisch wirksamen Phase der Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  zu entnehmen, welche nachfolgend stichpunktartig zusammengefasst werden:

- Die katalytischen Eigenschaften hängen nicht vorrangig von der Metallart ab.
- Entscheidend ist die Löslichkeit für Si, Cl und wahrscheinlich auch H.
- Es bildet sich in jedem Falle eine Reaktionsschicht, die Cl- und Si- reicher ist als das darunter befindliche Volumen.
- Die Reaktionsschicht ist in ihrer Kristallstruktur stark gestört. Damit verbunden ist eine hohe Beweglichkeit aller reagierenden Spezies.
- Über die Ladungsverhältnisse und den Ladungsaustausch (Redoxvorgänge) können bis jetzt keine Angaben gemacht werden.
- Da die Si- und Cl- reiche Reaktionsschicht wahrscheinlich halbleitend ist, könnte der resultierende Schottky- Kontakt Einfluss auf den Stoff- und Ladungstransport haben.

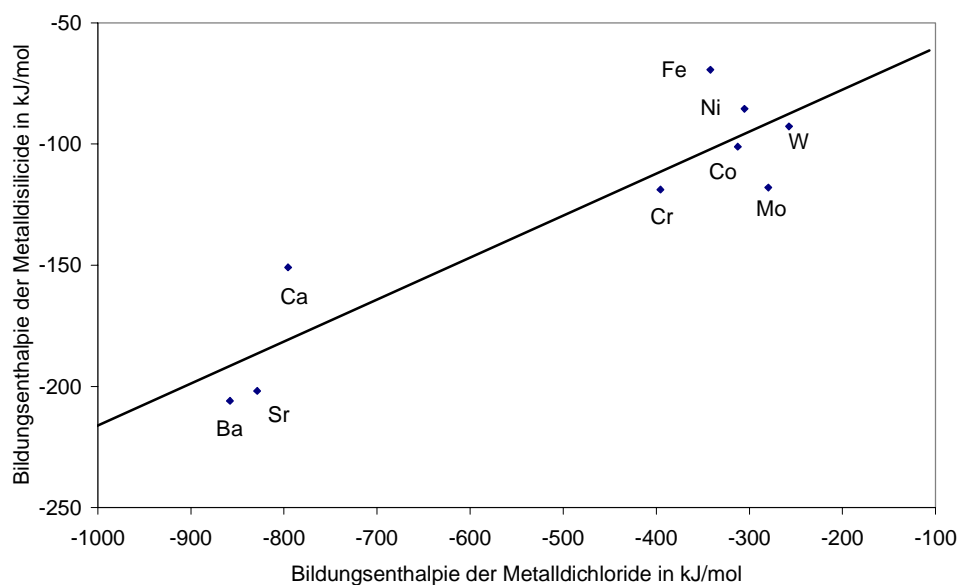
Die katalytische Aktivität wird demnach maßgeblich von Si, Cl und H in der Reaktionsschicht beeinflusst. Eine Untersuchung der Affinität zwischen Silicid-, Chlorid- und Hydridbildung des verwendeten Metalls muss durchgeführt werden.

### 5.2.3 Zusammenhang der Affinität zwischen Silicid-, Chlorid-, und Hydridbildung der Metalle

In Kapitel 5.1 wurde schon gezeigt, dass für die katalytische Wirksamkeit eine optimale Bindungsstärke des Adsorbates auf der Festkörperoberfläche erforderlich ist. Im komplexen Reaktionssystem M-H-Si-Cl gibt es verschiedene konkurrierende Bindungsmöglichkeiten der einzelnen Komponenten am Metall und am Silicium. Dabei muss unterschieden werden, ob

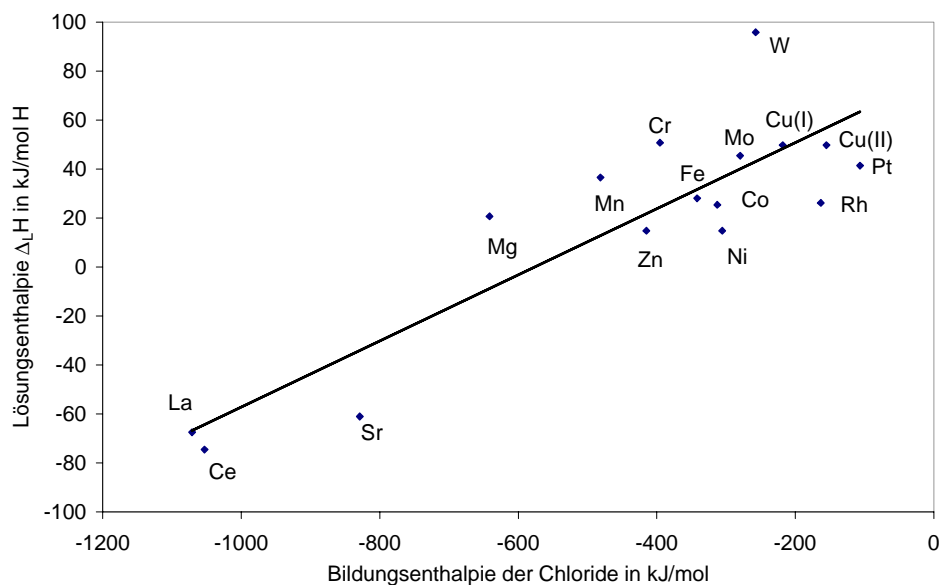
die gasförmige Verbindung zwei alternative Möglichkeiten besitzt am Metall gebunden zu werden (z.B. beim  $\text{SiCl}_4$ ) oder ob eine konkurrierende Adsorption von zwei verschiedenen Gasmolekülen in Frage kommt.

$\text{SiCl}_4$  kann über das Si- Atom oder über das Cl- Atom an das Metall gebunden werden. Eine Gegenüberstellung der Bildungsenthalpie der Metallsilicide und Metallchloride, als Maß für die Affinität von Si bzw. Cl zum Metall, soll diese konkurrierende Adsorptionsmöglichkeit von  $\text{SiCl}_4$  an die Metalloberfläche verdeutlichen. Abb. 5.4 zeigt, dass mit zunehmender M-Cl-Bindungsstärke auch die M-Si-Bindungsstärke zunimmt - allerdings weniger stark (Anstieg  $\ll 1$ ), so dass die M-Si-Bindung als Konkurrenz zur M-Cl-Bindung nur bei geringen M-Cl-Bindungsstärken eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt. Die M-Cl-Bindung ist im allgemeinen wesentlich fester als die M-Si-Bindung, so dass eine Adsorption von  $\text{SiCl}_4$  an das Metall über eine M-Cl-Bindung bevorzugt sein sollte. Aus der Bindungsstärke der Si-Si-Bindungsstärke in Disilanen von 318 kJ/mol [69] bzw. im Si-Kristall von 226 kJ/mol [70] sollte eine alternative oder zusätzliche Adsorption über die Si-Atome aus dem Silicid und vom  $\text{SiCl}_4$  möglich sein.



**Abb. 5.4:** Korrelation zwischen Silicid- und Chloridbildung

Zwischen der Hydrid- und Chloridbildung der Erdalkali- bzw. Übergangsmetalle gibt es eine analoge Korrelation (Abb. 5.5). Mit zunehmender M-Cl-Bindungsstärke steigt die Fähigkeit des Metalls, auch Wasserstoff zu lösen.



**Abb. 5.5:** Korrelation zwischen der Affinität des Metalls zu Wasserstoff und Chlor

### 5.3 Experimentelles

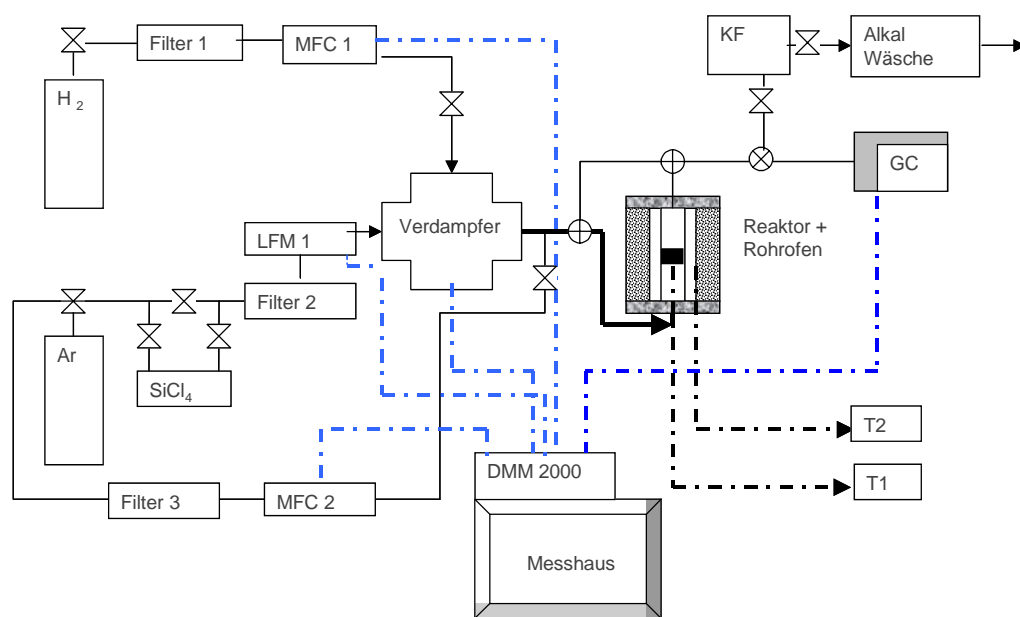
Für die Untersuchung der Reaktion von Übergangs- bzw. Erdalkalimetallen mit  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  stand ein Integralreaktor zur Verfügung. Die Analyse des Produkt- /Edukt- Gemisches erfolgte mittels Gaschromatographie. Sie ist die einzige Analysenmethode, um mit kleinen relativen Fehler ( $\pm 1\%$ ) quasi on- line die Abhängigkeit des Umsatzes von Temperatur, Eduktzusammensetzung und Zeit zu verfolgen.

#### - Aufbau der Integralreaktoranlage:

Für die Reaktion eines  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Gemisch mit Erdalkali- oder Übergangsmetallen (M) unter Normaldruck wurde die in Abbildung 5.6 schematisch dargestellte Apparatur verwendet.

Neben den beiden Edukten Wasserstoff (99.999%) und hochreinem  $\text{SiCl}_4$  ist es möglich, das Eduktgasgemisch zusätzlich mit Argon zu verdünnen. Dadurch können auch Versuche mit höheren  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ - Eduktverhältnissen  $> 0.25$  durchgeführt werden, ohne dass an den nicht beheizten Zuleitungen  $\text{SiCl}_4$  auskondensiert. Alle Leitungen der Apparatur bestehen aus 6 mm Edelstahlrohr mit Swagelok- Verschraubungen. Die Eduktstoffströme werden von 2 Gasflußreglern (MFC) und einer kombinierten Einheit, bestehend aus Masseflussmesser (LFM) und Mixer/Verdampfer dosiert. Die Teile wurden von der Firma Bronkhorst bezogen. Der Fehler der Gasdosierung lag unter 1%.

Der Reaktor besteht aus Quarzglas mit einem eingeschmolzenen Frittenboden, der den Katalysator aufnimmt. Die Temperierung erfolgte mit einem Röhrenofen. Ein Temperaturscan bzw. eine konstante Temperatur wird über einen P-I-D-Regler eingestellt. Eine Temperaturkalibrierung erfolgte über die Aufnahme von DTA- Signalen des  $\text{NaCl}$ -Schmelzvorganges bei  $800^\circ\text{C}$ . Ein Gaschromatograph (GC) im on- line Betrieb ermöglicht dabei die Analyse des aktuellen Produkt/Edukt- Gemisches. Der Anlage ist eine Entsorgungseinheit, bestehend aus Kühlfalle (KF) und einer Laugenwäsche angeschlossen. Alle Stoffströme, Temperaturen und das GC- Signal können computergestützt aufgenommen und ausgewertet werden.



**Abb. 5.6:** Apparatur für die heterogen katalysierte Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$

#### - on line Gaschromatographie:

Zur on line Analyse des Reaktionsgases wurde ein Gaschromatograph von CHROMATRON verwendet. Die Trennung des Gasgemisches erfolgte über eine 6m Säule mit der stationären Phase OV210 auf Chromosorb G-HP bei einer konstanten Säulentemperatur von  $60^\circ\text{C}$ . Die Probenzugabe wurde über eine 5 ml Probenschleife realisiert. Der Fehler durch die Dosierung liegt bei ca. 5 %. Die Detektion der Komponenten erfolgte mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Detektorstrom 160 mA). Die gaschromatographischen Peakflächen sind unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der Komponenten der Konzentration im Reaktionsgas proportional. Als Träger- und Vergleichsgas wurde

Wasserstoff mit einem Vordruck von 0.9 bar verwendet. Dadurch ist eine Ermittlung des Wasserstoffgehaltes im Gasgemisch nicht möglich.

Der Gaschromatograph wurde auf  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{HSiCl}_3$  kalibriert. Die Kalibration erfolgte über das direkte Einspritzen einer Lösung der reinen Stoffe in Toluol bzw. des Stoffgemisches aus  $\text{SiCl}_4/\text{HSiCl}_3$  in Toluol. Eine Trennung der Peakflächen der beiden Komponenten ist ausreichend. Die Existenz anderer Chlorsilane sowie  $\text{HCl}$  ist im Gaschromatogramm erkennbar. Die Zuordnung ist anhand der Retentionszeiten möglich. Eine quantitative Auswertung war nicht notwendig (Silane) bzw. nicht möglich ( $\text{HCl}$ ).

## 5.4 Ergebnisse

### 5.4.1 Induktionsperiode

Die katalytische Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  mit Wasserstoff zu  $\text{HSiCl}_3$  mittels Übergangsmetall ist mit dem Auftreten einer mehr oder weniger ausgeprägten Formierungs- bzw. Induktionsperiode verbunden, in der das Metall mit dem Gasgemisch  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  verschiedenartig reagiert und schließlich eine katalysierende Oberflächenschicht entsteht. Bisher wurde vermutet, dass die Induktionsperiode mit der Bildung der silicium- und chlorhaltigen katalytisch aktiven Schicht verbunden ist [14]. Nach den in Kapitel 3 dargestellten Erkenntnissen bildet sich die katalytische Phase in Abhängigkeit vom Katalysatorsystem durch verschiedene Reaktions- und Transportprozesse. Für eine bessere Interpretation der Induktionsperiode und später für eine Charakterisierung der katalytisch aktiven Schicht ist eine Unterteilung in einzelne Katalysatorgruppen möglich. Eine Gruppe besteht dabei aus den silicidbildenden Übergangsmetallen, die über ein Inselwachstumsmechanismus (3d- ÜM) Silicide bilden, die zweite Gruppe aus den silicidbildenden Übergangsmetallen, die über ein Schichtwachstumsmechanismus (5d- ÜM) Disilicidschichten bilden und die letzte Gruppe aus den siliciumhaltigen Metallchloriden (Erdalkalichloride) oder auch möglichen Metallhydridchloriden.

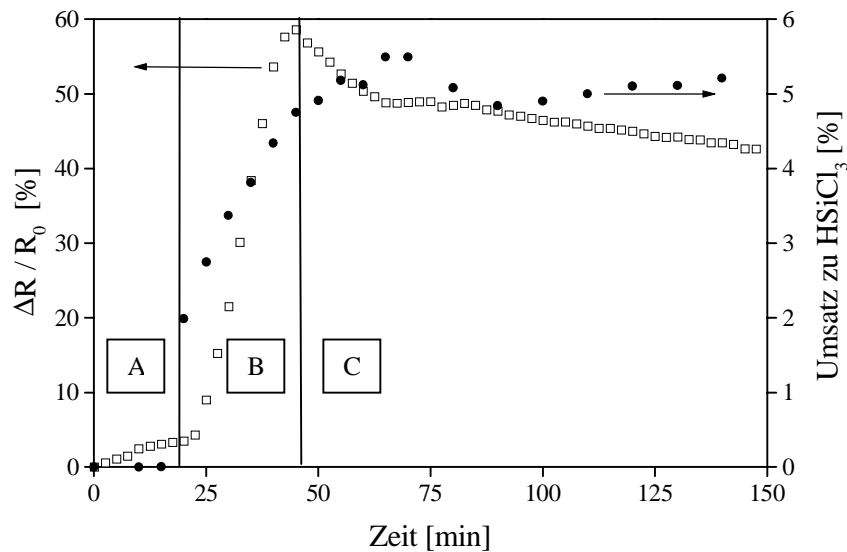
Die Induktionsperiode kann zeitlich mittels elektrischen Widerstandsmessungen verfolgt werden (s. Kapitel 3).

#### - 3d- ÜM- Silicide:

In Abb. 5.7 ist beispielhaft die relative Widerstandsänderung eines Ni- Drahtes und der Umsatz zu  $\text{HSiCl}_3$  in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt [14]. Für die bessere

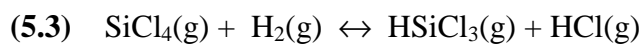
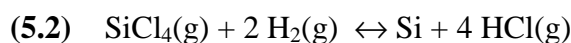


Veranschaulichung wurde der zeitliche Verlauf der beiden Abhängigkeiten in 3 charakteristische Bereiche eingeteilt.



**Abb. 5.7:** Widerstandsänderung- Zeit- Kurve bzw.  $\text{SiCl}_4$ -Umsatz- Zeit- Kurve der Silicidierung eines Ni- Drahtes bei  $800^\circ\text{C}$  [14]

Im Anfangsstadium A, das der Induktionsperiode entspricht, wird kein  $\text{HSiCl}_3$  gebildet und der Widerstand nimmt nur sehr langsam zu. Bei den 3d- ÜM wurde gezeigt, dass dem Inselwachstum der ersten Silicidphase die Ausbildung einer an Si übersättigten festen Lösung vorausgeht. Die dafür nötige Reduktion von  $\text{SiCl}_4$  zu Si nach Gleichung (5.2) wird thermodynamisch durch die erhebliche Aktivitätserniedrigung des gelösten Si ermöglicht. Die eigentliche Hydrierungsreaktion (5.3) ist unterdrückt. Experimentell kann dementsprechend nur HCl und kaum  $\text{HSiCl}_3$  detektiert werden. In diesem Anfangsstadium ist eine Ausbildung der Si- und Cl- haltigen Oberflächenschicht durch die schnelle Diffusion des Si in der Lösungsphase unterdrückt.



Im anschließenden Bereich B nimmt die Widerstandsänderung linear mit der Zeit zu. Dies ist verbunden mit dem stetigen Anstieg des  $\text{SiCl}_4$ - Umsatzes. Es laufen dabei nachfolgende Prozesse ab:

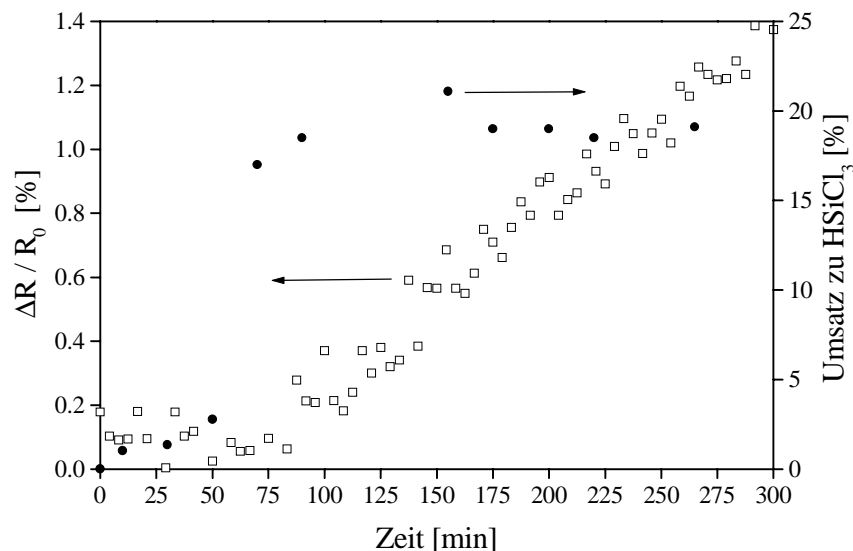
Ist die ÜM- Si- Lösungsphase an Silicium übersättigt, können zwei weitere Prozesse parallel ablaufen. Zum einen bildet sich die erste Silicidphase über Inselwachstumsprozesse aus der übersättigten Lösung. Dafür muss sukzessiv weniger Si über Gleichung (5.2) bereitgestellt werden, um die Zusammensetzung der Lösungsphase aufrecht zu erhalten. Zum anderen ist

die Ausbildung einer Silicium- und Chlorhaltigen Oberflächenschicht über Schichtwachstum auf der an Si- übersättigten Lösung möglich, da die Diffusionsgeschwindigkeit in der Silicidphase stark vermindert ist. Erst diese Oberflächenschicht katalysiert die Hydrodehalogenierung (Gl. 5.3). Mit zunehmender Schichtdicke und Ausbildung der Silicidphase lässt die Bedeutung von Teilreaktion (5.2) gegenüber (5.3) nach, die Bildung von  $\text{HSiCl}_3$  und der Silicidphase nehmen parallel zu.

Die Phase C in Abb. 5.7 zeigt eine sehr geringe zeitliche Widerstandsänderung und einen nahezu konstanten Umsatz. In dieser Phase erfolgt die Ausbildung weiterer Silicidphasen über Schichtwachstum. Da dieser Vorgang mit sehr geringer Geschwindigkeit abläuft, wird relativ wenig Si für die Silicidbildung nach Gleichung (5.2) benötigt und es steht mehr Si für die  $\text{HSiCl}_3$ - Bildung zu Verfügung.

#### - 5d- ÜM- Silicide:

Abb. 5.8 gibt einen beispielhaften zeitlichen Verlauf der Trichlorsilanbildung bzw. des Widerstandes von einem W- Draht wieder. Der geringen  $\text{HSiCl}_3$ - Gehalt innerhalb der Induktionsperiode (bis ca. 60 min) ist auf die unkatalysierte Gasphasenhydrierung zurückzuführen.



**Abb. 5.8:** Widerstandsänderung- Zeit- Kurve bzw.  $\text{SiCl}_4$ -Umsatz- Zeit- Kurve der Silicidierung eine W- Drahtes bei  $825^\circ\text{C}$

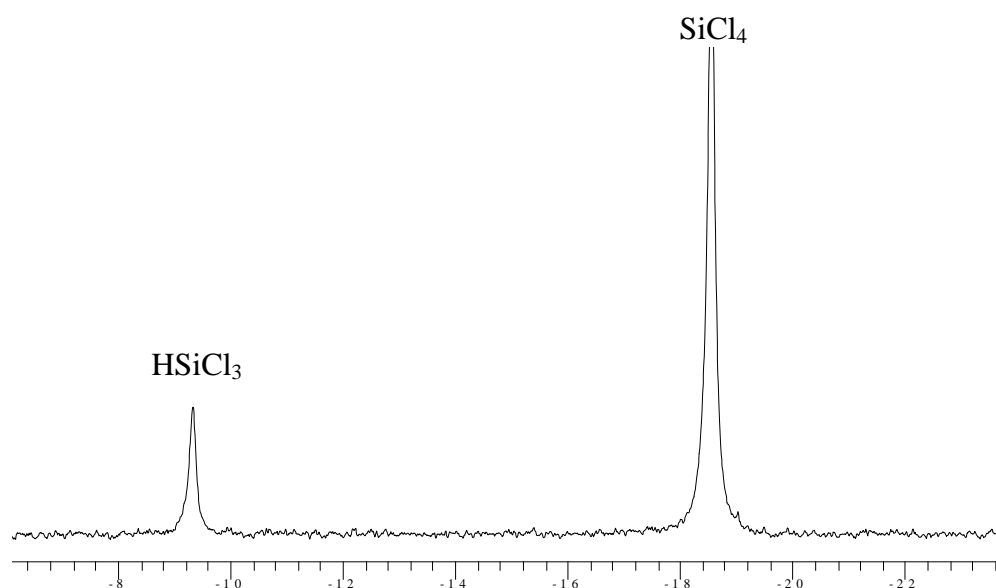
Bei den 5d- Übergangsmetallen wird die Silicidphase über Schichtwachstum gebildet (Kapitel 3). Es erfolgt somit gleich zu Beginn der Reaktion die Ausbildung der katalytisch aktiven

siliciumhaltigen Phase (Silicidphase). Die Induktionsperiode ist gegenüber den 3d- ÜM sehr kurz, da nur wenig Si über Gl. (5.2) für die Bildung der katalytischen Oberflächenschicht notwendig ist. Weiterhin steigt der selektive Umsatz zu  $\text{HSiCl}_3$  nicht parallel zur Bildung der Silicidphase, sondern nimmt gleich den maximalen Wert an. Dies liegt an der kinetisch stark gehemmten Ausbildung der Silicidphase über Schichtwachstum, d.h. die Silicidschicht wächst sehr langsam (geringe zeitliche Widerstandsänderung) und somit läuft Teilreaktion (5.2) nahezu nicht ab.

### - Si- haltige Erdalkalichloride:

Bei der Verwendung von Erdalkalichloriden auf einem dealuminierten Y- Zeolith als Katalysator war eine Verfolgung der Katalysatorformierung (Si- Einlagerung in die Chloridmatrix) mit gleichzeitiger Produktanalyse nicht möglich. Eine geeignete experimentelle Methode ist nicht bekannt.

Eine zeitliche Abhängigkeit des Umsatzes, der auf eine Induktionsperiode schließen lassen konnte, war nicht zu beobachten. Um die Bildung anderer Chlorsilane in dieser ersten Phase auszuschließen, wurde das Produktgas in 2 ml auf  $-5^\circ\text{C}$  gekühltes trockenes Toluol geleitet und über  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ - NMR- Untersuchungen näher charakterisiert. Die Aufnahmen erfolgten in einem Gerät DPX 400 Avance von BRUKER mit einer Frequenz von 400 MHz bei der  $^1\text{H}$ - NMR und 79,5 MHz bei der  $^{29}\text{Si}$ - NMR gegen TMS als externe Referenz. Abbildung 5.9 gibt ein charakteristisches  $^{29}\text{Si}$ - Spektrum wieder.



**Abb. 5.9:** Ausschnitt aus dem  $^{29}\text{Si}$ - NMR- Spektrum der Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  am  $\text{SrCl}_2$ - Day- Zeolith- Trägerkatalysator ( $800^\circ\text{C}$ )

Es konnte nur gebildetes  $\text{HSiCl}_3$  sowie das Edukt  $\text{SiCl}_4$  nachgewiesen werden. Innerhalb der Nachweisgrenze von 1 % sind Disilane und wasserstoffhaltige Silane auszuschließen, so dass auch zu Beginn der Hydrierung die Selektivität bezüglich der Bildung von  $\text{HSiCl}_3$  gegeben ist. Die quantitative Auswertung der Peakflächen ergab einen Umsatz von 16 Mol%, der damit nur unwesentlich geringer als der thermodynamisch determinierte Umsatz (19 Mol%) ist.

#### 5.4.2 Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit der katalytischen Hydrodehalogenierung von $\text{SiCl}_4$

Um die Formalkinetik heterogen katalysierter Reaktionen bestimmen zu können, ist die Kenntnis der Verweilzeit des Eduktgasgemisches am Katalysator bezogen auf eine wirksame, definierbare und während der Reaktion möglichst konstanten Oberfläche des Katalysators notwendig. Experimentell war die Realisierung einerseits durch die Verwendung einer Wolframspirale konstanter Länge von 1.1 cm und einer Oberfläche von  $5.3 \text{ cm}^2$  gegeben. Bei dem zweiten Katalysatorsystem auf Basis von Erdalkalimetallchloriden andererseits war eine geometrisch basierte Angabe nicht möglich. Ein Sintern des Salzes machte es erforderlich einen Träger (dealuminierter Y- Zeolith) zu verwenden, um eine annähernd beständige Oberfläche zu gewährleisten. Als Maß für die Verweilzeit des Eduktgasgemisches wurde deshalb die Zeit gewählt, die aus der Schütthöhe des Festbettkatalysators und der Strömungsgeschwindigkeit des  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ - Gemisches resultiert.

Variable Verweilzeiten des Eduktgasgemisches wurden durch Einstellung unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten realisiert.

Die beiden Katalysatorsysteme wurden zunächst bei  $850^\circ\text{C}$  ca. 10 h einer Behandlung mit dem Eduktgasgemisch unterworfen, um eine vollständige Formierung der katalytisch aktiven Phase und konstante Umsätze zu ermöglichen. Bei mindestens 3 verschiedenen Temperaturen und 6 unterschiedlichen Eduktgas- Zusammensetzungen wurden mittels on line GC- die Umsätze bestimmt.

Auf Basis der stöchiometrischen Gleichung  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HSiCl}_3 + \text{HCl}$  und der vorgegebenen Eduktgaszusammensetzung können aus den Umsatz U, bezogen auf die Bildung von  $\text{HSiCl}_3$ , die einzelnen Partialdrücke der gasförmigen Komponenten wie folgt errechnet werden:

$$U = \frac{P_{\text{HSiCl}_3}}{P_{\text{SiCl}_4}^0}$$

$$p^0 = p_{\text{H}_2}^0 + p_{\text{SiCl}_4}^0 = 1 \text{ bar}$$

$$p_{\text{HCl}} = p_{\text{HSiCl}_3}$$

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}^0 - p_{\text{HSiCl}_3}$$

$$p_{\text{SiCl}_4} = p_{\text{SiCl}_4}^0 - p_{\text{HSiCl}_3}$$

$$p = p_{\text{SiCl}_4} + p_{\text{HSiCl}_3} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{HCl}} = 1 \text{ bar}$$

Ziel ist letztlich die Funktion  $p(\text{HSiCl}_3) = f(t)$  als Grundlage für die weitere formalkinetische Auswertung.

Beispielhaft sind in Tabelle 5.10 die aus gaschromatographischen Messungen errechneten Partialdrücke für  $850^\circ\text{C}$  dargestellt (weitere Werte in Anhang VI). Die Messwerte sind jeweils Mittelwerte aus 4 Einzelmessungen. Dabei liegt der mittlere statistische Fehler der Messungen bei  $\pm 3\%$ . Aus der Tabelle 5.10 ist zusätzlich zu entnehmen, dass bei der molaren Zusammensetzung  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4 = 6/1$  bzw.  $8/1$  der Umsatz bei der höchsten Strömungsgeschwindigkeit extrem gering ist. Diese Werte sind für weitere Berechnungen nicht verwendet worden, da durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase wahrscheinlich der dadurch resultierende ungenügende Stoffübergang zur bzw. von der Oberfläche des Katalysators in die Gasphase die Ausbeute limitiert hat.

<b>Eduktverhältnis</b> <b>p(H<sub>2</sub>) : p(SiCl<sub>4</sub>)</b>	<b>Kontaktzeit</b> <b>t in s</b>	<b>U</b> <b>in Mol%</b>	<b>p(HSiCl<sub>3</sub>)</b> <b>in bar</b>	<b>p(SiCl<sub>4</sub>)</b> <b>in bar</b>	<b>p(H<sub>2</sub>)</b> <b>in bar</b>
<b>0.8:1</b>	0.0687	8.4000	0.0467	0.5089	0.3978
	0.0466	8.1500	0.0453	0.5103	0.3992
	0.0335	7.1800	0.0399	0.5157	0.4046
	0.0295	7.0600	0.0392	0.5163	0.4052
	0.0222	5.9100	0.0328	0.5227	0.4116
<b>1:1</b>	0.0855	9.9400	0.0497	0.4503	0.4503
	0.0619	9.4200	0.0471	0.4529	0.4529
	0.0422	8.6200	0.0431	0.4569	0.4569
	0.0340	8.2100	0.0411	0.4590	0.4590
	0.0266	7.4200	0.0371	0.4629	0.4629
	0.0221	6.7200	0.0336	0.4664	0.4664
<b>2:1</b>	0.0912	14.0600	0.0469	0.2865	0.6198
	0.0701	13.5300	0.0451	0.2882	0.6216
	0.0456	12.6500	0.0422	0.2912	0.6245
	0.0341	11.7300	0.0391	0.2942	0.6276
	0.0271	10.6600	0.0355	0.2978	0.6311
	0.0226	9.9400	0.0331	0.3002	0.6335
<b>3:1</b>	0.0912	16.8000	0.0420	0.2080	0.7080
	0.0707	16.5700	0.0414	0.2086	0.7086
	0.0459	15.5500	0.0389	0.2111	0.7111
	0.0343	14.0100	0.0350	0.2150	0.7150
	0.0273	13.2000	0.0330	0.2170	0.7170
	0.0227	12.3200	0.0308	0.2192	0.7192
<b>4:1</b>	0.0912	19.7500	0.0395	0.1605	0.7605
	0.0684	19.0700	0.0381	0.1619	0.7619
	0.0456	17.9400	0.0359	0.1641	0.7641
	0.0342	16.3000	0.0326	0.1674	0.7674
	0.0274	15.1500	0.0303	0.1697	0.7697
	0.0228	14.3000	0.0286	0.1714	0.7714
<b>6:1</b>	0.0972	23.0300	0.0329	0.1100	0.8242
	0.0729	22.3900	0.0320	0.1109	0.8252
	0.0486	21.4100	0.0306	0.1123	0.8266
	0.0365	20.1400	0.0288	0.1141	0.8284
	0.0292	18.0800	0.0258	0.1170	0.8313
	0.0243	10.5700	0.0151	0.1278	0.8420
<b>8:1</b>	0.1006	25.9700	0.0289	0.0823	0.8023
	0.0754	25.4300	0.0283	0.0829	0.8041
	0.0503	23.8900	0.0265	0.0846	0.8093
	0.0377	22.4800	0.0250	0.0861	0.8140
	0.0302	9.7500	0.0108	0.1003	0.8564

**Tab. 5.10:** Umsätze der Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  am W-Katalysator bei 850°C

Da es sich bei der Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  um eine reversible Reaktion mit thermodynamisch determiniertem Umsatz handelt, sind die Geschwindigkeitsgesetze komplexer und die Differentialgleichungen nicht immer eindeutig lösbar. Deshalb wurde eine bereits bewährte semi-empirische Gleichung [14] für die Modellierung der experimentellen Ergebnisse verwendet, die die Randbedingungen bei  $t=0$  und  $t \rightarrow \infty$  erfüllt:

$$p_{\text{HSiCl}_3} = \frac{a \cdot t}{1 + b \cdot t} + c$$

Dabei bedeuten:

$$a = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dp_{\text{HSiCl}_3}}{dt}$$

Anfangsgeschwindigkeit zur Zeit  $t=0$  in  $\text{bar sec}^{-1}$

$a/b$

Gleichgewichtspartialdruck  $p(\text{HSiCl}_3)$  in bar für  $t=\infty$

$c$

Basiskorrektur, die als unkatalysierte  $\text{HSiCl}_3$ - Bildung zu interpretieren ist

Mittels linearer Regressionsrechnung werden die experimentellen Werte an die obige Modellgleichung angepasst. Es resultieren die in Tabelle 5.11 aufgeführten Parameterwerte für die Hydrierung von  $\text{SiCl}_4$  am W-Katalysator. Für den  $\text{SrCl}_2$ -Trägerkatalysator sind diese Werte im Anhang VII aufgeführt. Für die Basiskorrektur  $c$  ergaben sich kleine bzw. vernachlässigbare Werte. Maximal wurde ein Wert von 0.2 % gefunden, der vor allem mit der Reaktion in der Quarzfritte verbunden sein sollte.

Eine Verifizierung der Ergebnisse ist durch einen Vergleich des ermittelten Quotienten  $a/b$  mit dem aus thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen (CHEMSAGE) [25] kalkulierten Werten möglich. Die gute Übereinstimmung (Tabelle 5.11) belegt die Anwendbarkeit der empirischen Modellgleichung.

Wie aus Tabelle 5.11 ersichtlich, hängt die Anfangsgeschwindigkeit ( $a$ -Wert) systematisch von dem Stoffmengenverhältnis der Edukte und von der Temperatur ab. Eine weiterführende Auswertung, insbesondere in Richtung des katalytischen Mechanismus, war deshalb angezeigt. Die folgenden Ausführungen setzen voraus, dass die Adsorption schnell und deshalb der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reaktion des oder der adsorbierten Spezies ist. Eine Adsorption der Produkte wird vernachlässigt.

	$p(\text{H}_2)/p(\text{SiCl}_4)$	a in bar $\text{sec}^{-1}$	b in $\text{sec}^{-1}$	a/b in bar	a/b(berech) in bar
T=800°C	1	0.1900	4.9580	0.0383	0.0493
	2	1.7310	41.1200	0.0421	0.0459
	3	1.9200	47.4800	0.0404	0.0415
	4	1.7660	46.9000	0.0377	0.0378
	6	1.6690	53.3400	0.0313	0.0322
	8	1.3760	48.3600	0.0285	0.0283
	$p(\text{H}_2)/p(\text{SiCl}_4)$	a in bar $\text{sec}^{-1}$	b in $\text{sec}^{-1}$	a/b in bar	a/b(berech) in bar
T=825°C	1	2.515	47.41	0.0530	0.0531
	2	2.616	52.46	0.0499	0.0494
	3	2.526	55.82	0.0453	0.0447
	4	2.396	57.83	0.0414	0.0406
	6	2.02	56.89	0.0355	0.0345
	8	1.685	55.39	0.0304	0.0302
	$p(\text{H}_2)/p(\text{SiCl}_4)$	a in bar $\text{sec}^{-1}$	b in $\text{sec}^{-1}$	a/b in bar	a/b(berech) in bar
T=850°C	1	3.676	61.84	0.0594	0.0571
	2	3.812	69.98	0.0545	0.0530
	3	3.535	70.64	0.0500	0.0478
	4	3.363	73.56	0.0457	0.0434
	6	3.199	85.99	0.0372	0.0368
	8	3.058	95.56	0.0320	0.0321

**Tab. 5.11:** Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit a der Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  am W- Katalysator

### 5.5 Überprüfung der katalytischen Hydrodehalogenierung von $\text{SiCl}_4$ bezüglich des Eley-Rideal- Mechanismus

In der Literatur existieren über den Mechanismus der katalytischen Hydrodehalogenierung zwei unterschiedliche Auffassungen. So geht WALTER et al. [9, 12] eher von einem Eley-Rideal- Mechanismus aus, wobei das  $\text{SiCl}_4$  dissoziativ adsorbiert wird. Neuere Untersuchungen von RÖVER [14] ließen bei der Verwendung von 3d- ÜM als Katalysator auf einen Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus schließen. Auch für die hier vorliegenden Ergebnisse sollte eine Überprüfung bezüglich der beiden alternativen Reaktionsmechanismen der heterogenen Katalyse vorgenommen werden.

Alle untersuchten und wirksamen Katalysatoren für die Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  besitzen eine relativ hohe Affinität zu Chlor, Wasserstoff und Silicium. In Kapitel 5.4.3



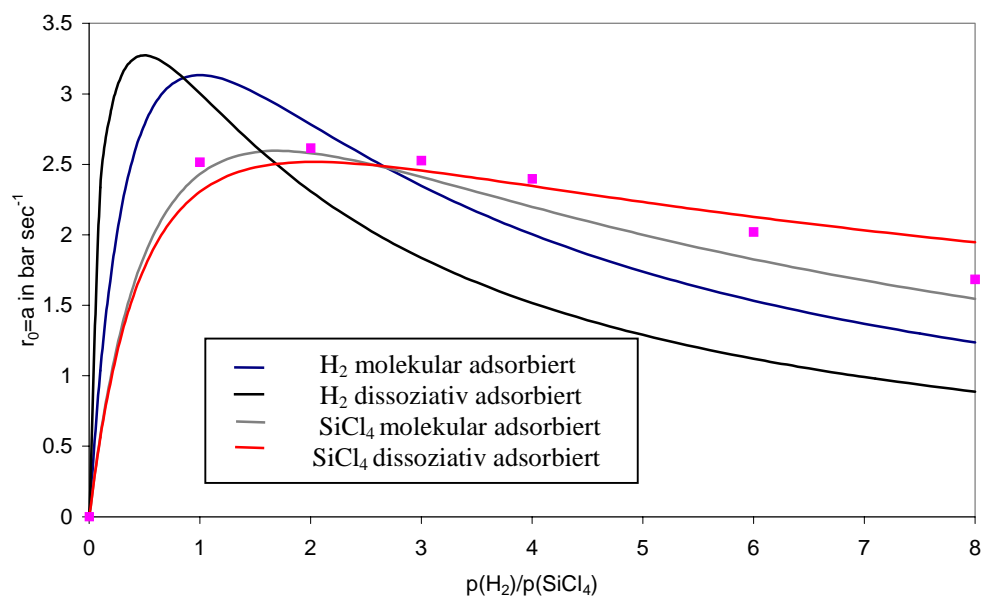
wurde schon gezeigt, dass es eine Korrelation zwischen den Affinitäten zur Silicid-, Chlorid- und Hydridbildung gibt. Die verwendeten Katalysatoren sollten demnach beide Eduktgase gleichermaßen adsorbieren können. Es erscheint daher eher unwahrscheinlich, dass die Reaktionen nach einem Eley- Rideal- Mechanismus verlaufen. Eine Überprüfung mittels der 4 möglichen Varianten und ihrer mathematischen Modelle (Tabelle 5.12) nach dem Eley- Rideal- Mechanismus sollte diese These verifizieren.

<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{H}_2</math> wird molekular adsorbiert:</li> </ul> $r = \frac{dp_{\text{HSiCl}_3}}{dt} = k \cdot \frac{K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{1 + K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} \cdot p_{\text{SiCl}_4} = \frac{k \cdot K_{\text{H}_2} \cdot n}{(n+1)^2 + K_{\text{H}_2} \cdot n \cdot (n+1)}$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{SiCl}_4</math> wird molekular adsorbiert:</li> </ul> $r = \frac{dp_{\text{HSiCl}_3}}{dt} = k \cdot \frac{K_{\text{SiCl}_4} \cdot p_{\text{SiCl}_4}}{1 + K_{\text{SiCl}_4} \cdot p_{\text{SiCl}_4}} \cdot p_{\text{H}_2} = \frac{k \cdot K_{\text{SiCl}_4} \cdot n}{(n+1)^2 + K_{\text{SiCl}_4} \cdot (n+1)}$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{H}_2</math> wird dissoziativ adsorbiert:</li> </ul> $r = \frac{dp_{\text{HSiCl}_3}}{dt} = k \cdot \frac{\sqrt{K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}}{1 + K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} \cdot p_{\text{SiCl}_4} = \frac{k \cdot \sqrt{K_{\text{H}_2}} \cdot \sqrt{n}}{(n+1)^{1.5} + \sqrt{K_{\text{H}_2}} \cdot \sqrt{n} \cdot (n+1)}$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{SiCl}_4</math> wird dissoziativ adsorbiert:</li> </ul> $r = \frac{dp_{\text{HSiCl}_3}}{dt} = k \cdot \frac{\sqrt{K_{\text{SiCl}_4} \cdot p_{\text{SiCl}_4}}}{1 + 2\sqrt{K_{\text{SiCl}_4} \cdot p_{\text{SiCl}_4}} \cdot p_{\text{H}_2}} \cdot p_{\text{H}_2} = \frac{k \cdot \sqrt{K_{\text{SiCl}_4}} \cdot n}{(n+1)^{1.5} + 2\sqrt{K_{\text{SiCl}_4}} \cdot (n+1)}$ <p style="text-align: center;">mit <math>n = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{SiCl}_4}}</math></p>

**Tab. 5.12:** Geschwindigkeitsgesetze nach dem Eley- Rideal- Mechanismus

In Graphik 5.13 ist das Ergebnis der Simulation der Abhängigkeit zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Eduktzusammensetzung dargestellt. Dabei ist deutlich der unterschiedliche Kurvenverlauf zwischen dominierender  $\text{H}_2$ - und  $\text{SiCl}_4$ -Adsorption erkennbar. Bei der  $\text{H}_2$ - Adsorption ergibt die Simulation eine zu starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Eduktzusammensetzung (steiler Kurvenverlauf), so dass eine Anpassung an die experimentellen Werte nicht möglich ist. Bei der Simulation des Eley- Rideal- Mechanismus für  $\text{SiCl}_4$ - Adsorption ist eine Anpassung an die experimentellen Daten ebenfalls nur befriedigend erreichbar. Dabei ist die Abhängigkeit der Reaktions-

geschwindigkeit von der Eduktzusammensetzung weniger stark ausgebildet (flacher Kurvenverlauf). Die experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten liegen im wesentlichen zwischen den beiden simulierten Grenzfällen ( $\text{H}_2$ - bzw.  $\text{SiCl}_4$ - Adsorption). Dies untermauert die Vermutung, dass  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{H}_2$  zwar unterschiedlich, aber ähnlich stark adsorbiert werden und die Reaktion eher einem Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus folgt.



**Abb. 5.13:** Simulation der Adsorptionsisothermen nach Eley- Rideal für den W- Katalysator bei 850°C (■)

## 5.6 Interpretation der katalytischen Hydrodehalogenierung von $\text{SiCl}_4$ auf Basis des Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus

Wird davon ausgegangen, dass die Edukte molekular oder dissoziativ adsorbiert werden, sind ausgehend von dem Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus 4 Modellgleichungen (Tabelle 5.14) für die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion herzuleiten. Wie erkennbar ist, sind die Gleichungen für die dissoziative Adsorption sehr komplex. Aufgrund der geringen Anzahl an experimentellen Daten in Relation zu der Anzahl der adjustierbaren Parameter ist eine Anpassung dieser Modellgleichungen nicht eindeutig und damit nicht sinnvoll gewesen. Eine weitestgehend befriedigende, eindeutige Kurvenanpassung an die experimentellen Daten war lediglich mit der Modellgleichung für molekulare Coadsorption von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{H}_2$  möglich und wird deshalb nachfolgend näher erläutert.

- $\text{H}_2$  und  $\text{SiCl}_4$  werden dissoziativ adsorbiert:

$$r = \frac{dp_{\text{HSiCl}_3}}{dt} = k \cdot \frac{\sqrt{K_{\text{SiCl}_4} \cdot p_{\text{SiCl}_4}} \cdot \sqrt{K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}}{(1 + 2\sqrt{K_{\text{SiCl}_4} \cdot p_{\text{SiCl}_4}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}})^2} = \frac{k \cdot \sqrt{K_{\text{H}_2}} \cdot \sqrt{K_{\text{SiCl}_4}} \cdot \sqrt{n}}{[(n+1)^{0.5} + \sqrt{K_{\text{H}_2}} \cdot \sqrt{n} + 2\sqrt{K_{\text{SiCl}_4}}]^2}$$

- $\text{SiCl}_4$  wird dissoziativ,  $\text{H}_2$  wird molekulare adsorbiert:

$$r = \frac{dp_{\text{HSiCl}_3}}{dt} = k \cdot \frac{K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{K_{\text{SiCl}_4} \cdot p_{\text{SiCl}_4}}}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2} + 2\sqrt{K_{\text{SiCl}_4} \cdot p_{\text{SiCl}_4}})^2} = \frac{k \cdot K_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{K_{\text{SiCl}_4}} \cdot n}{[(n+1)^{0.75} + \frac{K_{\text{H}_2} \cdot n}{(n+1)^{0.25}} + 2\sqrt{K_{\text{SiCl}_4}} \cdot (n+1)^{0.25}]^2}$$

- $\text{SiCl}_4$  wird molekular,  $\text{H}_2$  wird dissoziativ adsorbiert:

$$r = \frac{dp_{\text{HSiCl}_3}}{dt} = k \cdot \frac{\sqrt{K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} \cdot K_{\text{SiCl}_4} \cdot p_{\text{SiCl}_4}}{(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} + K_{\text{SiCl}_4} \cdot p_{\text{SiCl}_4})^2} = \frac{k \cdot \sqrt{K_{\text{H}_2}} \cdot K_{\text{SiCl}_4} \cdot \sqrt{n}}{[(n+1)^{0.75} + \sqrt{K_{\text{H}_2}} \cdot \sqrt{n} \cdot (n+1)^{0.25} + \frac{K_{\text{SiCl}_4}}{(n+1)^{0.25}}]^2}$$

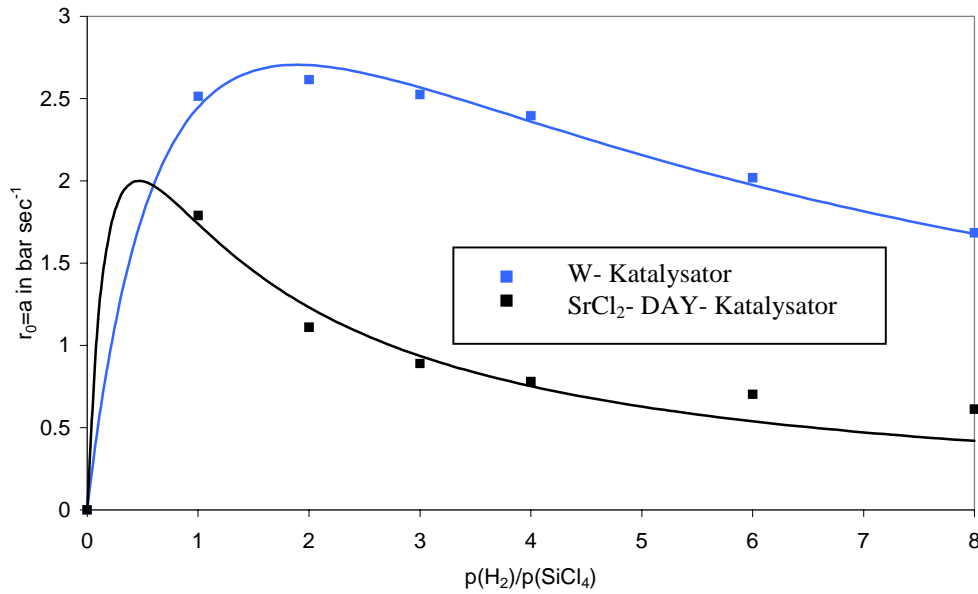
- $\text{SiCl}_4$  und  $\text{H}_2$  werden molekular adsorbiert:

$$r = \frac{dp_{\text{HSiCl}_3}}{dt} = \frac{k \cdot K_{\text{H}_2} \cdot K_{\text{SiCl}_4} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{SiCl}_4}}{(1 + K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2} + K_{\text{SiCl}_4} \cdot p_{\text{SiCl}_4})^2} = \frac{k \cdot K_{\text{H}_2} \cdot K_{\text{SiCl}_4} \cdot n}{(1 + n + K_{\text{H}_2} \cdot n + K_{\text{SiCl}_4})^2}$$

mit  $n = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{SiCl}_4}}$

**Tab. 5.14:** Modellgleichungen nach dem Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus

Laut stöchiometrischer Gleichung ist formal ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Eduktverhältnis von  $n = 1$  zu erwarten. Wie aus Abbildung 5.15 zu ersehen ist, liegt im Fall des W-Katalysators das Maximum bei größeren Eduktverhältnissen,  $\text{SiCl}_4$  wird bevorzugt adsorbiert, und im Fall vom  $\text{SrCl}_2$ -Trägerkatalysator bei kleineren Eduktverhältnissen,  $\text{H}_2$  wird bevorzugt adsorbiert. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die optimale technische Umsetzung solcher Prozesse. Die Kenntnis und Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Reaktionsführung für verschiedene Katalysatorsysteme ist aus ökonomischer Sicht äußerst wichtig. Voraussetzung dafür ist die Ermittlung sinnvoller kinetischer und thermodynamischer Parameter, die Ableitung eines Reaktionsmechanismus aufbauend auf diesen Daten und die Übertragung auf neue Katalysatorsysteme.



**Abb. 5.15:** Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Eduktzusammensetzung bei  $T = 825^\circ\text{C}$  (durchgezogene Linie gibt die Regression nach Gleichung (5.4) wieder)

Auf Grundlage von Gl. (5.4) resultieren kinetische und thermodynamische Parameter der katalytischen Hydrodehalogenierung von SiCl<sub>4</sub> (Modellgleichung für konkurrierende molekulare Adsorption von SiCl<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>).

$$(5.4) \quad r_0 = a = \left( \frac{dp(\text{HSiCl}_3)}{dt} \right)_{t=0} = \frac{k \cdot K_{\text{H}_2} \cdot K_{\text{SiCl}_4} \cdot n}{(1 + n + K_{\text{H}_2} \cdot n + K_{\text{SiCl}_4})^2} \quad \text{mit dem Eduktverhältnis } n = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{SiCl}_4}}$$

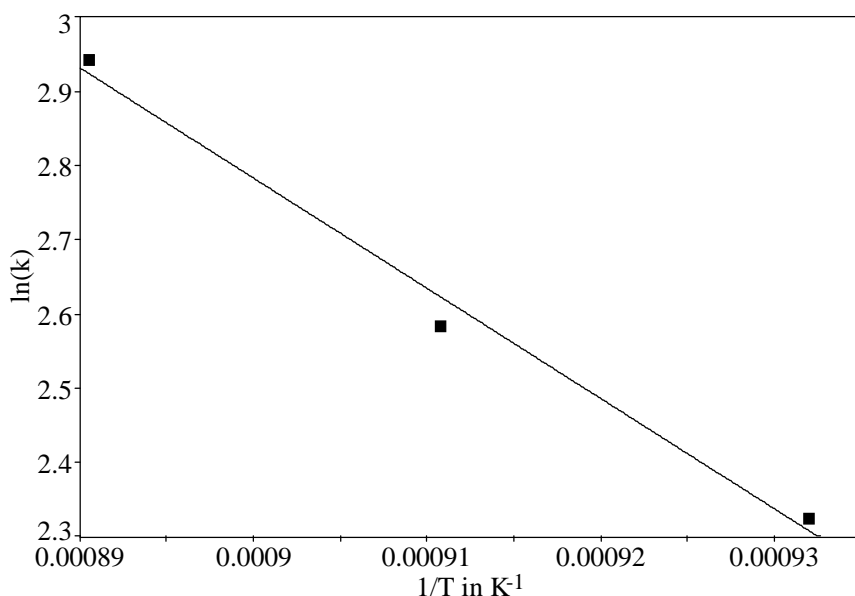
Die kinetischen und thermodynamischen Parameter sind zusammen mit bekannten Werten für die Hydrierung am CoSi-Katalysator [14] in Tabelle 5.16 dargestellt.

Temperatur in °C	k in bar s <sup>-1</sup>			K'(H <sub>2</sub> ) in bar <sup>-1</sup>			K'(SiCl <sub>4</sub> ) in bar <sup>-1</sup>		
	Co	W	SrCl <sub>2</sub>	Co	W	SrCl <sub>2</sub>	Co	W	SrCl <sub>2</sub>
800	29.75	10.24	7.97	101	3.53	10.98	4.69	12.09	4.26
825	44.49	13.27	9.62	90	6.92	16.87	5.70	14.02	7.39
850	75.12	18.99	14.13	70	8.99	33.66	8.14	18.59	22.56

**Tab. 5.16:** Kinetische Parameter der Hydrodehalogenierung von SiCl<sub>4</sub>

Eine Vergleichbarkeit der absoluten Werte ist nur eingeschränkt möglich, da eine unterschiedliche und nicht vollständig vergleichbare Normierung vorliegt. Insbesondere betrifft das den Vergleich zwischen den Silicid-basierten und den Erdalkali-basierten Katalysatoren.

Mittels Arrhenius- Beziehung  $\ln k = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.}$  kann aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergie der Konvertierungsreaktion bestimmt werden (Abb. 5.17).



**Abb. 5.17:** Temperaturabhängigkeit der heterogenen Katalyse von  $\text{SiCl}_4$  am W- Katalysator

Analog ist durch Auftragung der logarithmierten Adsorptionskonstanten gegen die reziproke absolute Temperatur (van't Hoff – Plot) aus dem Anstieg die Adsorptionenthalpie ermittelbar. Eine Zusammenstellung der Werte befindet sich in Tabelle 5.18. Die angegebenen Werte sind unabhängig von der Normierung und damit mit gewissen Einschränkungen absolut vergleichbar.

	W-Katalysator	Co-Katalysator	$\text{SrCl}_2\text{-DAY}$ -Katalysator
$E_A'$ in kJ/mol	123±10	185±5	114±20
$\Delta_{\text{ad}}H'(\text{H}_2)$ in kJ/mol	188±18	-73±7	223±24
$\Delta_{\text{ad}}H'(\text{SiCl}_4)$ in kJ/mol	86±6	110±8	333±28

**Tab. 5.18:** Ermittelte Energie für molekulare Adsorption nach Langmuir- Hinshelwood

Die adsorbierten Moleküle sind sowohl in ihrer Translations- als auch Rotationsbewegung eingeschränkt. Die Adsorptionsentropie sollte dementsprechend negativ und die Adsorption exotherm sein, im Widerspruch zu dem dargestellten Befund (Tabelle 5.18). Deshalb kann man davon ausgehen, dass die experimentellen Ergebnisse keine reine Adsorption widerspiegeln, sondern vielmehr der Adsorption chemische Reaktionen vor- oder

nachgelagert sind, so dass nur scheinbare Adsorptionenthalpien bestimmt wurden. Eine ausführlichere Interpretation der Werte wird im nachfolgendem Kapitel 5.7 vorgenommen.

### **5.7 Diskussion der ermittelten kinetischen Parameter aus der Modellgleichung nach dem Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus für molekulare Adsorption**

In den vorigen Kapiteln 5.5 und 5.6 wurde ausgeführt, dass einfache kinetische Gleichungen auf Grundlage der zwei bekannten Adsorptionsmodelle die katalytische Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  nur ungenügend beschreiben. So wurde zwar gezeigt, dass ein Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus für molekulare Coadsorption von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{H}_2$  die experimentellen Daten gut wiedergibt, die thermodynamischen Parameter jedoch nicht eine reine Adsorption beschreiben (stark positive Adsorptionenthalpien). Die Adsorption erfolgt wahrscheinlich über einen komplexen Reaktionsmechanismus, welcher nur formal durch die Langmuir- Gleichung (monomolekulare Bedeckung) beschrieben werden kann.

Im Falle der hier untersuchten katalytischen Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  sind folgende wesentliche Punkte nicht im verwendeten kinetischen Modell berücksichtigt:

#### *1. Reversibilität der katalytischen Hydrodehalogenierung:*

Untersuchungen von RÖVER [14] haben ergeben, dass die Rückreaktion der Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  gleichermaßen katalysiert wird. Damit müssen im Langmuir- Hinshelwood- Modell Rückreaktionen explizit eingeführt werden (LHHW-Ansätze), wodurch das differentielle Geschwindigkeitsgesetz sehr komplex und numerisch schwer lösbar wird.

#### *2. Keine reine Oberflächenreaktion:*

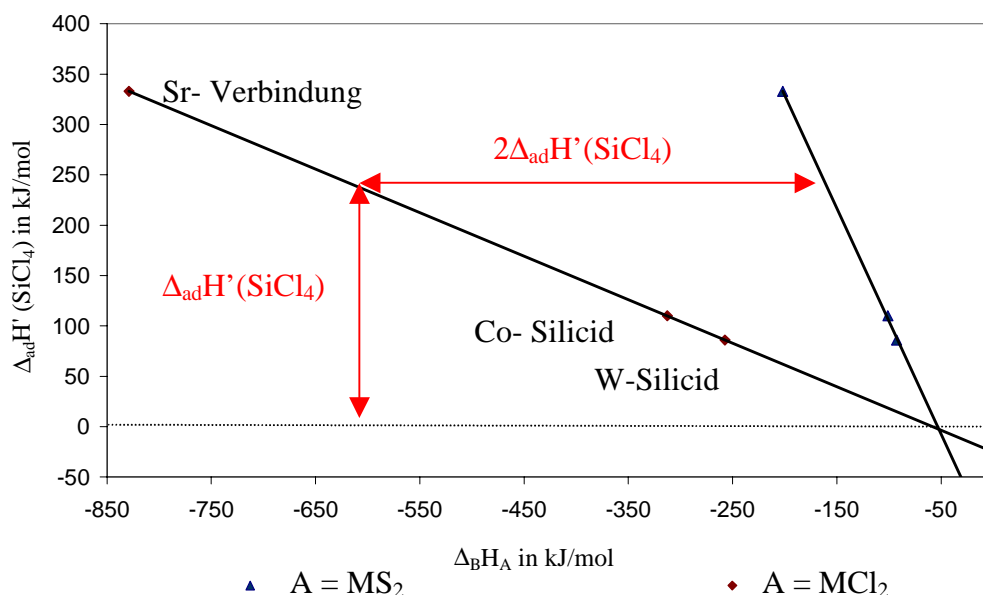
Bisherige Untersuchungen [14] haben ergeben, dass nicht nur die Oberfläche und somit nicht ausschließlich Adsorptionsspezies an der Reaktion beteiligt sind. Eine bis zu  $1\ \mu\text{m}$  starke Reaktionsschicht wird ausgebildet und muss mit der Oberflächenkonzentration der adsorbierten Spezies im thermodynamischen oder stationären Gleichgewicht vorliegen. Diese Reaktionsschicht ist selbst Reaktant und müsste somit in der kinetischen Gleichung berücksichtigt werden.

Oft können komplexe Geschwindigkeitsgesetze auch durch einfache Ansätze beschrieben werden. Der Grund liegt in der Eliminierung von einzelnen Reaktionsschritten aus dem kinetischen Modell. Ist nur ein Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend, kann man

annehmen, dass alle Schritte vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Gleichgewicht mit den Edukten und alle Schritte nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Gleichgewicht mit den Produkten sind. Dabei muss es sich nicht um ein globales thermodynamisches Gleichgewicht handeln, sondern es kann auch ein stationäres Gleichgewicht vorliegen. Allerdings ist eine eindeutige Ableitung des Reaktionsmechanismus auf Grundlage des so vereinfachten kinetischen Modells nicht mehr möglich. Deshalb werden im folgenden nur Zusammenhänge der ermittelten thermodynamischen und kinetischen Parameter mit Eigenschaften des Katalysators aufgezeigt. Es wird versucht, unter Berücksichtigung aller Ergebnisse zum strukturellen Aufbau und zur Thermodynamik der Reaktionsschicht, den Untersuchungen zur Aktivität der Katalysators und der Kinetik der katalytischen Hydrodehalogenierung einen Katalysezyklus zu postulieren.

### - Interpretation der scheinbaren Adsorptionsenthalpie von $\text{SiCl}_4$

Im Diagramm 5.19 ist die Proportionalität zwischen der Metall- Chlor- Bindungsstärke bzw. Metall- Silicium- Bindungsstärke und der ermittelten scheinbaren Adsorptionsenthalpie von  $\text{SiCl}_4$  dargestellt. Sowohl mit steigender M- Cl- Bindungsstärke als auch mit steigender M- Si- Bindungsstärke nimmt die Adsorptionsenthalpie linear zu. Dies verdeutlicht die schon mehrmals aufgezeigte Konkurrenz zwischen Metallchlorid- und Metallsilicid- Bildung.



**Abb. 5.19:** Korrelation zwischen scheinbarer Adsorptionsenthalpie von  $\text{SiCl}_4$  und Bildungsenthalpie der Metallchloride bzw. Metallsilicide

Weiterhin kann man aus Abb. 5.19 entnehmen, dass die scheinbare Adsorptionsenthalpie von  $\text{SiCl}_4$  auch aus der Differenz zwischen der Bildungsenthalpie der Metallchloride und Metallsilicide resultiert. Somit gibt es 3 allerdings nicht voneinander unabhängige Berechnungsmöglichkeiten von  $\Delta_{\text{ad}}H'(\text{SiCl}_4)$  in Abhängigkeit von den thermodynamischen Eigenschaften der festen Phase.

$$(5.5) \quad \Delta_{\text{ad}}H'(\text{SiCl}_4) = \frac{\Delta_{\text{B}}H(\text{MSi}_2) - \Delta_{\text{B}}H(\text{MCl}_2)}{2}$$

$$(5.6) \quad \Delta_{\text{ad}}H'(\text{SiCl}_4) = -0.43 \cdot \Delta_{\text{B}}H(\text{MCl}_2) - 26 \text{kJ/mol}$$

$$(5.7) \quad \Delta_{\text{ad}}H'(\text{SiCl}_4) = -2.24 \cdot \Delta_{\text{B}}H(\text{MSi}_2) - 120 \text{kJ/mol}$$

Auffallend ist bei allen 3 Gleichungen, dass mindestens ein Term thermodynamische Eigenschaften der festen Phase beinhaltet. Eine Einbeziehung der festen Phase in die kinetische Gleichung für die Adsorption erscheint notwendig.

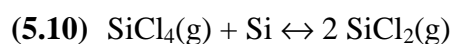
Für das siliciumhaltige Erdalkalimetallchlorid- basierte Katalysatorsystem ist ein Abgleich der ermittelten kinetischen Parameter mit thermodynamischen Eigenschaften der festen Phase möglich. Untersuchungen zu den thermodynamischen Eigenschaften des siliciumhaltigen Erdalkalimetallchloridsystems unter den Bedingungen der Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  im Kapitel 4 haben für die Bildungsreaktion (Mischphasenbildung) der wahrscheinlich katalytisch wirkenden Phase folgende Abhängigkeit von der Bildungsenthalpie der reinen Erdalkalimetallchloride ergeben:

$$(5.8) \quad \frac{\Delta_{\text{M}}H}{n_{\text{Si}}} = -0.4 \cdot \Delta_{\text{B}}H(\text{MCl}_2) - 320 \text{kJ/mol} \quad (\text{Korrelationskoeffizient } 0.999)$$

Ein Koeffizientenvergleich von Gl. (5.6) mit Gl. (5.8) ergibt den nachstehenden Zusammenhang zwischen der Mischungsenthalpie der katalytischen Phase (bestehend aus den Chloriden und Si) und der scheinbaren Adsorptionsenthalpie von  $\text{SiCl}_4$ .

$$(5.9) \quad \Delta_{\text{ad}}H'(\text{SiCl}_4) = \frac{\Delta_{\text{M}}H}{n_{\text{Si}}} + 295 \text{kJ/mol}$$

Der Summand von 295kJ/mol in Gl. (5.9) liegt im Bereich der Reaktionsenthalpie der Synproportionierung von  $\text{SiCl}_4$  laut Reaktionsgleichung (5.10) von 314 kJ/mol [23].



Eine dissoziative Adsorption von  $\text{SiCl}_4$  unter Bildung zweier Silylen- Fragmente kann postuliert werden. Dabei wird das Dichlorsilylen durch die Reaktionsschicht unterschiedlich stark stabilisiert. Diese Stabilisierung korreliert mit der Eigenschaft der Reaktionsschicht



(Chloridmatrix) Silicium zu lösen, erkennbar an der Mischungsenthalpie  $\Delta_{\text{M}}H/n_{\text{Si}}$ . In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass beim Lösungsvorgang von Si in der Metallchloridmatrix die M- Cl-Bindung geschwächt und die M- Si- Bindung bzw. Si- Cl- Bindung gestärkt wird. Unter Berücksichtigung des realen Verhaltens von festen Lösungen resultieren verstärkt attraktive Wechselwirkungen zwischen Metall und Silicium bzw. Chlor und Silicium in der Mischphase. Dies ist verbunden mit einer Erniedrigung des chemischen Potentials des Si in der Mischphase; der Gradient des chemischen Potentials des Siliciums in der Reaktionsschicht zwischen Gasphase und fester Phase kann so groß sein, dass die Abscheidung von Si oder Adsorption von  $\text{SiCl}_4$  begünstigt wird.

Ein weiteres Indiz für die Synproportionierung von  $\text{SiCl}_4$  (Gl. (5.10)) liefert die chemische Analyse des festen Reaktorproduktes. Dabei wurde immer eine Zusammensetzung von  $\text{MCl} \cdot x \text{SiCl}_2$  ermittelt, welches dem angenommenen Adsorbatkomplex (Reaktionsschicht) entsprechen kann.

Vergleicht man die thermodynamischen Ergebnisse der festen siliciumhaltigen Metallchloridphase mit denen der chlorhaltigen Metallsilicidphase [31, 62], so sind viele Gemeinsamkeiten zu finden.

- In der Metallsilicidphase liegt Chlor gelöst vor und die Metallchloridphase enthält gelöstes Silicium.
- Es gibt zwischen der Lösungsenthalpie von Chlor im Silicid und der Mischungsenthalpie von Silicium im Metall eine Proportionalität. Je stärker die M- Si- Bindung, desto größer ist die Lösungsenthalpie vom Chlor im Silicid [62]. Dies entspricht in der siliciumhaltigen Chloridphase der Abhängigkeit der Mischungsenthalpie von der Bildungsenthalpie der Metallchloride.
- In der Silicidphase liegen verstärkt attraktive Wechselwirkungen zwischen Chlor und Silicium bzw. Metall und Chlor vor. Dadurch wird das chemische Potential von Chlor und auch Silicium erniedrigt. Dies ist identisch mit dem Absinken des chemischen Potentials von Silicium und Chlor in der siliciumhaltigen Metallchloridphase.

Vor allem das dritte Postulat verdeutlicht, dass es prinzipiell nicht relevant ist, ob Silicium von einer Chloridphase oder Chlor von einer Siliciumphase gelöst wird. Die realen Wechselwirkungen in diesen Mischphasen zwischen den einzelnen Komponenten M- Si- Cl- H sind identisch und eine gleichartige thermodynamische Beschreibung der Mischphase sollte möglich sein, die in dieser Arbeit auch einheitlich mit dem WAGNER- Modell realisiert wurde.

Daraus folgt, dass auch Gleichungen (5.8) und (5.9) für die chlorhaltigen Metallsilicidkatalysatoren gelten sollten, was durch die folgenden zwei Beispiele gezeigt werden soll:

1. Berechnet man von Nickel die Mischungsenthalpie über Gleichung (5.8), so erhält man den Wert  $-197 \text{ kJ/mol}$  ( $-0.4 \cdot -305 \text{ kJ/mol} - 320 \text{ kJ/mol}$ ). Dieser Wert liegt im Bereich der von ACKER [62] gefundenen Lösungsenthalpie von Chlor im Ni-Silicid je mol Si.
2. Berechnet man von Cobalt zunächst die Mischungsenthalpie über Gleichung (5.8) und anschließend die scheinbare Adsorptionenthalpie von  $\text{SiCl}_4$  über Gleichung (5.9), so resultiert ein Wert von  $100 \text{ kJ/mol}$  der damit im Fehlerbereich der experimentellen scheinbaren Adsorptionenthalpie von  $110 \pm 8 \text{ kJ/mol}$  liegt.

Voraussetzung für die Adsorption von  $\text{SiCl}_4$  scheint die Bildung einer Mischphase aus M-Si-Cl(H) zu sein. Dabei bestimmt die Stärke der attraktiven Wechselwirkungen zwischen M-Si (in der Chloridmatrix) und Si-Cl (in der Metallsilicidmatrix) die Fähigkeit  $\text{SiCl}_4$  zu adsorbieren. Die M-Si und Si-Cl Wechselwirkungen werden maßgeblich durch die konkurrierenden M-Cl Wechselwirkungen beeinflusst. Die Triebkraft der Reaktion ist durch den Gradienten des chemischen Potential von Si bzw. Chlor in den beiden Phasen bestimmt. Sowohl der Nachweis von  $\text{SiCl}_2$  von WALTER [9] bei der Hydrodehalogenierung an Übergangmetallsilicidkatalysatoren, als auch die stöchiometrische Zusammensetzung der quaternären Erdalkalimetall-Verbindung deuten auf eine dissoziative Adsorption von  $\text{SiCl}_4$  in Form von Dichlorsilylen. Die Möglichkeit,  $\text{SiCl}_2$  nachzuweisen spricht für eine Arrhenius-Zwischenverbindung des Katalysatorkomplexes, die Folgerreaktion ist somit geschwindigkeitsbestimmend (wie im Modell berücksichtigt).

### **- Interpretation der scheinbaren Adsorptionenthalpie von $\text{H}_2$**

Untersuchungen zur Zusammensetzung und Struktur der chlorhaltigen Silicide [31, 62] lassen vermuten, dass der Wasserstoff nicht nur an der Oberfläche, sondern in einer Oberflächenschicht (=Reaktionsschicht) vorliegt. In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass bei den siliciumhaltigen Metallchloriden der Wasserstoff ebenfalls im gesamten Volumen gelöst vorliegt.

Ein Zusammenhang zwischen der Tendenz der Metalle Wasserstoff zu lösen oder Hydride zu bilden und der scheinbaren Adsorptionenthalpie konnte erwartet werden. In Tabelle 5.20 sind die aus der Literatur bekannten Adsorptionenthalpien von  $\text{H}_2$  auf dem Metall bzw. die Lösungsenthalpien von atomaren H im Metall unter Annahme des unendlich verdünnten

Zustandes im Vergleich zu den ermittelten scheinbaren Adsorptionseenthalpien von  $\text{H}_2$  am Metallsilicid- bzw. Metallchlorid- Katalysator angegeben. Dabei scheint es keinerlei Korrelation zwischen diesen Werten zu geben. So liegt beim  $\text{WSi}_2$ - Katalysator die scheinbare Adsorptionseenthalpie im Bereich der Lösungseenthalpie von H im Metall, wohingegen sie beim  $\text{CoSi}$ - Katalysator eher im Bereich der Adsorptionseenthalpie von  $\text{H}_2$  am Metall liegt.

Im Falle des  $\text{SrCl}_2$ - Katalysator ist kein Vergleich der ermittelten scheinbaren Adsorptionseenthalpie von  $\text{H}_2$  mit der Affinität von  $\text{H}_2$  (Adsorption, Lösungsvermögen) zum Erdalkalimetall möglich, da der chemische Unterschied zwischen Metall und Metallsalz zu groß ist. Eine Oberflächenreaktion von  $\text{H}_2$  mit der Metallchloridmatrix ist in Betracht zu ziehen. Bekannt ist, dass die Erdalkalimetalle Hydridchloride bilden [36, 43-45]. Die Redoxreaktion  $\text{H}_2 + \text{SrCl}_2 \leftrightarrow \text{SrHCl} + \text{HCl}$  ist mit einer Reaktionsenthalpie von 205 kJ/mol verbunden und liegt damit im Bereich der ermittelten scheinbaren Adsorptionseenthalpie von  $\text{H}_2$  am  $\text{SrCl}_2$ - Katalysator. Die vorgestellten Ergebnisse im Kapitel 4 bestätigen eine Beteiligung des Erdalkalimetallhydridchlorides, zumindest als Intermediat, bei der Katalyse.

Metall	Adsorptionseenthalpie von $\text{H}_2$ in kJ/mol	Lösungseenthalpie von H in kJ/mol [73]	scheinbare Adsorptionseenthalpie von $\text{H}_2$ in kJ/mol (aus Tab. 5.17)
<b>Sr</b>	keine Angabe	-61	223
<b>Co</b>	-115 [71] bis -80 [72]	27	-73
<b>W</b>	-205 [71]	96	188

**Abb. 5.20:** Vergleich der scheinbaren Adsorptionseenthalpie von  $\text{H}_2$  am Metallsilicid- bzw. Metallchlorid- Katalysator mit der Adsorptionseenthalpie bzw. Lösungseenthalpie von  $\text{H}_2$  am Metall

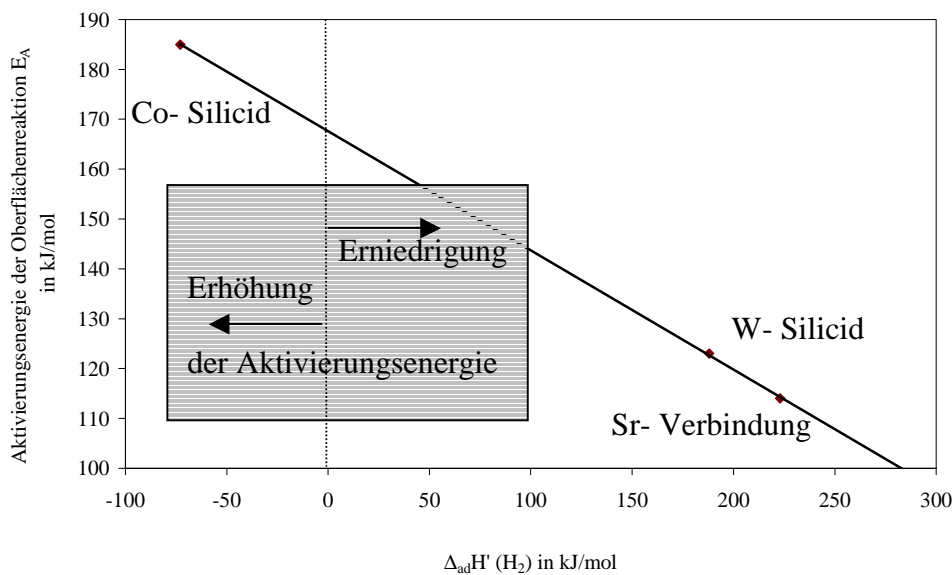
Aufgrund der vielen verschiedenen Bindungsmöglichkeiten des Wasserstoffs an aktive Zentren der quaternären M- Si- Cl- H- Verbindung ist eine Korrelation der scheinbaren Adsorptionseenthalpie des Wasserstoffs mit thermodynamischen Eigenschaften des Metall- Wasserstoff- Systems nicht möglich.

### - Interpretation der scheinbaren Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion

Abb. 5.21 zeigt sehr gut die Korrelation zwischen der scheinbaren Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion und der scheinbaren Adsorptionsenthalpie von  $\text{H}_2$  (Korrelationskoeffizient 0.999). Der Zusammenhang wird sehr gut durch eine lineare Gleichung beschrieben. Die Regression liefert folgende Parameter:

$$(5.16) E_A' = -0.24 \cdot \Delta_{\text{ad}}H'(\text{H}_2) + 167 \text{ kJ/mol}$$

Somit wird die Oberflächenreaktion von der scheinbaren Wasserstoffadsorptionsenthalpie entweder positiv (W- Silicid, Sr- Verbindung) oder negativ beeinflusst (Co- Silicid).



**Abb. 5.21:** Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie der katalytischen Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  und der scheinbaren Wasserstoffadsorptionsenthalpie

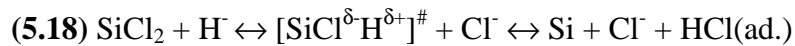
Der Achsenabschnitt in Gl.(5.16) mit 167 kJ/mol ist mit der negativen Bindungsenthalpie einer isolierten Si-Cl- Bindung in niederen Silanen von  $-166.7 \text{ kJ/mol}$  [80] vergleichbar.

Die bestimmte Lösungsenthalpie (s. Kap. 4) von  $\text{H}_2$  in der quaternären  $\alpha$ - Phase der Sr-Verbindung beträgt  $-54 \text{ kJ/mol}$  und entspricht damit dem ersten Term in Gl. (5.16) ( $-0.24 \cdot 223 \text{ kJ/mol} = -53 \text{ kJ/mol}$ ). Gl. (5.16) kann deshalb folgendermaßen umgestellt werden:

$$(5.17) E_A' = \Delta_L H(\alpha\text{-H}_2) + 167 \text{ kJ/mol} = \Delta_L H(\alpha\text{-H}_2) + |\Delta_B H(\text{Si-Cl})|$$

Der Wasserstoff in der  $\alpha$  -Phase liegt dabei nicht hydridisch vor. Bei den Reaktionstemperaturen (ca.  $800^\circ\text{C}$ ) ist der Wasserstoff dagegen vorrangig hydridisch in der  $\beta$ -

Phase gebunden (Kapitel 4.4.3). Somit kann postuliert werden, dass im Übergangszustand (aktivierter Komplex) der Wasserstoff eher protisch vorliegt, d.h. es muss ein Ladungstransfer erfolgen ( $\text{H}^- \rightarrow \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ ). Dieser Ladungstransfer kann mit der heterolytischen Spaltung der Si-Cl- Bindung verbunden sein (formal:  $\text{SiCl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SiCl}^- + \text{Cl}^-$ ) Folgende geschwindigkeitsbestimmende Reaktion kann postuliert werden:



Formal ist ein Austausch von  $\text{H}^-$  und  $\text{Cl}^-$  am Metall über Reaktionsgleichung (5.19) denkbar (es muss kein "echtes" Hydridchlorid vorliegen, es reicht auch die quaternäre M-Si-Cl-H - Mischphase).



Je stärker der Wasserstoff von Si oder Cl im Übergangszustand gebunden wird (Maß ist die Lösungsenthalpie von Wasserstoff in der  $\alpha$ - Phase), desto stabiler ist der Übergangszustand und desto niedriger die Aktivierungsenergie.

Aus Gl. (5.18) kann man entnehmen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der katalytischen Hydrodehalogenierung nicht die Reaktion von  $\text{HCl(ad.)}$  mit  $\text{SiCl}_2(\text{ad.})$  ist, sondern vielmehr die Bildungsreaktion von  $\text{HCl(ad.)}$ . Die Folgereaktion des adsorbierten  $\text{HCl(ad.)}$  mit dem Silylen  $\text{SiCl}_2$  zu  $\text{HSiCl}_3$  erfolgt in einer schnellen Reaktion und taucht nicht im formalen Geschwindigkeitsgesetz auf.

## 5.8 Ableitungen zum Mechanismus der Hydrodehalogenierung von $\text{SiCl}_4$ zu $\text{HSiCl}_3$

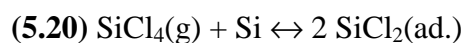
Die Ermittlung eines Mechanismus für die katalytische Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  beruht auf einem mehrstufigen Verfahren. So muss zunächst ein Modell sowie ein Geschwindigkeitsgesetz aus den kinetischen Daten abgeleitet werden. Daraus erfolgt die Ermittlung thermodynamischer und kinetischer Daten und erst auf Grundlage dieser Daten kann ein Reaktionsablauf erstellt werden. Im einleitenden Teil von Kapitel 5.7 wurde schon erwähnt, dass dabei die kinetischen Modelle zwar die experimentellen Daten gut beschreiben können, wichtige Teilreaktionen aber nicht im Geschwindigkeitsgesetz enthalten sind. Dadurch sind die ermittelten thermodynamischen Daten oft integrale Größen, resultierend aus mehreren Folgereaktionen. Das hier vorgestellte mechanistische Modell beschreibt am besten die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden und von abgeschlossenen Arbeiten [7-14].

Damit wurde ein Grundlage für weiterführende Arbeiten geschaffen, die weitere Indizien für die absolute Gültigkeit des Modells liefern sollten.

Zusammenfassend resultieren aus der Arbeit folgende Aussagen über die Reaktionssequenzen:

1. Sorption von  $\text{SiCl}_4$ :

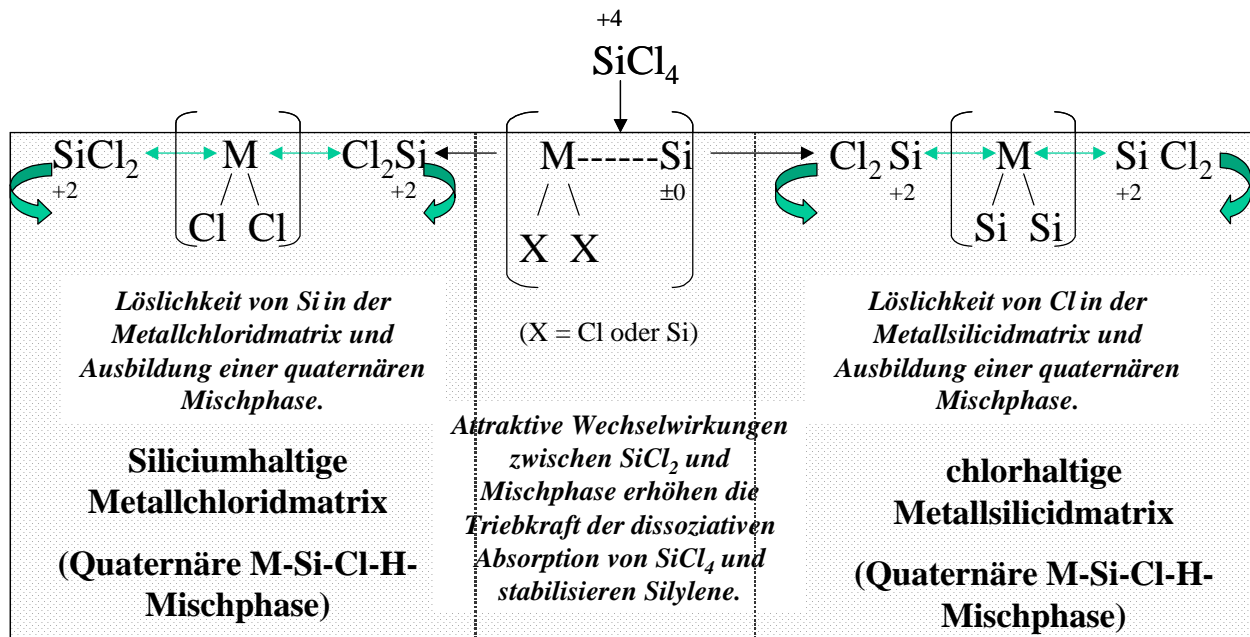
Die Adsorption von  $\text{SiCl}_4$  erfolgt als Chemisorption über eine Synproportionierung von  $\text{SiCl}_4$  nach Reaktionsgleichung (5.20). Die Si-Quelle liegt im Silicid oder als amorphes Si an der Katalysatoroberfläche gebunden vor. Die Reaktion ist stark endotherm. Eine Wechselwirkung zwischen Si, M und Cl ist eine notwendige Voraussetzung. Eine überwiegende Attraktion führt zur Senkung des chemischen Potentials von Si und damit überhaupt zur Existenz von reagierenden Si in der Reaktionsschicht. Eine Temperaturerhöhung oder eine Erniedrigung des chemischen Potentials der  $\text{SiCl}_2$ -Spezies kann das Gleichgewicht zu Gunsten der Produkte verschieben und damit die Oberflächenbedeckung erhöhen.



2. Bildung einer ternären/quaternären Phase:

Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen M-Cl, M-Si und Si-Cl ermöglichen eine zumindest ternäre Mischphasenbildung: Bildung einer Cl-haltigen Silicidphase oder Bildung einer Si-haltigen Metallchloridphase (Löslichkeit von H wird zunächst nicht berücksichtigt). Dies ist verbunden mit einer Erniedrigung des chemischen Potentials der  $\text{SiCl}_2$ -Spezies und somit einer Erhöhung der Triebkraft der Sorption von  $\text{SiCl}_4$  (Gl. (5.20)). Die bekannte Löslichkeit von  $\text{SiCl}_4$  in Salzschmelzen [81, 82] sollte unter ähnlichen Gesichtspunkten zu diskutieren sein.

In Abb. 5.22 sind schematisch die ersten beiden Reaktionsschritte, die Sorption von  $\text{SiCl}_4$  und die Bildung der quaternären Reaktionsschicht dargestellt. Dabei sind keine direkten Bindungen zwischen den Atomen gezeichnet, sondern nur die vorwiegenden Bindungstendenzen (vorwiegenden attraktive WW) verdeutlicht.



**Abb. 5.22:** Sorption von  $\text{SiCl}_4$  und Bildung der Reaktionsschicht

3. dissoziative Sorption von  $\text{H}_2$ :

Die Adsorption von  $\text{H}_2$  muss ebenfalls eine Folgereaktion bestehend aus dissoziativer Chemisorption an der Katalysatoroberfläche und anschließender Lösung des atomaren, hydridischen bzw. sogar teilweise protischen Wasserstoffs in der Silicid- oder Chloridmatrix sein. Dafür spricht der Nachweis von nichtstöchiometrisch verteiltem Wasserstoff im gesamten Volumen der Erdalkalimetall- Verbindung und der unterschiedliche Wasserstoffgehalt der abgeschreckten und abgekühlten Proben nach hydrolytischer Zersetzung (Kapitel 4). Die Anwendbarkeit der kinetischen Gleichung nach einem Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus setzt voraus, dass die Löslichkeit von Wasserstoff und der Si- Spezies konkurrierend verlaufen. Diese Voraussetzung ist nach dem Modell (Abb. 5.22 / 5.23) allein schon aus geometrischen Gründen erfüllt.

4. Bildung von  $\text{HCl(ad.)}$  als geschwindigkeitsbestimmender Schritt :

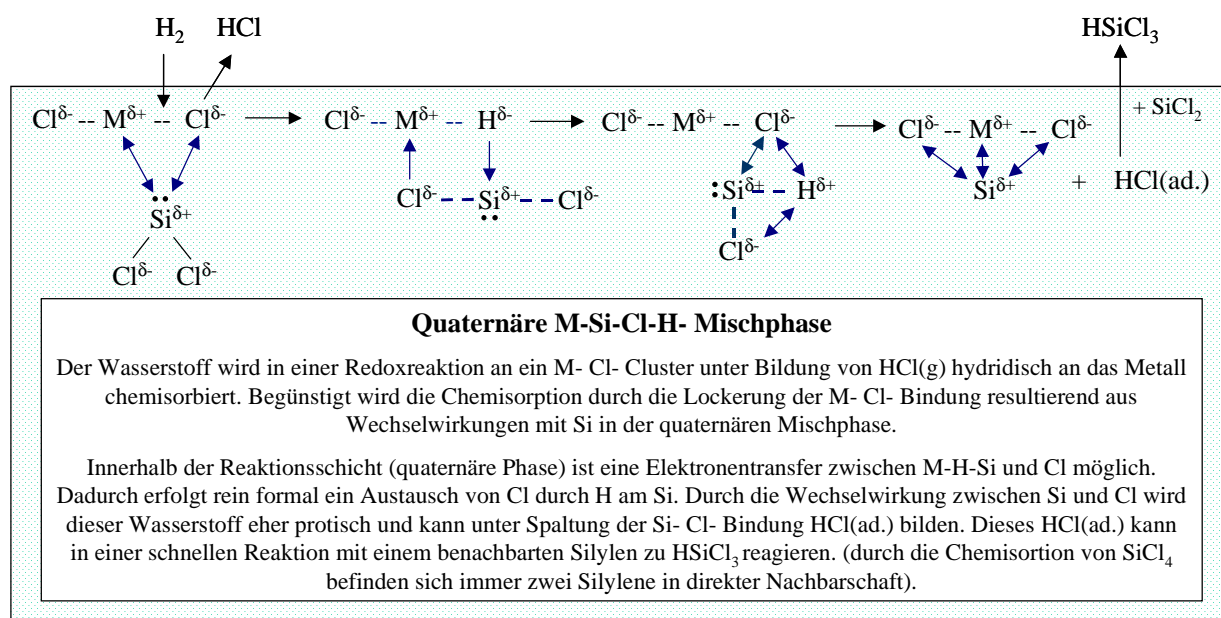
Die Aktivierungsenergie ist abhängig von der durch reale Wechselwirkungen mit Wasserstoff modifizierten Si-Cl- Bindungsstärke. Durch Wechselwirkungen zwischen Cl-M-H-Si wird Elektronendichte von hydridischen Wasserstoff (durch M-H- Wechselwirkung) auf das Si transferiert. Dadurch bekommt der Wasserstoff eher protischen Charakter und kann in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion unter Spaltung der Si-Cl- Bindung adsorbiertes  $\text{HCl(ad.)}$  bilden. Voraussetzung für diesen Ladungstransfer ist wahrscheinlich die quaternäre Reaktionsschicht. Innerhalb der Schicht

ist eine Ladungstransfer durch eine Überlappung von breiten delokalisierten Bändern leichter möglich als an der Oberfläche (geringere Koordinationszahl, schmalere Bänder).

5. selektive Reaktion zu  $\text{HSiCl}_3$ :

Die selektive Bildung von  $\text{HSiCl}_3$  erfolgt in einer schnellen Reaktion von  $\text{SiCl}_2(\text{ad.})$  mit  $\text{HCl}(\text{ad.})$ . Eine Aktivierung der Silicidkatalysatoren durch einen  $\text{HCl}$ - Impuls [9, 12] geht damit konform. Das Auftreten anderer Chlorsilane ist durch die konkurrierende oxidative Addition von gelösten Wasserstoff an das  $\text{SiCl}_2$  möglich.

Abb. 5.23 gibt sehr schematisch die Reaktionssequenzen 3-5 wieder. Dabei sind nur die wichtigsten attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Atomen/Ionen kenntlich gemacht (blaue Pfeile).



**Abb. 5.23:** Chemisorption von  $\text{H}_2$  und Reaktion zu  $\text{HSiCl}_3$

Die Sequenz der Reaktionsschritte ist umkehrbar. Damit kann auch die Reversibilität der katalysierten Hydrodehalogenierung erklärt werden.

Die katalytische Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  ist in die Kategorie der Redoxkatalyse einzuordnen (siehe Gl. (5.20)). Dabei ist die eigentliche Katalysatorfunktion nicht einer einzelnen Speziesart, z.B. nur dem Metall oder dem Silicium zuzuordnen, sondern die gesamte quaternäre Phase ist in den katalytischen Kreislaufprozess eingebunden. Stoff- und Ladungstransport erfolgen nicht nur an den Oberflächen sondern erstrecken sich ungefähr bis  $1 \mu\text{m}$  in das Volumen der festen Phase. Wesentlich ist, dass  $\text{SiCl}_4$  (Si in der Oxidationsstufe



+4) in einer Redoxreaktion an ein M-Si- Cluster adsorbiert wird, wobei 2  $\text{SiCl}_2$ - Spezies mit der Oxidationsstufe +2 entstehen. Die Triebkraft der Reaktion wird durch die quaternäre M-Si-Cl-H- Mischphasenbildung erhöht. Durch gelösten Wasserstoff wird eine  $\text{SiCl}_2$ - Spezies in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Bildung von HCl zum Katalysatorbestandteil zurückreduziert. Das gebildete  $\text{HCl(ad.)}$  reagiert in einer Folgereaktion schnell mit noch adsorbiertem  $\text{SiCl}_2$  zum Produkt  $\text{HSiCl}_3$ , welches in Abhängigkeit vom Partialdruck (Gradient zum Gleichgewichtspartialdruck) in der Gasphase desorbieren kann.

Wesentlich für die Aktivität der Katalysatoren ist die Konkurrenz zwischen der Stärke der Wasserstoffadsorption und der Geschwindigkeit des Wasserstofftransfers (Bildung des Übergangszustandes). Je stärker der Wasserstoff am Metall gebunden wird, desto schwieriger ist die Weiterreaktion zu  $\text{HCl(ad.)}$ . Das Maximum für die Reaktionsgeschwindigkeit ist demnach vorrangig von der Wasserstoffadsorptionsenthalpie an die quaternäre Phase abhängig (es resultiert ein wahrscheinlich "Volcano-Plot"). Eine Einteilung der Katalysatoren bezüglich ihrer Aktivität sollte anhand von  $\Delta_{\text{ad}}\text{H}(\text{H}_2)$  möglich sein. Zur Adsorption von Wasserstoff an verschiedenen M-Si-Cl-H- Phasen liegen jedoch zu wenige Ergebnisse vor, so dass bisher keine Einteilung der Metalle bezüglich ihrer katalytischen Aktivität vorgenommen werden kann.

Der katalytische Reaktionszyklus besteht aus einem Netz von Parallel- und Serien-Elementarschritten. Die makroskopische Antwort ist aber nur ein quasistationäres und den Festkörper betreffend massekonstanter Vorgang. Unter diesem Gesichtspunkt leiten sich alle Schwierigkeiten ab, wenn der elementare Mechanismus einer heterogen katalysierten Reaktion aufgeklärt werden soll. Die in der Literatur unzählig belegten Versuche sind dafür ein eindeutiges Indiz.

## 6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Erweiterung der stofflichen Basis der Katalysatoren für die Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$ . Im Mittelpunkt stand dabei die Untersuchung der Bildungsreaktion der Metallsilicide unter den Reaktionsbedingungen der Hydrodehalogenierung und ihre Klassifizierung bezüglich der 2 Wachstumsmechanismen. Weiterhin sollten die siliciumhaltigen Erdalkalimetallchloride strukturell und analytisch näher charakterisiert werden, um die Ausgangsbasis für die Aufstellung eines mechanistischen Modells der katalytischen Hydrodehalogenierung zu bilden. Die Ermittlung und Interpretation thermodynamischer und kinetischer Daten der Katalyse sollten zusätzliche Informationen zum Verständnis der katalytischen Konvertierung von  $\text{SiCl}_4$  liefern.

Die folgenden Thesen spiegeln die Ergebnisse dieser Arbeit wieder:

### Kinetik der Gasphasensilicidierung:

- Die Kinetik der Festkörperreaktion bei der Gasphasensilicidierung von 5d-Übergangsmetallen konnte mittels zeitlicher Widerstandsänderung verfolgt werden.
- Die Bildung der ersten Silicidphase bei den 5d-ÜM erfolgt durch Schichtwachstum.
- Auf Grundlage des 1. Fick'schen Gesetzes konnte ein geeignetes kinetisches Modell für die Auswertung der Widerstands- Zeit- Kurven der Silicidbildung durch Schichtwachstum hergeleitet werden.
- Über die Anpassung der Modellgleichung an die Widerstands- Zeit- Kurve war die Ermittlung der Aktivierungsenergie der Silicidbildung möglich.
- Die Kinetik der Silicidbildung ist nicht durch die Stärke der M- Si- Bindung, sondern durch die Stärke der M- M- Bindung bestimmt. Die Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie und der Sublimationsenthalpie der Metalle bestätigt diese These. Die Aktivierungsenergie der Gasphasensilicidierung liegt unabhängig vom Wachstumsmechanismus im Bereich der Eigenfehlstellenbildungsenthalpie der Übergangsmetalle.
- Die Diffusion bei der Gasphasensilicidierung erfolgt über einen Leerstellenmechanismus unter Beteiligung stark gestörter Kristallbereiche (durch Einlagerung von Cl in das Silicidgitter) oder Korngrenzen (z.B. Phasengrenze Silicid-/Reaktionsschicht).
- Die vorrangig diffundierende Spezies ist das Silicium.

- Eine Einteilung der Metalle bezüglich Insel- bzw. Schichtwachstum ist anhand der binären Phasendiagramme M- Si möglich. Für das Inselwachstum ist die Bildung einer Lösungsphase Voraussetzung.

### **Eigenschaften der siliciumhaltigen Erdalkalimetall(hydrid)chloride:**

- Die analytische Zusammensetzung der siliciumhaltigen Metall(hydrid)chloride (Metall = Erdalkalimetall, Lanthan, Yttrium) konnte als  $MSi_xCl_{2x+1}H_y$  bestimmt werden.
- Der Siliciumgehalt korreliert mit der Stärke der M- Si- Bindung. Als Maß dafür kann die elektrostatische Anziehungskraft der Metall- Ionen herangezogen werden (je höher Ladung und je kleiner Ionenradius, desto höher ist Si- Gehalt).
- Die quaternäre M-Si-Cl-H- Phase konnte als Tieftemperaturmodifikation ( $\alpha$ - Phase) und metastabile Hochtemperaturmodifikation ( $\beta$ - Phase) nachgewiesen werden.
- Die beiden Modifikationen unterscheiden sich nur durch den vorrangig vorliegenden Bindungszustand von Wasserstoff. In der  $\alpha$ - Phase hat der Wasserstoff eher protischen Charakter. IR- Untersuchungen lassen vermuten, dass der Wasserstoff eher am Si gebunden ist. In der  $\beta$ - Phase liegt der Wasserstoff hydridisch in Form von Metallhydridchlorid vor.
- Es konnte die Lösungsenthalpie und -entropie von Wasserstoff in der  $\alpha$ - Phase bestimmt werden. Die geringen Werte lassen auf nichtstöchiometrisch verteilten Wasserstoff (also gelösten Wasserstoff) schließen.
- Die  $\beta$ - Phase ist nur bei hohen Temperaturen ( $> 750^\circ\text{C}$ ) und unter einer  $H_2/SiCl_4$ - Atmosphäre stabil.
- Die  $\alpha$ - Phase ist entropiestabilisiert und zersetzt sich unterhalb  $650^\circ\text{C}$  eutektoid in das stabile Metallchlorid und amorphes Silicium.
- Die siliciumhaltige Metall(hydrid)chlorid- Phase kann als quaternäre M-Si-Cl-H- Mischphase über ein WAGNER- Modell thermodynamisch modelliert werden.

### **Katalytische Hydrodehalogenierung von $SiCl_4$ :**

- Die stoffliche Basis der Katalysatoren für die Hydrodehalogenierung von  $SiCl_4$  konnte durch die 5d- Übergangsmetallsilicide und siliciumhaltigen Erdalkalimetall(hydrid)-chloride erweitert werden.

- Es konnte gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität an der Ausbildung einer quaternären M-Si-Cl-H- Mischphase (Reaktionsschicht) gebunden ist.
- Aufgrund der quaternären Mischphase als Katalysator ist eine einheitliche kinetische Beschreibung der Hydrodehalogenierung, unabhängig von der Matrix (Silicid oder Chlorid) möglich.
- Die katalytische Hydrodehalogenierung ist durch einen modifizierten (unter Einbeziehung einer Reaktionsschicht) Langmuir- Hinshelwood- Mechanismus zu beschreiben.
- $\text{SiCl}_4$  wird durch einen M-Si- Cluster als  $\text{SiCl}_2$  chemisorbiert (in einer Reaktionsschicht). Die Triebkraft wird durch die Ausbildung der quaternären Mischphase erhöht.
- $\text{H}_2$  wird an einem M-Cl- Cluster unter Bildung von HCl und bevorzugt hydridisch gebunden (am Metall) Wasserstoff chemisorbiert und von der Reaktionsschicht gelöst.
- Eine Abreicherung von Chlor in der Reaktionsschicht bei den Silicidkatalysatoren führt zu einer Inhibierung der  $\text{H}_2$ - Chemisorption verbunden mit dem Verlust der katalytischen Aktivität. Eine Aktivierung ist nur durch eine HCl- Impuls möglich.
- Innerhalb der Reaktionsschicht ist eine Ladungstransfer (Elektronentransfer) vom eher hydridischen Wasserstoff auf das Silicium möglich. Metall und Chlor vermitteln diesen Ladungstransfer. Der Wasserstoff erhält durch den Ladungstransfer eher protischen Charakter.
- Der protische Wasserstoff reagiert unter einer Spaltung einer Si-Cl- Bindung zu adsorbierten HCl(ad.). Die HCl(ad.)- Bildung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse. Die oxidative Addition von HCl(ad.) an das Silylenoid zu  $\text{HSiCl}_3$  erfolgt in einer schnellen Folgereaktion.
- Über Schichtwachstum gebildete Silicide (5d- ÜM- Silicide) zeigen entgegen den über Inselwachstum gebildeten Siliciden keine Anzeichen von Versinterung während der Katalyse. Die Langzeitstabilität von 5d- ÜM- ist gegenüber 3/4d- ÜM- Silicidkatalysatoren besser.
- Die sehr langsame Silicidierung der 5d- ÜM ermöglicht den Einsatz von direkt elektrisch beheizten W-/Ta- Drähten als Katalysator. Der Energieverbrauch ist gegenüber einer indirekten Beheizung bedeutend geringer.
- Um eine optimale katalytische Aktivität zu erreichen, müssen die Erdalkalimetallchloride auf einem Träger (z.B. dealuminierter Y- Zeolith) aufgebracht werden. Die Sinteraktivität ist gering und Langzeitstabilität gegeben.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] BMU- Daten EE 2005, *Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit* (2005)
- [2] Entwicklung der Stromerzeugung aus Erneuerbaren Energien bis zum Jahr 2020 und finanzielle Auswirkungen, *Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit* (2005)
- [3] BMU- Bericht, Förderkonzept "Photovoltaik Forschung 2004 - 2008", *Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit* (2004)
- [4] R Sonnenschein, A. Müller, T. Sill, "Process for solar grade silicon from silane", *ISOS XIV*, Würzburg (2005)
- [5] K. Hess, *Erneuerbare Energien* **7** (2006)
- [6] T. Sill, *Dissertation*, Ruhr- Universität Bochum (2001)
- [7] P. Kühn, *Diplomarbeit*, TU- Bergakademie Freiberg (1989)
- [8] G. Roewer, H. Walter, P. Kühn, W. Horlbeck, *DE 4108614 A1* (1991)
- [9] H. Walter, *Dissertation*, TU- Bergakademie Freiberg (1995)
- [10] H. Walter, U. Pätzold, G. Roewer, *EP 658359A2* (1995)
- [11] H. Walter, G. Roewer, K. Bohmhammel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (1995) 3879
- [12] H. Walter, G. Roewer, K. Bohmhammel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92** (1996) 4605
- [13] J. Acker, K. Bohmhammel, K. Hesse, U- Pätzold, G. Roewer, I. Röver, *Silicon for the chemical Industry VI*, Eds.: H.A. Oye, H. M. Rong, Norway (2002) 209
- [14] I. Röver, *Dissertation*, TU- Bergakademie Freiberg (2002)
- [15] J. Acker, K. Bohmhammel, E Henneberg, G. Irmer, I. Röver, G. Roewer, *Adv. Mater.* **12** (2000) 1605
- [16] DFG Projekt "Design der chemischen Reaktivität von nanokristallinen Silicium im Zusammenhang mit seiner Defektstruktur", TU- Bergakademie Freiberg, Beginn 2006
- [17] J. Acker, I. Röver, R. Otto, G. Roewer, K. Bohmhammel, *Solid State Ionics* **583** (2001)
- [18] I. Röver, J. Acker, G. Roewer, K. Bohmhammel, *Freiberger Forschungshefte B* **325** (2002)
- [19] J. Acker, K. Bohmhammel, G. Roewer, I. Röver, *Silicon for the chemical Industry V*, Eds.: H.A. Oye, H. M. Rong, Norway (2000) 121
- [20] J. Acker, K. Bohmhammel, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 5105
- [21] J. Acker, K. Bohmhammel, E Henneberg, I. Röver, G. Roewer, *Thermochimica Acta* **382** (2002) 297

- [22] E. Henneberg, *Dissertation*, TU- Bergakademie Freiberg (2003)
- [23] HSC, *Chemical Reaction and Equilibrium Software*, Outokumpu Research Oy, 28101 Pori, Finnland
- [24] TAPP 2.2, ES Microwave Inc. 34 Wade Court, Hamilton, OH
- [25] ChemSage, *Gibbs Energy Minimizer and Optimization Routines*; G. Erikson, K. Hack; GTT Technologies
- [26] S.-L. Zhang, F.M. d'Heurle, *Thin Solid Films* **256** (1995) 155
- [27] S.-L. Zhang, F.M. d'Heurle, *Thin Solid Films* **279** (1996) 1248
- [28] K. Maex, M. van Rossum, *Properties of metal silicides* (1995)
- [29] W. Kleber, *Einführung in der Kristallographie*, 17. Auflage, Verlag Technik GmbH Berlin (1990)
- [30] S. Bochmann, persönliche Mitteilung
- [31] J. Acker, *Habilitation*, TU Bergakademie Freiberg (2005)
- [32] H. Matter, J. Winter, W. Triftshäuser; *Applied Physics A*, **Volume 20, Nr.2** (1979) 135 - 140
- [33] K. Maier, M. Peo, B. Saile, H. Schaefer, A. Seeger, *Philosophical Magazine A*, **Vol. 40, Nr. 5** (1979) 701 – 728
- [34] Aus Internet am 01.03.2006 unter:  
[http://www.uni-magdeburg.de/imos/mst/vorlesung/Grundlagen\\_MST/Materialeigenschaften/Diffusion.pdf](http://www.uni-magdeburg.de/imos/mst/vorlesung/Grundlagen_MST/Materialeigenschaften/Diffusion.pdf)
- [35] Aus Internet am 01.03.2006 unter:  
[http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1\\_ge/kap\\_6/backbone/r6\\_2\\_1.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_6/backbone/r6_2_1.html)
- [36] P.Ehrlich, K.Peik,E.Koch, *Z.Anorg.Allg.Chem*, **324** (1963) 113-224
- [37] R.L.Mills, B.Dhandapani, M.Nansteel, J.He, T.Shannon *Intern. J. of Hydrogen Energy* **26** (2001) 339-367
- [38] H.P.Beck, A.Limmer, *Naturforschung* **37B** (1982) 574
- [39] H.P.Beck, A.Limmer *Z.Anorg.Allg.Chem*, **502** (1983) 185-190
- [40] H.Emons, P.Hellmond, *Wiss. Z. Techni. Hochschule Chemie Leuna-Merseburg*, **5(1)** (1963) 9-14
- [41] R. Sridharan, K.H. Mahendran, T. Gnanasekaran, G. Periaswami, U.V. Varadaraju, C.K. Mathews *J. Nuclear Mat.* **223** (1995) 72-79
- [42] E.C. Ashby, A.B. Goel; *J.Am.Soc.* **99(1)** (1977) 310-311
- [43] H.H.Emons, W.Grothe, H. H. Seyfarth, *Z.Anor.Allg.Chem.* **363(3-4)** (1968) 191-8
- [44] P.Ehrlich, B.Alt, L.Gentsch, *Z.Anorg.Allg.Chem*, **283** (1956) 58-73
- [45] K. Fiedler, *Diplomarbeit*, TU Bergakademie Freiberg (2005)

- [46] R.F. Pinizetto, H. Yang, J.M. Perez, J.L. Coffey, *J. Appl. Phys.* **75**, Vol **9** (1994) 4486
- [47] J. He, J.S. Tse, D.D. Klug, K. F. Preston, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 705
- [48] M.S. Brandt, L. Höppel, N. Zamanzadeh-Hanebuth, G. Vogg, M. Stutzmann, *Phys. Stat. Sol. B*, **215** (1999) 409
- [49] H. Kautsky, L. Haase, *Chemische Berichte*, **86** (1953) 1226
- [50] M.J. Lang, M.L. Hackspill, *Compt. rend* **247** (1958) 819
- [51] JCPDS-ICDD-Datenbank 1994; International Center of Diffraction Data, ICDD, Newton Square Corporate Campus, Pennsylvania, USA
- [52] E. Wilhelm, R. Battino, *Chemical Reviews*, **77** (1977), 219-262
- [53] X Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, **109**, Nr. **52** (2004) 11500
- [54] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deák und M. Cardona, *Phys. Rev. B* **48** (1993), 8172
- [55] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds*, Vol. **4**, Academic press (1997)
- [56] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, Wiley (2005)
- [57] A.C. Dillon, M.B. Robinson, S.M. George, *Surface Science* **295**, Issues **1-2** (1993) 998-1004
- [58] J.O. Odden, *Dissertation*, Universität Oslo (2004)
- [59] T. Shimanouchi, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1972) 993-1102
- [60] S. Hayashi, K. Hayamizu, *Physical Review B*, Vol. **35**, Nr. **10** (1987) 4581
- [61] M.P. Gallo, *Dissertation*, Universität Bielefeld (2005)
- [62] J. Acker, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg (1999)
- [63] M. Jakubith, *Chemische Verfahrenstechnik*, VCH Weinheim (1991)
- [64] Nørskov J.K., Stoltze P., Nielsen U., *Cat. Lett.* **9** (1991) 173
- [65] F. Keil, *Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*, Springer Verlag Berlin (1999)
- [66] D. Denzler, *Dissertation*, FU Berlin (2003)
- [67] Nørskov J.K., *J. Catal.* **209**, (2002) 275
- [68] S. Meyn, M. Schröter, U. Hoffmann, *Chem.-Ing.-Tech.* **61** (1989) 58
- [69] P.M. Agrawal, D.L. Thompson, L.M. Raff, *J. Chem. Phys.* **92b** (1990) 1069
- [70] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 246
- [71] V.I. Kopylets, *Materials Science* **35**, No **3** (1999) 438
- [72] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, **3**, VCH-Wiley (1997)

- [73] L. Schlapbach, *Hydrogen in Intermetallic Compounds I.*, Topics in Applied Physics, **Vol. 63**, Springer Verlag (1998)
- [74] G. Fritz, E. Matern, *Carbosilanes*, Springer Verlag (1986)
- [75] M. Sieskind, M. Ayadi, *Journal of solid state chemistry* **49** (1993) 188 - 195
- [76] C. Wagner, Thermodynamik metallischer Mehrstoffsysteme, in G. Masing, *Handbuch der Metallphysik Band 1*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1940)
- [77] A. D. Pelton, C. W. Bale, *Metallurgical Trans. 17A* (1986)1211
- [78] H. Putz, J.C. Schön, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 1624
- [79] H. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 297
- [80] M.T. Swihart, R.W. Carr, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 7434
- [81] R. Otto, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg (2003)
- [82] H. von Wartenburg, *Z. Anorg. allg. Chem.* **273** (1953) 257
- [83] Aus Internet am 01.11.2006 unter:  
<http://www.physik.uni-augsburg.de/~ferdi/skript/teil1/node70.html>
- [84] E.G. Colgan, *Thin Solid Films* **279** (1996) 193
- [85] E.G. Colgan, F.M. d'Heurle, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 4087



**Anhang I: Kinetisches Modell für Äquidistantes Schichtwachstum****1. Herleitung des Modells für Äquidistantes Schichtwachstum auf Grundlage des 1.****Fick'schen Gesetzes:**

$$\frac{\partial c}{\partial t} = A \cdot D(T) \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

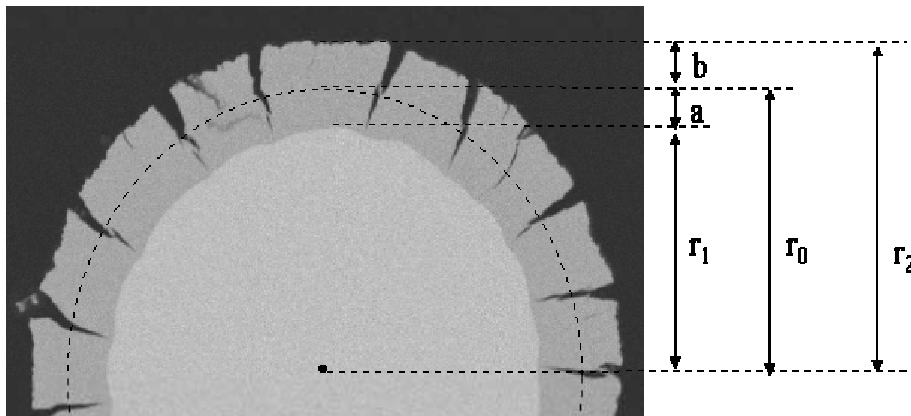
Innerhalb der Silicidschicht gibt es keinen Konzentrationsgradienten. Somit ist  $\Delta c = c_{\text{außen}} - c_{\text{innen}} = \text{const.}$ .

Berücksichtigt man für die Schichtdicke  $x$  die Anfangsbedingung  $x(t=0) = 0$ , so ist  $\partial x = x$  und die Gleichung vereinfacht sich folgendermaßen:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = A \cdot D(T) \cdot \frac{\text{const.}}{x}$$

Näherung:  $\frac{\partial x}{\partial t} \cong \frac{\partial c}{\partial t}$

$$x = \sqrt{2D(T) \cdot t}$$

**2. Herleitung der Modellgleichung für die Widerstands- Zeit- Kurve auf Grundlage des Modells für Äquidistantes Schichtwachstum:****Es bedeuten:**

$r_0$  Radius des Metalldrahtes zum Zeitpunkt  $t = 0$

$a$  Strecke, welche die Silicidschicht ausgehend vom Originaldraht nach "innen wächst"

$b$  Strecke, welche die Silicidschicht ausgehend vom Originaldraht nach "außen wächst"

$x$  Dicke der Silicidschicht:  $x = a + b$

$R$  Widerstand zum Zeitpunkt  $t$

$R_0$  Widerstand zum Zeitpunkt  $t=0$

- $\rho_{MSi_2}$  spezifischer Widerstand des Silicides  
 $\rho_M$  spezifischer Widerstand des reinen Metalles  
 $\Delta V$  Verhältnis der molaren Volumina  $V_{Silicid}/V_M$   
 $k$  Geschwindigkeitskonstante

Die Fläche der Silicidphase  $MSi_2$  bzw. der Metallphase zum Zeitpunkt  $t$  berechnet sich wie folgt:

$$A_{MSi_2} = \pi(r_2^2 - r_1^2) = \pi([r_0 + b]^2 - [r_0 - a]^2)$$

$$A_{MSi_2} = \pi(2r_0(b + a) + b^2 - a^2)$$

$$A_W = \pi(r_0^2 - (r_0 - a)^2) = \pi(2r_0 \cdot a - a^2)$$

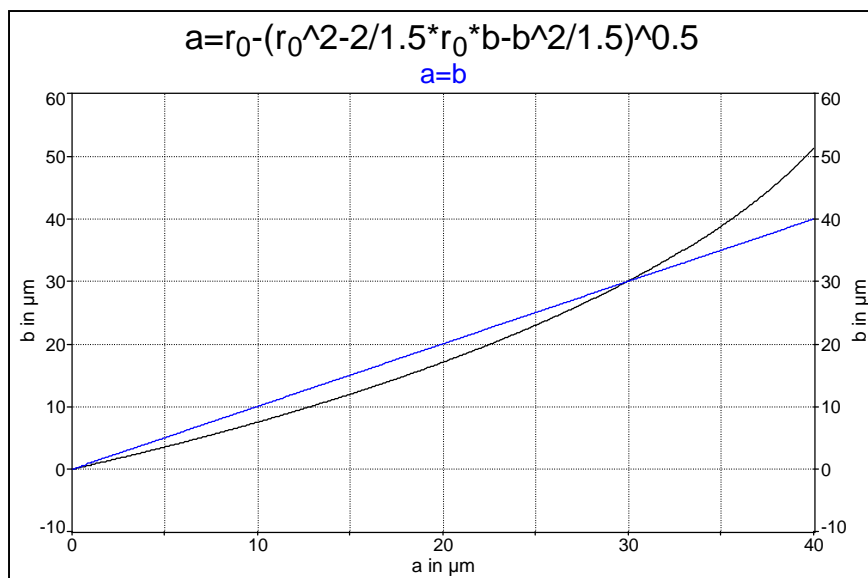
- **Überprüfung der Näherung äquidistantes Schichtwachstum ( $a=b$ ) am Beispiel W-Draht:** (molares Volumen der Silicidschicht 2.5 mal größer als molares Volumen von W)

$$A_{WSi_2} = 2,5 A_W$$

$$2r_0b + 2r_0a + b^2 - a^2 = 5r_0a - 2,5a^2$$

$$a^2 - 2r_0a + \frac{2}{1,5}r_0b + \frac{b^2}{1,5} = 0$$

$$a = r_0 - \sqrt{r_0^2 - \frac{2}{1,5}r_0b - \frac{b^2}{1,5}}$$



**Abb. AI:** Vergleich des wahren Zusammenhanges  $b(a)$  und der Näherung  $a=b$   
(für  $r_0 = 0.75\mu\text{m}$ )

Aus der Abb. AI gibt die Abhängigkeit  $b(a, 75 \mu\text{m})$  wieder. Daraus kann man entnehmen, dass die Abweichung vom äquidistanten Schichtwachstum ( $a = b$ ) in der Anfangsphase vernachlässigbar ist. Deshalb wird für die folgenden Gleichungen angenommen, dass  $a \approx b$  ist.

Die Einzelwiderstände berechnen sich wie folgt:

$$R_M = \rho_M \cdot \frac{l}{A} = \rho_M \cdot \frac{l}{\pi r_0^2 - \frac{A_{MSi_2}}{\Delta V}} \qquad R_{MSi_2} = \rho_{MSi_2} \cdot \frac{l}{A_{MSi_2}} = \frac{\rho_{MSi_2} \cdot l}{2\pi r_0 \sqrt{2 \cdot k \cdot t}}$$

Der Gesamtwiderstand errechnet sich folgendermaßen:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_M} + \frac{1}{R_{MSi_2}}$$

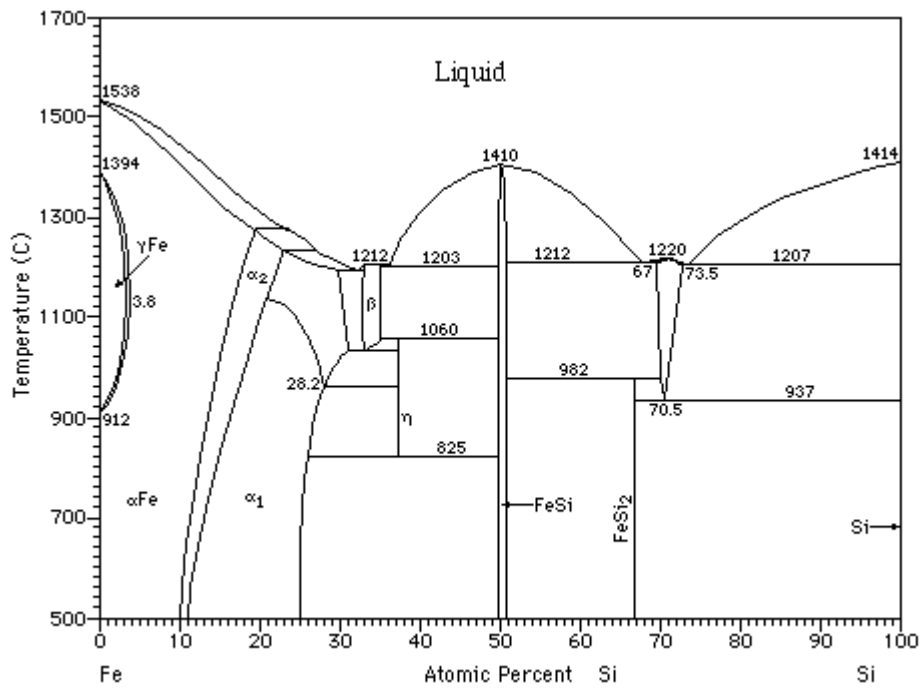
$$R = \frac{\rho_M \cdot \rho_{MSi_2} \cdot l}{\rho_M \cdot 2\pi r_0 \sqrt{2 \cdot k \cdot t} + \rho_{MSi_2} \left( \pi r_0^2 - \frac{2\pi r_0 \sqrt{2 \cdot k \cdot t}}{\Delta V} \right)}$$

Und daraus resultiert schließlich für die zeitliche Änderung des elektrischen Widerstandes während der Silicidbildung folgende Näherungsgleichung:

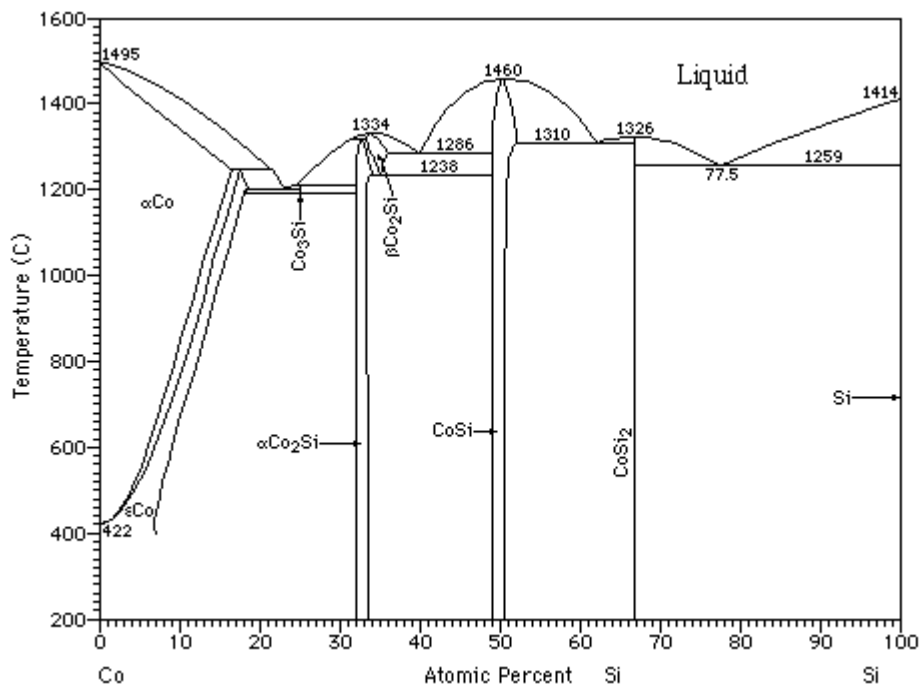
$$\frac{R - R_0}{R_0} = \frac{\rho_{MSi_2} \cdot r_0}{\rho_M \cdot 2\sqrt{2 \cdot k \cdot t} + \rho_{MSi_2} \left( r_0 - \frac{2\sqrt{2 \cdot k \cdot t}}{\Delta V} \right)} - 1 + const.$$

**Anhang II: Phasendiagramme**

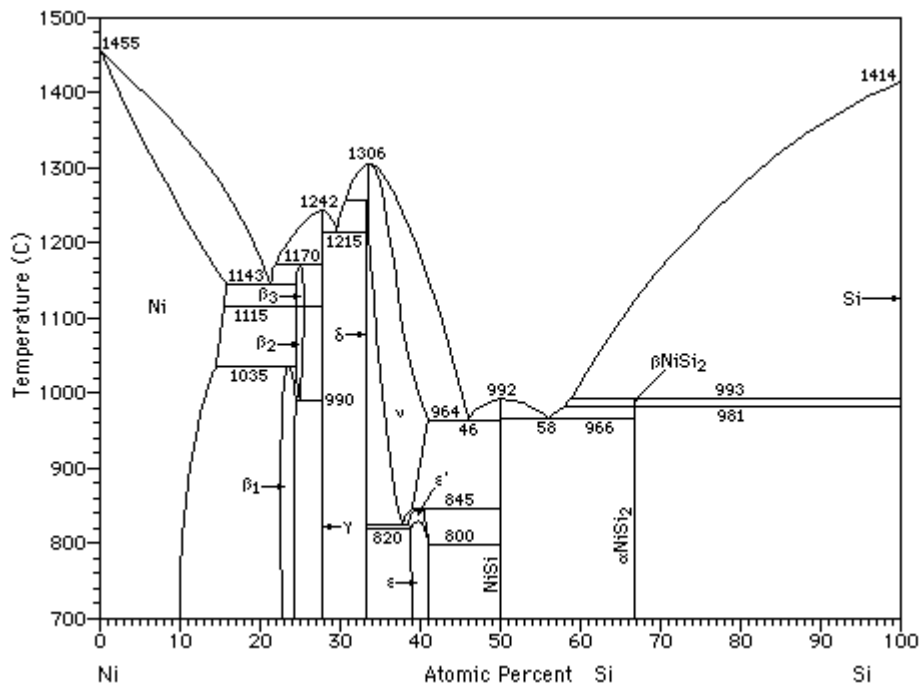
**a) Phasendiagramm Fe-Si [24]:**



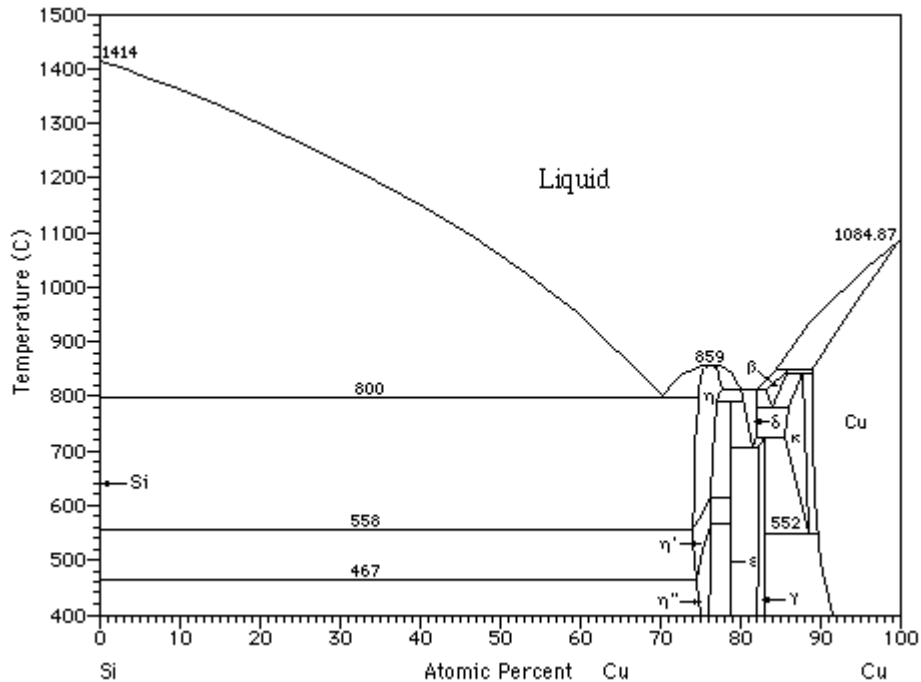
**b) Phasendiagramm Co-Si [24]:**



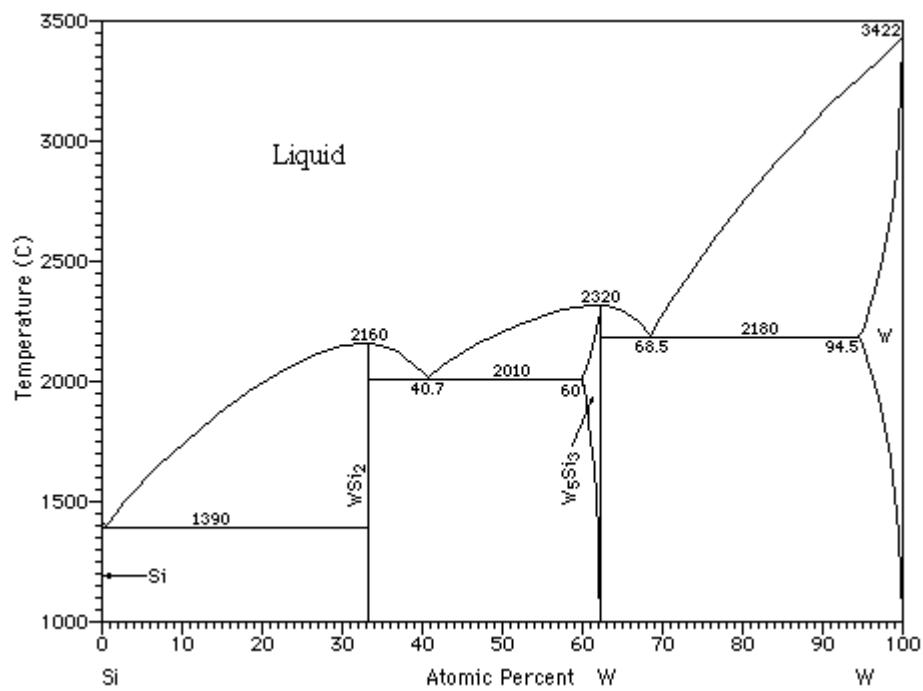
c) Phasendiagramm Ni-Si [24]:



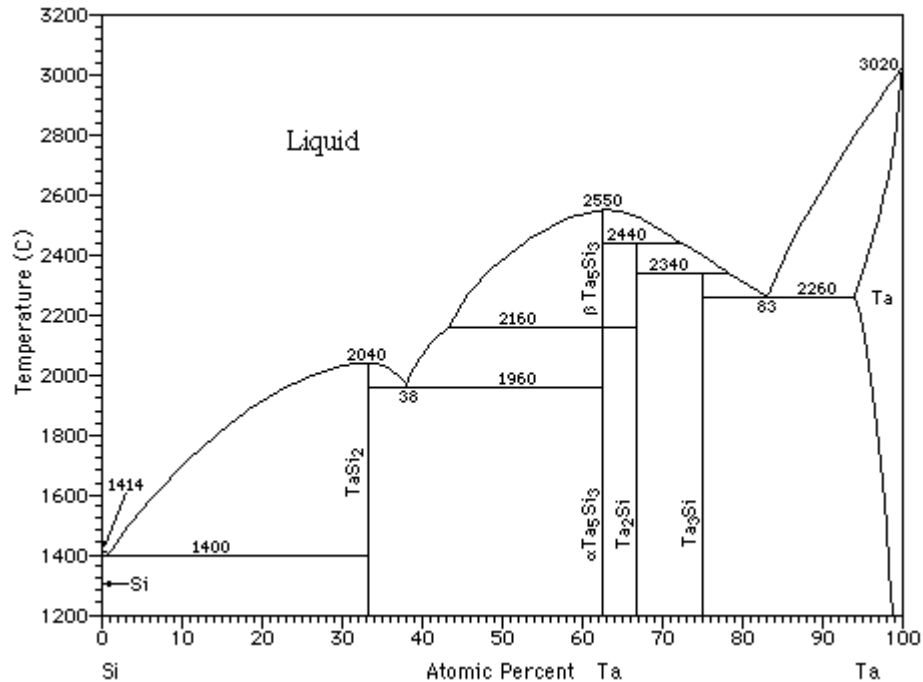
d) Phasendiagramm Cu-Si [24]:

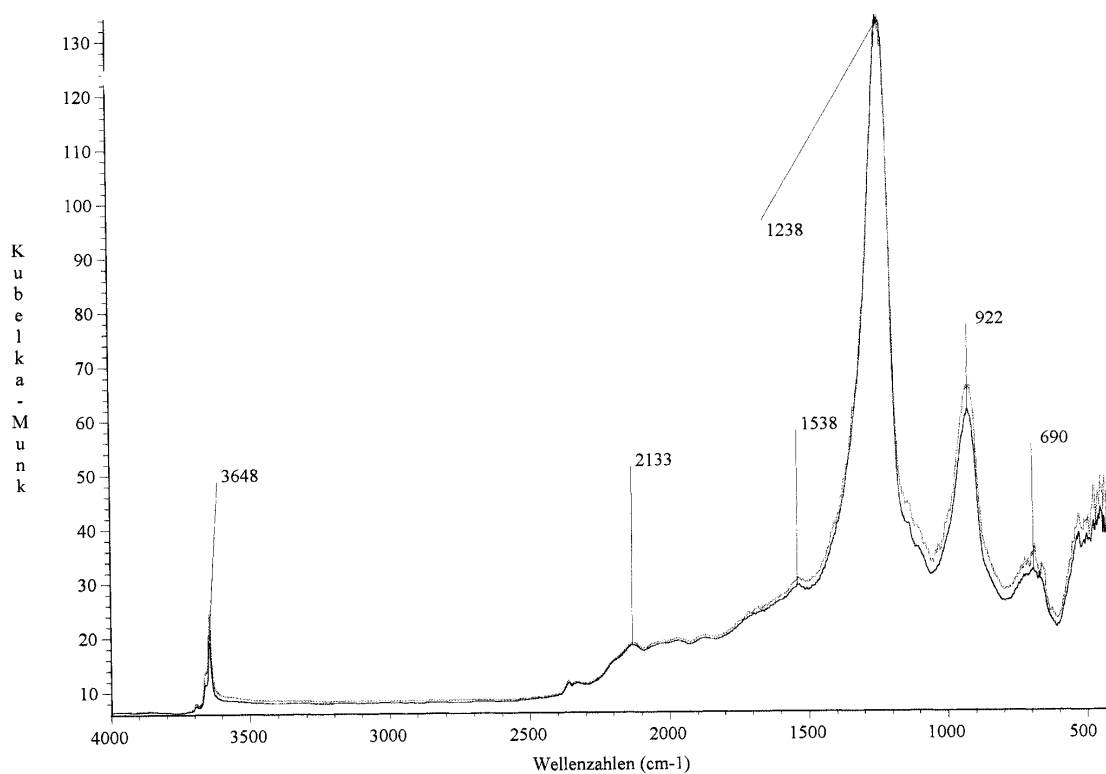
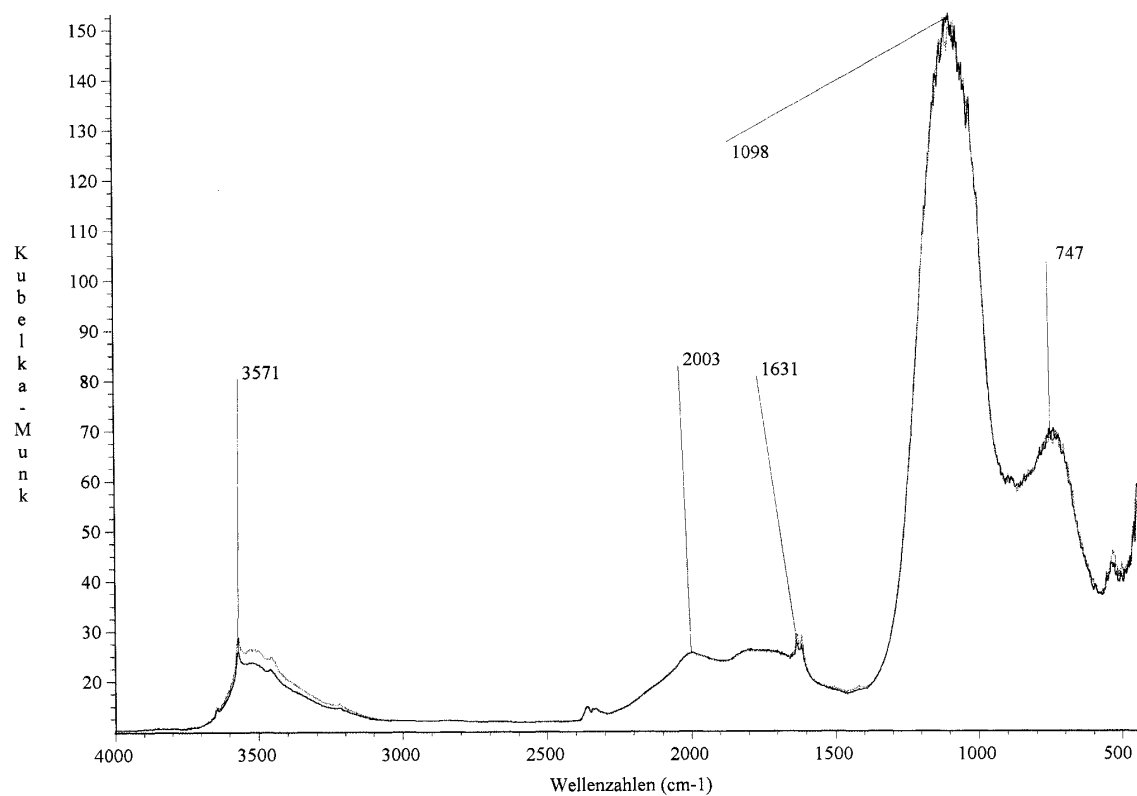


## e) Phasendiagramm W-Si [24]:



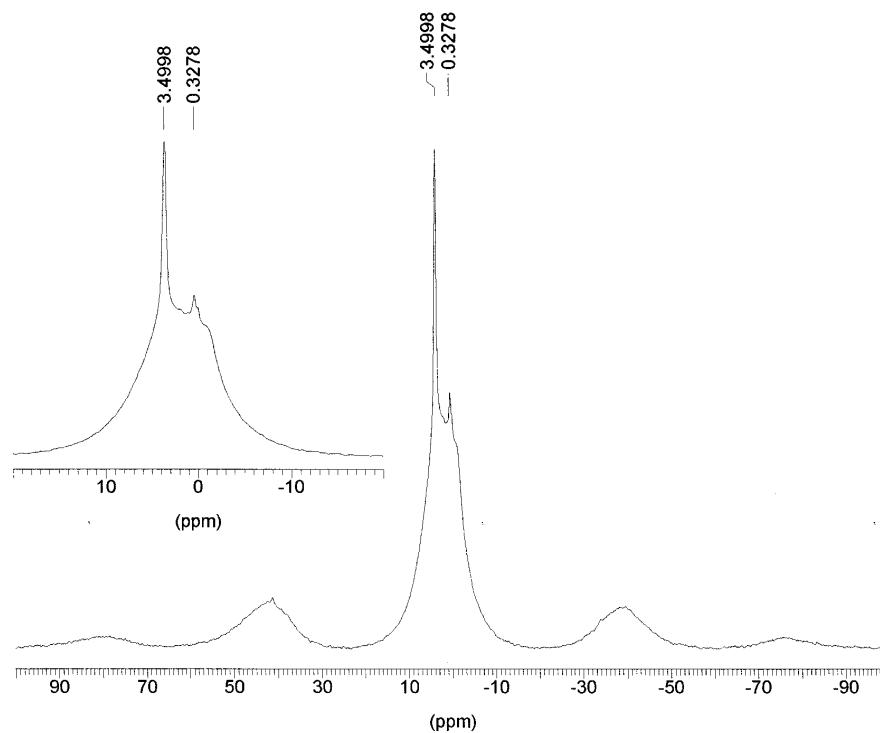
## f) Phasendiagramm Ta-Si [24]:



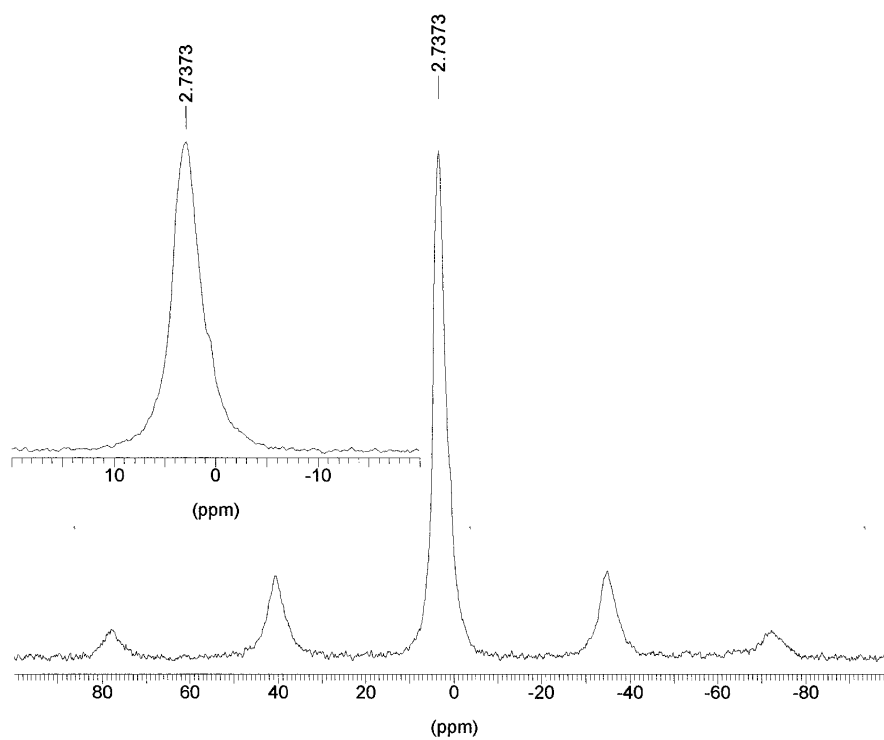
**Anhang III: IR- Vergleichsspektren in diffuser Reflexion****a) CaH<sub>2</sub>****b) CaHCl**

**Anhang IV: <sup>1</sup>H MAS NMR- Vergleichsspektrum**

**a) CaH<sub>2</sub>**



**b) CaHCl**





**Anhang V: Datenfile für thermodynamische Berechnungen im System Ca-Si-H-Cl**

Ca-H-Cl-Si; 09.08.2005	1
4 3 7 4 4 9	WAGN
Ca	CaCl2
H	7 1 1.00 0.00 2 0
Cl	-7.850162+05 100.579
Si	2273.000 1.033449E+02 0.000000E+00
40.08000	0.000000E+00 0.000000E+00
28.0855	H
6 1 2 3 4 5 6	1 3 0.0 1.0 0.0 0.0
2 1 2	1000.0000 -4761.4875 39.263933 -
GAS	15.678535 0.13794960E-02
IDMX	-3.7319525E-06 28291.160
Cl2H2Si(g)	2100.0000 90.058350 -7.8061920 -
7 1 0.0 2.0 2.0 1.0	8.9242800 -.29208395E-02
-320.4944e3 286.72	0.15730930E-06 -640018.00
1500 48.325124 4.6991091e-2 -4.9864259e-7 -	6000.0000 -9420.0850 46.156248 -
121698.53	16.025410 -.05364115E-02
ClH3Si(g)	0.05714085E-07 1780501.0
7 1 0.0 3.0 1.0 1.0	Si
-141.838e3 250.76	1 1 0.0 0.0 0.0 1.0
1100 36.436702 8.3819907e-2 -3.0115538e-5 -	2000.0000 2.2016e5 -27.764154 -
701841.89	21.068150 0.39928530E-03
Cl4Si(g)	-9.9554080E-07 -60709.200
7 1 0.0 0.0 4.0 1.0	Cl
-662.7456e3 330.86	1 3 0.0 0.0 1.0 0.0
6000 106.85954 6.2916452e-4 -7.654587e-8 -	1200.0000 -5781.2150 9.2128530 -
1571045	17.865280 -.07774495E-02
HSiCl3(g)	0.09275575E-06 58212.10
7 1 0.0 1.0 3.0 1.0	3600.0000 -6463.3800 17.106818 -
-496.2224e3 313.71	19.025460 0.06494275E-03
1000.00000 76.51191 4.1949865e-2 -	-1.8420025E-07 129475.95
1.7356897e-5 -1085726.4	6000.0000 -19579.175 41.467263 -
CaCl2	21.650940 0.17257635E-04
7 1 1.0 0.0 2.0 0.0	0.20538760E-08 9051225.0
-471499.00 290.298	2
6000.0000 50.999 4.55300E-02 -5.1982E-05	1 3 -209e3 29.1
-0.569E+05	2
ClH	1 2 -28e3 26.5
7 3 0.0 1.0 1.0 0.0	0
-92310.000 186.90100	s1
800.00000 29.017200 -.19627900E-02	WAGN
0.47046401E-05 25878.500	CaCl2
0.00000000	7 1 1.0 0.0 2.0 0.0
2400.0000 25.299299 0.78709899E-02 -	-7.957968E+05 1.046000E+02
.13204700E-05 -161625.00	1045.000 8.963802E+01 -3.378998E-02
0.00000000	3.079006E-05 -8.418208E+05
6000.0000 31.672800 0.25083299E-02 -	H
.18557300E-06 -386757.00	1 3 0.0 1.0 0.0 0.0
H2	1000.0000 -4761.4875 39.263933 -
7 3 0.0 2.0 0.0 0.0	15.678535 0.13794960E-02
0.00000000 130.67999	-3.7319525E-06 28291.160
1000.0000 31.357100 -.55179899E-02	2100.0000 90.058350 -7.8061920 -
0.44783401E-05 -113165.00	8.9242800 -.29208395E-02
0.00000000	0.15730930E-06 -640018.00
2100.0000 17.848600 0.11683400E-01 -	6000.0000 -9420.0850 46.156248 -
.18877100E-05 2560070.0	16.025410 -.05364115E-02
0.00000000	0.05714085E-07 1780501.0
6000.0000 32.050800 0.21456501E-02 -	Si
.68569101E-07 -7122010.0	

1 1 0.0 0.0 0.0 1.0  
2000.0000 2.2016e5 -27.764154 -  
21.068150 0.39928530E-03  
-99554080E-07 -60709.200  
Cl  
1 3 0.0 0.0 1.0 0.0  
1200.0000 -5781.2150 9.2128530 -  
17.865280 -.07774495E-02  
0.09275575E-06 58212.10  
3600.0000 -6463.3800 17.106818 -  
19.025460 0.06494275E-03  
-1.8420025E-07 129475.95  
6000.0000 -19579.175 41.467263 -  
21.650940 0.17257635E-04  
0.20538760E-08 9051225.0  
2  
1 3 -209e3 29.1  
1  
1 2 -28e3 26.5  
0  
CaCl2(1)  
7 1 1.0 0.0 2.0 0.0  
-7.957968E+05 1.046000E+02  
1045.000 8.963802E+01 -3.378998E-02  
3.079006E-05 -8.418208E+05  
CaH2(1)  
7 1 1.0 2.0 0.0 0.0  
-1.76983E+05 4.140068E+01  
1053.000 2.992815E+01 3.713300E-02  
0.000000E+00 0.000000E+00  
CaH2(2)  
7 1 1.0 2.0 0.0 0.0  
-1.808738+05 26.441  
1273.000 6.903600E+01 0.000000E+00  
0.000000E+00 0.000000E+00  
CaHCl

7 1 1.0 1.0 1.0 0.0  
-5.0025E+05 73.0  
1123.000 59.8 1.6715E-03 15.395E-06 -  
4.209E+05  
Si  
7 1 0.0 0.0 0.0 1.0  
0 18.82  
1685.0000 22.879363 3.735898e-3 6.2537927e-  
8 -356622.49  
Ca  
7 3 1.0 0.0 0.0 0.0  
0.000000E+00 4.142160E+01  
720.000 2.412494E+01 -3.355568E-03  
2.041374E-05 3.305360E+04  
9.204800E+02  
1112.000 -3.765600E-01 4.127934E-02  
0.000000E+00 0.000000E+00  
8.535360E+03  
1755.000 2.928800E+01 0.000000E+00  
0.000000E+00 0.000000E+00  
CaSi  
7 1 1.0 0.0 0.0 1.0  
-1.509964E+05 4.518720E+01  
1518.000 4.267680E+01 1.255200E-02  
0.000000E+00 0.000000E+00  
CaSi2  
7 1 1.0 0.0 0.0 2.0  
-1.509964E+05 5.062640E+01  
1263.000 6.066800E+01 2.510400E-02  
0.000000E+00 0.000000E+00  
Ca2Si  
7 1 2.0 0.0 0.0 1.0  
-2.089992E+05 8.116960E+01  
1183.000 6.736240E+01 1.799120E-02  
0.000000E+00 0.000000E+00

**Anhang VI: Umsätze der Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  am W- Katalysator**a) bei  $T = 800^\circ\text{C}$ 

<b>Eduktverhältnis <math>p(\text{H}_2) : p(\text{SiCl}_4)</math></b>	<b>Kontaktzeit t in s</b>	<b>U in Mol%</b>	<b><math>p(\text{HSiCl}_3)</math> in bar</b>	<b><math>p(\text{SiCl}_4)</math> in bar</b>	<b><math>p(\text{H}_2)</math> in bar</b>
<b>1:1</b>	0.0894	2.3400	0.0117	0.4883	0.4883
	0.0715	2.0400	0.0102	0.4898	0.4898
	0.0477	1.4200	0.0071	0.4929	0.4929
	0.0358	1.1800	0.0059	0.4941	0.4941
<b>2:1</b>	0.0954	10.1400	0.0338	0.2995	0.6329
	0.0715	9.4500	0.0315	0.3018	0.6352
	0.0477	8.2000	0.0273	0.3060	0.6393
	0.0358	7.3000	0.0243	0.3090	0.6423
	0.0286	7.1100	0.0237	0.3096	0.6430
<b>3:1</b>	0.0954	13.1900	0.0330	0.2170	0.7170
	0.0715	12.6000	0.0315	0.2185	0.7185
	0.0477	11.2100	0.0280	0.2220	0.7220
	0.0358	10.1100	0.0253	0.2247	0.7247
	0.0286	9.3600	0.0234	0.2266	0.7266
<b>4:1</b>	0.0954	15.3000	0.0306	0.1694	0.7694
	0.0715	14.5700	0.0291	0.1709	0.7709
	0.0477	13.0500	0.0261	0.1739	0.7739
	0.0358	11.8300	0.0237	0.1763	0.7763
	0.0286	10.7000	0.0214	0.1786	0.7786
<b>6:1</b>	0.1017	18.2600	0.0261	0.1168	0.8311
	0.0763	17.7600	0.0254	0.1175	0.8318
	0.0508	16.0800	0.0230	0.1199	0.8342
	0.0381	14.9300	0.0213	0.1215	0.8358
	0.0305	13.2500	0.0189	0.1239	0.8382
<b>8:1</b>	0.1052	21.2600	0.0236	0.0875	0.8180
	0.0789	20.3300	0.0226	0.0885	0.8211
	0.0526	18.6900	0.0208	0.0903	0.8266
	0.0394	16.7200	0.0186	0.0925	0.8332
	0.0315	15.2200	0.0169	0.0942	0.8382

b) bei  $T = 825^\circ\text{C}$ 

Eduktverhältnis $p(\text{H}_2) : p(\text{SiCl}_4)$	Kontaktzeit t in s	U in Mol%	$p(\text{HSiCl}_3)$ in bar	$p(\text{SiCl}_4)$ in bar	$p(\text{H}_2)$ in bar
<b>0.8:1</b>	0.0702	7.0000	0.0389	0.5167	0.4056
	0.0477	6.5600	0.0364	0.5191	0.4080
	0.0343	6.0600	0.0337	0.5219	0.4108
	0.0274	5.4900	0.0305	0.5251	0.4139
<b>1:1</b>	0.0874	8.9500	0.0448	0.4553	0.4553
	0.0632	7.8200	0.0391	0.4609	0.4609
	0.0431	7.2900	0.0365	0.4636	0.4636
	0.0347	6.5800	0.0329	0.4671	0.4671
	0.0272	5.9600	0.0298	0.4702	0.4702
	0.0233	6.0800	0.0304	0.4696	0.4696
<b>2:1</b>	0.0932	12.5800	0.0419	0.2914	0.6247
	0.0717	11.5700	0.0386	0.2948	0.6281
	0.0466	10.6400	0.0355	0.2979	0.6312
	0.0348	9.9000	0.0330	0.3003	0.6337
	0.0277	8.6400	0.0288	0.3045	0.6379
	0.0233	8.3000	0.0277	0.3057	0.6390
<b>3:1</b>	0.0932	15.1400	0.0379	0.2122	0.7122
	0.0699	14.3800	0.0360	0.2141	0.7141
	0.0466	13.2100	0.0330	0.2170	0.7170
	0.0350	11.9400	0.0299	0.2202	0.7202
	0.0280	10.9700	0.0274	0.2226	0.7226
<b>4:1</b>	0.0932	17.7000	0.0354	0.1646	0.7646
	0.0699	16.2700	0.0325	0.1675	0.7675
	0.0466	15.1800	0.0304	0.1696	0.7696
	0.0350	13.9000	0.0278	0.1722	0.7722
	0.0280	12.8100	0.0256	0.1744	0.7744
<b>6:1</b>	0.0994	21.7500	0.0311	0.1118	0.8261
	0.0746	19.9600	0.0285	0.1143	0.8286
	0.0497	18.3300	0.0262	0.1167	0.8310
	0.0373	16.9500	0.0242	0.1186	0.8329
	0.0298	15.6500	0.0224	0.1205	0.8348
<b>8:1</b>	0.1028	22.9400	0.0255	0.0856	0.8124
	0.0771	22.4200	0.0249	0.0862	0.8142
	0.0514	20.5600	0.0228	0.0883	0.8204
	0.0386	18.8500	0.0209	0.0902	0.8261
	0.0308	16.8700	0.0187	0.0924	0.8327

c) bei  $T = 850^\circ\text{C}$ 

<b>Eduktverhältnis</b> <b>p(H<sub>2</sub>) : p(SiCl<sub>4</sub>)</b>	<b>Kontaktzeit</b> <b>t in s</b>	<b>U</b> <b>in Mol%</b>	<b>p(HSiCl<sub>3</sub>)</b> <b>in bar</b>	<b>p(SiCl<sub>4</sub>)</b> <b>in bar</b>	<b>p(H<sub>2</sub>)</b> <b>in bar</b>
<b>0.8:1</b>	0.0687	8.4000	0.0467	0.5089	0.3978
	0.0466	8.1500	0.0453	0.5103	0.3992
	0.0335	7.1800	0.0399	0.5157	0.4046
	0.0295	7.0600	0.0392	0.5163	0.4052
	0.0222	5.9100	0.0328	0.5227	0.4116
<b>1:1</b>	0.0855	9.9400	0.0497	0.4503	0.4503
	0.0619	9.4200	0.0471	0.4529	0.4529
	0.0422	8.6200	0.0431	0.4569	0.4569
	0.0340	8.2100	0.0411	0.4590	0.4590
	0.0266	7.4200	0.0371	0.4629	0.4629
<b>2:1</b>	0.0221	6.7200	0.0336	0.4664	0.4664
	0.0912	14.0600	0.0469	0.2865	0.6198
	0.0701	13.5300	0.0451	0.2882	0.6216
	0.0456	12.6500	0.0422	0.2912	0.6245
	0.0341	11.7300	0.0391	0.2942	0.6276
<b>3:1</b>	0.0271	10.6600	0.0355	0.2978	0.6311
	0.0226	9.9400	0.0331	0.3002	0.6335
	0.0912	16.8000	0.0420	0.2080	0.7080
	0.0707	16.5700	0.0414	0.2086	0.7086
	0.0459	15.5500	0.0389	0.2111	0.7111
<b>4:1</b>	0.0343	14.0100	0.0350	0.2150	0.7150
	0.0273	13.2000	0.0330	0.2170	0.7170
	0.0227	12.3200	0.0308	0.2192	0.7192
	0.0912	19.7500	0.0395	0.1605	0.7605
	0.0684	19.0700	0.0381	0.1619	0.7619
<b>6:1</b>	0.0456	17.9400	0.0359	0.1641	0.7641
	0.0342	16.3000	0.0326	0.1674	0.7674
	0.0274	15.1500	0.0303	0.1697	0.7697
	0.0228	14.3000	0.0286	0.1714	0.7714
	0.0972	23.0300	0.0329	0.1100	0.8242
<b>8:1</b>	0.0729	22.3900	0.0320	0.1109	0.8252
	0.0486	21.4100	0.0306	0.1123	0.8266
	0.0365	20.1400	0.0288	0.1141	0.8284
	0.0292	18.0800	0.0258	0.1170	0.8313
	0.0243	10.5700	0.0151	0.1278	0.8420
<b>8:1</b>	0.1006	25.9700	0.0289	0.0823	0.8023
	0.0754	25.4300	0.0283	0.0829	0.8041
	0.0503	23.8900	0.0265	0.0846	0.8093
	0.0377	22.4800	0.0250	0.0861	0.8140
	0.0302	9.7500	0.0108	0.1003	0.8564

**Umsätze der Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  am  $\text{SrCl}_2$ - DAY- Katalysator:**a) bei  $T = 800^\circ\text{C}$ 

<b>Eduktverhältnis <math>p(\text{H}_2) : p(\text{SiCl}_4)</math></b>	<b>Kontaktzeit t in s</b>	<b>U in Mol%</b>	<b><math>p(\text{HSiCl}_3)</math> in bar</b>	<b><math>p(\text{SiCl}_4)</math> in bar</b>	<b><math>p(\text{H}_2)</math> in bar</b>
<b>1:1</b>	0.1604	9.6294	0.0409	0.4591	0.4591
	0.1203	8.5213	0.0362	0.4638	0.4638
	0.0802	7.7074	0.0328	0.4672	0.4672
	0.0601	7.1100	0.0302	0.4698	0.4698
	0.0481	6.3464	0.0270	0.4730	0.4730
<b>2:1</b>	0.1604	12.3035	0.0349	0.2985	0.6318
	0.1203	11.1101	0.0315	0.3019	0.6352
	0.0802	9.3306	0.0264	0.3069	0.6402
	0.0601	7.9332	0.0225	0.3109	0.6442
	0.0481	6.9396	0.0197	0.3137	0.6470
<b>3:1</b>	0.1604	14.3257	0.0304	0.2196	0.7196
	0.1203	12.8724	0.0274	0.2226	0.7226
	0.0802	10.6315	0.0226	0.2274	0.7274
	0.0601	9.0819	0.0193	0.2307	0.7307
	0.0481	7.8598	0.0167	0.2333	0.7333
<b>4:1</b>	0.1604	15.6290	0.0266	0.1734	0.7734
	0.1203	14.0554	0.0239	0.1761	0.7761
	0.0802	11.6955	0.0199	0.1801	0.7801
	0.0601	9.9579	0.0169	0.1831	0.7831
	0.0481	8.7389	0.0149	0.1851	0.7851
<b>6:1</b>	0.1710	20.8931	0.0254	0.1175	0.8318
	0.1283	19.0817	0.0232	0.1197	0.8340
	0.0855	17.1401	0.0208	0.1220	0.8363
	0.0641	14.7667	0.0179	0.1249	0.8392
	0.0513	12.8791	0.0156	0.1272	0.8415
<b>8:1</b>	0.1768	20.8195	0.0208	0.0903	0.8264
	0.1326	18.5242	0.0185	0.0926	0.8333
	0.0884	15.6033	0.0156	0.0955	0.8421
	0.0663	13.4188	0.0134	0.0977	0.8486
	0.0531	12.5096	0.0125	0.0986	0.8514

b) bei  $T = 825^\circ\text{C}$ 

<b>Eduktverhältnis <math>p(\text{H}_2) : p(\text{SiCl}_4)</math></b>	<b>Kontaktzeit t in s</b>	<b>U in Mol%</b>	<b><math>p(\text{HSiCl}_3)</math> in bar</b>	<b><math>p(\text{SiCl}_4)</math> in bar</b>	<b><math>p(\text{H}_2)</math> in bar</b>
<b>1:1</b>	0.1568	10.6102	0.0451	0.4549	0.4549
	0.1176	10.0299	0.0426	0.4574	0.4574
	0.0784	9.4851	0.0403	0.4597	0.4597
	0.0588	7.9734	0.0339	0.4661	0.4661
	0.0470	7.8839	0.0335	0.4665	0.4665
<b>2:1</b>	0.1568	13.9427	0.0395	0.2938	0.6272
	0.1176	13.0986	0.0371	0.2962	0.6296
	0.0784	11.4978	0.0326	0.3008	0.6341
	0.0588	10.1981	0.0289	0.3044	0.6378
	0.0470	9.0598	0.0257	0.3077	0.6410
<b>3:1</b>	0.1568	16.4078	0.0349	0.2151	0.7151
	0.1176	15.3027	0.0325	0.2175	0.7175
	0.0784	13.5532	0.0288	0.2212	0.7212
	0.0588	11.9020	0.0253	0.2247	0.7247
	0.0470	9.9666	0.0212	0.2288	0.7288
<b>4:1</b>	0.1568	18.4939	0.0314	0.1686	0.7686
	0.1176	17.2814	0.0294	0.1706	0.7706
	0.0784	14.4381	0.0245	0.1755	0.7755
	0.0588	13.1144	0.0223	0.1777	0.7777
	0.0470	11.5972	0.0197	0.1803	0.7803
<b>6:1</b>	0.1672	23.5727	0.0286	0.1142	0.8285
	0.1254	22.3634	0.0272	0.1157	0.8300
	0.0836	19.7452	0.0240	0.1189	0.8332
	0.0627	18.7186	0.0227	0.1201	0.8344
	0.0502	16.8480	0.0205	0.1224	0.8367
<b>8:1</b>	0.1729	24.0592	0.0241	0.0871	0.8167
	0.1297	22.5443	0.0225	0.0886	0.8213
	0.0865	20.2781	0.0203	0.0908	0.8281
	0.0648	17.4819	0.0175	0.0936	0.8364
	0.0519	15.6556	0.0157	0.0955	0.8419

c) bei  $T = 850^\circ\text{C}$ 

<b>Eduktverhältnis <math>p(\text{H}_2) : p(\text{SiCl}_4)</math></b>	<b>Kontaktzeit t in s</b>	<b>U in Mol%</b>	<b><math>p(\text{HSiCl}_3)</math> in bar</b>	<b><math>p(\text{SiCl}_4)</math> in bar</b>	<b><math>p(\text{H}_2)</math> in bar</b>
<b>1:1</b>	0.1534	10.7496	0.0511	0.4489	0.4489
	0.1150	10.6383	0.0505	0.4495	0.4495
	0.0767	10.2379	0.0486	0.4514	0.4514
	0.0575	8.9406	0.0425	0.4575	0.4575
	0.0460	8.8021	0.0418	0.4582	0.4582
<b>2:1</b>	0.1534	15.0290	0.0476	0.2857	0.6191
	0.1150	14.9008	0.0472	0.2861	0.6195
	0.0767	13.4294	0.0425	0.2908	0.6241
	0.0575	12.4729	0.0395	0.2938	0.6272
	0.0460	11.4295	0.0362	0.2971	0.6305
<b>3:1</b>	0.1534	17.4433	0.0414	0.2086	0.7086
	0.1150	16.9211	0.0402	0.2098	0.7098
	0.0767	16.2455	0.0386	0.2114	0.7114
	0.0575	14.6150	0.0347	0.2153	0.7153
	0.0460	13.5320	0.0321	0.2179	0.7179
<b>4:1</b>	0.1534	20.5149	0.0390	0.1610	0.7610
	0.1150	19.5020	0.0371	0.1629	0.7629
	0.0767	17.9585	0.0341	0.1659	0.7659
	0.0575	16.8839	0.0321	0.1679	0.7679
	0.0460	15.0657	0.0286	0.1714	0.7714
<b>6:1</b>	0.1636	24.8151	0.0330	0.1099	0.8242
	0.1227	24.9657	0.0332	0.1097	0.8240
	0.0818	22.8522	0.0304	0.1125	0.8268
	0.0613	22.1836	0.0295	0.1134	0.8277
	0.0491	19.6585	0.0261	0.1167	0.8310
<b>8:1</b>	0.3420	48.8898	0.0516	0.1706	1.6228
	0.2565	46.4107	0.0491	0.1732	1.6306
	0.1710	41.8949	0.0443	0.1779	1.6449
	0.1283	38.4447	0.0408	0.1814	1.6555
	0.1026	34.9252	0.0371	0.1852	1.6666



**Anhang VII: Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit der Hydrodehalogenierung von SiCl<sub>4</sub> am SrCl<sub>2</sub>- DAY- Katalysator**

**T=800°C**

p(H <sub>2</sub> )/p(SiCl <sub>4</sub> )	a in bar sec <sup>-1</sup>	b in sec <sup>-1</sup>	a/b in bar	a/b(berech) in bar
1	1.193	26.1	0.0457	0.0493
2	0.661	15.2	0.0435	0.0459
3	0.543	13.4	0.0405	0.0415
4	0.489	12.1	0.0404	0.0378
6	0.433	12.3	0.0352	0.0322
8	0.382	11.9	0.0321	0.0283

**T=825°C**

p(H <sub>2</sub> )/p(SiCl <sub>4</sub> )	a in bar sec <sup>-1</sup>	b in sec <sup>-1</sup>	a/b in bar	a/b(berech) in bar
1	1.787	32.9	0.0543	0.0531
2	1.114	22.2	0.0502	0.0494
3	0.891	19.8	0.0450	0.0447
4	0.779	17.2	0.0453	0.0406
6	0.663	16.9	0.0392	0.0345
8	0.622	17.8	0.0349	0.0302

**T=850°C**

p(H <sub>2</sub> )/p(SiCl <sub>4</sub> )	a in bar sec <sup>-1</sup>	b in sec <sup>-1</sup>	a/b in bar	a/b(berech) in bar
1	3.18	58.6	0.05427	0.0571
2	2.28	43.5	0.05241	0.0530
3	2.26	45.8	0.04934	0.0478
4	1.76	39.3	0.04478	0.0434
6	1.43	37.1	0.03854	0.0368
8	1.35	37.8	0.03571	0.0321

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. K. Bohmhammel für die interessante und anspruchsvolle Themenstellung, die vielen anregenden Diskussionen sowie die stets gewährte freundliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G. Roewer danke ich für die vielfältige Unterstützung bei der Bearbeitung der Themenstellung und die interessanten Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. J. Acker möchte ich für die Anfertigung der Elementaranalysen sowie den wertvollen Hinweisen zur Bearbeitung des Themas danken.

Für die REM/EDX- Untersuchungen möchte ich Frau A. Obst danken.

Herrn DC J. Heimfarth danke ich für die IR-Aufnahmen.

Frau Dipl.-Ing. (FH) M. Seifert möchte ich für die Anfertigung der Pulverdiffraktogramme danken.

Für die NMR- Aufnahmen danke ich Frau Dr. Brendler.

Den Herren Damm, Pohnert, Riedel und Franke danke ich ganz herzlich für die schnelle Reparatur zahlreicher Geräte und für die Lösung verschiedener technischer Probleme.

Bei Herrn H. Klemm möchte ich mich für die Anfertigung der vielen Ampullen, Glasgeräte und für die schnellen Reparaturen an den diversen Apparaturen bedanken.

Ferner danke ich meinen Kollegen aus dem Institut für Physikalische Chemie für das positive Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Für die Finanzierung dieser Arbeit möchte ich der Degussa AG danken.

Für die stetige Unterstützung und Motivation möchte ich meinen herzlichsten Dank meiner Frau Natascha, meinem Sohn Tobias und meinen Eltern aussprechen.

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Freiberg, den 08.11.2006

Sven Köther-Becker